FÁZISEGYENSÚLYOK MODELLEZÉSE

(Termodinamika, közelítő modellek és számítások, részletes modellek, sokaságok szimulációja)

Rév Endre

BME VMT
2002

1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

ISBN *** *** *** *

Írta: Dr. Rév Endre
Lektorálta: Dr. Boda Dezső
Az ábrákat a szerző készítette PostScript ® forrásnyelven.
A szedést a szerző végezte LaTeX forrásnyelven.
Nyomda: **********

Előszó

A fázisegyensúlyok modellezése és számítása a vegyipari és rokon ipari (pl. bio-, textil) mérnökségben, bányászatban, érfceldolgozó iparban, a fizikai, kémiai, biokémiai, meteorológiai, geológiai kutatásokban és még sok más helyen mindennapi feladat. Ezért célszerű, ha mind a mérnökök, mind a tudományos kutatók járatosak e jelenségek modellezésében és számításában.

A tudományos és technikai ismeretek átadásának ugyanakkor két nagy akadálya van: 1. Minden mindennel összefügg. Egy új anyagrész ismertetésekor sok más résztrületre kell utalni a magyarázatban. Az újonc számára ezek az utalások érthetetlenek, jelentésüket csak sok anyagrész feldolgozása után, az egész áttekintésével nyerik el. 2. Egy-egy anyagrész sok szempont szerint, és különböző szemléletekkel tárgyalható, és ugyanazon anyag tárgyalása legkülönfélébb részjelenségeket és magyarázattípusokat kínálhatja.

A termodinamika oktatásának különösen mostoha sorsa e nehézségek következménye. A kémiai fizika - fizikai kémia elképzelhetetlenül széles területet ölel föl, s ezen belül a termodinamika önmagában olyan széles, hogy egy kurzuson belül át sem tekinthető. A termodinamika tárgyalható empirikusan vagy deduktívan, mindkét esetben jelenségleíró módon, tárgyalható statisztikai sokaságok szerint, egyensúlyok és kinetika szemszögéből, keverhető a kinetikus gázelmélettel, létezik műszaki termodinamika, kémiai termodinamika, stb.

A fázisegyensúlyok tárgyalásának minden mozzanatában kényszerűen utalunk az egyensúlyi termodinamika megfelelő alapfogalmaira. Mivel a molekuláris szimuláció változatainak magyarázata során különösen a sokaságok elméletének részleteire hivatkozunk, célszerűnek látszott, hogy a tisztelt olvasó már meglevő, a fázisegyensúlyi modellek és számítások termodinamikai alapjaira vonatkozó ismereteit az egyensúlyi sokaságok elméletének rövid kifejtésével szilárdítsuk meg.

Föltételezzük, hogy az olvasó ismeri a fizikai kémia legfontosabb fogalmait, látott már p–V–T állapotdiagramot szétválási területekkel, izotermákkal, kritikus ponttal, látott már fázisdiagramot, hallott már szabadentalpiáról, még ha esetleg nem érti is egészen ezek jelentését. Tapasztalataim szerint a végző egyetemi hallgatók többsége zavaros kavalkádnak látja a termodimaikai összefüggések sokaságát, ugyanakkor remélem, hogy az itt olvasható **I. Rész** segít tisztázni a fogalmak valódi jelentését, és a köztük fennálló összefüggéseket. A sokaságok elmélete mellett a kémiai termodinamikának a tökéletes gázok egyensúlyi tulajdonságaira vonatkozó legfontosabb megállapításai is szerepelnek.

Az elmélet kifejtésekor nem támaszkodunk kvantummechanikai vagy kvantumkémiai ismeretekre. Elegendő, ha a az olvasó ismeri a hely, sebesség, impulzus, erő, energia, atom és molekula fogalmait, tudja mi az a deriválás és integrálás. Nem jelent gondot, ha az olvasó maga esetleg nem tud is valós függvényeket integrálni, de az integrál közönséges jelentését ismernie kell. Még fontosabb a valószínűségelmélet alapfogalmainak ismerete. Nem az axomómáké, hanem olyan egyszerű fogalmaké, mint az eloszlás- és sűrűségfüggvény, várható érték, szórás, függetlenség, mert ezekre támaszkodik az érvelés.

A **II. Rész** a sokaságok termodinamikáját és a kémiai termodinamikát először is kiegészíti a fenomenologikus termodinamikának a reális gázok és reális elegyek viselkedésének az ideálistól való eltérését leíró részeivel. Részletesen tárgyalja a fugacitási együttható és az aktivitási együttható bevezetésének okát és ezek származtatását. Hangsúlyozza a különféle referenciaállapotok alkalmazásának következményeit, kitér az aszimmetrikus aktivitási szemléletre és az elektrolit-oldatok modellezésében bevezetett mennyiségekre. Levezeti a módosított *Raould-Dalton* összefüggést, magyarázza az egyes tényezők származását és a korrekciók gyakorlati jelentőségét. Végül a leggyakoribb egyensúlyi számítások algoritmikus részleteit vázolja föl az alkalmazott modellek és a megoldandó feladatok szerinti bontásban. Ezen belül ismerteti a buborék- és harmatpontszámításokat, a pára-folyadék, folyadék-folyadék megoszlási számításokat, és a folyadékmegoszlással kombinált buborékpontszámítást. Ismerteti a mért megoszlási adatok termodinamikai ellenőrzésének legfontosabb módszereit és a paraméterillesztés alapelveit. Röviden érinti a fázisok stabilitásvizsgálatát, és az ezzel kapcsolatos numerikus nehézségeket.

A **III. Rész** kettős céllal tárgyalja a különféle kölcsönhatási és folyadékszerkezeti modelleket. Egyfelől a **IV. Részben** tárgyalt szimulációs módszerek a molekulák egésze vagy egyes részei között felírt részletes kölcsönhatási összefüggéseket vesznek figyelembe, és ezek alapján vagy általános (átlagos) termodinamikai mennyiségeket számítanak, vagy a folyadék szerkezetéről vonnak le következtetéseket. Ezért röviden tárgyaljuk a kölcsönhatások fajtáit, a közelítő kölcsönhatási összefüggéseket, és a folyadékszerkezet leírására szolgáló korrelációs függvényeket. Másfelől a **II. Részben** leírt számításokhoz olyan (közelítő) modellekre van szükség, melyek a fugacitási és aktivitási együtthatókat valamilyen feltételezett folyadékszerkezet alapján az állapotváltozókból közelítően számítják. Ennek megfelelően bemutatjuk e közelítő folyadékszerkezeti modelleket és a belőlük származtatott legismertebb és legszélesebb körben alkalmazott közelítő fugacitási modelleket (állapotegyenleteket) és aktivitási együttható (elegyítési többlet-) modelleket.

A **IV. Rész** célja a molekuláris szimuláció módszereinek bemutatása. Bár röviden érintjük a molekuláris dinamikai számítások alapelveit is, elsősorban a Monte-Carlo

(MC) szimuláció technikáját tárgyaljuk, mert egyrészt a statikus egyensúlyi tulajdonságok számításához ez elegendő, másrészt éppen a fázisegyensúlyok számítására ez a technika előnyösebben alkalmazható. Kényszerűen (de nem kelletlenül) ismertetjük a MC számítások általános elméleti alapjait és legfontosabb gyakorlati tudnivalóit. Ezután azonban azokra a technikákra összpontosítunk, melyek kifejezetten a fázisegyensúlyok számításában döntő szerepet játszanak. Így sorra bemutatjuk a *Gibb*-sokaságokat, *Widom* módszerét, az ernyőző mintavételt, a hisztogram átsúlyozást, a különféle virtuális sokaságokat, és végül a makromolekulákat tartalmazó rendszerek egyensúlyi számításainak különleges technikáit is, mint a konfigurációs torzítás és az entrópia szerinti bolyongás.

Az előadott anyag megértését néhány magyarázó ábra és nagyon kevés, főleg csak elméleti mintapélda segíti. A kitartó és türelmes olvasó így is haszonnal mélyedhet el a széles, de a legfontosabb helyeken kellő mélységgel tárgyalt anyagban. Kívánom, hogy az olvasó haszonnal forgassa, és örömét lelje benne.

Tartalomjegyzék

Jelölések

Tipográfiai jelzések:

w, W, W	extenzív mennyiség, moláris mennyiség, nem mennyiség jelölése
w	skalár
$\boldsymbol{w}$	egyváltozós tömb, vektor
$\mathbf{w}$	két- vagy többváltozós tömb, mátrix
$\boldsymbol{w} \circ \boldsymbol{w}$	skalár szorzat
$[\dots]$	sokaság
$\langle \dots \rangle$	várható érték
$\overline{(\dots)}$	(számtani) átlag

Mennyiségek:

a, A	szabadenergia (*Helmholtz*)
a	gyorsulás
a, b, c	állapotegyenlet vagy kölcsönhatási függvény paraméterei
a	aktivitás
A_{ij}	biner kölcsönhatási paraméter i és j között
c, C	fajhő, hőkapacitás
$c(r)$	közvetlen párkorrelációs függvény
d	távolság
D^2	szórásnégyzet vagy variancia
e, E	energia
f	erő (dugattyúnál)
f	fugacitás

f_{komb}	kombinatorikus faktor
$f()$	folytonos valószínűségi változó sűrűségfüggvénye
$F()$	folytonos valószínűségi változó eloszlásfüggvénye
F	erő
g, G	szabadentalpia (*Gibbs*)
$g(r)$	radiális sűrűségfüggvény
h	információ
$h(r)$	teljes párkorrelációs függvény
H	*Henry*-állandó
$H()$	hisztogram
h, H	entalpia
H	lépéshossz
$\hbar$	*Plank*-állandó
I	részrendszerek száma
I	integrálkifejezés
I	ionerősség
J	energiaszintek száma
J	kiindulási (brutto összetételű) anyag vagy táp fajlagos entalpiája a 7.1 táblázatban
K	komponens fázisközi megoszlási hányadosa
K	alaktényező
k	kölcsönhatási paraméter
L	mikroállapotok száma
m	generálási valószínűség
$\boldsymbol{m}$	makroállapot, az ezt megvalósító mikroállapotok halmaza
M	mikroállapotok száma
m, M	molekula tömege, moltömeg
m	molalitás
$m(\dots)$	várható érték vagy átlag
$M[\dots]$	várható érték

n	molszám
n	tetszőleges egész szám
N	elemszám (molekulaszám, darab)
$\mathrm{N_A}$	*Avogadro*-szám
p	nyomás
p	diszkrét elemi esemény valószínűsége
P	valószínűség
$\mathcal{P}$	*Poynting*-korrekció
q	hő
q	effektív moltérfogat
Q	csoportfelület
r	sugár, távolság
$\boldsymbol{r}$	helyvektor
R	csoporttérfogat
R	*Regnault*-féle általános gázállandó
R	a háromszögű potenciálvölgy egyik paramétere
s, S	entrópia
t	idő
u	sebesség
u, U	belső energia
v	integrálásnál futó moltérfogat
v, V	térfogat
w	munka
w, W	felcserélési energia
w	csoporttört
w	sebesség
$\boldsymbol{w}$	helyvektor
W	viriál
$W(\dots)$	súlyfüggvény

X	tetszőleges extenzív változó
$\boldsymbol{x}$	összes változó jelölése
$\boldsymbol{x}$	moltörtek tömbje (elsősorban folyadékelegyben)
$\boldsymbol{y}$	moltörtek tömbje (elsősorban gázelegyben, de teszőleges elegyben is)
$\boldsymbol{z}$	moltörtek tömbje (elsősorban brutto összetétel megadásakor)
Z	kompresszibilitás $\frac{pV}{RT}$
Z	ekvilibrálási lépésszám
z	koordinációszám
z	iontöltés (egész szám)
α, γ	*Lagrange*-szorzók
α	Az NRTL modell rendezetlenségi paramétere
α	dugattyús henger belső keresztmetszete (felület)
α	szög
β	$1/\tau \equiv 1/(k_\mathrm{B}T)$
$\beta()$	konfigurációs valószínűségi sűrűségfüggvény
ε	energiaszint
γ	aktivitási együttható
Γ	mikroállapot
Γ	csoport aktivitási együttható járulék
η	redukált moltérfogat
η	generált véletlenszám
κ	rendezettségi paraméter
λ	úthossz (dugattyúé)
λ	abszolut aktivitás
Λ	*de Broglie* hullámhossz
Λ_{ij}	NRTL kölcsönhatási paraméter
ε	a potenciálvölgy mélysége
ε	kicsiny pozitív szám

φ	fugacitási együttható
ϕ	ozmotikus tényező
$\Phi()$	kölcsönhatási potenciál
Φ	effektív térfogattört
Φ	szegmenstört
μ	kémiai potenciál
ν	a szegmensek száma
π	*Ludolph*-féle szám $(3.1415\ldots)$
π	futó nyomás, nyomás szerinti integráláskor
π	redukált nyomás
π	parciális nyomások összegzésének eredménye
π	elfogadási valószínűség
$\mathbf{\Pi}$	átmenetvalószínűségi mátrix
ρ	molsűrűség
σ	szórásnégyzet (empirikus) vagy variancia (egzakt)
σ	moltörtösszegzés eredménye
σ	molekulasugár: a középponttól való azon távolság, ahol a kölcsönhatási potenciál éppen nulla
ϑ	redukált hőmérséklet
θ	felülettört
Θ	Izoterm-izobar sokaság állapotösszege
Ξ	nagykanonikus állapotösszeg
$\psi(\lambda)$	A 7.6 alfejezetben definiált függvény
$\psi(\lambda, T)$	A 7.6.2 szakaszban definiált függvény
$\zeta(\lambda, T)$	A 7.6.2 szakaszban definiált függvény
χ	redukált moltérfogat
ξ	generált véletlenszám
ω	mikroállapotok száma, mikrokanonikus állapotösszeg
Ω	kanonikus állapotösszeg

Alsó jelek:

$\circ$	a szimulációs doboz referenciaméretéhez tartozó
1	egyetlen molekulára vonatkozó
i, j, k, l, f	futó indexek
a	anion
b	belső
B	buborékpont
C	kritikus pont
c	kritikus
DH	*Debye-Hückel*
e	előző
eq	egyensúlyi
H	harmatpont
irr	irreverzibilis
k	környezet
k	kation
kf	konfigurációs
kin	kinetikus
$komb$	kombinatorikus
L	folyadékfázis
loc	lokális
m	semleges molekula
p	izobar
r	redukált
T	izoterm
Tp^*	T hőfokon és p^* referencia-nyomáson
Tp	T hőfokon és p referencia-nyomáson
TV	T hőfokon és V referencia-moltérfogaton
pot	potenciális

r	rendszer
rev	reverzibilis
rez	reziduális
rk	rendszer és környezet együtt
$pont$	pontszerű molekulára vonatkozó
V	izochor (állandó moltérfogatú)
V	pára fázis
W	oldószer komponens (legtöbbször víz)
x, y, z	térkoordináták

Felső jelek:

I	I. fázis
II	II. fázis
$\circ$	tiszta anyag vagy referenciaállapot
$\circ$	a szimulációs doboz referenciméretéhez tartozó
$\square$	tökéletes gáz állapot
∞	végtelen hígításnál
$*$	referenciaállapot
$*$	az összegzés legnagyobb tagja, vagy ahhoz tartozó
$\widetilde{\ldots}$	molalitás koncentráció esetére definiált
$\widehat{\ldots}$	komplementer (az összes többi)
$aref$	aktivitási együttható modell illesztési referencianyomása
b	belső
$bforg$	belső forgás (kötéstengely körül)
$corr$	korrekciós tag
DH	*Debye-Hückel*
$(Diszp.)$	diszperziós
E	elegyítési többlet
eg	elektrongerjesztés
k	környezet

id	ideális elegy
$kforg$	külső forgás
$komb$	kombinatorikus
(Közv.el.sztat.)	közvetlen elektrosztatikus
$krezg$	kötések rezgései (nyúlás és deformáció)
loc	lokális
L	folyadékfázis
mix	elegyítési
$mgsp$	magspin
pot	potenciális
rez	reziduális
$(Tasz.)$	taszító
tr	transzlációs
V	pára fázis

Fogalomként használt nevek

Néhány elhíresült összefüggésre, szabályra, alapelvre szerzőik vagy terjesztőik nevével hivatkozunk, gyakran az eredeti forrás megnevezése nélkül. Ez utóbbi esetben a legismertebb kézikönyvekben, tankönyvekben megtalálhatók a részletek. E híres nevek a következők:

- **Arrhenius,** Svante (***1859-1927***) svéd fizikus-kémikus, Nobel-díjas
- **Avogadro,** Amadeo (***1776-1856***) olasz fizikus
- **Boltzmann,** Ludwig Eduard (***1844-1906***) osztrák fizikus
- **Celsius,** Anders (***1701-1744***) svéd csillagász
- **Clapeyron,** Benoit Paul Émile (***1799-1864***) francia mérnök, fizikus
- **Clausius,** Rudolf Emanuel (***1822-1888***) német fizikus
- **Cotes,** Roger (***1682-1716***) angol matematikus
- **Coulomb,** Charles Augustin de (***1736-1806***) francia fizikus
- **Csebisev,** Pafnutyij Lvovics (***1821-1894***) orosz matematikus
- **Dalton,** John (***1766-1844***) angol vegyész és fizikus
- **Debye,** Peter Josephus Wilhelmus (***1844-1966***) holland fizikus, Nobel-díjas
- **Duhem,** Pierre (***1861-1916***) francia fizikus, tudománytörténész
- **Ehrenfest,** Paul (***1880-1933***) osztrák fizikus
- **Euler,** Leonhard (***1707-1783***) svájci matematikus
- **Fermi,** Enrico (***1901-1954***) olasz fizikus
- **Gauss,** Karl Friedrich (***1777-1855***) német matematikus, fizikus, csillagász

- **Gibbs,** Josiah Willard (***1839-1903***) amerikai fizikus
- **Helmholtz,** Hermann von (***1821-1894***) német fiziológus, fizikus
- **Henry,** William (***1775-1836***) angol kémikus
- **Hermite,** Charles (***1822-1901***) francia matematikus
- **Hückel,** Erich (***1896-1980***) német fizikai kémikus
- **Kelvin,** lord, [William Thomson] (***1824-1907***) angol fizikus
- **Lagrange,** Joseph Louis, gróf (***1736-1813***) francia matematikus, fizikus, csillagász
- **Laguerre,** Edmond Nicolas (***1834-1886***) francia matematikus
- **Legendre,** Adrien Marie (***1752-1833***) francia matematikus
- **Lewis,** Gilbert Newton (***1875-1946***) amerikai fizikai kémikus
- **Ludolph,** van Ceulen (***1540-1610***) holland matematikus
- **Margules,** Max (***1856-1920***) román meteorológus
- **Napier,** John (***1550-1617***) skót matematikus
- **Newton,** Isaac (***1642-1727***) angol fizikus, csillagász, matematikus, filozófus
- **Pauli,** Wolfgang (***1900-1958***) osztrák fizikus
- **Poynting,** John Henry (***1852-1914***) angol fizikus
- **Raoult,** Francois Marie (***1830-1901***) francia kémikus-fizikus
- **Regnault,** Henri Victor (***1810-1878***) francia kémikus
- **Shannon,** Claude Elwood (***1916-2001***) amerikai matematikus
- **Stirling,** James (***1692-1770***) skót matematikus
- **Teller,** Ede (***1909-***) magyar fizikus
- **van der Waals,** Johannes Diderik (***1837-1923***) holland fizikus
- **van Laar,** Johannes Jacobus (***1860-1938***) holland matematikai kémikus

Születési sorrendben:

- **Ludolph,** van Ceulen (***1540-1610***) holland matematikus
- **Napier,** John (***1550-1617***) skót matematikus
- **Newton,** Isaac (***1642-1727***) angol fizikus, csillagász, matematikus, filozófus,
- **Cotes,** Roger (***1682-1716***) angol matematikus
- **Stirling,** James (***1692-1770***) skót matematikus
- **Celsius,** Anders (***1701-1744***) svéd csillagász
- **Euler,** Leonhard (***1707-1783***) svájci matematikus
- **Coulomb,** Charles Augustin de (***1736-1806***) francia fizikus
- **Lagrange,** Joseph Louis, gróf (***1736-1813***) francia matematikus, fizikus, csillagász
- **Legendre,** Adrien Marie (***1752-1833***) francia matematikus
- **Dalton,** John (***1766-1844***) angol vegyész és fizikus
- **Henry,** William (***1775-1836***) angol kémikus
- **Avogadro,** Amadeo (***1776-1856***) olasz fizikus
- **Gauss,** Karl Friedrich (***1777-1855***) német matematikus, fizikus, csillagász
- **Clapeyron,** Benoit Paul Émile (***1799-1864***) francia mérnök, fizikus
- **Regnault,** Henri Victor (***1810-1878***) francia kémikus
- **Csebisev,** Pafnutyij Lvovics (***1821-1894***) orosz matematikus
- **Helmholtz,** Hermann von (***1821-1894***) német fiziológus, fizikus
- **Clausius,** Rudolf Emanuel (***1822-1888***) német fizikus
- **Hermite,** Charles (***1822-1901***) francia matematikus
- **Kelvin,** lord, [William Thomson] (***1824-1907***) angol fizikus
- **Raoult,** Francois Marie (***1830-1901***) francia kémikus-fizikus
- **Laguerre,** Edmond Nicolas (***1834-1886***) francia matematikus

- **van der Waals,** Johannes Diderik (***1837-1923***) holland fizikus
- **Gibbs,** Josiah Willard (***1839-1903***) amerikai fizikus
- **Boltzmann,** Ludwig Eduard (***1844-1906***) osztrák fizikus
- **Debye,** Peter Josephus Wilhelmus (***1844-1966***) holland fizikus, Nobel-díjas
- **Poynting,** John Henry (***1852-1914***) angol fizikus
- **Margules,** Max (***1856-1920***) román meteorológus
- **Arrhenius,** Svante (***1859-1927***) svéd fizikus-kémikus, Nobel-díjas
- **van Laar,** Johannes Jacobus (***1860-1938***) holland matematikai kémikus
- **Duhem,** Pierre (***1861-1916***) francia fizikus, tudománytörténész
- **Lewis,** Gilbert Newton (***1875-1946***) amerikai fizikai kémikus
- **Ehrenfest,** Paul (***1880-1933***) osztrák fizikus
- **Hückel,** Erich (***1896-1980***) német fizikai kémikus
- **Pauli,** Wolfgang (***1900-1958***) osztrák fizikus
- **Fermi,** Enrico (***1901-1954***) olasz fizikus
- **Teller,** Ede (***1909-***) magyar fizikus
- **Shannon,** Claude Elwood (***1916-2001***) amerikai matematikus

I. rész

Sokaságok termodinamikája

1. fejezet

Rendszerek és sokaságok

1.1. Mikroállapotok

A részecskerendszer, mint termodinamikai tárgy fogalmilag legegyszerűbb meghatározását úgy kapjuk, hogy megadjuk a rendszert alkotó **részecskék számát** (N), annak a térrésznek alakját (legegyszerűbb esetben gömb) és **térfogatát** (v), melyben az N részecske elhelyezkedik, valamint az adott térrészben elhelyezkedő N részecske által hordozott **energiát** (e).

Ha az adott térrészben a részecskékre nem hat külső erő (pl. nincs, vagy elhanyagolható a gravitációs erő és az esetleg kívülről eredő elekromágneses erő hatása), valamint N elég nagy szám (jellemzően legalább 10^{18} nagyságrendű), és a térrész minden irányban elég nagy ahhoz, hogy a határán elhelyezkedő részecskék száma elhanyagolható a belsejében elhelyezkedő részecskék számához viszonyítva, akkor a rendszert az $[N, v, e]$ számhármas önmagában is meghatározza.

A fenti $[N, v, e]$ számhármas meghatározáson belül a rendszernek számos (nagyon sok) különböző megvalósulása lehetséges. Ugyanabban a rendszerben, de eltérő időpillanatokban az egyes részecskék tömegközéppontját különböző helyeken találhatjuk. Ha a részecskék molekulák, akkor eltérő lehet az egyes molekulák konformációja, irányultsága (ha a molekula nem gömbszimmetrikus), mozgásának iránya és nagysága, forgásának iránya és nagysága, kötéseinek rezgésállapota, elektronjainak gerjesztettsége, stb. Az ezen tulajdonságok rendszerét egy adott pillanatban **a rendszer mikroállapotának** nevezzük. A rendszer mikroállapota állandóan változik.

Az $[N, v, e]$ számhármasban szereplő e energia önmagában határozatlan mennyiség, amíg nem rögzítjük az energia hivatkozási állapotát (a nulla értéknek megfelelő állapotot). A továbbiakban nulla energiájúnak tekintjük azt a rendszert, melynek részecskéi (mind) gerjesztetlen alapállapotban vannak (gerjesztetlen elektronokkal, minimális energiájú konformációval, stb.), olyan messze vannak egymástól, hogy a molekulák között kölcsönhatás nem észlelhető (ill. annak energiája elhanyagolható), és az egyes részecskék sem transzlációs, sem rezgő, sem forgó mozgást nem végeznek.

Az e energia az ezen alapállapottól való eltérés energiája, ami tartalmazza az egyes részecskékhez, pl. molekulákhoz rendelhető mozgási, forgási, rezgési, gerjesztési energiákat, valamint a molekulák közti kölcsönhatások miatt fellépő energiákat is (pl. töltések és töltések, töltések és dipólusok közti elektrosztatikus energiák, stb.). A fenti $[N, v, e]$ számhármas rögzítésével kapott rendszer mikroállapotainak halmazát korlátozza, hogy a felsorolt energia-járulékok összege éppen e.

1.2. Extenzív, fajlagos és lokális mennyiségek

Legyen a rendszerek valamely jellemző tulajdonsága U. Legyen az R_1 rendszer megfelelő tulajdonsága U_1, az R_2 rendszer megfelelő tulajdonsága U_2. Ha az U tulajdonság olyan, hogy bármely *független* R_1 és R_2 rendszerből álló $\mathrm{R}_{1,2}$ rendszerben $U_{1,2} = U_1 + U_2$, akkor az U tulajdonságot **extenzív mennyiség**nek mondjuk.

Az extenzív mennyiségek (pl. a v térfogat vagy az e energia) egyetlen részecskére, vagy adott mennyiségre (pl. 1 mol = *Avogadro*-szám = $\mathrm{N_A} \approx 6.0222 \cdot 10^{23}$ molekula/mol) jutó értékét **fajlagos (pl. moláris) mennyiségnek** nevezzük. Ilyenek például a V **moltérfogat** és az E **moláris energia**:

$$V = \mathrm{N_A} \frac{v}{N} \tag{1.2.1}$$

$$E = \mathrm{N_A} \frac{e}{N} \tag{1.2.2}$$

A nagyméretű rendszer belsejében kijelölhetünk kisebb térfogatú térrészeket, melyek maguk is elég nagyok és megfelelő alakúak ahhoz, hogy önálló részecskerendszernek, pontosabban a vizsgált rendszer részrendszereinek tekintsük őket. Ezekben az részrendszerekben is definiálhatók a V és E (és egyéb) fajlagos mennyiségek. A vizsgált térrész minden pontjához, mint geometriai középponthoz rendeljük hozzá azt a lehető legkisebb térfogatú részrendszert, melyben az átlagos részecskeszám még elég nagy ahhoz, hogy a részrendszert részecskerendszernek tekinthessük.

Minden helyi részrendszer a vizsgált időpillanatban jellemezhető fajlagos tulajdonságokkal (pl. fajlagos energia, fajtérfogat). Ilymódon a vizsgált rendszert magába foglaló térrész minden pontjához **lokális fajlagos mennyiségeket** rendelünk hozzá. Természetesen ezek a lokális mennyiségek időben változnak, ahogy a rendszer más és más mikroállapotba kerül.

Lokális mennyiségek nem csak az extenzív mennyiségek fajlagosaként képezhetők. A legismertebb lokális mennyiség a **nyomás**. Gondolatban helyezzünk egy kicsiny kiterjedésű síklapot a rendszer egy adott pontjára, úgy, hogy a síkra felvett merőleges egyenes adott (rögzített) irányú legyen. A síklap legyen anyagtalan, vagyis ne befolyásolja a molekulák mozgását. Ahogy a részecskék helyzetüket változtatják, úgy azok középpontja időnként metszi a síklapot. A síklapot elérő részecskék egy valódi (nem anyagáteresztő) síklappal ütköznének, és impulzust cserélnének vele. Vegyünk egy olyan rövid időtartamot, mely alatt az ütköző (áthaladó) részecskék száma elég nagy a statisztikai átlag megbízható számításához; akkor a síklapot időegység alatt az egyik oldalról elérő impulzusok összege a síklap adott oldalára ható nyomóerő. Az egységnyi felületre jutó nyomóerőt nevezzük az **adott irányban vett nyomásnak**. A nyomás, mint lokális mennyiség nem csak idő- és helyfüggő, hanem irányfüggő is, ennélfogva egy $\mathbf{P}$ nyomástenzor írja le.

1.3. Homogén rendszerek

A lokális mennyiségek értéke általában pontról pontra változik. Megbízható statisztikai mintavételhez elegendően hosszú, de a lehető legrövidebb időtartamot alkalmazva mintát vehetünk a lokális mennyiségek aktuális értékéről. **Homogén rendszerről** beszélünk, ha az így kapott lokális mennyiségek statisztikai értelemben a **térben egyenletes eloszlásúak**.

Kevésbé precíz, de esetleg könnyebben érthető az a megfogalmazás, hogy homogén rendszerben a lokális mennyiségek minden pontban azonosak, eltekintve a statisztikai szórástól. Például homogénnek tekinthető az olyan anyag, melynek minden pontján azonos V helyi moltérfogatot és azonos $\mathbf{P}$ helyi nyomástenzort mérünk, eltekintve az anyagi tulajdonságok véletlenszerű helyi ingadozásaitól és a mérési hibáktól.

Az ilyen rendszerekben a lokális fajlagos mennyiségek a statisztikai hibahatárokon belül megegyeznek a rendszer fajlagos értékeivel. (Például a helyi molsűrűség $(1/V)$ mindenütt azonos a teljes molsűrűséggel.) Általában az egyéb intenzív változók helyi és átlagos értéke is azonos.

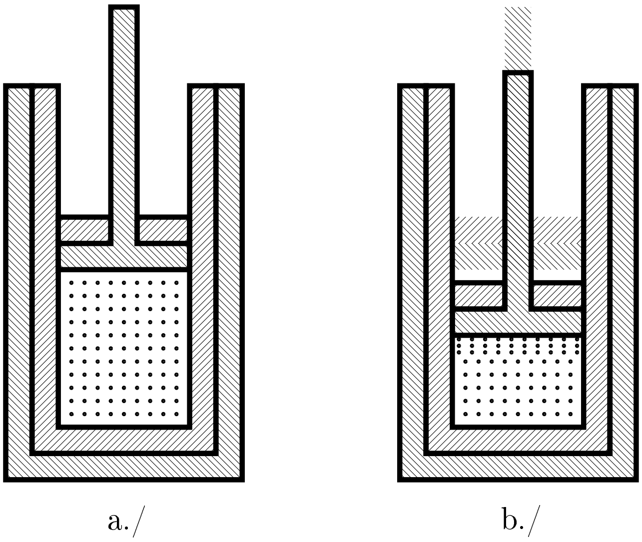
1.4. Inhomogén rendszerek

Egyes rendszerek jó közelítéssel homogénnek tekinthetők, de gyakori ennek az ellenkezője is, vagyis hogy a vizsgált rendszer nem tekinthető homogénnek.

Jó példa erre a levegő állapota egy eltömődött vagy lezárt tömlőjű kézi kerékpárpumpa (dugattyús szivattyú) belsejében. Ez egy olyan hengeres légtartály, melynek térfogata egy dugattyú segítségével úgy változtatható, hogy közben a levegő tömege nem változik (a henger és a dugattyú közötti rés olyan jól van tömítve, hogy levegő sem ki, sem be nem áramolhat).

Legyen a hengerbe zárt levegő eredetileg homogén állapotú, majd a hengert toljuk beljebb, és ezáltal csökkentsük a térfogatot! Ahogy a dugattyút beljebb mozdítjuk, az maga előtt tolja (löki) a hozzá közel eső molekulákat, így a dugattyú közelében a molekulák sűrűsége megnő, míg a henger másik végén a sűrűség eleinte nem változik

(**1.1. ábra**). Természetesen a dugattyú impulzust is közöl azokkal a molekulákkal,



1.1. ábra. Gáz összenyomása dugattyúval

amelyekbe beleütközik, így az adott irányú nyomás is megnő a dugattyú közelében (és eleinte csak ott). A molekulák az eredeti (homogén) állapotban is mozogtak, volt impulzusuk, de azok átlaga nulla volt: minden irányban azonos mennyiségű impulzust hozdoztak a mozgó molekulák.

Ahogy a dugattyú megáll, a molekulák megtartják adott irányú többletimpulzusukat, tovább haladnak a cső másik vége felé, és/vagy átadják többletimpulzusukat más molekuláknak. Ennek következtében egy sűrűséghullám, s vele együtt egy impulzushullám halad végig a csövön, majd a cső túlsó végéről visszaverődve ellenkező irányban halad. Ez a hullám többször is ide-oda verődik, míg a többletimpulzusok az molekulák közti ütközések következtében át nem alakulnak más irányú, és főképpen egyenletesen, minden irányban eloszló impulzusokká. Amíg e folyamat tart, a rendszer egyetlen időpillanatban sem tekinthető homogén sűrűségű vagy nyomású rendszernek.

(Figyelem: az időbeli változás nem lényeges eleme az inhomogenitásnak! A homogenitás vagy inhomogenitás állapotát *adott pillanatban* vizsgáljuk. A fent leírt hullámvonulat csak az inhomogenitás kialakulását és esetleges eltűnését indokolja.)

1.5. Statisztikus termodinamikai sokaságok

Ha rögzítjük egy adott rendszer mikroállapotát valamely kezdeti pillanatban, pl. $\Gamma(0) = \Gamma_i$, és megvizsgáljuk állapotát valamely t adott időtartam elteltével, akkor azt találjuk, hogy az egy másik (vagy véletlenül éppen azonos) $\Gamma(t) = \Gamma_k$ mikroállapot.

A klasszikus (determinisztikus) fizika törvényei szerint a $\Gamma(t)$ mikroállapot kiszámítható. A *kvantummechanika* törvényei szerint azonban ez nem lehetséges, mert valószínűségi törvények is részt vesznek annak meghatározásában, hogy a $\Gamma(t)$ mikroállapot éppen a Γ_k vagy egy másik, pl. a Γ_f állapot lesz-e.

A viszonylag új *káoszelmélet* azt bizonyítja, hogy a *klasszikus fizika determinisztikus mozgásegyenletei* is bizonyos esetekben határozatlan eredményre vezetnek. A nagyszámú lehetséges állapot között, melyen egy valódi rendszer keresztülmegy, nem elhanyagolható azok száma (kiterjedése), melyek annyira közel vannak a szinguláris pontokhoz, hogy e közelség elérésétől kezdve a rendszer viselkedése sztochasztikussá válik.

Akárhogy is magyarázzuk, adott pillanatban az aktuális mikroállapot sorszáma (i, k, vagy f a fenti példában), illetve maga *a* $\Gamma(t)$ *mikroállapot valószínűségi változó*, melynek konkrét értékeiről keveset mondhatunk, hanem inkább azok valószínűségeivel, *a valószínűségek eloszlásával jellemezhetjük a rendszert.* **A statisztikus termodinamika alaphipotézise, hogy a mikroállapotok változásában determinisztikus és véletlen hatások keverednek.**

A valószínűségeloszlás megadásához legalább gondolatban fel kell sorolnunk az összes lehetséges Γ mikroállapotot. Ennek két különböző útja van:

1. Statisztikus sokaság
   (a) A vizsgált rendszert (gondolatban) újra és újra a fent mondott $\Gamma(0) = \Gamma_i$ mikroállapotba hozzuk, majd t idő elteltével megvizsgáljuk, és az így nyert állapotok sokaságát tekintjük.
   (b) Gondolatban M sokszorosa számú azonos, $\Gamma(0) = \Gamma_i$ mikroállapotú rendszert hozunk létre egyidőben egymástól függetlenül, majd t idő elteltével mindegyiket megvizsgáljuk, s az így nyert állapotok sokaságát tekintjük.
2. Időbeli (történeti) sokaság

   Ha a vizsgált rendszer állapotát egymás után különböző időpontokban megvizsgáljuk, akkor egy adott rendszer különböző időpontokban vett állapotainak sokaságát kapjuk, ami nem azonos a fenti statisztikus sokaságokkal.

Nyilvánvaló, hogy *a statisztikus sokaságok egyenértékűek.* A *statisztikus termodinamika* egyik alapvető feltevése, hogy a rendszer valamely tulajdonságának a statisztikai sokaságokon vett átlaga, **az ún. *sokaságbeli átlag* megegyezik az *időbeli***

átlaggal, vagyis a történeti állapot-sokaságon vett átlaggal, **ha végtelen hosszú idő alatti átlagot vizsgálunk**. Ez csak az egyik lehetséges megfogalmazása (vagy egy másik megfogalmazásból adódó következménye) az ún. **ergodikus hipotézisnek.** A gyakorlat az ergodikus hipotézist mindeddig nem cáfolta, alkalmazásával jól használható eredményeket kapunk.

1.6. Információ és entrópia

A termodinamikában központi szerepet játszik az alábbiakban bevezetett *entrópia* fogalma, ami azzal függ össze, hogy a mikroállapotokhoz valószínűségeket rendelünk, vagyis a rendszer állapotát valószínűségi eloszlásfüggvénnyel, illetve valószínűség-sűrűségekkel írjuk le.

Ha a lehetséges mikrállapotok halmaza diszkrét (megszámlálható), akkor az i. állapot valószínűségét p_i-vel jelöljük. Folytonos halmaz esetén az $f(\Gamma)$ sokváltozós valószínűségi sűrűségfüggvényt használjuk. A valószínűségek összege a teljes halmazon egységnyi, vagyis diszkrét eloszlás esetén

$$\sum_i p_i = 1 \quad , \tag{1.6.1a}$$

folytonos eloszlás esetén pedig

$$\int_{\forall\Gamma} f(\Gamma)\, \mathrm{d}\Gamma = 1 \tag{1.6.1b}$$

teljesül. A folytonos esetben használt integráljel sokszoros integrált jelent, mert a Γ állapotot is sokelemű tömb írja le.

A sokaság elemein méréseket végzünk. A mérés azt mutatja meg, hogy a rendszer (a sokaság eleme) éppen milyen mikroállapotban van. Hogy ez mennyi újdonságot (hírt, információt) árul el a rendszerről, az attól függ, hogy az éppen mért állapotnak mi a valószínűsége. A matematikai információelmélet szerint a nyert információ fordítottan arányos az aktuálisan mért állapot valószínűségének negatív logaritmusával. Ez legegyszerűbben az alábbi gondolatkísérlettel mutatható meg:

Először tekintsünk két ($n = 2$) egyforma, kívülről megkülönböztethetetlen dobozt, melyek egyikébe egy golyót rejtünk. Ha elfelejtettük, hogy melyik dobozban van a golyó, vagy valaki rejtve megváltoztatta a dobozok helyét, akkor nem tudjuk, hogy a két egyforma doboz melyike rejti a golyót. Hogy mégis melyikben van, az súlyméréssel eldönthető: a golyót tartalmazó doboz nehezebb. Ha találomra választunk a két egyforma doboz közül, akkor $1/2$ ($p = 1/n$) annak valószínűsége, hogy a golyó éppen a kiválasztott dobozban van. Annak eldöntéséhez, hogy a golyó melyik dobozban van, elegendő egyetlen próba, mert ha a golyó nem a kiválasztott dobozban van, akkor csak a másikban lehet. Vagyis, ha valaki előre megmondja (azaz elárulja), hogy a golyó melyik dobozban van (aminek valószínűsége $p = 1/2$), akkor megtakarít nekünk egy ($h = 1$) olyan próbát, melynek kedvező kimenetele $1/2$ valószínűségű.

Másodszor tekintsünk négy ($n = 4$) egyforma dobozt, melyek mindegyikében azonos, azaz $1/4$ ($p = 1/n$) valószínűséggel találhatjuk az egyetlen golyót. Válasszuk ki a dobozok felét, azaz válasszunk ki tetszés szerint 2 dobozt, és hasonlítsuk össze az kiválasztott két doboz súlyát a másik kettőével. A nehezebbik két doboz súlyának összehasonlításával, azaz egy további felezéssel és méréssel a golyót tartalmazó doboz kiválasztható. Vagyis, ha valaki előre megmondja (azaz elárulja), hogy a golyó melyik dobozban van (aminek valószínűsége $p = 1/4$), akkor megtakarít nekünk két ($h = 2$) olyan próbát, melynek kedvező kimenetele egyenként $1/2$ valószínűségű.

Harmadszor tekintsünk egy nyolc ($n = 8$) egyforma dobozból álló rendszert. Az előző gondolatmenetet követve arra jutunk, hogy az egyenletes valószínűségeloszlású ($p = 1/8 = 1/n$) rendszerben a golyó megkereséséhez $h = 3$ felező mérésre van szükség. Vagyis, ha valaki előre megmondja (azaz elárulja), hogy a golyó melyik dobozban van (aminek valószínűsége $p = 1/8$), akkor megtakarít nekünk három ($h = 3$) olyan próbát, melynek kedvező kimenetele egyenként $1/2$ valószínűségű. Ez a $h = 3$ szám a $p = 1/8$ valószínűségű esemény bekövetkezésének hírértéke.

Általában, az $n = 2^h$ elemet tartalmazó, egyenletes valószínűségeloszlású sokaságban egy elemi esemény bekövetkezésének valószínűsége $p = 1/n = (1/2)^h = 2^{-h}$, és az esemény bekövetkezésének információtartalma (a vele megtakarított munka) arányos h-val. Megfordítva, a p valószínűségű esemény bekövetkezésével nyert információ (hír) értéke arányos $log_2(1/p)$-vel, azaz $-log_2(p)$-vel. A különböző alapú logaritmusok egymással arányosak, így az egyszerűség kedvéért a természetes alapú (*Napier*-féle) logaritmust is használhatjuk. Definíció szerint az adott p valószínűségű esemény bekövetkezése által hordozott h **információ** mértékéül az alábbi összefüggést használjuk:

$$h = -k \ln(p) \tag{1.6.2}$$

ahol k egy tetszőleges együttható. (Az információ matematikai elméletében a h információnak nincs dimenziója. A termodinamikában azonban szokásos, hogy a fenti képletben a k együtthatót energia/hőmérséklet dimenziójú mennyiségnek választjuk. A hőmérséklet definíciója később következik.)

Az *egyenletes eloszlású* sokaság minden i. elemi eseményének bekövetkezése azonos $h_i = h$ információt hordoz, így az eloszlás egészében az átlagos információ is ugyanez a h érték. A nem egyenletes eloszlás egyes i. elemi eseményeinek p_i valószínűségei azonban különbözők, így az egyes h_i információ-értékek is különböznek. Adott eloszlásfüggvényű sokaság entrópiájának, illetve az adott valószínűségeloszlás **entrópiájának** (s) nevezzük az adott eloszlású információk várható értékét:

$$\boxed{s = -k \sum_i p_i \ln(p_i)} \tag{1.6.3a}$$

illetve folytonos eloszlás esetén:

$$\boxed{s = -k \int f(\Gamma) \ln(f(\Gamma))\, \mathrm{d}\Gamma} \tag{1.6.3b}$$

Ez *az entrópia ún.* ***Shannon****-féle (matematikai) definíciója.* Az entrópia azt mutatja meg, hogy várhatóan mekkora információhoz jutunk, ha a sokaságból az egyes elemeket az adott valószínűségeloszlásnak megfelelő gyakorisággal vagy eséllyel választjuk ki. Az információ mértéke csak egy k tényező erejéig van meghatározva; ellenben két esemény információjának arányát, vagy két eloszlás entrópiájának arányát egyértelműen meghatározza. *A statisztikus termodinamika megalapozója,* ***Gibbs*** *is a statisztikai sokaságok elemeinek valószínűségeloszlásával kapcsolatban értelmezte az entrópiát, vagyis a* ***Gibbs****- féle entrópia-definíció megegyezik a* ***Shannon*** *-félével.*

1.7. Független rendszerek együttesének entrópiája

Tekintsünk két, egymástól független zárt rendszert: $\mathrm{R}_1 = [N_1, v_1, e_1]$ és $\mathrm{R}_2 = [N_2, v_2, e_2]$, és tekintsük azt az R rendszert, ami ezekből áll: $\mathrm{R} = \{\mathrm{R}_1, \mathrm{R}_2\} = [N, v, e]$. Nyilvánvaló, hogy $N = N_1 + N_2$, és $v = v_1 + v_2$. A két részrendszer kölcsönös elszigeteltségéből következik, hogy köztük kölcsönhatás nincs, vagyis nincs köztük kölcsönhatási energia. Ezért az energiákra is felírható az additivitás: $e = e_1 + e_2$.

Megvizsgálandó azonban, hogy az entrópia is additív-e. Ennek érdekében vegyük észre, hogy az egyik rendszer mikroállapotai függetlenek a másik rendszer állapotától, és viszont. Független események együttes bekövetkezésének valószínűsége megegyezik az egyes események valószínűségeinek szorzatával. Annak valószínűsége, hogy az R_1 rendszer mikroállapota éppen az i. állapot, és ugyanakkor az R_2 rendszer mikroállapota éppen a k. állapot, azonos a két állapot valószínűségeinek szorzatával:

$$p_{ik} = p_i p_k \tag{1.7.1a}$$

illetve

$$f(\Gamma_i, \Gamma_k) = f(\Gamma_i)\, f(\Gamma_k) \tag{1.7.1b}$$

Felhasználva a szorzat logaritmusára vonatkozó azonosságot:

$$\ln(p_{ik}) = \ln(p_i p_k) = \ln(p_i) + \ln(p_k) \tag{1.7.2}$$

írhatjuk, hogy:

$$
\begin{aligned}
s &= -k \sum_{i=1}^{I} \sum_{k=1}^{K} p_{ik} \ln (p_{ik}) \\
&= -k \sum_{k=1}^{K} p_k \sum_{i=1}^{I} p_i \ln p_i - k \sum_{i=1}^{I} p_i \sum_{k=1}^{K} p_k \ln p_k \\
&= s_1 \sum_{k=1}^{K} p_k + s_2 \sum_{i=1}^{I} p_i
\end{aligned}
\tag{1.7.3}
$$

Figyelembe véve, hogy a valószínűségek összege 1, kapjuk, hogy **független rendszerek entrópiája additív**:

$$s = s_1 + s_2 \tag{1.7.4}$$

Ennek következtében független részrendszerek rendszerében minden olyan mennyiség additív, mely az elemszám, térfogat, energia és entrópia lineáris kombinációjaként írható fel (például a később definiált *belső energia*, *entalpia*, *szabadenergia*, és *szabadentalpia* is).

1.8. Zárt rendszer entrópiájának növekedése

Az $[N, v, e]$ rendszert **zárt**, pontosabban **szigetelt rendszernek** nevezzük, ha a rendszer térbeli határain keresztül sem anyag- (részecske-), sem energiacsere nem történik. Ehhez a rendszer határát olyan anyagból kell építeni, ami a benne foglalt molekulákat nem ereszti át, és a falat energiaátadással szemben is szigetelni kell.

Tekintsünk egy olyan zárt rendszert, melynek mikroállapotát egy adott időpontban pontosan ismerjük. Például egy $e = 0$ rendszerben a részecskék szabályos rács pontjaiban nyugszanak. Külső erőtér hirtelen be-, majd kikapcsolásával az összes részecskével pillanatszerűen egyirányú impulzust közlünk. Ez a gyakorlatban tökéletesen nem, de közelítően megvalósítható. Eredményeképpen a rendszer véges $e \neq 0$ energiára tesz szert, részecskéi térben rendezetten helyezkednek el, és rendezetten mozognak.) Vizsgáljuk meg a rendszer lehetséges állapotait és azok eloszlását bizonyos $t_1 < t_2 < t_3 < \ldots$ időtartamok elteltével!

Kezdetben (a $t_0 = 0$ időpontban) a rendszer állapota pontosan ismert, egyetlen mikroállapot. Ennek entrópiája $s_0 = 0$. Egy későbbi t_1 időpontban azonban a véletlen hatások következtében már nem ismerjük pontosan a rendszer állapotát. A lehetséges állapotok bizonyos, egynél kisebb valószínűségekkel valósulnak meg, így az entrópia $s_1 > 0$. Ha a t_1 időtartam rövid, és a mikroállapotok változásában *determinisztikus hatások* ***is*** *működnek*, akkor a rendszer nem lehet *tetszőleges* mikroállapotban, hanem csak olyanban, ami nem nagyon tér el a kezdeti (rendezett) állapottól. Egy még későbbi t_2 időpontban már messzebb lehetünk a kezdeti állapottól, így több mikroállapot között oszolhat meg a rendszer aktuális állapota. Ennek következtében a t_1 időpontban lehetséges mikroállapotok általában kisebb valószínűségekkel valósulhatnak meg a t_2 időpontban. Összességében a lehetséges állapotok száma nő, az eloszlás "szélesedik", és az entrópia nő: $s_2 > s_1$. A gondolatmenetet tovább folytatva arra a következtetésre jutunk, hogy **zárt (azaz magára hagyott) rendszer entrópiája mindaddig nő, amíg erre lehetőség van. E növekedésnek csak az szab határt, hogy a zárt rendszer lehetséges mikroállapotainak száma korlátos.**

1.9. Zárt rendszer egyensúlya és a Boltzmann-féle entrópia

Hosszabb (elvben végtelen, de a gyakorlatban véges) idő elteltével már az összes lehetséges mikroállapot elérhetővé válik (⇒*ergodikus hipotézis*), és ezért a zárt rendszer aktuális mikroállapotáról a lehető legkevesebb ismeretünk marad. Ekkor azt mondjuk, hogy a zárt rendszer **egyensúlyi állapotba** került. Vizsgáljuk meg, hogy milyen a lehetséges mikroállapotok valószínűség-eloszlása *végtelen* idő elteltével:

Végtelen idő eltelte után az összes elvben lehetséges, vagyis az $[N, v, e]$ számhármas által megengedett mikroállapot előfordulhat valamilyen pozitív valószínűséggel, ha az eloszlás elemeinek halmaz diszkrét. Folytonos eloszlás esetében minden nemnulla mértékű tartomány valószínűsége nem nulla. Az entrópia növekedésének határt szab, hogy az $[N, v, e]$ számhármas korlátozza a lehetséges mikroállapotok halmazát.

Mi lehet a mikroállapotok lehetséges valószínűségeloszlásaihoz tartozó entrópiák maximuma? E kérdésre úgy válaszolhatunk, ha maximalizáljuk az (1.6.3a) kifejezést az egyes p_i valószínűségek, mint változók terében, de úgy, hogy közben teljesüljön az (1.6.1a) korlátozás. Ennek érdekében az (1.6.1a) korlátozó összefüggést egy α, egyelőre ismeretlen értékű (határozatlan) szorzó felhasználásával a célfüggvénybe illesztjük:

$$\max_{\{p_j,\quad (j=1,2,\ldots M)\}} \left[-k \sum_{i=1}^{M} p_i \ln (p_i) + a \sum_{i=1}^{M} p_i \right] \tag{1.9.1}$$

ahol M a lehetséges mikroállapotok száma. Az egyes változók szerinti deriváltakat nullával egyenlővé téve (*Lagrange* módszere) olyan egyenletrendszert kapunk, melynek megoldása stacionárius pontot (szerencsés esetben szélsőértéket) jelöl ki:

$$-k \left(1 + \ln p_j\right) + \alpha = 0 \quad (j = 1, 2, ..., M) \tag{1.9.2}$$

Az (1.9.2) és (1.6.1a) egyenletek közös megoldása:

$$p_j = \frac{1}{M} \tag{1.9.3}$$

Vagyis, ha az $[N, v, e]$ számhármas rögzítésén túl (azon túl, hogy a rendszer zárt) más korlátozást nem vezetünk be, akkor az adott mikroállapotok halmazán *az egyenletes eloszláshoz tartozik a maximális entrópia.* Az ilyen állapotot elért rendszerről mondjuk, hogy egyensúlyi rendszer. Vagyis, definíció szerint: ***Egyensúlyi állapotúnak*** **nevezzük a zárt rendszert, ha mikroállapotainak valószínűségeloszlása az egyenletes eloszlás.** Az elnevezést az indokolja, hogy ez az eloszlás időben állandó marad, mert az entrópia tovább nem növekedhet. A definíció más szavakkal: *egyensúlyi* zárt rendszer mikroállapotainak valószínűsége egyforma, függetlenül a mikroállapotok egyéb jellemzőitől.

Ez utóbbi megállapítást először nehéz elfogadni. Köznapi tapasztalataink szerint a zárt rendszer állapota kicsiny tartományban mozog, illetve nagyon kis valószínűséggel tér el az átlagos állapottól. Például soha nem tapasztaljuk, hogy egy zárt és hőszigetelt térben valamely gáz molekulái azonos irányban mozognának. Ennek azonban éppen az az oka, hogy az egyes mikroállapotok azonos valószínűségűek, tehát megvalósulásuk nagyon valószínűtlen, illetve nagyon rövid ideig tart, és az időbeli átlagban nagyon kis arányban szerepel. Az *1.11. alfejezet* példájában fogjuk érzékeltetni, hogy a zárt rendszerek mikroállapotaira vonatkozó fenti megállapítás nem mond ellen a tapasztalatnak.

A későbbiekben más, nem zárt rendszereket is vizsgálunk majd. A statisztikai sokaságok elméletében *a zárt rendszerek sokaságából álló halmazt* **mikrokanonikus sokaságnak** hívják. A fentiek átfogalmazása: ***egyensúlyi*** **mikrokanonikus sokaság elemei azonos valószínűségűek**. (Figyelem: a valószínűségek csak akkor egyenlőek, ha a rendszer egyensúlyi állapotban van. *Éppen ez az egyensúlyi állapot definíciója!*)

Ha az (1.9.3) egyensúlyi valószínűségeket az (1.6.3a) definícióba helyettesítjük, akkor azt az eredményt kapjuk, hogy *zárt rendszer* ***egyensúlyi*** *entrópiája a mikroállapotok számának* (M) *logaritmusával arányos*:

$$\boxed{s = k \ln M} \tag{1.9.4}$$

Ez *az entrópia ún. Boltzmann-féle definíciója.* (A *Gibbs*-féle definíciónál korábbi.) A *Boltzmann*-féle definíció csakis zárt egyensúlyi rendszerekre alkalmazható, szemben az általános *Gibbs*-féle (*Shannon*-féle) entrópiával. Ennek ellenére *Boltzmann* definíciójának és munkásságának értéke felbecsülhetetlen, tőle származik az anyagi rendszerek statisztikus szemléletmódja.

1.10. Entrópia és rendezetlenség

Az entrópia a rendszer lehetséges állapotainak eloszlását jellemzi, és a rendszer lehetséges állapotai nem függetlenek a rendszer előéletétől. Az entrópia növekedéséről szóló gondolatmenet helyes értelmezésének céljából induljunk ki (a) egy tetszőleges, de egyensúlyi zárt rendszerből, melynek mikroállapotát nem ismerjük. Ezt úgy is értelmezhetjük, hogy (b) adott, azonos makroállapotú zárt rendszerek egy olyan sokaságából indulunk ki (mikrokanonikus sokaság), melyben az egyes lehetséges mikroállapotú rendszerek azonos valószínűségűek.

Külső erőtér pillanatszerű be- és kikapcsolásával adjunk az vizsgált rendszer részecskéinek egységes, rendezett többletimpulzust (vagy spint, pl.). Az így kialakuló mikroállapotot nem ismerjük pontosan, hiszen mindazon bizonytalanságokkal terhelt, amit az impulzus előtti bizonytalan állapota hordozott, viszont tudjuk, hogy (a) minden részecskéjének van még egy adott nagyságú és irányú impulzus-összetevője is. Ezt úgy is értelmezhetjük, hogy (b) a sokaságok eloszlása nem egyenletes: az átlagosnál nagyobb valószínűségűek azok a rendszerek, vagy azok a mikroállapotok, melyekben a részecskéknek adott irányú többletimpulzusuk van.

Vagyis az irányított impulzus, a rendszer (akár csak részleges) rendezése azt eredményezi, hogy a rendszer kimozdul egyensúlyi állapotából. Ilyen esetet írtunk le az *1.4. alfejezetben*, a kézi pumpa példájában is. (A nemegyensúlyi rendszer nem feltétlenül inhomogén. Az *1.7. alfejezetben* és a jelen *1.10. alfejezetben* az adott irányú és nagyságú többletimpulzus eloszlása homogén.) A nemegyensúlyi rendszerek arról ismerhetők föl, hogy mikroállapotaik eloszlása rendezettebb, mint az egyenletes eloszlás.

Abszolut rendezett ($s = 0$) az olyan eloszlás, melyben csak egyetlen elemi esemény (mikroállapot) következhet be véges valószínűséggel, a többi elvben lehetséges esemény valószínűsége nulla. Ahogy az eloszlás egyre egyenletesebbé válik, vagyis egyre rendezetlenebb, úgy nő az entrópia. Az entrópia az egyenletes eloszlású rendszerek között sem egyforma, hanem a több eseményre kiterjedő egyenletes eloszlás entrópiája nagyobb. (Az *1.9. alfejezetben* mondottakból az is következik, hogy az egyenletes eloszlás entrópiája az elemszám logaritmusával arányos.) Minél kevésbé oszlik szét a rendszer, vagyis minél rendezettebb, annál kisebb az entrópiája, és viszont. **Az entrópia a rendezetlenség mértéke**.

Az entrópia *növekedésének* törvénye az egyensúlyából kimozdított, vagyis **nemegyensúlyi rendszerekre** vonatkozik.

Adott $[N, v, e]$ makroállapotú egyensúlyi zárt rendszer entrópiája állandó, és úgy fogunk hivatkozni rá, hogy az a zárt rendszer **egyensúlyi entrópiája**. Különböző $\mathrm{R}_1 = [N_1, v_1, e_1]$ és $\mathrm{R}_2 = [N_2, v_2, e_2]$ zárt rendszerekhez általában különböző s_1 és s_2 egyensúlyi entrópiák tartoznak. Ennek az az oka, hogy eltérő a lehetséges mikroállapotok száma, illetve folytonos esetben eltérő a mikroállapotok halmazának nagysága.

Az $[N, v, e]$ számhármas az *egyesúlyi* állapotot (vagyis a mikroállapotok egyensúlyi eloszlását), és az *egyensúlyi s* entrópiát egyértelműen meghatározza. Ezt a kizárólag az egyensúlyi állapotok leírásával foglalkozó egyensúlyi termodinamika, illetve termosztatika szóhasználatával úgy is szokták kifejezni, hogy az *egyensúlyi s* entrópia "*állapotfüggvény*". Az "állapotfüggvény" kifejezés jelentése ebben a szövegkörnyezetben: "az *egyensúlyi* állapotok egyértelmű függvénye".

1.11. Példa: Ehrenfest bolhái

Hogy a mikroállapotok egyenlő valószínűsége ellenére miért nem észlelünk nagy ingadozásokat a makroszkópikusan mérhető adatokban, vagyis a rendszer ún. makroállapotában, arra nagyon jó szemléltető példát nyújt *Ehrenfest* híres, két kutya között megoszló ötven bolhájának példája. A kutyák és a bolhák csak a szemléltetést szolgálják, valójában ötven kétállású részecske (pl. spin) együttes állapotáról van szó. Az egyes állapotok energiája az egyszerű példa esetében nem játszik szerepet; illetve úgy is értelmezhető, hogy azonos energiájú két állapot között változhat a részecske állapota.

Legyen a két kutya neve K_A és K_B, és tegyük fel, hogy az összesen ötven bolha egyik kutyát sem részesíti előnyben, hanem miközben véletlenszerűen ugrál egyikről a másikra, egyforma, $1/2$ valószínűséggel tartózkodik bármelyik kutyán. A bolhák neve az egyszerűség kedvéért legyen B_1,B_2,...,B_{50}.

A rendszer mikroállapotait a bolhák egyenkénti elhelyezkedései definiálják. A lehetséges mikroállapotok száma ezért $M = 2^{50} \approx 1.1259*10^{15}$. Az egyes B_i bolhák aktuális állapotát jelölje $b_i \in \{\mathrm{K}_A, \mathrm{K}_B\}$, akkor egy teljes mikroállapotot egy $\boldsymbol{b} = [b_1, b_2, \ldots, b_{50}]$ tömb ír le. A külső megfigyelő a bolhákat nem tudja megkülönböztetni, ezért a rendszer makroállapotait az definiálja, hogy hány bolhát találunk a K_A kutyán. Ha a K_A kutyán N bolhát találunk ($0 \leq N \leq 50$), akkor a K_B kutyán nyilván $50 - N$ bolha található. Az N makroállapotok száma tehát 51.

Habár az egyes mikroállapotok valószínűsége egyensúlyban egyenlő, vagyis $P(\boldsymbol{b}_j) = 2^{-50}$ ($j = 1, 2, \ldots, 50$), az egyes N makroállapotok (vagyis $N = 0, 1, 2, \ldots, 49, 50$) valószínűsége nem egyenlő. Az egyes N makroállapotokat ugyanis különböző $\omega(N)$ számú mikroállapotok valósíthatják meg. Ezen belül az N makroállapot különböző megvalósulásait a makroállapot **degenerációinak** nevezzük, és azt mondjuk, hogy ω **a degeneráció foka**.

Nevezetesen egyetlen, $\omega(0) = 1$ olyan mikroállapot van, melyben a K_A kutyán egyetlen bolha sem tartózkodik ($N = 0$), és ugyancsak egyetlen mikroállapot valósítja meg az $N = 50$ esetet, azaz $\omega(50) = 1$. Az $N = 1$ makroállapotot annyi mikroállapotban találjuk, ahányféleképpen kiválaszthatunk 1 (azaz egy) bolhát, hogy az $N = 0$ állapotból, amikor is ő, mint minden bolha, a K_B kutyán tartózkodik, átugorjon a K_A kutyára. Világos, hogy 50 ilyen bolha van, tehát $\omega(1) = 50$. Szimmetriaokok miatt nyilván $\omega(49) = 50$ is teljesül. (Ezek az esetek "50-szeresen degeneráltak".) Két bolhát $(50 \cdot 49)/2$-féleképpen lehet kiválasztani, tehát $\omega(2) = \omega(48) = (50 \cdot 49)/2$. Általában az N makroállapot mikroállapotainak száma a binomiális együttható:

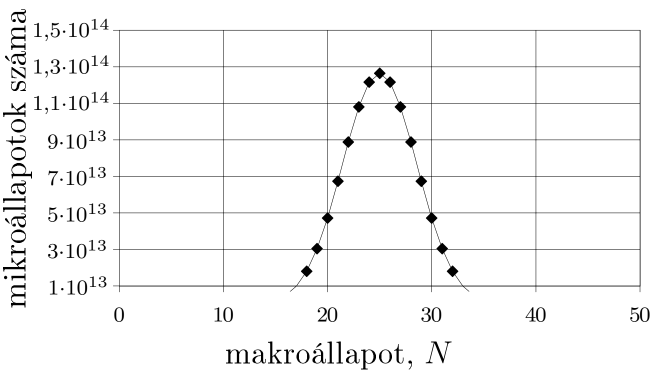
$$\omega(N) = \binom{50}{N} = \binom{50}{50-N} = \frac{50!}{N!\,(50-N)!} \tag{1.11.1}$$

A mikroállapotok száma ezen együtthatók összege, vagyis a matematikus *Euler* tétele értelmében:

$$M = \sum_{N=0}^{50} \omega\,(N) = \sum_{N=0}^{50} \frac{50!}{N!\,(50-N)!} = 2^{50} \tag{1.11.2}$$

ami megegyezik eredeti feltevésünkkel.

Az egyes mikroállapotok előfordulási gyakorisága egyensúlyi zárt rendszerben egyforma. Ennélfogva a makroállapotok gyakorisága az őket megvalósító mikroállapotok számával, vagyis degeneráltságuk fokával arányos. Minél degeneráltabb egy makroállapot, vagyis minél több mikroállapot valósítja meg, annál nagyobb az előfordulási gyakorisága.

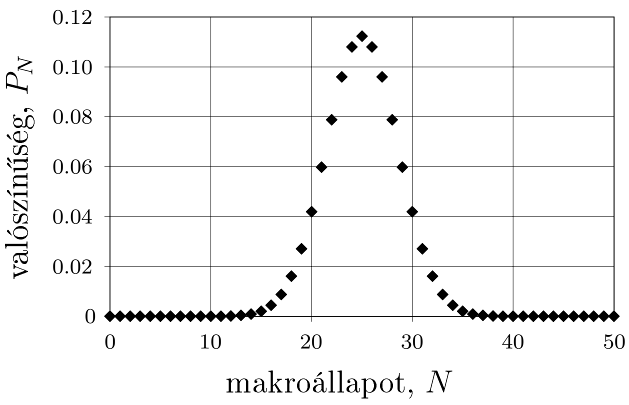


1.2. ábra. Makroállapotok degeneráltsága

A bolhák száma (50) nagyon kicsi a termodinamikai rendszerekben szokásos 10^{20} – 10^{23} nagyságrendekhez (a molekulák számához) képest. Mégis, már ennél a kicsi elemszámnál is éles szakadék észlelhető az egyes makroállapotok valószínűségei között. Hogy ezt jól lássuk, az **1.2. ábrán** fölrajzoljuk a legdegeneráltabb $\omega(N)$ makroállapotokhoz tartozó mikroállapotok számát, az **1.3. ábrán** pedig a megfelelő valószínűségeket. Jól látszik, hogy csak néhány makroállapot valószínűsége különbözik számotevően nullától, a nagy többségé pedig elenyésző.

A makroállapot (makroszkópikus) mérésekor időbeli átlagot mérünk. Esetünkben ez azt jelenti, hogy mivel a várható érték 25, a mért átlag is 25 körül lesz, az **1.3 ábrán** adott valószínűség-eloszlásnak megfelelő szórással.

Annak valószínűsége, hogy N adott pillanatban kisebb, mint 20, vagy nagyobb, mint 30, $P(N \leq 20\ ;\ 30 \leq N) \approx 0,11892$, ami elég nagy arány. Azonban annak valószínűsége, hogy egymás után következő ezer mikroállapot átlaga is ennyire távol legyen



1.3. ábra. Makroállapotok valószínűsége

a várható értéktől ($N = 25$), ennek csak elenyésző töredéke. A $P(N \leq 10\ ;\ 40 \leq N)$ esetek pillanatnyi megvalósulásának valószínűsége már csak kb. $5,6 * 10^{-6}$, makroszkópikus átlagkénti megvalósulásának valószínűsége pedig elképzelhetetlenül kicsi.

A valószínűségeloszlás az elemszám (bolhaszám, molekulaszám) növekedésével a *Gauss*-féle haranggörbéhez tart (a normális eloszlás sűrűségfüggvénye). A valódi termodinamikai rendszerekben az elemszám nagy értéke miatt (kb. 10^{23} nagyságrendű) a valószínűségeloszlás még sokkal élesebb, és a statisztikai szórás miatti makroszkópikus állapotingadozások az átlaghoz viszonyítva nagyságrendekkel kisebbek.

Egyensúlyi állapotban az összes mikroállapot azonos valószínűségű, a makroállapotok azonban nem. A makroszkópikus mérések a várható érték körül nagyon kevéssé, alig észrevehetően szórnak.

1.12. Kanonikus sokaság

Tekintsünk nagy I számú ($i = 1, 2, \ldots, I$), azonos N, v adatokkal jellemzett $\mathrm{R}_i = [N, v, e_i]$ *kölcsönható* rendszert, és tekintsük az azokból felépülő *zárt* $\mathrm{R} = \{\mathrm{R}_i\ (i = 1, 2, \ldots, I)\} = [I \cdot N, I \cdot v, I \cdot e]$ *rendszert*, melyeknek külső falán részecske nem haladhat át, de a részrendszerek energiát cserélhetnek egymással. (Egy-egy R_i részrendszerre átlagosan e energia jut. Az egyszerűség kedvéért a rendszerek közti kölcsönhatás esetleges energiáját az egyes rendszerek állapotához rendeljük, vagyis az összenergia a részenergiák összegeként számítható.)

A fenti *zárt rendszer* Γ_k mikroállapotaiban az egyes R_i részrendszerekre $e_{k,i}$ energiaértékek jutnak. Az egyes $e_{k,i}$ energiaértékek a lehetséges ε_j energiaszintek halmazából választhatók:

$$e_{k,i} \in \{\varepsilon_j;\ j = 1, 2, \ldots, J\} \quad (i = 1, 2, \ldots, I) \tag{1.12.1}$$

Az $\mathrm{R}_i = [N, v, e_i]$ kölcsönható rendszerek I száma legyen az energiaszintek J számának sokszorosa, ekkor az egyes Γ_k mikroállapotokban általában több, többnyire sok olyan R_i részrendszer található, melynek $e_{k,i}$ energiája éppen ε_j. Jelöljük ezek számát $n_{k,j}$-vel. Természetesen a részrendszerek I száma és az összes Ie energia rögzített:

$$\sum_{i=1}^{I} 1 = \sum_{j=1}^{J} n_{k,j} = I \tag{1.12.2}$$

$$\sum_{i=1}^{I} e_{k,i} = \sum_{j=1}^{J} n_{k,j}\varepsilon_j = Ie \tag{1.12.3}$$

A fenti (1.12.2) és (1.12.3) korlátozó összefüggésekben az első összegzés a részrendszerek szerint, a második összegzés az energiaszintek szerint sorolja föl az összeadandó tagokat.

Az egyes *alrendszerek* lehetséges mikroállapotainak száma a rájuk jutó e_i energia nagyságától függ. Jelöljük az alrendszerek lehetséges mikroállapotainak számát ω-val (adott e_i energia $\omega(e_i)$-féleképpen oszolhat el az adott R_i alrendszerben):

$$\omega_i = \omega\left(e_i\right) \tag{1.12.4}$$

A zárt rendszer $\boldsymbol{m}$ makroállapotát az $n_{\boldsymbol{m},j}$ $(j = 1, 2, \ldots, J)$ számok adják meg, vagyis hogy adott pillanatban milyen az ε_j energiaszintek eloszlása a kölcsönható rendszerek sokaságán. Egy adott $\boldsymbol{m}$ makroállapotot megvalósító Γ_k mikroállapotok $M_{\boldsymbol{m}}$ száma két tényező szorzataként számítható:

$$M_{\boldsymbol{m}} = \Theta_{\boldsymbol{m}}\Phi_{\boldsymbol{m}} \tag{1.12.5}$$

ahol a $\Theta_{\boldsymbol{m}}$ tényező azt adja meg, hogy a kölcsönható rendszerek I száma hányféleképpen osztható fel úgy, hogy az egyes ε_j energiaszintekre éppen $n_{\boldsymbol{m},j}$ számú rendszer jusson, a $\Phi_{\boldsymbol{m}}$ tényező pedig azt veszi figyelembe, hogy az egyes, $e_i = \varepsilon_j$ energiájú rendszerek egymástó függetlenül ω_j féle mikroállapotban lehetnek.

A $\Theta_{\mathbf{m}}$ tényező kombinatorikusan kiszámítható, ez éppen az ún. multinomiális szám:

$$\Theta_{\boldsymbol{m}} = \frac{I!}{\prod_{j=1}^{J}\left[(n_{\boldsymbol{m},j})!\right]} \tag{1.12.6}$$

A $\Phi_{\boldsymbol{m}}$ tényező meghatározásához vegyük figyelembe, hogy az egyes, pillanatnyilag adott energiájú részrendszerek belső mikroállapotai egymástól függetlenek, így a lehetséges kombinált állapotok száma az egyes számok szorzata:

$$\Phi_{\boldsymbol{m}} = \prod_{j=1}^{J} \omega_j^{n_{\boldsymbol{m},j}} \tag{1.12.7}$$

Ezeket az (1.12.5) szorzatba visszahelyettesítve megkapjuk az adott $\boldsymbol{m}$ makroállapotot megvalósító mikroállapotok $M_{\boldsymbol{m}}$ számát:

$$M_{\boldsymbol{m}} = I! \prod_{j=1}^{J} \frac{\omega_j^{n_{\boldsymbol{m},j}}}{[n_{\boldsymbol{m},j}]!} \tag{1.12.8}$$

Mivel az egyensúlyi zárt rendszer mikroállapotai egyforma valószínűségűek, a zárt rendszer $\boldsymbol{m}$ makroállapotának előfordulási valószínűsége a fenti $M_{\boldsymbol{m}}$ számmal arányos.

A zárt rendszer makroállapotát az $\boldsymbol{m} = [n_{\boldsymbol{m},j};\ j = 1, 2, \ldots, J]$ tömb írja le; az egyes kölcsönható R_i részrendszerek makroállapotát viszont a rájuk jutó e_i energia jellemzi. E szakaszban célunk a kölcsönható részrendszerek $e_i \in \{\varepsilon_j;\ j = 1, 2, \ldots, J\}$ makroállapotaihoz tartozó $P(\varepsilon_j)$ valószínűségeknek a megállapítása.

Az egyes ε_j energiák $P(\varepsilon_j)$ előfordulási valószínűségeit úgy kaphatjuk meg, hogy az illető ε_j energiaértékeknek az egyes $\boldsymbol{m}$ energiaeloszlásokban vett relatív súlyát az energiaeloszlások $P(\boldsymbol{m})$ valószínűségével súlyozva átlagoljuk (várható értéket számítunk). Az egyes ε_j energiaértékek több vagy kevesebb elemben (n_j) valósulhatnak meg, ezek relatív gyakorisága adott $\boldsymbol{m}$ energiaeloszlás mellett:

$$P_{\boldsymbol{m},j} = \frac{n_{\boldsymbol{m},j}}{\sum_{r=1}^{J} n_{\boldsymbol{m},r}} \quad , \tag{1.12.9}$$

és ezért az ε_j energiaértékek előfordulásának valószínűsége

$$P\left(\varepsilon_j\right) = \sum_{\forall \boldsymbol{m}} P\left(\boldsymbol{m}\right) P_{\boldsymbol{m},j} = \sum_{\forall \boldsymbol{m}} P\left(\boldsymbol{m}\right) \frac{n_{\boldsymbol{m},j}}{\sum_{r=1}^{J} n_{\boldsymbol{m},r}} \quad , \tag{1.12.10}$$

ahol $P\left(\boldsymbol{m}\right)$ az (1.12.8)-mal adott $M_{\boldsymbol{m}}$ számmal arányos, pontosabban:

$$P\left(\boldsymbol{m}\right) = \frac{M_{\boldsymbol{m}}}{\sum\limits_{\forall \boldsymbol{w}} M_{\boldsymbol{w}}} \quad . \tag{1.12.11}$$

A $P(\varepsilon_j)$ valószínűségek megállapításához azonban szerencsére nincs szükség sem az (1.12.10)-beli összegzés, sem pedig az (1.12.11)-beli normalizálás végrehajtására. Ezek helyett felhasználjuk azt a matematikai tételt, hogy az ilyen, kombinatorikai jellegű mennyiségek összege jól közelíthető az összeadandó tagok közül a legnagyobbal, és a közelítés **relatív** hibája nullához tart, amikor a feladat mérete (a kölcsönható elemek I száma) minden határon túl nő. Az abszolut hiba természetesen nem nullához, hanem végtelenhez tart; azonban a valószínűségek megállapításánál (a normalizálásnál) az egyes gyakoriságok arányát képezzük, és az arányok abszolut hibája nullához tart. Következésképpen a keresett valószínűség egyszerűen megállapítható:

$$P(\varepsilon_j) = \sum_{\forall \boldsymbol{m}} P(\boldsymbol{m}) \frac{n_{\boldsymbol{m},j}}{\sum_{r=1}^{J} n_{\boldsymbol{m},r}} = \lim_{I\to\infty} \frac{n^*_{\boldsymbol{m},j}}{\sum_{r=1}^{J} n^*_{\boldsymbol{m},r}} \ , \tag{1.12.12}$$

ahol a csillag felső index a maximális gyakoriságú (valószínűségű) eloszlást adataira utal:

$$M^* = \max_{\forall \boldsymbol{m}} (M_{\boldsymbol{m}}) \ . \tag{1.12.13}$$

Ha I végtelenhez tart, akkor a szomszédos n_j és $n_j + 1$ számok különbsége n_j-hez viszonyítva elenyésző, így az n_j számok helyett folytonos változókat is használhatunk. Továbbá hasznos lesz, ha $M_{\boldsymbol{m}}$ (az (1.12.8) kifejezés)helyett $\ln M_{\boldsymbol{m}}$ maximumát keressük (a maximum helye azonos, mert a logaritmus szigorúan monoton függvény). A faktoriálisok logaritmusa jól közelíthető *Stirling* formulájával:

$$\ln n! \approx n \ln n - n \ , \tag{1.12.14}$$

és a relatív hiba nullához tart, ahogy n tart végtelenhez. Ezzel a maximalizálandó kifejezés:

$$\ln M_{\boldsymbol{m}} \approx I \ln I + \sum_{j=1}^{J} \left(n_{\boldsymbol{m},j}\omega_j - n_{\boldsymbol{m},j} \ln n_{\boldsymbol{m},j} \right) \ , \tag{1.12.15}$$

ahol felhasználtuk az (1.12.2) összefüggést is. Adjuk hozzá ehhez az (1.12.3) egyenlőség-típusú korlátban szereplő j-szerinti összeg γ-szorosát, ahol γ egy egyelőre határozatlan tényező, differenciáljuk a kapott kifejezést az egyes n_j számok szerint, és a kapott kifejezéseket tegyük egyenlővé nullával (azaz használjuk a *Lagrange*-multiplikátorok módszerét). Az eredmény:

$$n^*_j = \omega_j \exp(-1) \exp\left(\gamma M^* \varepsilon_j\right) \tag{1.12.16}$$

A közös γM^* tényező egyelőre ismeretlen. Az viszont bizonyos, hogy γ értéke negatív, különben a (1.12.18) összefüggés nevezőjében szereplő sorösszeg nem konvergens. A későbbiek kedvéért γM^* helyett bevezetjük a τ-val jelölt **tempergia** fogalmát (*Leff, 1999*), valamint annak β-val jelölt reciprokát, amiket az alábbi összefüggés definiál:

$$\gamma M^* = -\beta = -\frac{1}{\tau} \ . \tag{1.12.17}$$

Mint később látni fogjuk, β az [1/energia]-dimenziójú reciprok hőmérséklet, amit a szakirodalom hagyományosan β-val jelöl. Ezzel az egyetlen részrendszerhez tartozó lehetséges energiák valószínűségei egyensúlyi rendszerben a következők:

$$\boxed{P(\varepsilon_j) = \frac{\omega_j \exp(-\beta\ \varepsilon_j)}{\sum\limits_{r=1}^{J} \omega_r \exp(-\beta\ \varepsilon_r)}} \tag{1.12.18}$$

A kifejezés nevezője az ún. *állapotösszeg*, melyet nem csak az ε_j energiaszintek szerint, hanem a rendszer mikroállapotai szerint összegezve is számíthatunk:

$$\boxed{\Omega \equiv \sum_{j=1}^{J} \omega_j \exp(-\beta\ \varepsilon_j) \equiv \sum_{l=1}^{L} \exp(-\beta\ e_l)} \tag{1.12.19}$$

ahol e_l az l. mikroállapotú rendszer energiája, és L a rendszer összes lehetséges mikroállapotainak száma:

$$L = \sum_{j=1}^{J} \omega_j \ , \tag{1.12.20}$$

mert az adott ε_j energiaszinthez tartozó, ω_j számú mikroállapotok valószínűsége egyensúlyi állapotban egyenlő.

Ha az elemek I számát a végtelenhez közelítjük, akkor az ún. **kanonikus sokaságot** kapjuk. Ez a kanonikus sokaság egyik lehetséges definíciója. Az (1.12.19) kifejezés **a kanonikus sokaság állapotösszege**, az (1.12.18) kifejezés pedig **a kanonikus sokaság elemeihez tartozó energiák, mint valószínűségi változók eloszlását** adja meg. A *tempergia* értelmezését a hőmérséklet definíciójával együtt az 1.14 *alfejezetben* tárgyaljuk.

Az (1.12.18) valószínűség-eloszlást az entrópia (1.6.3a) definíciójába helyettesítve azt kapjuk, hogy a termikusan nyílt rendszer egyensúlyi entrópiája:

$$s = k\left(\beta \langle e \rangle + \ln \Omega\right) \tag{1.12.21}$$

ahol $\langle e \rangle$ a rendszer átlagos energiája, azaz e várható értéke az (1.12.18) eloszlás szerint:

$$\langle e \rangle = \frac{\sum\limits_{j} e_j \omega_j \exp(-\beta e_j)}{\Omega} \tag{1.12.22}$$

1.13. Az entrópia additivitása termikus egyensúlyban

Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a vizsgált $\mathrm{R}_i = [N, v]$ *egyensúlyi* részrendszer tetszőlegesen nagy energiát felvehet, és (ami irreális feltételezés, de nagyon hasznos útmutatást nyújt) egyetlen energiaszint sem degenerált ($\omega_j = 1$ minden j-re). Ekkor (1.12.22) alapján arra jutunk, hogy az energia várható értéke:

$$\langle e \rangle = \tau \text{ (ha az energiaszintek nem degeneráltak!)} \tag{1.13.1}$$

Reális esetben, vagyis ha az energiaszintek degeneráltak, a fenti egyenlőség nem áll fenn. Azonban az nyilvánvaló, hogy az energia várható értéke és a τ tempergia között monoton növekvő függvénykapcsolat van.

Az (1.12.18)-(1.12.22) összefüggések egyetlen, de sok más ugyanilyen rendszerrel termikus kölcsönhatásban levő $\mathrm{R}_i = [N, v]$ részrendszer energiaeloszlását, állapotösszegét, entrópiáját és energiájának várható értékét adják meg. Vizsgáljuk meg, hogyan változnak ezek az összefüggések, ha nem egy, hanem két ilyen $\mathrm{R}_1 = \mathrm{R}_2 = \mathrm{R} = [N, v]$ azonos részrendszer együttesének adatait tekintjük. Világos, hogy az N részecskeszám, a v térfogat, és az energia várható értéke $\langle e \rangle$ additív. Ugyanakkor azonban az $\mathrm{R}_1 = [N, v]$ és az $\mathrm{R}_2 = [N, v]$ részrendszerek továbbra is ugyanolyan termikus egyensúlyban vannak egymással és tágabb környezetükkel, mint eddig; tehát a τ vagy β tényező értéke változatlan, és az egyes rendszerek energiájának eloszlására és várható értékére érvényesek az (1.12.18)-(1.12.22) összefüggések. A tágabb környezet energiatartalma mellett a másik rendszer hatása elhanyagolható, azaz a rendszerek állapota úgy is leírható, hogy azok egymástól függetlenül tartanak egyensúlyt ugyanolyan környezetekkel. Ezért a egyes rendszerek energiáinak valószínűségei egymástól függetlenek, és az együttes valószínűségeket a szorzatok adják. Ebből azonnal következik, hogy **egymással termikus egyensúlyt tartó rendszerek entrópiája additív** (nem csak az egymástól elszigetelt rendszereké):

$$s_{1,2} = s_1 + s_2 \tag{1.13.2}$$

A fenti gondolatmenet akkor is érvényben marad, ha n_1 számú R rendszer egységének és $n_2 \neq n_1$ számú R rendszer egységének együttesét vizsgáljuk; vagyis az additivitás független az egyes rendszerek méretétől. Ezért a termikus egyensúlyban levő rendszerek entrópiáját egyetlen részecskére vagy egységnyi (pl. molnyi) anyagmennyiségre vonatkoztathatjuk, és így fajlagos (moláris) mennyiséget kapunk:

$$S = \frac{k}{N} \left(\beta \langle e \rangle + \ln \Omega \right) \tag{1.13.3}$$

Az fenti meggondolásokból az is kitűnik, hogy **a τ tempergia** kölcsönösen egyensúlyi rendszerekben azonos értékű. Ugyanez igaz **annak β-val jelölt reciprokára** is: mind τ, mind β **intenzív mennyiség**.

1.14. Hőmérséklet

Az (1.13.2) additivitás akkor érvényes, ha a vizsgált rendszerek egyensúlyban vannak. Ennek speciális esete az a zárt rendszer, melynek egyes részecskéit tekintjük kölcsönható részrendszereknek. Az egyes részecskék esetében v nincs értelmezve és ráadásul $N = 1$. Ez nem akadály, mert a kanonikus sokaság vizsgálatakor az egyes $\mathrm{R}_i = [N, v]$ részrendszerek N és v adatai nem szerepeltek az entrópia és a tempergia összefüggéseiben. Ha e_j jelöli az egyes részecskék energiáját, akkor azt kapjuk, hogy az egyensúlyi zárt rendszer részecskéinek energiája is az (1.12.18) összefüggés szerinti valószínűség-eloszlást követi, ez az ún. *Boltzmann*-eloszlás. Még érdekesebb, hogy az egyensúlyi zárt rendszert is jellemzi valamilyen τ tempergia, mert minden, legalább kételemű zárt rendszer termikusan kölcsönható elemek rendszerének tekinthető.

Korábban láttuk, hogy elszigetelt rendszerek entrópiája additív, az előző alfejezetben pedig, hogy termikusan kölcsönható rendszerek egyensúlyi entrópiája is additív. Ha azonban eredetileg elszigetelt $[N, v, \beta_1]$ és $[N, v, \beta_2]$ rendszereket termikus kölcsönhatásba hozunk (felszakítjuk a szigetelést), akkor a képződő rendszer entrópiája nem az eredeti szigetelt rendszerek entrópiáinak összege, hanem az egyensúlyt elért rendszerek entrópiáinak összege, ami általában nagyobb, mint az eredeti érték. Az össz-entrópia csak akkor nem nagyobb, mint az eredeti, ha a szigetelt rendszerek eleve olyan állapotban voltak, mint az egyensúly elérése után, vagyis ha $\beta_1 = \beta = \beta_2$. Ellenkező esetben olyan közös β alakul ki, mely mindkét korábbi értéktől különbözik.

Legyen a két, kapcsolatba hozott rendszer a τ tempergia értékétől eltekintve azonos, akkor az (1.13.1) összefüggés után írtak értelmében a közös τ vagy β kialakulása a két részrendszer közti energia-átrendeződéssel jár. A nagyobb tempergiájú rendszer energiája és tempergiája csökken, míg a másiké nő. A köznapi tapasztalat és a jelenségleíró termodinamika ezt a kiegyenlítődési jelenséget a **hőmérséklet** fogalmához kapcsolja. Ezért mondhatjuk a tempergiát "energia-dimenziójú hőmérsékletnek" is. Mivel az (1.6.3a), (1.9.4), (1.12.21), és (1.13.3) képletekben a k együttható értéke tetszőleges, az egyszerűen 1-nek választható. Ekkor az egyensúlyi entrópia dimenziómentes szám. *Történeti okok miatt* azonban a hőmérséklet mérésére nem energia-dimenziójú mennyiséget használunk, hanem empirikus hőmérséklet-skálákat.

Ha a τ *tempergiát* a

$$\tau = kT \tag{1.14.9}$$

kifejezéssel helyettesítjük, ahol T a **termodinamikai hőmérséklet**, akkor a k együttható dimenziója energia/hőmérséklet. [(1.14.9) a hőmérséklet definíciója.] Ugyanakkor az entrópia sem marad dimenziómentes, hanem az is energia/hőmérséklet dimenziójú mennyiséggé válik. Ugyancsak történeti okok miatt az k együttható értéke az ún. *Boltzmann*-állandó:

$$k_B \approx 1.3807 \times 10^{-23}\ \mathrm{JK}^{-1} \tag{1.14.10}$$

Ezt az *Avogadro*-számmal szorozva nyerjük a *Regnault*-féle R általános gázállandót, ami tehát molnyi mennyiségre vonatkoztatott érték:

$$R = \mathrm{N_A} k_B \approx 8.3145\ \mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}} \tag{1.14.11}$$

1.1. táblázat. Kanonikus sokaság ($[N, v, T]$ ill. $[V, T]$) jellemzői tempergia és hőmérséklet szerinti kifejtésben

tempergia: $\tau = \dfrac{1}{\beta}$ [energia]	hőmérséklet: $T = \dfrac{\tau}{k_{\mathrm{B}}}$ [fok]
$k = 1$ [-]	$k = k_{\mathrm{B}}$ [energia/fok]
$$\Omega = \sum_{\substack{i \\ \text{(m.á.)}}} \exp(-\beta e_i) = \sum_{\substack{j \\ \text{(e.sz.)}}} \omega_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad (1.14.1)$$	$$\Omega = \sum_{\substack{i \\ \text{(m.á.)}}} \exp\left(-\frac{e_i}{kT}\right) = \sum_{\substack{j \\ \text{(e.sz.)}}} \omega_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \quad (1.14.2)$$
$$f(e) = \frac{\exp(-\beta e)}{\Omega} \quad (1.14.3)$$	$$f(e) = \frac{\exp\left(-\frac{e}{kT}\right)}{\Omega} \quad (1.14.4)$$
$$\langle e \rangle = -\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \beta}\right)_{N,v} \quad (1.14.5)$$	$$\langle e \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T}\right)_{N,v} \quad (1.14.6)$$
$$s = k \ln \Omega + k\beta \langle e \rangle \quad (1.14.7)$$	$$s = k \ln \Omega + \frac{\langle e \rangle}{T} \quad (1.14.8)$$

Hogy a kétfajta definíció áttekinthető legyen, az **1.1. Táblázatban** egymás mellé helyeztük a főbb összefüggéseket (m.á.: mikroállapot, e.sz.: energiaszint).

A kanonikus sokaságot az $[N, v, T]$ számhármassal is definiálhatjuk. **Definíció szerint a kanonikus sokaság olyan rendszerekből áll, melyekben az** $[N, v, T]$ **számhármas rögzített** (és ugyanaz). Ennek megfelelően az e energia értéke ingadozik.

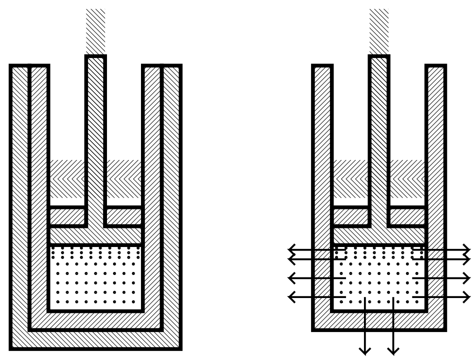
1.15. Egyensúlyi nyomás

Vizsgáljunk egy dugattyúval ellátott, energiára szigetelt tartályt (pl. szigetelt falú kerékpárpumpát), melynek belsejében a rendszer egyensúlyi állapotban van (mikrokanonikus sokaság eleme). Nyomjuk beljebb a dugattyút, vagyis csökkentsük a rendszer térfogatát! A rendszeren végzett munka $w = f\lambda$, ahol f a kifejtett erő, és λ az út, melyen az erő hat. Az energiamegmaradás elve alapján ugyanekkora értékkel nő a rendszer energiája: $\Delta e = w$. Ha a dugattyú keresztmetszete α, akkor a térfogatváltozás $v = -\alpha\lambda$. Az f erő által kifejtett nyomás $p = f/\alpha = w/v$. Az alkalmazott erő, illetve alkalmazott nyomás legyen épp csak akkora, hogy ellensúlyozza az egyensúlyi belső nyomást; vagy legyen csak elhanyagolhatóan kicsiny értékkel nagyobb. Ahogy a térfogat differenciálisan kicsiny értékkel csökken, úgy nő a nyomás az edény belsejében; és persze ennek megfelelően növelni kell a kívülről alkalmazott nyomóerőt is. Minden differenciálisan kicsiny lépés után várjuk meg az egyensúly kialakulását! Végezzük el a (gondolat)kísérletet egyre kisebb nyomáskülöbségekkel! Ha a kívülről alkalmazott nyomás és a belső (ellen)nyomás közti különbséget határértékben nullához közelítjük, akkor olyan hipotetikus folyamatot kapunk, melynek minden pontja a vizsgált rendszer megnövelt energiájú egyensúlyi állapotának felel meg. E folyamatban a rendszer e energiája a v térfogat differenciálható függvénye. Az egyensúlyi nyomás ennek megfelelően kifejezhető:

$$p = -\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_{\mathrm{eq}} \tag{1.15.1}$$

ahol az eq index az egyensúlyra utal.

Vizsgáljunk most egy dugattyúval ellátott, energiára *szigeteletlen* (**1.4. ábra**) gáztartályt (pl. kerékpárpumpát), melynek belsejében a rendszer egyensúlyi állapotban van, és ez a rendszer *termikus egyensúlyban van végtelen kapacitású környezetével* (kanonikus sokaság eleme). Nyomjuk beljebb a dugattyút, vagyis csökkentsük a rendszer térfogatát ugyanolyan, csakis egyensúlyi állapotokat tartalmazó hipotetikus folyamatban, mint az előbb! A termikus egyensúly miatt a felvett w munka, mint energia "fölös" részét a rendszer a falon keresztül átadja környezetének. Az adott térfogathoz és energiához tartozó nyomást úgy kaphatjuk meg, hogy az (1.15.1) deriváltat nulla térfogatváltozás mellett (vagyis a folyamat kezdetén) képezzük. Azonban a kanonikus



1.4. ábra. Gáz összenyomása hőszigetelt (a) és szigeteletlen (b) tartályban

sokaság elemének energiája nem rögzített, hanem véletlen változó, ezért az egyes lehetséges energiaértékekhez tartozó nyomások is véletlen mennyiségek, melyek várható értéke adja a mért nyomást:

$$\langle p\rangle = -\frac{1}{\Omega}\sum_{j:\,\text{e.sz.}}\left[\left(\frac{\partial e_j}{\partial v}\right)_{N,\beta}\omega_j \exp\left(-\beta e_j\right)\right] \tag{1.15.2}$$

A nyomás várható értékének fenti alakja az állapotösszegből is megkapható:

$$\langle p\rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial v}\right)_{N,\beta} = kT\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial v}\right)_{N,T} \tag{1.15.3}$$

2. fejezet

Állapotfüggvények és reverzibilitás

2.1. Belső energia, munka, hő, és az I. Főtétel

Vegyünk megint egy szigeteletlen tartályt, és nyomjuk össze a benne levő anyagot, de most ne kössük meg, hogy a külső erő hogyan viszonyuljon a belső nyomáshoz! Legyen a tartályban levő anyag eredetileg egyensúlyban adott hőmérsékletű és végtelen kapacitású környezetével, ennek az állapotnak a jele: "1". Az összenyomás után hagyjuk megint egyensúlyba jutni változatlan hőmérsékletű környezetével. A kapott végállapotot jelöljük "2"-vel.

Amikor az anyagot összenyomjuk, akkor munkát végzünk rajta, vagyis növeljük energiáját. Tapasztalat szerint az így megnövelt energia egy része az edény falán keresztül távozik, hogy az adott hőmérsékleten kialakuljon az egyensúly. Az így távozó energiát nevezzük **hőenergiának** (vagy röviden: **hőnek**), amit pontosabban az I. Főtétel definiál. (Megfordított folyamatban a környezetből így felvett energia is hőenergia.) A munka és a hő mértéke függ az úttól, melyen "1"-ből "2"-be jutunk.

Tekintsünk például egy bizonyos, precízen rögzített utat "1"-ből "2"-be. Legyen ezen út során a rendszeren végzett mechanikai munka w_{12} (pozitív érték), a rendszer által felvett hő pedig q_{12} (ez utóbbi negatív érték, mert a rendszer hőt ad le). Vigyük most vissza a rendszert az eredeti állapotába de valamely más úton, melynek során a rendszer által elszenvedett munka (valószínűleg negatív) $w_{21} \neq -w_{12}$, a felvett hő pedig (valószínűleg pozitív) $q_{21} \neq -q_{12}$. A különbség akár pusztán abból is következhet, hogy az egyes lépéseket gyorsabban vagy lassabban végezzük el. Ha most megismételjük az eredeti, precízen rögzített utat "1"-ből "2"-be, akkor azt látjuk, hogy egyrészt a harmadik lépés után ugyanabba ez egyensúlyi állapotba jut, mint az első lépés után, másrészt azonban a három lépés során a rendszer által elszenvedett munka $w_{1212} \neq w_{12}$, és a felvett hő sem azonos: $q_{1212} \neq q_{12}$.

Mivel adott elemszám (N), térfogat (v) és hőmérséklet (T) vagy (β) az anyagi rendszer egyensúlyi egyértelműen meghatározza (kanonikus sokaság), az "1" és "2" állapotok energiájának várható értéke is meghatározott, az egyensúlyi állapot függvénye. Vagyis a $\Delta \langle e \rangle = \langle e \rangle_2 - \langle e \rangle_1$ különbség független attól az úttól, amely a két egyensúlyi állapotot összeköti. Éppen ezért a rendszernek ezt az energiáját más energiafajtáktól, például a felvett vagy leadott hőtől, az elszenvedett vagy kifejtett munkától való megkülönböztetés céljából **belső energiának** nevezzük, és u-val jelöljük. Mikrokanonikus sokaság $[N, v, e]$ esetén $u = e$. Kanonikus sokaság $[N, v, T]$ azaz $[N, v, \beta]$ esetén $u = \langle e \rangle$. A belső energia **az egyensúlyi állapot egyértelmű függvénye, ezért "állapotfüggvény"**. Körfolyamatban (vagyis olyan folyamatban, melynek végállapota a kiindulási állapottal azonos ***egyensúlyi*** állapot) változása nulla. Ezzel szemben a hő és a munka nem állapotfüggvények, értékük függ a megtett úttól.

A termodinamika ún. I. Főtétele az energiamegmaradás tételével azonos. Azt mondja ki, hogy a belső energia megváltozása megegyezik az elszenvedett munka és a felvett hő összegével:

$$u_2 - u_1 = w_{12} + q_{12} \text{ azaz } \Delta u = w + q \tag{2.1.1}$$

Az I. Főtétel egyben a q_{12} **hőenergia definíciója**.

2.2. Reverzibilis állapotváltozások és a II. Főtétel

Korábban láttuk, hogy nem csak a belső energia, hanem az (egyensúlyi) entrópia is állapotfüggvény, vagyis két egyensúlyi állapot közötti megváltozása, $s_{12} = s_2 - s_1$ csak az "1" és "2" egyensúlyi állapotoktól függ.

Környezetétől elszigetelt rendszer egyensúlyi állapota nem változhat. Ha azonban a környezet hat a rendszerre, például munkavégzéssel (pl. az *1.15. alfejezet* szigetelt pumpája esetében) vagy munkavégzéssel és falon keresztül történő hőátadással (pl. az *1.15. alfejezet* szigeteletlen pumpája esetében), akkor egyrészt változik a rendszer makroállapota, másrészt változik a vizsgált rendszerből és környezetéből álló zárt rendszer állapota is.

Ezt legegyszerűbben úgy modellezhetjük, hogy eredetileg a vizsgált rendszer és a környezet egymástól elszigetelten, önmagukban egyensúlyi állapotban voltak (entrópiájuk additív, lásd az *1.7. alfejezetet*); a két részrendszert a folyamat kezdetén érintkezésbe hozzuk (együttesen már nem alkotnak egyensúlyi rendszert), és hagyjuk, hogy beálljon az együttes zárt rendszer egyensúlyi állapota. Korábban láttuk, hogy ez a folyamat mindig az entrópia növekedésével jár.

Az ún. **reverzibilis (megfordítható) állapotváltozások** a környezetétől gondolatban elkülönített vizsgált rendszer olyan (képzeletbeli) állapotváltozásai, melynek során a rendszer önmagán belül és a környezetével is folyamatosan egyensúlyban van. A valóságban ez úgy közelíthető meg, hogy a vizsgált rendszert sorban egymástól csak kis mértékben eltérő (csaknem azonos hőmérsékletű és nyomású, stb.) környezetekkel hozzuk kapcsolatba, és minden lépésben (vagyis mielőtt a környezetet váltanánk) megvárjuk az egyensúly beállását. Ha az egyes környezetek közti eltéréseket végtelenül finomítjuk, akkor határértékben kapjuk a reverzibilis folyamatot. A reverzibilis folyamat tehát olyan folyamat, melynek során mind a vizsgált rendszernek, mind a vele egyensúlyt tartó környezetnek az állapota az egyensúlyi állapotok folytonos sokaságán halad át. A folyamat elvben megfordítható (reverzibilis), mert a megfordított folyamat végén azonos entrópiát kapunk.

Az *1.15. alfejezet* példáiban azért kellett differenciálisan kicsiny lépésekben végezni a gáz összenyomását, hogy határértékben reverzibilis állapotváltozást kapjunk.

A fent vázolt határértékben a vizsgált rendszernek és környezetének együttes entrópiája változatlan, mert a zárt rendszer végig egyensúlyi állapotban van. Ha a határértéket nem érjük el (**irreverzibilis állapotváltozások**), akkor (mint a valóságban mindig) az együttes rendszer entrópiája nő. A folyamat nem megfordítható (irreverzibilis), mert zárt rendszer egyensúlyi entrópiája nem csökkenhet.

A termodinamika ún. II. Főtétele azt mondja ki, hogy a vizsgált rendszer és környezete együttesének entrópiaváltozása reverzibilis esetben nulla, egyébként pozitív. Speciális esetben **körfolyamatban**, pontosabban abban a folyamatban, mely ***a vizsgált rendszert tekintve*** körfolyamat, a vizsgált rendszer (egyensúlyi) entrópiaváltozása nulla. A környezet entrópiváltozása reverzibilis esetben szintén nulla, irreverzibilis esetben pedig az együttes rendszer teljes entrópianövekedése a környezetre jut.

A vizsgált rendszer egyensúlyi entrópiájának megváltozása (nem körfolyamatban) a kezdeti és végállapottól függően pozitív vagy negatív is lehet, mivel az egyensúlyi entrópia állapotfüggvény.

2.3. Izoterm reverzibilis hőközlés és entrópiaváltozás

Vizsgáljunk megint olyan ***izoterm*** (azaz állandó hőmérsékletű) folyamatot, melyben csak mechanikai munkavégzés és hőközlés történik. A reverzibilis határesetet az jellemzi, hogy a belső és külső nyomás mindig megegyezik a belső egyensúlyi nyomással. Ekkor az I. Főtétel (2.1.1) alapján felírható a rendszer által a folyamat differenciálisan kicsiny lépésében felvett hő:

$$\delta q_{rev} = p\,\mathrm{d}v + \mathrm{d}u \tag{2.3.1}$$

A fenti képletben (és a későbbiekben is) az általában útfüggő q hőközlés végtelenül rövid úton vett értékét a termodinamikában szokásos módon a δ differenciáloperátorral, ezzel szemben az u belső energia és a v térfogat nem útfüggő végtelenül kicsiny megváltozását a szokásos d differenciáloperátorral jelezzük.

A (2.3.1) összefüggésben p a rendszeren kívülről munkát végző erő egységnyi felületre ható hányadát jelenti. *Egyensúlyban* ez a külső nyomás megegyezik a rendszer belső *egyensúlyi* nyomásával. Nemegyensúlyi esetben a külső nyomás nem azonos a belsővel, de akkor a hőfelvétel nem azonos a reverzibilis értékkel:

$$\delta q = p_{\text{külső}} \mathrm{d}v + \mathrm{d}u \tag{2.3.2}$$

A kanonikus állapotösszegből kifejezett (1.15.3) egyensúlyi nyomást a (2.3.1) összefüggésbe helyettesítve kapjuk, hogy:

$$\delta q_{rev} = kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial v} \right)_T \mathrm{d}v + \mathrm{d}u \tag{2.3.3}$$

Mivel izoterm és $T > 0$ esetet vizsgálunk, oszthatunk T-vel:

$$\frac{\delta q_{rev,T}}{T} = k \left(\mathrm{d} \ln \Omega \right)_T + \frac{\mathrm{d}u_T}{T} \tag{2.3.4}$$

Másrészt az *1.12. alfejezetből* tudjuk, hogy a kanonikus sokaság *egyensúlyi* entrópiája:

$$s = k \ln \Omega + \frac{u}{T} \tag{2.3.5}$$

aminek izoterm megváltozása:

$$\mathrm{d}s_T = k \left(\mathrm{d} \ln \Omega \right)_T + \frac{\mathrm{d}u_T}{T} \tag{2.3.6}$$

A (2.3.4) és (2.3.6) összefüggések összevetéséből nyerjük, hogy az *egyensúlyi* entrópia izoterm megváltozása az izoterm reverzibilis hőfelvételből számítható:

$$\boxed{\mathrm{d}s_T = \frac{\delta q_{rev,T}}{T}} \tag{2.3.7}$$

Ugyanez integrális alakban:

$$\boxed{\Delta s_T = \frac{q_{rev,T}}{T}} \tag{2.3.8}$$

A jelenségleíró termodinamikában az (egyensúlyi) entrópiát a (2.3.7) ill. (2.3.8) képletekkel szokták definiálni. A (2.3.7) képlet nemizoterm folyamatok során, azaz más út mentén is integrálható:

$$\boxed{\Delta s \equiv s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q_{rev}}{T}} \tag{2.3.9}$$

Természetesen az integráláshoz ismernünk kell a differenciális hőközléseket az egyes hőmérsékleteken; vagyis a $\delta q_{rev}(T)$ hőközléseket, mint a hőmérséklet függvényét az adott úton.

2.4. Irreverzibilis hőközlés és munkavégzés

A (2.3.7) ill. (2.3.9) képletekkel számítható egyensúlyi entrópiaváltozás egyben a reverzibilis folyamathoz tartozó entrópiaváltozásnak a vizsgált rendszerre eső része. Legyen a reverzibilis folyamatban a teljes entrópiaváltozás $\Delta s_{rk,rev}$ (r: rendszer és k: környezet együtt), akkor a környezet entrópiaváltozása a reverzibilis folyamatban $\Delta s_{k,rev} = \Delta s_{rk,rev} - \Delta s_r$. Mivel a folyamat egyensúlyi entrópiaváltozása az úttól független, az irreverzibilis folyamat többlet-entrópiaváltozása a környezet nagyobb entrópiájában jelentkezik: $\Delta s_k = \Delta s_{rk} - \Delta s_r = \Delta s_{k,rev} + \Delta s_{k,irr} \geq \Delta s_{k,rev}$. (Itt $\Delta s_{k,irr}$ a valódi és a reverzibilis entrópiaváltozás közti különbség, vagyis az entrópiaváltozás "ireverzibilis része".) Mivel a környezet egyensúlyi entrópiaváltozása is a (2.3.7) és (2.3.9) képletek szerint számítható, ez csakis úgy lehetséges, hogy a vizsgált rendszerből nagyobb hőközlés történik a környezetbe, illetve a környezetből kisebb hőközlés történik a vizsgált rendszerbe:

$$q \leq q_{rev} \tag{2.4.1}$$

Az I. Főtétel (vagyis az energiamegmaradás törvénye) következtében a munkára éppen az ellenkező egyenlőtlenség érvényes:

$$w \geq w_{rev} \tag{2.4.2}$$

(A képletekben a vizsgált rendszer által *felvett* hő és az *elszenvedett* munka szerepel.) A fenti összefüggésekben az egyenlőség csak reverzibilis folyamatoknál teljesül. Ebből következik a II. Főtétel nagy jelentőségű technikai értelmezése: Adott két állapot között *a rendszer által végzett munka* nem lehet nagyobb, mint a reverzibilis úton végzett munka.

2.5. Adiabatikus reverzibilis folyamatok entrópiaváltozása

A (2.3.7)-(2.3.9) összefüggések szerint a rendszer entrópiaváltozása arányos a (hipotetikus) reverzibilis úton felvett hővel. Mivel adiabatikus esetben ez nulla, az adiabatikus reverzibilis állapotváltozás során a rendszer egyensúlyi entrópiája nem változik.

A reverzibilis adiabatikus változás ezért izoentropiás változás.

2.6. Szabadenergia

Mozgatható dugattyúval ellátott rendszer dugattyúján fokozatosan csökkentsük a külső nyomást (vegyük le a súlyokat). Ekkor a rendszer a csökkentett külső nyomás ellenében kiterjed, $-w$ munkát végez, és ezzel csökkenti saját belső nyomását. (Azért szerepel negatív előjel, mert a w változó definíció szerint a rendszeren végzett, és nem a rendszer által végzett munkát jelöli.) Adiabatikus rendszer esetében a munkavégzés a hőmérséklet csökkenésével is jár (mivel csökken a belső energia), a környezetével hőmérsékleti egyensúlyban levő rendszer azonban az energiacsökkenés egy részét a környezetből felvett q hőenergiával pótolja.

Az I. Főtétel értelmében a végzett hasznos munka: $-w = \Delta u_r + q$. A II. Főtétel értelmében a hasznos munka maximuma a reverzibilis határesetben végzett munka, és ugyanakkor az entrópiaváltozást a felvett hőből és az állandó hőmérsékletből számíthatjuk:

$$(-w)_{\max} = \Delta u - T\Delta s_{r,rev} \tag{2.6.1}$$

Eszerint az adott hőmérsékletű környezetével hőmérsékleti egyensúlyban levő rendszer u belső energiája megváltozásának csak egy része fordítható munkavégzésre. A $T\Delta s$ rész a hőmérséklethez van kötve, ez az ún. ***kötött energia***, a maradék rész az ún. ***szabad energia***. Ez a szabad energiarész a *Helmholtz* által definiált, és a továbbiakban a-val, illetve A-val jelölt,

$$a = u - Ts \tag{2.6.2a}$$

$$A = U - TS \tag{2.6.2b}$$

ún. **szabadenergia** izoterm megváltozásaként számítható.

2.7. Entalpia

A (2.3.2) összefüggésből következik, hogy állandó térfogaton történő változás során a δq hőfelvétel megegyezik a belső energia du megváltozásával. A gyakorlatban azonban könnyebben megvalósítható és szélesebb körben fordul elő az állandó nyomáson történő változás. *Gibbs* vezette be, és **entalpiának** (hőtartalomnak) nevezte el azt az állapotfüggvényt (jele: h), ami nem állandó térfogaton, hanem állandó nyomáson méri a hőfelvételt:

$$h \equiv u + pv, \text{ azaz } u = h - pv \tag{2.7.1}$$

Ezt (2.3.1)-be és (2.3.2)-be helyettesítve kapjuk a kívánt eredményt:

$$\delta q = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p \tag{2.7.2}$$

2.8. Szabadentalpia

Állandó egyensúlyi nyomáson, hőfelvétel közben hagyjuk kiterjedni a rendszert. Ekkor a (2.6.1) összefüggéssel analog kifejezést nyerjük a kiterjedés maximális hasznos munkájára:

$$(-w)_{\max} = \Delta h - T\Delta s_{r,rev} \tag{2.8.1}$$

Vagyis az adott hőmérsékletű környezetével hőmérsékleti egyensúlyban levő rendszer h entalpiája megváltozásának is csak egy része fordítható munkavégzésre. A $T\Delta s$ rész a hőmérséklethez van kötve, a maradék rész az ún. *Gibbs-féle szabad energia*, amit a *Helmholtz*-féle szabadenergiától való megkülönböztetés céljából **szabadentalpiának** nevezünk, és *Gibbs* emlékére G-vel jelölünk:

$$g = h - Ts \tag{2.8.2a}$$

$$G = H - TS \tag{2.8.2b}$$

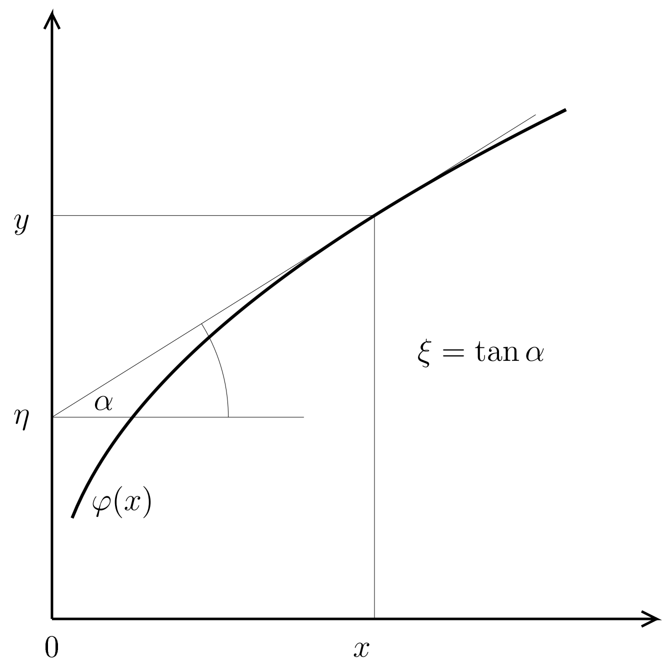
2.9. A *Legendre*-transzformáció

A mikrokanonikus sokaságban az $[N, v, u]$ számhármas egyértelműen megszabja a rendszer egyensúlyi makroállapotát, tehát s, h, g, T és p értékét; illetve fajlagos mennyiségeket tekintve a $[V, U]$ számpár egyértelműen megszabja S, H, G, T és p értékét, vagyis ha N rögzített, akkor a független adatok száma kettő. Ugyanígy a kanonikus sokaságban a $[V, T]$ számpár egyértelműen megszabja U, S, H, G és p értékét.

A szabadenergia, entalpia és szabadentalpia olyan extenzív állapotfüggvények, melyeket az $U = U(V, T)$ és/vagy $S = S(V, U)$ [azaz $u = u(N, v, T)$ és/vagy $s = s(N, v, u)$] összefüggésekből matematikai átalakítással is megkaphatunk. Sőt, további átalakításokkal még további alakokban is megkaphatjuk az egyensúlyi állapotot jellemző változók közti összefüggéseket.

Ezen átalakítások matematikai háttere a *Legendre*-transzformáció (ejtsd kb.: lözsandr). A *Legendre*-transzformáció matematikai eszköz, mely a kapott új változók és összefüggések fizikai tartalmáról nem ad felvilágosítást. Azonban ha a független változók rögzítése mellett a függvény nemegyensúlyi változás közben monoton változik, egyensúlyban pedig szélsőértéket vesz föl, akkor az ebből kiinduló *Legendre*-transzformációk sorozatával olyan kifejezéseket kapunk, melyekben az új függvény ugyanígy viselkedik az új függő változók rögzítése mellett. Éppen ebben van a *Legendre*-transzformáció jelentősége, nem pedig újabb változók és összefüggések öncélú generálásában.

A *Legendre*-transzformáció matematikája nagyon egyszerű. Vegyünk egy tetszőleges, de folytonos és differenciálható $y = \varphi(x)$ függvényt (**2.1 ábra**). Tetszőleges x pontban vegyük ennek deriváltját, és nevezzük ξ-nek: $\xi \equiv \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$. Jelöljük az $y = \varphi(x)$ függvény x pontban vett, ξ meredekségű érintőjének értékét az $x = 0$ pontban (vagyis az ún. tengelymetszetet) η-val. A meredekség definíciója alapján $(y - \eta)/x = \xi$, vagyis az η változót kifejezve: $\eta \equiv y - \xi x$. *A Legendre-transzformáció nem más, mint az $y = \varphi(x)$ függvény helyettesítése a vele ekvivalens $\eta = \psi(\xi)$ függvénnyel.* Az új változók tehát: $\xi \equiv \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ és $\eta \equiv y - \xi x$, a keresett ψ függvénykapcsolatot pedig a definíciók automatikusan szolgáltatják.



2.1. ábra. *Legendre*-transzformáció: $y = \varphi(x) \leftrightarrow \eta = \psi(\xi)$

Többváltozós függvények esetén több változó egyszerre is lecserélhető a megfelelő parciális deriváltra. Az $y = \varphi(x_1, x_2, x_3, \ldots)$ függvény $x_1, x_2, x_3, \ldots$ stb. változóit a $\xi_1 \equiv \partial\varphi/\partial x_1$, $\xi_2 \equiv \partial\varphi/\partial x_2$, $\xi_3 \equiv \partial\varphi/\partial x_3$, ... stb. változókra cserélhetjük az $\eta \equiv y - \xi_1 x_1 - \xi_2 x_2 - \xi_3 x_3 - \ldots$ transzformációval.

Például induljunk ki az I. Főtétel (2.3.1) és a (2.3.7) összefüggések kombinációjaként nyert alábbi alakjából:

$$\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \tag{2.9.1}$$

Mivel az alábbiakban az egyszerűség kedvéért az N elemszámot nem változtatjuk, fajlagos vagy moláris mennyiségeket alkalmazunk. A levezetett összefüggések nem fajlagos mennyiségekre is érvényesek, ha az N elemszám változatlanságát feltételként szabjuk.

A (2.9.1) összefüggés az U belső energia egy lehetséges teljes differenciálja (N rögzítése mellett), nevezetesen az $U(V, S)$ függvény teljes differenciálja. Később látni fogjuk, hogy miért éppen V és S függvényeként írtuk föl az U belső energiát (mert U ezek függvényében vesz föl egyensúlyban szélsőértéket).

Azért használunk teljes differenciál alakot, mert ebben az alakban világosan látszanak a parciális deriváltak. Például U-nak V szerinti parciális deriváltja S rögzítése mellett $-p$. *A differenciálként adott változókat lehet lecserélni az előttük tényezőként szereplő deriváltakra.*

Első lépésben cseréljük le a V független változót a hozzá tartozó deriváltra, vagyis $-p$-re. Ekkor az $x \Rightarrow \xi$ és $y \Rightarrow \eta$ helyettesítéseknek az $x \leftrightarrow V$, $\xi \leftrightarrow -p$ és $y \leftrightarrow U$ kapcsolatok mellett az $\eta \leftrightarrow U + pV$ kapcsolat felel meg. A kapott függvény éppen a *Gibbs* által bevezetett entalpia a (2.7.1) definícióegyenlet szerint. A kapott függvény független változói p (vagy $-p$) és S.

Ugyanígy a (2.9.1) összefüggés szerint S kicserélhető a hozzá kapcsolt T parciális deriváltra, ekkor a *Helmholtz*-féle $A(V, T)$ szabadenergia-függvényt kapjuk a (2.6.2b) definícióegyenletnek megfelelően.

Mindkét független változót a hozzájuk tartozó megfelelő parciális deriváltra cserélve a *Gibbs*-féle $G(p, T)$ szabadentalpia-függvényt nyerjük a (2.8.2b) definícióegyenletnek megfelelően.

A *Legendre*-transzformáció nem adja meg automatikusan a kapott $H(p, S)$, $A(V, T)$ és $G(p, T)$ függvények kifejezett változóinak a független változók szerinti parciális deriváltjait, ezért ezekből nem lehet automatikusan további függvényeket levezetni. A keresett teljes differenciálokat azonban megkaphatjuk, ha a (2.9.1)-beli teljes differenciál mindkét oldalához sorban hozzáadjuk a megfelelő $(+pV)$, $(-TS)$ és $(+pV - TS)$ tagok differenciáljait:

$$\mathrm{d}U(V,S) = \quad -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \tag{2.9.2}$$

$$\mathrm{d}H(p,S) = \quad \mathrm{d}U(V,S) + \mathrm{d}(pV) \quad = V\mathrm{d}p + T\mathrm{d}S \tag{2.9.3}$$

$$\mathrm{d}A(V,T) = \quad \mathrm{d}U(V,S) - \mathrm{d}(TS) \quad = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T \tag{2.9.4}$$

$$\mathrm{d}G(p,T) = \mathrm{d}U(V,S) + \mathrm{d}(pV) - \mathrm{d}(TS) = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \tag{2.9.5}$$

Ha a kapott (2.9.2) - (2.9.5) teljes differenciálokból kiindulva *Legendre*-transzformációt hajtunk végre, akkor sem jutunk ki a fenti (2.9.2) - (2.9.5) halmazból, hanem csak azon belül kapjuk meg az egyik összefüggést a másikból. További teljes differenciálokat kaphatunk azonban a (2.9.2)-(2.9.5) egyenletek egyenkénti átrendezésével:

$$\mathrm{d}S(V,U) = \frac{P}{T}\mathrm{d}V + \frac{1}{T}\mathrm{d}U \tag{2.9.6a}$$

$$\mathrm{d}S(p,H) = -\frac{V}{T}\mathrm{d}p + \frac{1}{T}\mathrm{d}H \tag{2.9.6b}$$

$$\mathrm{d}V(S,U) = \frac{T}{p}\mathrm{d}S - \frac{1}{p}\mathrm{d}U \tag{2.9.7a}$$

$$\mathrm{d}V(T,A) = -\frac{S}{p}\mathrm{d}T - \frac{1}{p}\mathrm{d}A \tag{2.9.7b}$$

$$\mathrm{d}p(S,H) = -\frac{T}{V}\mathrm{d}S + \frac{1}{V}\mathrm{d}H \tag{2.9.8a}$$

$$\mathrm{d}p(T,G) = \frac{S}{V}\mathrm{d}T + \frac{1}{V}\mathrm{d}G \tag{2.9.8b}$$

$$\mathrm{d}T(V,A) = -\frac{p}{S}\mathrm{d}V - \frac{1}{S}\mathrm{d}A \tag{2.9.9a}$$

$$\mathrm{d}T(p,G) = \frac{V}{S}\mathrm{d}p - \frac{1}{S}\mathrm{d}G \tag{2.9.9b}$$

Ezek közül a (2.9.6a) alak felel meg a mikrokanonikus sokaságnak, ahol V és U rögzítése mellett egyensúlyban S-nek van szélsőértéke. Ebben az egyenletben *Legendre*-transzformációval lecserélhetjük a V független változót a megfelelő p/T deriváltra, az U független változót a megfelelő $1/T$ deriváltra, vagy mindkettőt. Az ezeknek megfelelően kapott összetett függő változóknak nem adunk új nevet, hanem a függvény definíciókifejezését szögletes zárójelbe téve jelezzük. A kapott függvények:

$$\left[S - \frac{pV}{T}\right]\left(\frac{p}{T}, U\right) \tag{2.9.10a}$$

$$\left[S - \frac{U}{T}\right]\left(V, \frac{1}{T}\right) \tag{2.9.10b}$$

$$\left[S - \frac{pV}{T} - \frac{U}{T}\right]\left(\frac{p}{T}, \frac{1}{T}\right) \tag{2.9.10c}$$

Ha a kapott új állapotjelzőket $-T$-vel szorozzuk, akkor rendre a $[G-U] = pV - TS$, $A = U - TS$, és $G = U + pV - TS$ változókat nyerjük. Ez azt mutatja, hogy a (2.9.6a) és a (2.9.2)-(2.9.5) függvények egymással szoros kapcsolatban állnak.

A (2.9.2)-(2.9.9b) összefüggések mellesleg a parciális deriváltak egy halmazát is szolgáltatják, melyek az egyes termodinamikai változók alternatív definícióiként is felfoghatók:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_S = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = -S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_A \tag{2.9.11a}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U = -V\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_H = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{2.9.11b}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_G \tag{2.9.11c}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_A = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G \tag{2.9.11d}$$

2.10. Kémiai potenciál

Az előző alfejezetben rögzítettük az N molekulaszámot, illetve fajlagos mennyiségeket vizsgáltunk. Azonban N is változhat, például a rendszer fala átengedi a molekulákat, vagy a rendszer körülhatárolása esetleg csak képzeletbeli. Általában tehát az u, h, a, g (stb.) állapotjelzők teljes differenciáljában az N molekulaszám vagy n molszám megváltozása is szerepel ($N = \mathrm{N_A}n$):

$$\mathrm{d}u(v,s,n) = -p\mathrm{d}v + T\mathrm{d}s + \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{v,\,s}\mathrm{d}n \tag{2.10.1a}$$

$$\mathrm{d}h(p,s,n) = \quad v\mathrm{d}p + T\mathrm{d}s + \left(\frac{\partial h}{\partial n}\right)_{p,\,s}\mathrm{d}n \tag{2.10.1b}$$

$$\mathrm{d}a(v,T,n) = -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial a}{\partial n}\right)_{v,T}\mathrm{d}n \tag{2.10.2a}$$

$$\mathrm{d}g(p,T,n) = \quad v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial g}{\partial n}\right)_{p,T}\mathrm{d}n \tag{2.10.2b}$$

Első pillantásra úgy tűnhet föl, mintha a (2.10.1a)-(2.10.2b) egyenletekben szereplő parciális deriváltak az u, h, a és g extenzív jellemzők megfelelő U, H, A és G fajlagos mennyiségei lennének, hiszen a többi differenciál rögzítése mellett az extenzív tulajdonság változása az n anyagmennyiség változásával arányos. A fajlagos, pl. moláris tulajdonságok azonban úgy értendők, hogy azonos *intenzív* tulajdonságokkal jellemezhető anyagrészekre azonosak, és az *extenzív* mennyiségek arányosak az anyagmennyiséggel. Adott nyomású és hőmérsékletű anyagból kétszeres mennyiséget véve ugyanolyan nyomású és hőmérsékletű, kétszeres tömegű és térfogatú anyagot kell kapnunk. Az illető anyag egységnyi mennyiségére vonatkoztatott extenzív mennyiség a fajlagos mennyiség.

Az u belső energia és az a szabadenergia esetében a parciális deriváltat állandó v térfogat mellett képezzük, ezért ezek a deriváltak nem fajlagos mennyiségek. A h szabadentalpia esetében a parciális derivált képzése közben rögzítjük az extenzív s entrópiát. Ezzel szemben a g szabadentalpia teljes differenciáljában szereplő parciális deriváltat az intenzív jellemzők rögzítése mellett képeztük, tehát az (és csak az) valóban fajlagos mennyiség. Összefoglalva:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{v,\,s} \neq U \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{p,T} \tag{2.10.3a}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial n}\right)_{p,\,s} \neq H \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial n}\right)_{p,T} \tag{2.10.3b}$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial n}\right)_{v,T} \neq A \equiv \left(\frac{\partial a}{\partial n}\right)_{p,T} \tag{2.10.3c}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial n}\right)_{p,T} = G \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial n}\right)_{p,T} \tag{2.10.3d}$$

A (2.9.2)-(2.9.5) egyenletekhez hasonlóan a megfelelő (pV), (TS) és $(pV-TS)$ tagok differenciáljainak hozzáadásával és levonásával megkaphatjuk egymásból a (2.10.1a)-(2.10.2b) differenciális kifejezéseket, miközben az anyagmennyiség differenciáljához tartozó tag változatlan. Ebből következik, hogy a (2.10.1a)-(2.10.2b) egyenletekben szereplő parciális deriváltak értéke megegyezik egymással:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial n}\right)_{v,T} = \left(\frac{\partial h}{\partial n}\right)_{p,\,s} = \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{v,\,s} = G \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial n}\right)_{p,T} \tag{2.10.3d*}$$

$$\mathrm{d}u(v,s,n) = -p\mathrm{d}v + T\mathrm{d}s + G\mathrm{d}n \tag{2.10.4a}$$

$$\mathrm{d}h(p,s,n) = \quad v\mathrm{d}p + T\mathrm{d}s + G\mathrm{d}n \tag{2.10.4b}$$

$$\mathrm{d}a(v,T,n) = -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + G\mathrm{d}n \tag{2.10.4c}$$

$$\mathrm{d}g(p,T,n) = \quad v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T + G\mathrm{d}n \tag{2.10.4d}$$

Az $u(v,s)$, $h(p,s)$, $a(v,T)$ és $g(p,T)$ függvények között azért jut kitüntetett szerep $g(p,T)$-nek, mert ennek független változói mind intenzív mennyiségek, míg a többi esetben a független változók között legalább egy extenzív

mennyiség is van. Látható, hogy a G fajlagos szabadentalpia a p és T intenzív változókhoz hasonló univerzális intenzív mennyiség (az n extenzív mennyiség párja). A g szabadentalpia G moláris mennyiségét **kémiai potenciálnak** nevezzük, mert ez adja meg a molnyi anyagmennyiséggel arányos változást.

2.11. Kémiai potenciálok és parciális moláris mennyiségek

Elegyek esetében minden egyes i komponens n_i molszámát meg kell adni a rendszer jellemzéséhez, a teljes differenciálban pedig az egyes n_i molszámok mellett a megfelelő parciális deriváltak szerepelnek:

$$\mathrm{d}u(v,s,\boldsymbol{n}) = -p\mathrm{d}v + T\mathrm{d}s + \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{v,\,s,\,\widehat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} \mathrm{d}n_i \tag{2.11.1a}$$

$$\mathrm{d}h(p,s,\boldsymbol{n}) = \quad v\mathrm{d}p + T\mathrm{d}s + \sum_i \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{p,\,s,\,\widehat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} \mathrm{d}n_i \tag{2.11.1b}$$

$$\mathrm{d}a(v,T,\boldsymbol{n}) = -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + \sum_i \left(\frac{\partial a}{\partial n_i}\right)_{v,T,\widehat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} \mathrm{d}n_i \tag{2.11.1c}$$

$$\mathrm{d}g(p,T,\boldsymbol{n}) = \quad v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T + \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{p,T,\widehat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} \mathrm{d}n_i \tag{2.11.1d}$$

ahol felülvonással jeleztük a molszámok kiegészítő halmazát (az i indexű molszám kivételével az összes többi molszám értéke rögzített a parciális derivált képzésénél).

A (2.10.3a)-(2.10.3d) jobboldalán és a (2.11.1d) összefüggésben szereplő parciális deriváltak az intenzív p és T mennyiségek rögzítése mellett a megfelelő komponens molszámára vonatkoztatott mennyiségek. Az ilyen mennyiségeket általában **parciális moláris mennyiségeknek** hívjuk. Az előző alfejezethez hasonlóan, a (2.11.1a) - (2.11.1c) összefüggésekben szereplő parciális deriváltak *nem* az u, h, és a parciális moláris mennyiségei.

Speciálisan *a szabadentalpia parciális moláris mennyiségét* ***az illető komponens kémiai potenciáljának*** nevezzük, és μ-vel jelöljük. Ugyanúgy, ahogy tiszta anyagoknál, elegyek esetében is ezek az univerzális intenzív mennyiségek:

$$\mathrm{d}u(v,s,\boldsymbol{n}) = -p\mathrm{d}v + T\mathrm{d}s + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2.11.2a}$$

$$\mathrm{d}h(p,s,\boldsymbol{n}) = \quad v\mathrm{d}p + T\mathrm{d}s + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2.11.2b}$$

$$\mathrm{d}a(v,T,\boldsymbol{n}) = -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2.11.2c}$$

$$\mathrm{d}g(p,T,\boldsymbol{n}) = \quad v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2.11.2d}$$

Érdemes rögzíteni a (2.10.3d*) összefüggések mintájára az alábbiakat is:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial n_i}\right)_{v,T,\widehat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} = \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{p,s,\widehat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{v,s,\widehat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} = \mu_i \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{p,T,\widehat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} \tag{2.11.3}$$

Változó összetételű rendszerek vizsgálatánál előfordul, hogy az egyes komponensek tisztán vannak jelen. Az egyes tiszta anyagok moláris szabadentalpiáit a megfelelő indexszel különböztetjük meg: G_1, G_2, stb., általában G_i. Az egyes μ_i kémiai potenciálok és a megfelelő G_i kémiai potenciálok között az a különbség, hogy G_i az i. komponens mint ***tiszta anyag* moláris szabadentalpiája** az adott hőfokon és nyomáson, míg μ_i az i. komponens ***parciális moláris szabadentalpiája*** adott hőfokon és nyomáson, de **az adott összetételű elegyben**. A kettő általában nem azonos értékű. Szokásos a G_i értékeket μ_i°-vel is jelölni, mert ezzel a kémiai potenciál jelölése egységessé válik. A felső $^\circ$ index a tiszta anyagra utal. Később mi is alkalmazzuk ezt a jelölésmódot.

2.12. A Gibbs-Duhem egyenlet

A (2.11.2d) összefüggés a szabadenergia teljes differenciálját adja meg. Induljunk ki adott összetételű, n_i molszámokkal jellemzett mennyiségű anyagból, és vonjunk el belőle ugyanolyan összetételű anyagrészeket fokozatosan, az adott hőfokon és nyomáson. Legyen az aktuális anyagmennyiség arányos a megmaradó rész ξ hányadával:

$$\tilde{n}_i = n_i\xi \tag{2.12.1}$$

ahol a felső hullámvonal jelzi az aktuális, adott ξ hányadhoz tartozó molszámot, és n_i az eredeti molszámot. Világos, hogy a molszám differenciálja:

$$\mathrm{d}\tilde{n}_i = n_i\mathrm{d}\xi \tag{2.12.2}$$

Ha ezt a folyamatot $\xi = 0$ -tól $\xi = 1$ -ig, visszafelé játszatjuk le, akkor az adott hőfokú és nyomású rendszer szabadentalpiáját az egyes kémiai potenciálok kombinációjaként kapjuk:

$$g(p,T,\boldsymbol{n}) = \int\limits_{\xi=0}^{\xi=1} \sum_i \mu_i\,(p,T,\boldsymbol{y})\,\mathrm{d}\tilde{n}_i = \int\limits_{\xi=0}^{\xi=1} \sum_i n_i\mu_i\,(p,T,\boldsymbol{y})\,\mathrm{d}\xi_i = \sum_i n_i\mu_i\,(p,T,\boldsymbol{y}) \tag{2.12.3}$$

ahol az $\boldsymbol{y}$ tömb elemei a folyamat közben változatlan moltörtek:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum\limits_j n_j} \tag{2.12.4}$$

Differenciáljuk a kapott függvényt p, T és $\boldsymbol{n}$ szerint, de a p és T szerinti differenciálást rejtsük el a μ szerinti differenciálásba:

$$\boxed{\mathrm{d}g(p, T, \boldsymbol{n}) = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i} \tag{2.12.5}$$

Ha ezt az eredményt összevetjük a (2.11.2d) egyenlettel, akkor arra jutunk, hogy

$$\boxed{v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0} \tag{2.12.6a}$$

Ez az ún. ***Gibbs-Duhem* egyenlet**, ami állandó hőfokon és nyomáson összefüggést állapít meg a kémiai potenciálok között. Moláris alakja:

$$\boxed{V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \sum_i y_i \mathrm{d}\mu_i = 0} \tag{2.12.6b}$$

3. fejezet

Termodinamikai potenciálfüggvények és sokaságok

3.1. Potenciálfüggvények

A termodinamika II. Főtételét fejezik ki a (2.4.1) és (2.3.8) összefüggések. Ha ezeket a (2.11.2a)-(2.11.2d) összefüggésekkel definiált u, h, a és g függvények differenciáljaiba helyettesítjük, akkor az alábbi egyenlőtlenségeket kapjuk:

$$\mathrm{d}u(v,s,\boldsymbol{n}) \le -p\mathrm{d}v + T\mathrm{d}s + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{3.1.1}$$

$$\mathrm{d}h(p,s,\boldsymbol{n}) \le \quad v\mathrm{d}p + T\mathrm{d}s + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{3.1.2}$$

$$\mathrm{d}a(v,T,\boldsymbol{n}) \le -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{3.1.3}$$

$$\mathrm{d}g(p,T,\boldsymbol{n}) \le \quad v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{3.1.4}$$

A (2.9.6a) összefüggésből kiindulva vagy egyszerűen (3.1.1) átrendezésével az entrópiára is kapunk hasonló kifejezést:

$$T\mathrm{d}s(v,u,\boldsymbol{n}) \ge p\mathrm{d}v + \mathrm{d}u - \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \text{azaz} \tag{3.1.5a}$$

$$\mathrm{d}s(v,u,\boldsymbol{n}) \ge \frac{p}{T}\mathrm{d}v + \frac{1}{T}\mathrm{d}u - \sum_i \frac{\mu_i}{T}\mathrm{d}n_i \tag{3.1.5b}$$

Az fenti (3.1.1)-(3.1.5b) egyenlőtlenségekben a nyomás mindig az egyensúlyi nyomást jelenti, az egyenlőség pedig csak reverzibilis határesetben érvényes. Az ***1. fejezetben*** láttuk, hogy ***a mikrokanonikus sokaság*** esetében az $[\boldsymbol{N}, v, e]$ tulajdonságok rögzítettek, és ekkor az s entrópiának van egyensúlyban szélsőérték-tulajdonsága, éppen a (3.1.5b) egyenlőtlenség irányában (vagyis maximuma). A (3.1.5b) teljes differenciál az entrópiát éppen az $[\boldsymbol{N}, v, e]$ változók függvényében állítja elő.

Ugyanígy a (3.1.1)-(3.1.4) egyenlőtlenségekben szereplő függvényeknek éppen a megfelelő $[\boldsymbol{N}, v, s]$, $[\boldsymbol{N}, p, s]$, $[\boldsymbol{N}, v, T]$ és $[\boldsymbol{N}, p, T]$ változók rögzítésével nyerhető termodinamikai sokaságok esetében van meg ez a szélsőérték-tulajdonságuk. Például ***a kanonikus sokaságban*** $[\boldsymbol{N}, v, T]$ az a szabadenergia egyensúlyi helyzetben minimumot vesz föl. Ugyanígy az alább tárgyalandó ún. ***izoterm-izobár sokaságban*** $[\boldsymbol{N}, p, T]$ a g szabadentalpiának van minimuma. Ezért ezeket a függvényeket a megfelelő sokaság **termodinamikai potenciálfüggvényeinek** hívjuk.

3.2. Eloszlásváltozók, mechanikus, rögzített és ingadozó változók

A termodinamikai változók (tulajdonságok, függvények) két csoportba sorolhatók. Az olyan tulajdonságok vagy függvények, melyek a mikroállapotok eloszlásának egészére vonatkoznak, vagyis az entrópia és a hőmérséklet az ún. **eloszlásváltozók**. A többi változót két alcsoportba sorolhatjuk, attól függően, hogy definíciójukban szerepel-e a hőmérséklet vagy az entrópia. Például a szabadentalpia és szabadenergia definíciójában mindkettő szerepel, a nyomás, az elemszám, a térfogat, a belső energia és az entalpia definíciójában ezek nem szerepelnek. Az utóbbi csoportba tartozó változókat a szakirodalom **mechanikus változóknak** nevezi.

Eddig kétféle statisztikus termodinamikai sokasággal foglalkoztunk közelebbről, ezek a mikrokanonikus sokaság $[\boldsymbol{N}, v, e]$ és a kanonikus sokaság $[\boldsymbol{N}, v, T]$. A definíciók szerint a kétféle sokaság között az a különbség, hogy más makroszkópikus tulajdonságok értékét rögzítettük.

A nemrögzített termodinamikai változók közül az eloszlásfüggvények és a potenciálfüggvények értékét egyensúlyban az eloszlás egyértelműen meghatározza. *A nemrögzített mechanikus változók értéke* **ingadozik**. Ingadozik továbbá a sokaság potenciálfüggvényének kivételével az olyan nemrögzített változók értéke, melyek definíciójában ingadozó mechanikus változó is szerepel.

Például *a kanonikus sokaságban* $[\boldsymbol{N}, v, T]$ *a felsorolt változók értéke* **rögzített**. Az entrópia eloszlásfüggvény, egyensúlyi értéke nem változhat. Ingadozik viszont $\boldsymbol{N}$ és v kivételével az összes mechanikus változó értéke: p, e, és h. Ingadozik továbbá a g szabadentalpia értéke, mivel ebben szerepel e és p, de nem ingadozik az a szabadenergia, mert ez a sokaság potenciálfüggvénye. A felsorolt ingadozó tulajdonságok makroszkópikus értékét a mechanikus tulajdonságok várható értéke határozza meg. Ilyen várható érték pl. az (1.12.22) vagy az (1.14.6) kifejezés a makroszkópikus belső energiára és az (1.15.3) kifejezés is a mérhető nyomásra.

A mikrokanonikus sokaságban [$\boldsymbol{N}, v, e$] a felsorolt változók értéke rögzített. Az entrópia és a hőmérséklet eloszlásfüggvények, egyensúlyi értékük nem változhat. Ingadozik p és ennek megfelelően h is. Ingadozik továbbá a g szabadentalpia értéke, mivel ebben is szerepel p. Nem ingadozik az a szabadenergia, mert az ebben szereplő változók vagy rögzítettek (e) vagy eloszlásváltozók (s és T).

3.3. A kanonikus sokaság [$\boldsymbol{N}, v, T$] potenciálfüggvénye és állapotösszege

A kanonikus sokaságot [$\boldsymbol{N}, v, T$] statisztikus értelemben az *1.12. alfejezetben* tárgyaltuk. A *3.1. alfejezetben* láttuk, hogy e sokaság potenciálfüggvénye az a szabadenergia. Hogy a szabadenergia e sokaságnak potenciálfüggvénye, azt statisztikai módszerekkel is megmutathatjuk, és egyben e megállapításnak mélyebb értelmet is adhatunk a következőképpen.

A szabadenergia az (1.12.19) kanonikus állapotösszegből

$$\Omega \equiv \sum_{\substack{j \\ (\text{e.sz.})}}^{J} \omega_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \equiv \sum_{\substack{l \\ (\text{m.á.})}}^{L} \exp\left(-\frac{e_l}{kT}\right) \tag{3.3.1}$$

is származtatható, mégpedig:

$$a = -kT \ln \Omega \equiv -kT \ln \sum_{\substack{j \\ (\text{e.sz.})}}^{J} \omega_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \tag{3.3.2}$$

ahol az összegzés a j energiaszintek szerint történik. A kifejezés helyessége ellenőrizhető, ha az energia várható értékének (1.14.6) és az entrópia (1.14.8) kifejezését behelyettesítjük a szabadenergia (2.6.2b) definíciójába.

Az állapotösszeg (1.12.19) definíciójában szereplő ω_j tényező a j. energiaszint "degenerációjának" foka. E degeneráció-fok értelmezéséhez vegyük észre, hogy ω_j mindazon mikroállapotok száma, melyeknek e energiája éppen ε_j. Ha nem a hőmérsékletet rögzítjük, hanem az e energiát, akkor a mikrokanonikus sokaságot nyerjük, melyben az ω_j mikroállapotok között változik a rendszer állapota, és más mikroállapot nem valósulhat meg.

Egy [$\boldsymbol{N}, v, T$] adatokkal jellemzett rendszer (kanonikus sokaság) vizsgálatához, melynek belső energiája $u = \langle e \rangle$ (az energia várható értéke) induljunk ki egy olyan sokaságból, melynek minden egyes rendszerében rögzítve van (ugyanazon értékkel) $\boldsymbol{N}$, v

és $e = \langle e \rangle$. Ez egy olyan sokaság, melynek minden elemében ugyanazon mikroállapothalmaz valamelyik eleme valósul meg. Ezután szakítsuk fel az elemek (rendszerek) közti hőszigetelést, és vizsgáljuk meg, hogyan változik a lehetséges mikroállapotok halmaza. A sokaság elemei, vagyis a rendszer vizsgált megvalósulásai felcserélhetők, egyenértékűek. Mivel most bármely rendszer energiája tetszőleges lehet, a mikroállapotok száma rendszerenként és összességében is nő. Az, hogy a mikroállapotok száma összességében nő, megfelel a zárt rendszerekről mondottaknak: a mikroállapotok száma, és vele az entrópia nő. A mikroállapotok száma azonban rendszerenként is nő, ennek következtében az állapotösszeg is nő (vegyük figyelembe, hogy csupa nemnegatív tag összege):

$$\Omega_2 - \Omega_1 = \left[\sum_{\substack{j \\ (\text{e.sz.})}}^{J_2} \omega_j \exp\left(-\beta\varepsilon_j\right) \right]_2 - \left[\sum_{\substack{j \\ (\text{e.sz.})}}^{J_1} \omega_j \exp\left(-\beta\varepsilon_j\right) \right]_1 > 0 \tag{3.3.3}$$

Az egyes ε_j energiaszintek adottak, tehát csak J nőhet és az ω_j tényezők csak nőhetnek. Ha létezik olyan ε_j energiaszint, ami az 1. állapotban nem fordul elő, akkor legyen a megfelelő ω_j tényező értéke nulla. Ezzel a növekmény így írható:

$$\Omega_2 - \Omega_1 = \sum_{\substack{j \\ (\text{e.sz.})}}^{J_2} \left[(\omega_j)_2 - (\omega_j)_1 \right] \exp\left(-\beta\varepsilon_j\right) > 0 \tag{3.3.4}$$

Ezt figyelembe véve következik, hogy a (3.3.2) szerint kifejezett szabadenergia értéke csökken:

$$a_2 - a_1 = -NkT \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} < 0 \tag{3.3.5}$$

Ez a csökkenés a hőszigetelés felszakítása után magára hagyott rendszerben, a spontán lejátszódó irreverzibilis folyamatban következik be. Egyensúly elérése után a szabadenergia értéke minimális.

A kanonikus sokaság "természetes változói", állapotösszege, potenciálfüggvénye, és egyéb jellemzői közti kapcsolatot a **3.1. Táblázat** foglalja össze.

3.4. A nagykanonikus sokaság

Nagykanonikus sokaságot $[\boldsymbol{\mu}, v, T]$ kapunk, ha (formális definíció:) a felsorolt tulajdonságokat rögzítjük, vagy (tartalmi definíció:) olyan, kölcsönható rendszerek sokaságát vizsgáljuk, melyek a falon keresztül hőenergiát és anyagot is cserélhetnek. A nagykanonikus sokaság eleme, mint termodinamikai rendszer úgy is jellemezhető, hogy végtelen kapacitású hő- és anyagfürdőbe merül. Több komponens jelenléte esetén az

3.1. táblázat. Kanonikus sokaság $[\boldsymbol{N}, v, T]$

$\mathrm{d}a(v,T,\boldsymbol{N}) \leq -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i$	(3.1.3)
$\Omega \equiv \sum_{\substack{j \\ \text{(e.sz.)}}}^{J} \omega_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \equiv \sum_{\substack{l \\ \text{(m.á.)}}}^{L} \exp\left(-\frac{e_l}{kT}\right)$	(3.3.1)
$a = -kT \ln \Omega$	(3.3.2)
$u \equiv \langle e \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{N},v}$	(3.3.6)
$p = \langle p \rangle = kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial v}\right)_{\boldsymbol{N},T}$	(3.3.7)
$\mu_i = \langle \mu_i \rangle = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i}\right)_{v,T,\widehat{\boldsymbol{n}}}$	(3.3.8)
$s = k \ln \Omega + kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{N},v}$	(3.3.9)

anyagfürdő összetétele is rögzített. Előfordul, hogy bizonyos egyensúlyok a nagykanonikus sokaságban könnyebben tárgyalhatók, sőt néha könnyebben számíthatók, mint a kanonikus sokaságban, mert egyes esetekben nehéz fenntartani az állandó $\boldsymbol{N}$ követelményét.

Ugyanúgy, ahogy azt a kanonikus sokaság esetében tettük, itt is alkalmazhatjuk a *Lagrange*-féle multiplikátorok módszerét a maximális valószínűségű energia- és anyageloszlás meghatározására. Ugyanúgy, mint ott, itt is végtelenül nagyra választva a sokaság méretét, a maximális valószínűségű eloszlás egyedi valószínűségei határesetben az egyensúlyi valószínűségeket adják. Az adott energiájú és anyagmennyiségű eset valószínűségére a következő összefüggést kapjuk:

$$P\left(\varepsilon_j, \boldsymbol{N}_j\right) = \frac{\omega_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT} + \sum_i \frac{\mu_i N_i}{kT}\right)}{\Xi} \tag{3.4.1}$$

ahol Ξ a nagykanonikus sokaság állapotösszege:

$$\Xi \equiv \sum_{\substack{l \\ \text{(m.á.)}}}^{L} \exp\left(-\frac{e_l}{kT} + \sum_i \frac{\mu_i N_{i,l}}{kT}\right) \equiv \sum_{\substack{l \\ \text{(m.á.)}}}^{L} \exp\left(-\frac{E_l}{RT} + \sum_i \frac{\mu_i n_{i,l}}{RT}\right) \tag{3.4.2}$$

Bár vizsgálatunk célja a kölcsönható, $[\boldsymbol{\mu}, v, T]$ rögzített paraméterű rendszerek tulajdonságainak felderítése, a kölcsönható rendszerek együttesében rögzíthetjük az egyes i komponensek molszámait. E rögzítés mellett az egyes kölcsönható rendszerek molekulaszámai változhatnak. A molekula-eloszlásokat korlátozza az együttes rendszer teljes $\boldsymbol{N}$ molekulaszám-rögzítése; vagyis az egyes molekulaszám-eloszlásokat most l-lel jelölve, azokat egy korlátozott halmazból választhatjuk. Jelöljük ezt így: $l \in \{\boldsymbol{N}\}$. Rögzített N_i molekulaszámok mellett energiaszintek szerint is összegezhetünk:

$$\Xi \equiv \sum_{l \in \{\boldsymbol{N}\}} \sum_{\substack{j \\ \text{(e.sz.)}}}^{J_l} \omega_{j,l} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \exp\left(\sum_i \frac{\mu_i n_{i,l}}{RT}\right) \quad \text{, azaz} \tag{3.4.3}$$

$$\Xi \equiv \sum_{l \in \{\boldsymbol{N}\}} \Omega_l \exp\left(\sum_i \frac{\mu_i n_{i,l}}{RT}\right) \equiv \sum_{l \in \{\boldsymbol{N}\}} \Omega_l \prod_i \lambda_i^{n_{i,l}} \quad \text{ahol} \tag{3.4.4}$$

$$\Omega_l = \sum_{\substack{j \\ \text{(e.sz.)}}}^{J_l} \omega_{j,l} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \tag{3.4.4*}$$

és ahol a λ ún. *abszolut aktivitás* definíciója e képlet eszerint:

$$\ln \lambda_i \equiv \frac{\mu_i}{RT} \tag{3.4.5}$$

Az abszolut aktivitás általánosabban használt definíciója:

$$\lambda_i \equiv \Lambda^{-3} \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) \tag{3.4.6}$$

ahol Λ a következő fejezetben definiált *de Broglie* hullámhossz.

A nagykanonikus sokaság független (rögzített) változói $[\boldsymbol{\mu}, v, T]$; az ezeknek megfelelő, *Legendre*-transzformációval kapott állapotjellemző a $(-pv)$ szorzat, vagyis az $u-g$ különbség. Ez tiszta anyag esetén azonnal megkapható a (2.10.4c) összefüggésből:

$$\mathrm{d}(-pv)[v, T, G] = -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + N\mathrm{d}G \tag{3.4.7}$$

elegy esetében pedig a (2.11.2c) összefüggésből:

$$\mathrm{d}(-pv)[v, T, \boldsymbol{\mu}] = -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i \tag{3.4.8}$$

Ugyanúgy, mint a kanonikus sokaság esetében, a nagykanonikus sokaságnál is belátható, hogy a *Legendre*-transzformációval kapott állapotjellemző, azaz a pv szorzat, vagyis az $u-g$ különbség egyensúlyban szélsőértéket vesz föl; tehát ez a nagykanonikus sokaság potenciálfüggvénye.

A nagykanonikus sokaság "természetes változói", állapotösszege, potenciálfüggvénye, és egyéb jellemzői közti kapcsolatot a **3.2. Táblázat** foglalja össze. Mivel v rögzített és a pv szorzat a potenciálfüggvény (tehát az sem ingadozhat), szükségszerű, hogy p értéke sem ingadozhat egyensúlyban.

3.5. Izoterm-izobar sokaság

A gyakorlatban gyakran rögzítjük a rendszer részecskéinek számát, a hőmérsékletet és a nyomást, és hagyjuk a térfogatot változni. Az ennek megfelelő sokaságot **izoterm-izobár sokaságnak** hívjuk. Ennek potenciálfüggvénye a g szabadentalpia, mely egyensúlyban minimális értéket vesz föl. Az izoterm-izobár sokaság "természetes változói", állapotösszege, potenciálfüggvénye, és egyéb jellemzői közti kapcsolatot a **3.3. Táblázat** foglalja össze.

3.6. Mikrokanonikus sokaság és egyéb sokaságok

Az előzőek mintájára könnyű megalkotni a mikrokanonikus sokaság "természetes változói", állapotösszege, potenciálfüggvénye, és egyéb jellemzői közti kapcsolatot, amit a **3.4. Táblázat** foglal össze.

A gyakorlatban sok más egyéb sokaság is megalkotható, az aktuális szükségletek szerint. A "természetes" (vagyis a rögzített) változókat *Legendre*-transzformációval

3.2. táblázat. Nagykanonikus sokaság $[\boldsymbol{\mu}, v, T]$

$$\mathrm{d}(-pv) \leq -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i$$	(3.4.8b)
$$\Xi \equiv \sum_{l\in\{\boldsymbol{N}\}} \Omega_l \exp\left(\sum_i \frac{\mu_i N_{i,l}}{kT}\right) \equiv \sum_{l\in\{\boldsymbol{n}\}} \Omega_l \exp\left(\sum_i \frac{\mu_i n_{i,l}}{RT}\right)$$	(3.4.4)
$$pv = kT \ln \Xi$$	(3.4.9)
$$n_i = \langle n_i \rangle = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_i}\right)_{v,T,\widehat{\boldsymbol{\mu_i}}}$$	(3.4.10)
$$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial v}\right)_{T,\boldsymbol{\mu}} = kT \frac{\ln \Xi}{v}$$	(3.4.11)
$$u = \langle e \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial v}\right)_{v,\boldsymbol{\mu}}$$	(3.4.12)
$$s = k \ln \Xi + kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial v}\right)_{v,\boldsymbol{\mu}}$$	(3.4.13)

3.3. táblázat. Izoterm-izobar sokaság $[\boldsymbol{N}, p, T]$

$\mathrm{d}g(p,T,\boldsymbol{n}) \leq v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$ (2.11.2$d*$)	(3.5.1)
$\Theta \equiv \sum_{v\in\{\boldsymbol{v}\}} \sum_{\substack{j \\ \text{(e.sz.)}}}^{J_v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \exp\left(-\frac{pv}{kT}\right)$	(3.5.2)
$g = -kT \ln \Theta$	(3.5.3)
$v = \langle v \rangle = -kT \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial p}\right)_{T,\boldsymbol{N}}$	(3.5.4)
$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial n_i}\right)_{p,T,\widehat{\boldsymbol{n_i}}}$	(3.5.5)
$u = \langle e \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial T}\right)_{p,T,\boldsymbol{N}}$	(3.5.6)
$s = k \ln \Theta + kT \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial T}\right)_{p,\boldsymbol{N}}$	(3.5.7)

3.4. táblázat. Mikrokanonikus sokaság $[\boldsymbol{N},v,e]$

$$\mathrm{d}s(v,u,\boldsymbol{n}) \geq \frac{p}{T}\mathrm{d}v + \frac{1}{T}\mathrm{d}u - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i$$	(3.1.5b)
$M \equiv \omega$ (adott $[\boldsymbol{N},v,e]$ mellett a mikroállapotok száma)	(3.6.1)
$$s = k \ln M$$	(1.9.4)
$$\frac{1}{T} = k\left(\frac{\partial \ln M}{\partial e}\right)_{\boldsymbol{N},v}$$	(3.6.2)
$$\frac{p}{T} = k\left(\frac{\partial \ln M}{\partial v}\right)_{\boldsymbol{N},e}$$	(3.6.3)
$$\frac{\mu_i}{T} = k\left(\frac{\partial \ln M}{\partial n_i}\right)_{\widehat{\boldsymbol{n}_i},\mathrm{v},\mathrm{e}}$$	(3.6.4)

előállítva egyben megkapjuk a sokaság potenciálfüggvényét is. A potenciálfüggvény mindig az állapotösszeg logaritmusával arányos. Az állapotösszegbe a rögzített változók, mint a *Lagrange*-multiplikátorok által figyelembe vett változók kerülnek be, és a *Lagrange*-multiplikátorokból képződnek ezek kapcsolt változói (például molszámhoz a kémiai potenciál és viszont, hőfokhoz az entrópia és viszont, térfogathoz a nyomás és viszont) a teljes differenciál kapcsolt változóinak megfelelően. Az állapotösszeg meghatározása közben (*Lagrange*-multiplikátorok módszere) megkapjuk az egyes állapotok valószínűségeit is, és azok alapján képezhető a többi állapotjelző, mint várható érték.

A gyakorlatban alkalmazzák például az $[\boldsymbol{N}/\boldsymbol{\mu},v,T]$, ún. **fél-nagykanonikus sokaságot**, ami abban különbözik mind a kanonikus, mind a nagykanonikus sokaságtól, hogy az többkomponensű rendszer kanonikus sokaságához tartozó (3.1.3) ill. (2.11.2c) teljes differenciálban egyes komponensekhez tartozó molszámokat lecserélünk a kapcsolt kémiai potenciálra, másokat viszont nem. Az ilyen sokasággal ozmotikus, vagy ahhoz hasonlóan viselkedő rendszereket lehet jól modellezni, vagyis olyan rendszereket, melyeknek fala egyes komponenseket átereszt, másokat visszatart.

A molekuláris szimuláció (lásd: **IV. Rész**) gyakorlatában előfordult már az **izobar-**

izoentalpiás sokaság $[\boldsymbol{N},p,h]$, valamint kristályos nemizotrop rendszerek modellezéséhez hasznosnak bizonyult az **izotenzionális-izoterm sokaság** $[\boldsymbol{N},\boldsymbol{\tau},T]$, ahol a nyomás helyett a $\boldsymbol{\tau}$ feszültségtenzort tartjuk állandó értéken.

Az ugyancsak a molekuláris szimuláció gyakorlatában előforduló ún. **Gibbs-sokaságok** nem valódi sokaságok, hanem az előzőekben felsorolt sokaságoknak a Monte-Carlo szimuláció különleges igényeinek megfelelő megvalósításai.

3.7. Az ingadozások mértéke és a sokaságok egyenértékűsége

A *3.2. alfejezetben* elemeztük, hogy mely sokaságban mely makroszkópikus változók értéke ingadozik. Az ***1. fejezetben*** láttuk, hogy az eloszlásfüggvények nagyon jól közelíthetők normális eloszlással, sőt, végtelen méretekhez tartva határértékben a normális eloszlást adják vissza. Ezért az ingadozás legjobb mértéke a statisztikai szórás vagy szórásnégyzet (második centrális momentum). Ez az egyes sokaságokban az egyes állapotok valószínűségeinek ismeretében kiszámítható.

Célszerű kihasználni, hogy általános tulajdonságai alapján a szórásnégyzet felírható úgy is, mint a négyzet várható értékének és a várható érték négyzetének különbsége:

$$\sigma_x^2 \equiv \left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle \equiv \left\langle x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \right\rangle \equiv \left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2 \tag{3.7.1}$$

Példaképpen meghatározzuk ***a kanonikus sokaságban*** $[\boldsymbol{N}, v, T]$ ingadozó e energia szórásnégyzetét és relatív szórását. A várható értéket még az ***1. fejezetben*** meghatároztuk:

$$\langle e \rangle \equiv u \equiv kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T} \right)_{\boldsymbol{N},v} \tag{3.3.6}$$

Némi gondos algebrával belátható, hogy ennek hőfok szerinti parciális deriváltja a következő:

$$\left(\frac{\partial \langle e \rangle}{\partial T} \right)_{\boldsymbol{N},v} = \frac{\sum\limits_j e_j^2 \, \omega_j \exp\left(-\frac{e_j}{kT} \right)}{kT\Omega} - \langle e \rangle \frac{\langle e \rangle}{kT} \equiv \frac{\langle e^2 \rangle - \langle e \rangle^2}{kT} \tag{3.7.2}$$

vagyis, (3.7.1) alapján:

$$\sigma_e^2 = kT^2 \left(\frac{\partial \langle e \rangle}{\partial T} \right)_{\boldsymbol{N},v} \equiv kT^2 \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\boldsymbol{N},v} \equiv kT^2 C_v \tag{3.7.3}$$

ahol C_v az ún. *állandó térfogaton vett hőkapacitás.* A hőkapacitás az N anyagmennyiség és a c_v , az ún. *állandó térfogaton vett fajhő* szorzata: $C_v = N c_v$.

Hogy megbecsülhessük, mekkora a relatív szórás (ingadozás), vegyük figyelembe (lásd később, a tökéletes gázoknál), hogy az u belső energia körülbelül a hőmérséklettel arányosan változik, a fajhő pedig alig függ a hőmérséklettől, nagyjából állandó. Ennek alapján a relatív szórás a hőmérséklettől nagyjából függetlenül az N elemszám négyzetgyökének reciprokával arányos:

$$\frac{\sigma_e}{u} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{3.7.4}$$

vagyis az ingadozás relatív mértéke az N elemszám növelésével nullához tart. Figyelembe véve, hogy a mikroállapotok milyen gyakran változnak, és figyelembe véve, hogy adott N mellett mekkora a valószínűsége annak, hogy az e energia az u várható értéktől adott hányaddal eltérjen, kiszámítható, hogy átlagosan mennyi idő alatt következhet be egyszer, mikromásodperc tört részéig tartó ilyen eltérés. A szokásos 10^{23} nagyságrendű elemszám mellett néhány tízezrednyi relatív eltérés átlagosan annyi idő alatt várható, ami a modern ősrobbanás-elmélet szerint összemérhető a világegyetem életkorával. Természetesen ezzel együtt az ilyen eltérés kialakulása nem zárható ki. Ha kialakul, akkor viszont spontán irreverzibilis folyamatban nagyon gyorsan, várhatóan néhány mikromásodperc alatt visszaáll a várható értékhez közelebbi állapotok sorozata. Éppen ezért ***nagy elemszám esetében a különböző termodinamikai sokaságok átlagban ugyanazokat a makroszkópikus értékeket szolgáltatják***, és az adott célnak megfelelően válogathatunk közülük.

A molekuláris szimuláció (Monte-Carlo szimuláció és molekula-dinamikai számítások) gyakorlatában azonban (lásd: **IV. Rész**), amikor is csak néhány száz vagy néhány ezer molekula vagy részecske mozgását és kölcsönhatását számítjuk, a relatív ingadozás értéke sokkal nagyobb. Ilyenkor a számítási eredmények statisztikai megbízhatóságának elemzésénél a relatív ingadozást figyelembe kell venni. Az egyes sokaságok esetében ez az ingadozás eltérő, és ezért ott nem mindegy, hogy a keresett makroszkópikus tulajdonságot melyik sokaság felhasználásával számítjuk.

4. fejezet

Az állapotösszeg kiszámítása és a tökéletes gázok

4.1. A mikroállapot energiájának felbontása

Az egyensúlyi statisztikus termodinamika fő feladata az állapotösszegek kiszámítása, hogy annak alapján számítsuk a termodinamikai jellemzőket. Mérőeszközeink (spektroszkópia) és elméleti fizikai ismereteink alapján egyes molekulaállapotoknak az energiáját tudjuk mérni és/vagy számítani. Adott (feltételezett) hőmérséklet mellett ennek alapján elsősorban *a kanonikus állapotösszeg* (legalább közelítő) meghatározása látszik a legkevesebb nehézséggel járó útnak.

A kanonikus állapotösszeget energiaszintek és mikroállapotok szerinti összegként is felírhatjuk ((1.12.19) összefüggés):

$$\Omega = \sum_{\substack{l \\ \text{(m.á.)}}}^{L} \exp\left(-\frac{e_l}{kT}\right) = \sum_{\substack{j \\ \text{(e.sz.)}}}^{J} \omega_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \tag{4.1.1}$$

Az állapotösszeg kiszámítása azon múlik, hogy (i) fel tudjuk-e sorolni az összes mikroállapotot, (ii) meg tudjuk-e adni az egyes mikroállapotok energiáját, és (iii) tudjuk-e összegezni a felsorolt tagokat.

Molekuláris termodinamikai rendszerek esetében egy-egy mikroállapot e energiáját viszonylag önkényesen az alábbi részekre szoktuk bontani:

1. A molekulák közti kölcsönhatások energiája, vagyis az e^{pot} **kölcsönhatási potenciál** függ az egyes molekulák kölcsönös helyzetétől (beleértve a tömegközéppontok távolságát és nem gömbszimmetrikus molekulák esetében a relatív irányultságot), valamint alakjukat rugalmasan változtatni képes molekulák esetében az egyes molekulák aktuális alakjától is.

2. A molekulák tömegközéppontjának mozgási energiája az e^{kin} **kinetikus energia** az impulzus és a tömeg hányadosának a fele. Az impulzus felbontható a három térirányban mérhető impulzusokra. A termodinamikában a vizsgált rendszer tömegközéppontját egy előre rögzített koordináta-rendszerben nyugvó pontnak tekintjük, és az egyes molekulák ehhez viszonyított mozgását vizsgáljuk. A teljes kinetikus energia az egyes molekulák kinetikus energiáinak az összege.

3. Az egyes molekulák egészére vonatkozó forgási, kémiai kötéseikkel kapcsolatos különféle rezgési és forgási, a molekula aktuális konformációjától függő belső (molekulán belüli) potenciális, valamint az atomok és kémiai kötések gerjesztési energiáit és a magspinnel kapcsolatos energiákat együttesen e^b **belső energiarésznek** hívjuk, ami nem tévesztendő össze a korábban definiált u belső energiával.

Az állapotösszeg mikroállapotok szerinti alakja ezzel a következő:

$$\Omega = \sum_{\substack{l \\ (\text{m.á.})}}^{L} \exp\left(-\frac{e_l^{pot} + e_l^{kin} + e_l^{b}}{kT}\right) \qquad \text{azaz} \tag{4.1.2a}$$

$$\Omega = \sum_{\substack{l \\ (\text{m.á.})}}^{L} \exp\left(-\frac{e_l^{pot}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{e_l^{kin}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{e_l^{b}}{kT}\right) \tag{4.1.2b}$$

4.2. Az állapotösszeg közelítő felbontása

Az állapotösszeg kiszámítására csak akkor van remény, ha a (4.1.2b) összefüggésben szereplő szorzást fel tudjuk cserélni a mikroállapotok szerinti összegzéssel. A műveletek akkor cserélhetők fel, ha a szorzat egyes tényezői egymástól kölcsönösen függetlenek.

A tényezők *általában nem függetlenek*. Az egyes molekulák mozgását, és így a kinetikus részt befolyásolja a többi molekula hatása, vagyis a kölcsönhatási energia. Ugyancsak befolyásolja a kölcsönhatás a molekulák belső állapotának változásait, továbbá a molekulák belső állapota visszahat a köztük működő potenciálra.

Mégis, nem túlságosan nagy sűrűség mellett, és nem túlságosan magas hőmérsékleten e tényezők kölcsönösen függetlennek tekinthetők. Ekkor az állapotösszeg *közelítően* így írható fel:

$$\Omega \approx \sum_{l_{kf}=1}^{L_{kf}} \exp\left(-\frac{e_{l_{kf}}^{pot}}{kT}\right) \sum_{l_{kin}=1}^{L_{kin}} \exp\left(-\frac{e_{l_{kin}}^{kin}}{kT}\right) \sum_{l_b=1}^{L_b} \exp\left(-\frac{e_{l_b}^{b}}{kT}\right) \tag{4.2.1a}$$

Az egyes energia-részeket a mikroállapotok egyes tulajdonságai határozzák meg, így az egyes tényezőkben külön-külön kevesebb mikroállapot van, mint összesen. A mikroállapotok teljes L száma az egyes l_{kf}, l_{kin} és l_b mikroállapotok kombinációjával adódik. Mivel a kölcsönhatási potenciál a molekularendszer adott pillanatban rögzített ("kimerevített") alakjától, azaz **konfigurációjától** függ, az állapotösszeg felbontásában a kölcsönhatási potenciállal kapcsolatos tényezőt a kf (konfigurációs) indexszel láttuk el. Az állapotösszeg közelítő felbontása tehát:

$$\Omega \approx \Omega^{kf}\Omega^{kin}\Omega^{b} \quad \text{azaz} \quad \ln\Omega \approx \ln\Omega^{kf} + \ln\Omega^{kin} + \ln\Omega^{b} \tag{4.2.1b}$$

$$\text{illetve} \quad \Omega \approx \Omega^{tr}\Omega^{b} \quad \text{azaz} \quad \ln\Omega \approx \ln\Omega^{tr} + \ln\Omega^{b} \tag{4.2.1c}$$

$$\text{ahol} \quad \Omega^{tr} \approx \Omega^{kf}\Omega^{kin} \quad \text{azaz} \quad \ln\Omega^{tr} \approx \ln\Omega^{kf} + \ln\Omega^{kin} \tag{4.2.1d}$$

A felbontásban szereplő tényezőket a megfelelő kf (konfigurációs), kin (kinetikus), b (belső), és tr (transzlációs) felső indexszel jelöltük. A konfigurációs és kinetikus rész együtt adja az Ω^{tr} **transzlációs állapotösszeget**, ami a molekulák tömegközéppontjának helyével és mozgásával kapcsolatos részösszeg. Az Ω^{b} tényezőt **belső állapotösszegnek** nevezzük. Az Ω^{kf} és az Ω^{kin} tényezőket nem nevezzük állapotösszegnek, hogy ezzel is felhívjuk a figyelmet eltérő viselkedésükre. Az állapotösszegeknek logaritmusát használjuk a termodinamikai összefüggésekben, ezért szükséges követelmény, hogy azok dimenziómentesek legyenek. Míg azonban Ω^{b} és Ω^{tr} valóban dimenziómentesek, az utóbbi felbontásában szereplő Ω^{kf} és Ω^{kin} tényezők **nem** dimenziómentesek. Ezeket konfigurációs és kinetikus részösszegeknek, illetve folytonos közelítésük miatt ***konfigurációs és kinetikus integráloknak*** nevezzük.

4.3. A transzlációs állapotösszeg folytonos közelítése

A mikroállapotok modern fizikai ismereteink szerint kvantumállapotok. A molekulák helyzete és alakja, valamint transzlációs sebessége (impulzusa) azonban olyan finoman kvantált, hogy ezen változók értékkészletét folytonosnak tekinthetjük. Ha a transzlációs állapotösszeg számításában az impulzus és a hely lehetséges értéktartományát folytonosnak tekintjük, akkor az így kapott eredmény csak egy konstans korrekciós tényezőben különbözik a kvantummechanika figyelembe vételével kapott eredménytől.

4.4. A molekulák közelítő statisztikai függetlensége, megkülönböztethetetlensége és a mikroállapotok betöltetlensége

További hasznos közelítés, ami az állapotösszeg kiszámíthatóságát megkönnyíti, hogy az egyes molekulák belső állapota független a többi molekula belső állapotától, valamint hogy az egyes molekulák impulzusa független a többi molekula impulzusától. Nem túl nagy sűrűség mellett ezek jó közelítések. Ekkor a belső állapotösszeg és a kinetikus részösszeg az egyes molekulákra felírható, energiaszintek szerinti összegek szorzatára bontható.

Az egyes energiaszintekhez tartozó degenerációfok meghatározásához azt lehet figyelembe venni, hogy nem túl alacsony hőmérsékleten (általában kb. 50 K fölött) a molekulák N száma elhanyagolható a lehetséges mikroállapotok számához viszonyítva, és így az azonos mikroállapotú molekulák száma is elhanyagolható N mellett. Ezért közönséges hőmérsékleteken (kb. 50 K fölött) a degeneráció foka: 1.

Ha a molekulák transzlációja nem elhanyagolható, a molekulák nem helyhez kötöttek (helyhez kötöttek pl. hideg, kristályos anyagban), hanem rendezetlenül keverednek (gázokban és folyadékokban), akkor az egyes (azonos típusú) molekulák egymástól megkülönböztethetetlenek. Ezért az N molekula belső és transzlációs mikroállapotainak $[l_1, l_2, \ldots, l_N]$ sorozata megkülönböztethetetlen az olyan sorozatoktól, melyekben egyes tagokat fölcserélünk. Mivel N molekula esetén a lehetséges permutációk száma $N!$, az állapotösszegre a következő közelítő összefüggést lehet felírni:

$$\begin{gathered}\Omega \approx \Omega^{kf} \frac{1}{N!} \left(\Omega_1^{kin} \Omega_1^b \right)^N \quad \text{azaz} \\ \ln \Omega \approx \ln \Omega^{kf} + N \ln \Omega_1^{kin} + N \ln \Omega_1^b - \ln N! \end{gathered} \tag{4.4.1}$$

ahol az 1 index az egyetlen molekulára utal. Különböző típusú molekulák elegyének esetében csak az azonos típusúak megkülönböztethetetlenek, így az összefüggés módosul:

$$\begin{gathered}\Omega \approx \Omega^{kf} \prod_{i=1}^{c} \frac{1}{N_i!} \left(\Omega_{i,1}^{kin} \Omega_{i,1}^b \right)^{N_i} \quad \text{azaz} \\ \ln \Omega \approx \ln \Omega^{kf} + \sum_{i=1}^{c} \left(N_i \ln \Omega_{i,1}^{kin} + N_i \ln \Omega_{i,1}^b - \ln N_i! \right) \end{gathered} \tag{4.4.2}$$

ahol c a komponensek száma.

4.5. Tökéletes gázok

A tökéletes gázok a következő definícióval (is) adhatók meg:

1. **Az egyes molekulák transzlációs és belső állapotai egymástól és a konfigurációtól függetlenek.**

2. **A kölcsönhatási potenciál értéke nulla. (Nincs molekulák közti kölcsönhatás.)**

Tökéletes gázok nincsenek, ellenben minden kémiai értelemben vett anyag nem túl alacsony hőmérsékleten és elég kicsi sűrűség (nagy fajtérfogat) mellett közel tökéletes gázként viselkedik. Nagy fajtérfogat mellett ugyanis a molekulák átlagosan olyan messze vannak egymástól, és olyan ritkán közelítik meg egymást, hogy a molekulák viselkedése egymástól függetlennek tekinthető, a köztük ható potenciális energia pedig elhanyagolható. A fajtérfogatot végtelenhez közelítve, határesetben kapjuk a tökéletes gázt. *A tökéletes gáz fogalma arra szolgál, hogy a valódi anyagok termodinamikai viselkedését azzal közelítsük, és az attól való eltéréssel jellemezzük.*

A tökéletes gázokat a továbbiakban négyszög felső indexszel jelöljük. A definíció 1. részéből következően tökéletes gázokra a (4.4.1) és (4.4.2) közelítés egzakt összefüggéssé változik:

$$\ln \Omega^{\square} = \ln \Omega^{\square kf} + \sum_{i=1}^{c} \left(N_i \ln \Omega_{i,1}^{\square kin} + N_i \ln \Omega_{i,1}^{\square b} - \ln N_i! \right) \qquad (4.5.1)$$

4.6. Egykomponensű tökéletes gázok konfigurációs integrálja

A konfigurációs integrál értéke nem csak a potenciális energiától függ, hanem attól is, hogy a rendszer milyen különböző konfigurációkat vehet föl. Először a tiszta anyagok konfigurációs integrálját határozzuk meg.

4.6.1. Szerkezet nélküli (pontszerű) molekulák

Ha a rendszert szerkezet nélküli molekulák alkotják, akkor a konfigurációt a molekulák tömegközéppontjainak térbeli elhelyezkedése alkotja. N molekula-tömegközéppontot $3N$ térkoordináta jellemez: $[x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \ldots ; x_N, y_N, z_N]$. E koordináták mentén kell az állapotösszegben szereplő exponenciális kifejezést integrálni:

$$\Omega_{pont}^{kf} = \iint\limits_{v} \cdots \int \exp\left(-\frac{e^{pot}\left(x_1, y_1, \ldots, y_N, z_N\right)}{kT} \right) \mathrm{d}z_N \mathrm{d}y_N ... \mathrm{d}y_1 \mathrm{d}x_1 \qquad (4.6.1)$$

Az integrálás a rendszer teljes v térfogata fölött értendő.

A kölcsönhatási energia tökéletes gáz esetében a definíció szerint azonosan nulla, tehát

$$\Omega_{pont}^{\square kf} = \iint\limits_{v} \cdots \int 1 \; \mathrm{d}z_N \mathrm{d}y_N \ldots \mathrm{d}y_1 \mathrm{d}x_1 \;=\; \left[\iiint\limits_{v} \mathrm{d}x \mathrm{d}y \mathrm{d}z \right]^N \quad \text{vagyis} \qquad (4.6.2)$$

$$\boxed{\Omega_{pont}^{\square kf} \;=\; v^N} \qquad (4.6.3)$$

Nulla kölcsönhatási energia mellett is van konfigurációs integrál, sőt, értéke függ a térfogattól és az elemszámtól. Ez természetes, hiszen minél több molekula minél nagyobb térfogatban mozoghat, annál többféleképpen helyezkedhetnek el a molekulák, vagyis annál több konfiguráció lehetséges. (Ennek megfelelően az entrópia is növekszik.) ***Figyelem:* A konfigurációs integrál logaritmusának *térfogat* dimenziója van!**

4.6.2. Merev lineáris és nemlineáris molekulák

Nem pontszerű molekulák esetében a molekuláknak egy-egy jellemző fő belső tengelyét kiválasztva (pl. lineáris molekulák esetében a hossztengelyt, nemlineáris molekulák esetében két jellemző tengelyt), ezen tengelyeknek a külső, rögzített koordinátarendszerhez viszonyított aktuális irányultságát is figyelembe kell venni. A molekulák azonos tömegközéppont-távolsága mellett is egyes atom-párok közelebb vagy távolabb kerülnek egymáshoz/tól, és így a relatív irányoktól is függ a kölcsönhatási energia. Tökéletes gázok esetében a kölcsönhatási energia azonosan nulla, mégis a konfigurációk száma megnő.

A tengelyek irányultságát most egységesen az α szöggel jelöljük. N molekula esetében ez egy $\boldsymbol{\alpha}$ tömböt jelent. Az integrál alakja:

$$\Omega^{\square kf}_{\text{merev}} = v \underset{v}{\iint \cdots \int} \underset{\boldsymbol{\alpha}}{\iint \cdots \int} \mathrm{d}z_N \mathrm{d}y_N \ldots \mathrm{d}y_1 \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}\boldsymbol{\alpha} \; = v^N \underset{\boldsymbol{\alpha}}{\iint \cdots \int} \mathrm{d}\boldsymbol{\alpha} \tag{4.6.4}$$

mert a helyek és a szögek egymástól függetlenek. A szögek szerinti integrál értéke lineáris molekulák (egyetlen tengely) esetén 4π, nemlineáris molekulák (két jellemző tengely) esetén $8\pi^2$:

$$\Omega^{\square kf}_{\text{merev, lineáris}} = (4\pi v)^N \tag{4.6.5a}$$

$$\Omega^{\square kf}_{\text{merev, nem-lineáris}} = \left(8\pi^2 v\right)^N \tag{4.6.5b}$$

4.6.3. Általános eset

Alakváltoztató (hajlékony) molekulák esetében bonyolultabb integrálokat kellene kiszámítani. Azonban az előző példákból kitűnik, hogy a bonyolultság növelése csak egy szorzótényező értékéig változtatja az eredményt, a v^N összefüggés változatlan marad (a térfogatfüggés csak a tömegközéppontok helyzetével van kapcsolatban). Általában egy K alaktényezővel így írható a konfigurációs integrál:

$$\Omega^{\square kf} = K^N v^N \quad \text{azaz} \quad \ln \Omega^{\square kf} = N \ln K + N \ln v \tag{4.6.6}$$

4.7. Egykomponensű tökéletes gázok kinetikus integrálja

Egyetlen molekula kinetikus integrálja, vagyis a lehetséges impulzusok szerinti mozgási energiák kanonikus összege a következő folytonos kifejezéssel adható meg:

$$\Omega_1^{kin} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right) \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z \tag{4.7.1}$$

Itt p_x, p_y és p_z az egyes x, y és z térirányokhoz tartozó impulzusok, és m a molekula tömege. Tökéletes gázok esetében az egyes irányokhoz tartozó impulzusok is egymástól függetlenek, ezért

$$\Omega_1^{kin} = \left[\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp\right]^3 \tag{4.7.2}$$

Az integrálás eredménye:

$$\Omega_1^{kin} = \left[\sqrt{2\pi mkT}\right]^3 = (2\pi mkT)^{3/2} \tag{4.7.3a}$$

Ez az eredmény a transzlációs állapotok folytonos közelítésén alapul. A kvantummechanika felhasználásával kapott eredmény ettől egy konstans $\hbar^2$ tényezővel tér el.

$$\Omega_1^{kin} = \left[\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{\hbar}\right]^3 = \left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \equiv \Lambda^{-3} \tag{4.7.3b}$$

ahol a

$$\Lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

kifejezés az ún. *de Broglie* hullámhossz. Ennek alapján a tökéletes gázok kinetikus integrálja:

$$\Omega^{\square kin} = \left(\Omega_1^{kin}\right)^N = \left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}\right)^{3N/2} \equiv \Lambda^{-3N} \tag{4.7.4}$$

***Figyelem:* A kinetikus integrál logaritmusának *reciprok térfogat* dimenziója van!**

[Akár a klasszikus, akár a kvantummechanikai eredményt alkalmazzuk, a (4.7.3a)-(4.7.3b) összefüggés alapján megadható a molekulák *Maxwell*-féle sebességeloszlása:

$$f(u_\alpha) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mu_\alpha^2}{2kT}\right) \quad ; \quad (\alpha = x, y, z) \quad \text{illetve} \tag{4.7.5}$$

$$f(|\boldsymbol{u}|) = 4\pi |u|^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m|\boldsymbol{u}|^2}{2kT}\right) \tag{4.7.6}$$

Ennek alapján az átlagos kinetikus energia:

$$\langle e_{1,kin}\rangle \equiv \left\langle \frac{1}{2} m |\boldsymbol{u}|^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT \tag{4.7.7}$$

$$\langle e_{kin}\rangle = \frac{3}{2} NkT \tag{4.7.8}$$

vagyis a kinetikus energia csak a hőmérséklet és az anyagmennyiség függvénye.]

4.8. Egykomponensű tökéletes gázok belső állapotösszege

A belső állapotösszeg számításához szokásos a molekulák belső mozgását is az egyes belső szabadsági fokok szerint (közelítően) függetlennek tekinteni, és ennek megfelelően számítani. Így az egyetlen molekula belső állapotösszege is tényezők szorzatára bontható, pl:

$$\Omega_1^b = \Omega_1^{kforg} \Omega_1^{krezg} \Omega_1^{bforg} \Omega_1^{eg} \Omega_1^{mgsp} \Omega_1^{corr} \tag{4.8.1}$$

ahol az egyes tényezők a molekulák külső forgásaival ($kforg$), a kötések hosszirányú és deformációs rezgéseivel ($krezg$), az egyes kötések körüli teljes belső elfordulásokkal ($bforg$), az atomi és a kötésekhez tartozó közös elektronok gerjesztettségével (eg) és az atommagok perdületével ($mgsp$) kapcsolatos, *viszonylag* független részösszegek, valamint egy korrekciós tényező, ami azt hivatott kifejezni vagy számításba venni, hogy a felsorolt tényezők valójában mégsem függetlenek egymástól.

A molekula mozgásainak ilyen felbontása és e tényezők függetlensége nem tartozik a tökéletes gáz definíciójához. Lehetővé teszi azonban, hogy a tökéletes gázok állapotösszegét legalább közelítően, és 50 K fölött elfogadható pontossággal számítsuk. A számítások részben színképelemzések eredményein, részben kvantummechanikai és kvantumkémiai elméleteken alapulnak. A számítások részletei minden valamire való fizikai kémia tankönyvben vagy statisztikus termodinamika tankönyvben megtalálhatók.

Mivel a tökéletes gázt egymást nem befolyásoló molekulák alkotják, a sűrűség, vagyis adott molekulaszám mellett a térfogat nincs hatással a belső állapotösszegre. A külső forgási járulékok közönséges hőmérsékleteken a hőmérsékletnek nagyjából lineáris függvényei. A rezgési járulékok is közel lineáris hőfokfüggvények. Az elektrongerjesztési és magspin járulékok közönséges hőmérsékleteken állandók, és csak nagyon magas hőmérsékleten változnak. A belső állapotösszeg számításához már elengedhetetlen a kvantumfizikai hatások figyelembe vétele.

4.9. Egykomponensű tökéletes gázok egyensúlyi állapotjellemzői

A fenti alfejezetek alapján a tökéletes gáz állapotösszegének logaritmusa:

$$\ln \Omega^{\square} = N \ln Kv + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2} \right) + N \ln \Omega_1^b - \ln N! \tag{4.9.1}$$

Ezt a **3.1. Táblázatba** helyettesítve kapjuk a következő eredményeket.

Először a belső energiát érdemes meghatározni [(3.3.6) összefüggés]:

$$u^{\square} = \frac{3}{2} NkT + NkT^2 \frac{d \ln \Omega_1^b}{dT} \tag{4.9.2}$$

Az első tag azonos a molekulák tömegközépponti kinetikus energiáinak (4.7.8) összegével. Az állandó térfogaton vett molhő ebből:

$$c_v^{\square} = \frac{3}{2} R + 2RT \frac{d \ln \Omega_1^b}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln \Omega_1^b}{dT^2} \tag{4.9.3}$$

A (4.9.2) első tagja a három független térirányban vett impulzushoz tartozó kinetikus energiák összege (1 molra vetítve). Az egymástól független "szabadsági fokokhoz" tehát $\frac{1}{2}RT$ moláris energia járulék tartozik ("ekvipartíció elve"). Ennek megfelelően, ha csak a forgási járulékokat tekintjük, akkor ehhez a $1\frac{1}{2}RT$ moláris kinetikus energiához lineáris molekulák esetében még $\frac{1}{2}RT$, nemlineáris molekulák esetében $2 \times \frac{1}{2}RT$ forgási energia járul, amivel a fajhő értéke egyatomos gázok esetében kb. $1\frac{1}{2}RT$, lineáris molekulák esetében kb. $2RT$, nemlineáris molekulák esetében kb. $2\frac{1}{2}RT$. Valójában az egyéb járulékok következtében a molhő ettől kissé eltér. A tökéletes gáz állandó térfogaton vett molhőjének értékét a hőmérséklet függvényében polinomok alakjában szokták megadni. Ezek a polinomok az előző, *4.8. alfejezetben* vázolt elvek alapján készülnek.

A nyomás (1.15.3) és (3.3.7) alakja:

$$p^{\square} = \frac{NkT}{v} \tag{4.9.4a}$$

Egy molra vonatkoztatva ez a tökéletes gázok ún. termikus állapotegyenlete:

$$p^{\square} = \frac{RT}{V} \tag{4.9.4b}$$

ami tehát független a molekula alakjától és egyéb tulajdonságaitól.

A *Helmholtz*-féle szabadenergia (3.3.2):

$$a^{\square} = -NkT \ln Kv - \frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2} \right) - NkT \ln \Omega_1^b + kT \ln N! \tag{4.9.5a}$$

illetve moláris értéke:

$$A^{\square} = -RT\ln KV - \frac{3}{2}RT\ln\left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}\right) - RT\ln\Omega_1^b + RT\ln N_A! \tag{4.9.5b}$$

Az entrópia $s = (u-a)/T$, vagyis (3.3.9) alapján:

$$s^{\square} = Nk\ln Kv + \frac{3}{2}Nk\left[1 + \ln\left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}\right)\right] + Nk\left[\ln\Omega_1^b + \frac{d\ln\Omega_1^b}{dT}\right] - k\ln N! \tag{4.9.6a}$$

$$S^{\square} = R\ln KV + \frac{3}{2}R\left[1 + \ln\left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}\right)\right] + R\left[\ln\Omega_1^b + \frac{d\ln\Omega_1^b}{dT}\right] - R\ln N_A! \tag{4.9.6b}$$

A szabadentalpia ezektől csak egy pv ill. pV szorzatban különbözik. A fenti képletek bonyolultnak tűnnek, de *ezeket közvetlenül nem használjuk*. Ami számunkra érdekes, az ezek megváltozása a hőmérséklet vagy a térfogat függvényében.

Érdekes még e mennyiségek megváltozása az elemszám (molekulaszám) függvényében, ezek közül is legfontosabb a kémiai potenciál. A (4.9.5a) összefüggésből kiindulva a tökéletes gáz egyetlen molekulára jutó fajlagos szabadenergia-változása:

$$\mu_{(1)}^{\square} = \left(\frac{\partial a^{\square}}{\partial N}\right)_{v,T} = -kT\ln\left(\frac{v}{N\Lambda^{-3}}K\Omega_1^b\right) \tag{4.9.7a}$$

Ugyanennek moláris értéke:

$$\mu^{\square} = \left(\frac{\partial A^{\square}}{\partial N}\right)_{v,T} = -RT\ln\left(\frac{V}{n\Lambda^{-3}}K\Omega_1^b\right) \tag{4.9.7b}$$

4.10. Tökéletes gázelegyek

Ha az elegy különböző fajta molekulái között is teljesülnek a *4.1. alfejezetben* adott definíció feltételei, akkor tökéletes gázelegyről beszélünk. Ebben az esetben a (4.6.2) és (4.6.3) összefüggések helyett ugyanazt az

$$\Omega_{pont}^{\square kf} = \prod_{i=1}^{C}\left[\iiint_v \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\right]^{N_i} = \prod_{i=1}^{C} v^{N_i} \equiv v^{\sum_i N_i} \equiv v^N \tag{4.10.1}$$

összefüggést kapjuk, vagyis a kölcsönhatás hiánya következtében az elegy konfigurációs integrálja ugyanaz, mint a tiszta anyagé. A (4.6.6) összefüggésben csak a K alaktényező függ a komponens-számok arányától. Ugyanígy, sem a kinetikus integrál, sem a belső állapotösszeg alakja nem változik meg attól, hogy a rendszer különféle molekulák elegye. Az egyes, molekulafüggő részek (K, m, Ω^b) átlagolódnak. Lényegi alakváltozás csak a megkülönböztethetetlenséget figyelembe vevő faktoriális tényezőben következik be (4.4.2) alapján:

$$\Omega^{\square,mix} = \prod_{i=1}^{c} \frac{1}{N_i!} (K_i v)^{N_i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{\hbar^2} \right)^{N_i} \left(\Omega_{i,1}^b \right)^{N_i} \tag{4.10.2a}$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega^{\square,mix} &= \ln v + \sum_{i=1}^{c} (N_i \ln K_i) + \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi kT}{\hbar^2} + \\ &+ \frac{3}{2} N \sum_{i=1}^{c} (N_i \ln m_i) + \sum_{i=1}^{c} \left(N_i \ln \Omega_{i,1}^b \right) - \sum_{i=1}^{c} (\ln N_i!) \end{aligned} \tag{4.10.2b}$$

azaz, bevezetve az $y_i = N_i/N$ moltörteket:

$$\begin{aligned} \ln \Omega^{\square,mix} &= N \ln v \sum_{i=1}^{c} (y_i \ln K_i) + N \sum_{i=1}^{c} \left(y_i \ln \Omega_{i,1}^b \right) + \\ &+ \frac{3}{2} N \ln \left[\frac{2\pi kT}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{c} (y_i \ln m_i) \right] - \ln N! - N \sum_{i=1}^{c} y_i \ln y_i \end{aligned} \tag{4.10.3}$$

(Az utolsó két tagot megkaphatjuk, ha a faktoriálisokat *Stirling* képletével közelítjük, majd visszaalakítjuk. Ahogy N nő, úgy csökken a relatív hiba, és nullához tart.)

Hőmérséklet vagy térfogat szerinti differenciáláskor az utolsó szumma kiesik, így a belső energia és a nyomás kifejezésében csak a moltört szerinti átlagok szerepelnek. Ha adott v_i térfogatú, T hőmérsékletű, és N_i molekulából álló tökéletes gázokat egymás mellé teszünk, és azok tökéletes gázelegyet alkotnak, akkor az összes $v = \sum_i v_i$ térfogatban továbbra is T hőmérsékletű anyagot találunk, és a belső energia az eredeti belső energiák összege, $u = \sum_i u_i$. Ha ugyanazon adott v össztérfogatba előbb külön-külön, később együtt helyezünk N_i anyagmennyiségeket, akkor az együttes nyomás a résznyomások összege lesz tökéletes gázelegyek esetében. Lényeges eltérés csak az entrópiát tartalmazó potenciálfüggvényekben van: itt az $N \sum_i y_i \log y_i$ tag nem tűnik el. Ez a tag az entrópia olyan növekedését fejezi ki, ami abból származik, hogy a különféle molekulák egyenletesen keverednek: annak valószínűsége, hogy egy találomra kiválasztott molekula éppen az i. fajtához tartozik, éppen a moltört:

$$P(i) = \frac{N_i}{N} \equiv y_i \tag{4.10.4}$$

Irodalomjegyzék az I. Részhez

[1] Benedek Pál; Olti Ferenc. *Számítástechnika a kémiában és a vegyiparban*. Tud. Szerv. Inf. Intézet, Budapest, 1985.

[2] Berecz Endre. *Fizikai kémia*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1980.

[3] Erdey-Grúz Tibor; Shay Géza. *Elméleti fizikai kémia*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1952.

[4] Harmatha András. *Termodinamika műszakiaknak*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.

[5] Kestin, J. *A course in thermodynamics*. Blaisdell Publ. Co. (a divis. of. Ginn and Co.), Waltham, MA USA, 1966.

[6] Kestin, J. *A course in thermodynamics*, revised printing ed., vol. II. Hemisphere Publ. Co., Washington, 1979.

[7] Leff, H. What if entropy were dimensionless? *Am. J. Phys. 67*, 12 (1999), 1114–1122.

[8] Mayer, J.; Mayer, M. *Statistiscal Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1940.

[9] McQuarry, D. *Statistical mechanics*. Harper & Row Publ., New York, 1976.

[10] Nagy Károly. *Termodinamika és statisztikus mechanika*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.

[11] Reed, T.; Gubbins, K. *Gázok és folyadékok statisztikus termodinamikája. Transzportjellemzők számítása statisztikus modellek alapján*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978. Eredeti: Applied Statistical Mechanics. Thermodynamics and Transport Properties of Fluids. McGraw-Hill, Inc.

II. rész

Egyensúlyok formális termodinamikája és számításai

5. fejezet

Tiszta anyagok és referencia-rendszerek

5.1. A fázisegyensúly és feltételei

Előfordul, hogy egyensúlyban az anyag nem homogén, hanem különböző fajlagos tulajdonságokkal rendelkező, önmagukban homogén részekre különül el. Az elkülönülő homogén részeket nevezzük **egyensúlyi fázisoknak**. Az egyensúlyi elkülönülés jelenségét nevezzük **fázismegoszlásnak**. A **fázisegyensúly** a megoszló rendszerben elkülönülő fázisok kölcsönös egyensúlya.

Ha egy rendszerben fázismegoszlás jön létre, akkor egy újabb extenzív állapotjelzőt is tekintetbe kell venni: a fázisok mennyiségének viszonyát, amit **fázisaránynak** nevezünk. Ez kifejezhető a molekulák számával, mólszámokkal, térfogati arányokkal, az egyes fázisok energiájával, vagy tetszőleges más extenzív jellemzővel. Az arány lehet a két fázis extenzív adatainak aránya vagy egyes fázisok aránya a teljes rendszer extenzív adatához. Használjuk pl. a fázisarány jellemzésére a moláris fázistörtet, és jelöljük λ-val:

$$\lambda^{(k)} \equiv \frac{N^{(k)}}{\sum_j N^{(j)}} \equiv \frac{n^{(k)}}{\sum_j n^{(j)}} \tag{5.1.1}$$

ahol $N^{(j)}$ ($n^{(j)}$) a j. fázis molekuláinak (moljainak) számát jelöli.

Az egyensúly általánosan szükséges és elégséges feltétele, hogy a rögzített változók mellett a megfelelő termodinamikai potenciálfüggvény szélsőértéket vegyen föl. A ***3. fejezet*** alapján, tiszta anyagok esetében:

- Adott V és U mellett (adott $[N, v, u]$ mellett): S (ill. s) maximális.
- Adott V és T mellett (adott $[N, v, T]$ mellett): A (ill. a) minimális.
- Adott V és S mellett (adott $[N, v, s]$ mellett): U (ill. u) minimális.

- Adott p és S mellett (adott $[N, p, s]$ mellett): H (ill. h) minimális.
- Adott p és T mellett: G minimális (Ha N is adott, vagyis ha az $[N, p, T]$ sokaság adott, akkor g is minimális).

Ezek az egyensúly ***szükséges és elégséges*** feltételei az adott körülmények között.

Az első négy esetben a rögzített változók megadják a vizsgált rendszer valamilyen fajlagos vagy extenzív tulajdonságát, és ezáltal a többi fajlagos és intenzív tulajdonság értéke is teljesen határozott. Az utolsó esetben (p-T sokaság) nincs rögzítve fajlagos változó, így a többi fajlagos és intenzív változó értéke nem minden esetben egyértelmű.

A V–U, V–T, V–S és p–S adatokkal rögzített (fajlagosan adott, de össz-mennyiség tekintetében nem rögzített) rendszerek esetében az elkülönülő fázisok fajlagos tulajdonságai a teljes rendszerre előre rögzített valamely fajlagos tulajdonsággal együtt (V, U vagy S) meghatározzák a fázisarányt, mert teljesülni kell a megfelelő összegzési egyenleteknek:

$$U = \sum_k \lambda^{(k)} U^{(k)} \tag{5.1.2a}$$

$$V = \sum_k \lambda^{(k)} V^{(k)} \tag{5.1.2b}$$

$$S = \sum_k \lambda^{(k)} S^{(k)} \tag{5.1.2c}$$

(A fázisok fajlagos adatait a fázisok relatív mennyiségeivel súlyozva az átlagos, tehát össz-fajlagos értéket kell kapnunk.) Ezzel szemben ***p*–*T*** *adatokkal rögzített rendszer esetében a rendszernek semmilyen össz-fajlagos mennyisége nem adott, és ezért a fázisarány tetszőleges lehet.* Ennek az az egyik fontos következménye, hogy ***tiszta anyag*** p–T sokasága esetében a fajtérfogat sem meghatározott érték, hanem a fázisok fajtérfogatainak tetszőleges konvex lineáris kombinációja lehet az (5.1.2b) összefüggés szerint.

Egymással érintkező (fallal el nem választott) fázisok egyensúlya szükségképpen termikus és mechanikus egyensúllyal jár együtt, ezért a fázisegyensúly szükséges feltétele a hőmérsékletek és a nyomások egyenlősége (a fázisokat római számokkal azonosítva):

$$T^I = T^{II} \tag{5.1.3}$$

$$p^I = p^{II} \tag{5.1.4}$$

Ezért a fázisegyensúlyok számítását a $G(T, p)$ moláris szabadentalpia-függvény szélsőérték-tulajdonságára vezetjük vissza.

Ha egymással érintkező fázisok moláris szabadentalpiája különbözne, akkor a fázisok arányának megváltoztatásával csökkenteni lehetne a teljes rendszer moláris szabadentalpiáját. Innen következik, hogy a szabadentalpia csak úgy lehet minimális, ha a fázisok moláris szabadentalpiája megegyezik:

$$G^I = G^{II} \tag{5.1.5}$$

Elegyek esetén a komponensenkénti parciális moláris szabadentalpia (kémiai potenciál) azonossága is szükséges feltétel

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \qquad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{5.1.6}$$

melyből az (5.1.5) moláris feltétel teljesülése viszont következik. ***Az (5.1.3)- (5.1.6) feltételek szükségesek, de nem mindig elégségesek***. A legtöbb gyakorlati esetben mégis csak ezek teljesülését szokás ellenőrizni, mert a szélsőérték-feltétel ellenőrzése nagyon bonyolult (lásd: *7.11. alfejezet*). Ennek ellenére egyre gyakrabban ellenőrzik a fázisok stabilitását szélsőérték-kereséssel, elsősorban folyadék-folyadék megoszlások és nagynyomású fázisegyensúlyok esetében.

5.2. Termikus állapotegyenletek

A tiszta anyag összefüggő egyensúlyi P–V–T adatai ezen változók háromdimenziós terében az ún. egyensúlyi állapotfelületet alkotják. A **termikus állapotegyenletek** az állapotfelületek leírására szolgáló összefüggések. Az állapotegyenlet lehet zárt analitikus képlet, lehet sorfejtés, és lehet egyszerűen mérési pontok sokasága, melyek között interpolációval közelítjük az állapotfelület nem mért pontjait. Gyakran szinonimaként alkalmazzuk az ***állapotfelület*** és ***állapotegyenlet*** kifejezéseket, de ezek nem ugyanazt jelentik. Az állapotfelület az anyag valódi egyensúlyi tulajdonságainak felületét jelenti, az állapotegyenlet pedig ennek valamilyen közelítése, ami ideális esetben pontosan az állapotfelületet adja meg. További eltérés a két fogalom között, hogy az állapotegyenlet mindig valamilyen alakú, például nullára rendezett (implicit), térfogatra vagy nyomásra kifejezett (explicit) alak. Az explicit alakok két független változó (pl. V és T) függvényében adják meg a kifejezett változó (pl. p) értékét. Ilyen értelemben az állapotegyenlet egy algoritmus vagy eljárás, ami ezt a függvényt szolgáltatja. Ezért a szimuláció (lásd: **IV. Rész**) módszereit tekinthetjük úgy is, mint nagyon bonyolult, nem analitikus állapotegyenleteket. Valóban, egyensúlyok modellezésénél használhatjuk őket így *is*.

Mint az előző alfejezetben írtuk, p és T rögzítése mellett az egyensúlyi V értéke nem egyértelmű, ezért az állapotegyenleteket nyomásra szoktuk kifejezni, vagyis a nyomást fejezzük ki a moltérfogat és a hőmérséklet függvényében:

$$p = p\,(V, T) \tag{5.2.1}$$

Ennek az alaknak előnye, hogy adott T és V mellett a kanonikus sokaság, illetve annak potenciálfüggvénye, $A(V, T)$ ismert.

A $[p, T]$ rögzítéssel V éppen azért nem egyértelmű, mert a kritikus hőmérséklet alatt fázismegoszlás következhet be, és a fázisarányt a rögzítés szabadon hagyja. Adott hőmérsékleteken (nyomásokon) a moltérfogat függvényében olyan szakaszt is találunk, melyen a nyomás (a hőmérséklet) is állandó: ez az izotermának a kétfázisú területen futó szakasza.

Ha az állapotfelületnek csak olyan részét modellezzük, melyről megbízhatóan tudjuk, hogy ott nem képződnek elkülönülő fázisok, akkor használhatunk fajtérfogatra kifejezett állapotegyenletet is:

$$V = V\left(p, T\right) \tag{5.2.2}$$

Az irodalomban előfordul ezen alak alkalmazása is. Pédául folyadék sűrűségét adják meg a hőfok és a nyomás függvényében. A fázisegyensúlyok modellezésében az ilyen alakok nem használhatók.

Kifejezhetnénk még a T hőfokot is p és V függvényében, azonban ekkor két kapcsolt változó kerülne a független változók helyére, így ez az alak sokkal nehezebben kezelhető.

Az irodalomban közölt, és viszonylag széles körben alkalmazott állapotegyenleteket a ***10 . fejezetben*** tárgyaljuk.

5.3. Kalorikus tulajdonságok és tökéletes gáz referencia-rendszerek

A kalorikus tulajdonságok (U, S, A, G) abszolut értéke részben (az S entrópia kivételével) csak egy referencia-állapottól való eltérésként értelmezhető, másrészt pedig a gyakorlatban érdektelen. A referencia-állapot célszerűen valamilyen jól ismert ideális állapot, pl. tökéletes gáz vagy tökéletes kristály, melynek tulajdonságait már ismerjük.

Gyakran alkalmazott referenciaállapot a tökéletes gáz valamely állapota. A tökéletes gáz termikus állapotegyenletét a (4.9.4a)-(4.9.4b) összefüggés adja:

$$p^{\square} = \frac{NkT}{v} \equiv \frac{n\mathrm{N_A}kT}{v} \equiv \frac{RT}{V} \tag{5.3.1}$$

A tökéletes gáz U moláris belső energiájának valamely kezdeti állapottól való eltérését az állandó térfogaton vett fajhő (4.9.3) ismeretében integálással számíthatjuk, illetve a fajhőfüggvény ismeretében analitikusan kifejezhetjük:

$$U^{\square}(T_2) - U^{\square}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_V^{\square} \mathrm{d}T \tag{5.3.2}$$

A tökéletes gáz fajhőjét a hőmérséklet függvényében ismerjük (*4.8.-4.9. alfejezetek*).

A tökéletes gáz belső energiája csak a hőmérséklet függvénye, de az S entrópia a moltérfogattól, vagyis a sűrűségtől is függ, és ez a függés már a tökéletes gáz közelítés esetén is fellép. (A rendezetlenség mértéke függ attól, hogy az adott anyagmennyiség mekkora térfogatban oszlik el.) Az állandó térfogaton vett fajhő ismeretében adott moltérfogaton számítható két hőfok között az entrópia-eltérés:

$$S^{\square}(T_2,V) - S^{\square}(T_1,V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V^{\square}}{T} \mathrm{d}T \tag{5.3.3}$$

A gyakorlatban a hőmérséklettel és a nyomással, mint két intenzív jellemzővel szokás megadni az anyag állapotát, ezért általában nem az entrópia sűrűségfüggésére, hanem nyomásfüggésére vagyunk kíváncsiak. (A kettő között a P–V–T egyensúlyi állapotfelület, mint korlátozó összefüggés teremt kapcsolatot.) Ha az állandó nyomáson vett fajhő ismert, akkor adott nyomáson számítható két hőfok között az entrópia-eltérés:

$$S^{\square}(T_2,P) - S^{\square}(T_1,P) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P^{\square}}{T} \mathrm{d}T \tag{5.3.4}$$

A tökéletes gáz állapotegyenlete miatt [(5.3.1) összefüggés] az állandó nyomáson és állandó térfogaton vett fajhők különbsége éppen a gázállandót adja:

$$c_P^{\square} - c_V^{\square} = \frac{\partial\left(H^{\square} - U^{\square}\right)}{\partial T} = \frac{\partial\left(pV\right)^{\square}}{\partial T} = R \tag{5.3.5}$$

A teljes differenciálok tovább-differenciálásával megkapható az alábbi összefüggés:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{5.3.6}$$

Ezzel, a tökéletes gáz (5.3.1) állapotegyenletét is figyelembe véve, az entrópia nyomásváltozása adott hőmérsékleten a jelenségleíró termodinamika szerint is számítható:

$$S^{\square}(T,p_2) - S^{\square}(T,p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V^{\square}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p = R\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p}\mathrm{d}p = R\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{5.3.7}$$

Ezek alapján a tökéletes gáz bármely származtatott kalorikus állapotjellemzője kiszámítható, ha ismert akár $c_V^{\square}$, akár $c_p^{\square}$ a hőmérséklet függvényében.

A tiszta anyagok kalorikus tulajdonságainak meghatározását így ***a tökéletes gáztól való eltérés számítására vezetjük vissza***. Az anyag U egyensúlyi moláris belső energiáját, S egyensúlyi moláris entrópiáját, H egyensúlyi moláris entalpiáját, A egyensúlyi moláris szabadenergiáját és G egyensúlyi moláris szabadentalpiáját a tökéletes gáz megfelelő adatának és a számított eltérésnek az összege adja:

$$X = X^{\square} + \Delta X \tag{5.3.8}$$

ahol X tetszőleges kalorikus tulajdonságot jelöl.

A konkrét számításokhoz egységesen (az egyes anyagokhoz egyformán) kell megadni belső energia és az entrópia referencia-állapotát, vagyis azt az állapotot, ahol értékük nulla. Ez a referencia-állapot tetszőleges lehet, de adott összefüggő számításokon belül azonosnak kell lennie.

Az eltérést azonban többféleképpen is definiálhatjuk, azaz a tulajdonságok felbontása a referencia-állapotú tökéletes gáz tulajdonságára plusz eltérésre többféle megállapodás szerint is történhet. ***Ezek összekeverése zavaró hibaforrás***. Az alábbiakban három lehetséges felbontást mutatunk be:

a. **Rögzített nyomás referencia-konvenció:** A számítás az adott hőfokon, de egy előre megadott, rögzített p^* referencianyomáshoz viszonyítva történik:

$$X(T,p) = X^{\square}(T,p^*) + \Delta_{Tp^*}X \tag{5.3.9a}$$

vagyis az eltérés definíciója:

$$\Delta_{Tp^*}X \equiv X(T,p) - X^{\square}(T,p^*) \tag{5.3.9b}$$

Ennek a konvenciónak nagy előnye a többihez viszonyítva, hogy a tökéletes gáz tulajdonságait csak egy előre megadott referencianyomáson kell ismerni vagy számítani. Hátránya, hogy egyes tulajdonságok eltérés-értékének számításában a referencianyomás is szerepel.

b. **Aktuális nyomás referencia-konvenció:** A referencianyomás az aktuális p nyomással egyenlő ($p^* = p$):

$$X(T,p) = X^{\square}(T,p) + \Delta_{Tp}X \tag{5.3.10a}$$

vagyis az eltérés definíciója:

$$\Delta_{Tp}X \equiv X(T,p) - X^{\square}(T,p) \tag{5.3.10b}$$

Ennek a konvenciónak hátránya az előzőhöz viszonyítva, hogy a tökéletes gáz tulajdonságait a nyomástól függően is kell ismerni vagy számítani. Előnye, hogy a tulajdonságok eltérés-értékének számításában sehol nem szerepel önkényesen rögzített referencianyomás. További előnye, hogy a *fugacitás* számításához is (lásd később) ezt a referencia-konvenciót célszerű használni.

c. **Aktuális moltérfogat referencia-konvenció:** Referencianyomás helyett az aktuális moltérfogatot tekintjük referencia moltérfogatnak:

$$X(T,V) = X^{\square}(T,V) + \Delta_{TV}X \tag{5.3.11a}$$

vagyis az eltérés definíciója:

$$\Delta_{TV}X \equiv X\,(T,V) - X^{\square}\,(T,V) \tag{5.3.11b}$$

Ennek a konvenciónak az aktuális nyomás referencia-konvencióhoz képest előnye, hogy nyomásra kifejezett állapotegyenletek használata esetén amúgy is T és V a két független változó, így egyszerűbb, áttekinthetőbb az eltérések számítása. Hátránya, hogy a tökéletes gáz nyomásfüggő tulajdonságainak számításához előbb ki kell számítani az adott T, V párhoz tartozó p nyomást. További hátránya az elsőhöz viszonyítva, hogy a tökéletes gáz tulajdonságait a nyomástól (illetve a térfogattól) függően is kell ismerni vagy számítani; valamint további előnye, hogy a tulajdonságok eltérés-értékének számításában sehol nem szerepel önkényes referencianyomás.

A fenti képletekben az eltéréseket vagy T és p, vagy T és V függvényében írtuk föl, azonban ettől függetlenül ezek bármelyike számítható nyomásra vagy moltérfogatra kifejezett állapotegyenletből is.

Az alábbiakban mindhárom referencia-konvencióhoz levezetjük az alapvető összefüggéseket. A fentieken kívül természetesen más megállapodásokat is lehet használni, az azoknak megfelelő összefüggések hasonlóan vezethetők le.

Nyomásra kifejezett állapotegyenlet használata esetén a termodinamika alábbi, általánosan érvényes összefüggéséből lehet kiindulni a (2.9.4) összefüggésben állandó hőmérsékletet feltételezve:

$$(\mathrm{d}A)_T = -p\,(T,V)\,\mathrm{d}V \tag{5.3.12}$$

Vagyis a szabadenergia eltérését megkapjuk, ha a nyomást állandó hőmérsékleten integráljuk moltérfogat szerint a referenciaállapottól a reális gáz állapotáig:

$$\Delta A = -\int\limits_{\text{referencia-állapot}}^{\text{aktuális állapot}} p\,(T,v)\,\mathrm{d}v \tag{5.3.13}$$

Itt most v az integrálás közbeni (index) moltérfogatot, V pedig az adott moltérfogatot jelöli.

E két határ közti integrálás természetesen nem megy közvetlenül, hiszen a referencia-állapot a tökéletes gáz valamely állapota, és a gáz tökéletességét vagy reálisságát nem tudjuk változtatni a térfogat függvényében. Ellenben végtelen moltérfogat mellett minden anyag tökéletes gázként viselkedik. Az integrált két részre bontjuk: integrálunk a tökéletes gáz egyenlete szerint a referenciaállapottól végtelen moltérfogatig, majd ehhez hozzáadjuk a reális egyenlet szerinti integrált végtelen moltérfogattól az adott moltérfogatig.

a. ***rögzített nyomás referencia-konvenció esetében:***

$$\Delta_{Tp^*}A = -\int\limits_{\infty}^{V} p\,(T,v)\,\mathrm{d}v - \int\limits_{V^*}^{\infty} p^{\square}\,(T,v)\,\mathrm{d}v \tag{5.3.14}$$

ahol

$$V^* = \frac{RT}{p^*} \tag{5.3.15}$$

vagyis a referencianyomásnak megfelelő moltérfogatú tökéletes gáztól integrálunk az adott állapotú reális anyagig. A tökéletes gáz egyenlete szerinti integrál azonban nem konvergens. Ezt az akadályt úgy hidaljuk át, hogy a jobboldalhoz hozzá is adjuk az

$$\int\limits_{\infty}^{V} \frac{RT}{v}\mathrm{d}v \tag{5.3.16}$$

integrált, meg le is vonjuk belőle:

$$\Delta_{Tp^*}A = -\int\limits_{\infty}^{V} \left[p\,(T,v) - \frac{RT}{v}\right]\mathrm{d}v - \int\limits_{\infty}^{V} \frac{RT}{v}\mathrm{d}v - \int\limits_{V^*}^{\infty} \frac{RT}{v}\mathrm{d}v \tag{5.3.17}$$

Az eredmény:

$$\Delta_{Tp^*}A = -\int\limits_{\infty}^{V} \left[p\,(T,v) - \frac{RT}{v}\right]\mathrm{d}v - RT\ln\frac{V}{V^*} \tag{5.3.18}$$

$$\Delta_{Tp^*}S = -\left(\frac{\partial\Delta_{Tp^*}A}{\partial T}\right)_V = \int\limits_{\infty}^{V} \left[\frac{\partial p\,(T,v)}{\partial T} - \frac{R}{v}\right]\mathrm{d}v + R\ln\left(\frac{V}{V^*}\right) - R \tag{5.3.19}$$

A későbbiek kedvéért jegyezzük meg, hogy

$$\frac{V}{V^*} = \frac{Vp^*}{RT} = Z\frac{p^*}{p} \tag{5.3.20}$$

b. ***Aktuális nyomás referencia-konvenció esetében*** annyi a változás, hogy a referencianyomás helyébe az aktuális nyomás értékét írjuk:

$$\Delta_{Tp}A = -\int\limits_{\infty}^{V} \left[p\,(T,v) - \frac{RT}{v}\right]\mathrm{d}v - RT\ln Z \tag{5.3.21}$$

$$\Delta_{Tp}S = -\left(\frac{\partial\Delta_{Tp}A}{\partial T}\right)_V = \int\limits_{\infty}^{V} \left[\frac{\partial p\,(T,v)}{\partial T} - \frac{R}{v}\right]\mathrm{d}v + R\ln Z - R \tag{5.3.22}$$

c. ***Aktuális moltérfogat referencia-konvenció esetében:***

$$\Delta_{TV}A = -\int\limits_{\infty}^{V} p\,(T, v)\,\mathrm{d}v - \int\limits_{V}^{\infty} p^{\square}\,(T, v)\,\mathrm{d}v \equiv -\int\limits_{\infty}^{V} \left[p\,(T, v) - \frac{RT}{v}\right] \mathrm{d}v \tag{5.3.23}$$

$$\Delta_{TV}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{TV}A}{\partial T}\right)_V = \int\limits_{\infty}^{V} \left[\frac{\partial p\,(T, v)}{\partial T} - \frac{R}{v}\right] \mathrm{d}v \tag{5.3.24}$$

Akármelyik referencia-konvenció szerint számolunk is, a szabadenergia és az entrópia ismeretében az összes többi kalorikus állapotjelző előállítható:

$$\Delta U = \Delta A + T\Delta S \tag{5.3.25a}$$

$$\Delta H = \Delta U + RT\,(Z - 1) \tag{5.3.25b}$$

$$\Delta G = \Delta A + RT\,(Z - 1) \tag{5.3.25c}$$

ahol Z az ún. kompresszibilitás:

$$Z \equiv \frac{pv}{NkT} \equiv \frac{pv}{n\mathrm{N_A}T} \equiv \frac{pV}{RT} \tag{5.3.26}$$

Az egyes referencia-konvenciók szerint kapott értékek természetesen átszámíthatók egymásba:

$$\Delta_{Tp}A = \Delta_{TV}A - RT\ln Z = \Delta_{Tp*}A - RT\ln\frac{p}{p^*} \tag{5.3.27}$$

$$\Delta_{Tp}S = \Delta_{TV}S + \quad R\ln Z = \Delta_{Tp^*}S + \quad R\ln\frac{p}{p^*} \tag{5.3.28}$$

Ezek alapján az összes többi kalorikus eltérés-függvény is átszámítható egymásba.

Moltérfogatra kifejezett állapotegyenlet használata esetén (amit egyébként a fázisegyensúlyi számításokban nem alkalmazunk) a termodinamika alábbi, általánosan érvényes összefüggéséből lehet kiindulni:

$$(\mathrm{d}G)_T = V\,(T, p)\,\mathrm{d}p \tag{5.3.29}$$

A korábbiakhoz hasonlóan most először a ΔG szabadenergia-eltérést határozzuk meg integrálással, majd abból a többi állapotfüggvényt. Például a *rögzített nyomás referencia-konvenció* esetében (itt most π az integrál alatt futó nyomásérték, p az adott nyomás):

$$\Delta_{Tp^*}G = \int\limits_{0}^{p} V\,(T, \pi)\,\mathrm{d}\pi + \int\limits_{p^*}^{0} \frac{RT}{\pi}\mathrm{d}\pi = \int\limits_{0}^{p} \left[V\,(T, \pi) - \frac{RT}{\pi}\right] \mathrm{d}\pi + RT\ln\frac{p}{p^*} \tag{5.3.30}$$

$$\Delta_{Tp^*}S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \int_0^p \left[\frac{R}{\pi} - \left(\frac{\partial V(T,\pi)}{\partial T}\right)_\pi\right] \mathrm{d}\pi - R\ln\frac{p}{p^*} \tag{5.3.31}$$

és itt is át lehet számítani egymásba az egyes megállapodások szerint kapott fügvényeket.

5.4. Fáziselkülönülés a folyadék-pára megoszlás példáján

5.4.1. van der Waals izoterma

A fizikai kémia vagy kémiai fizika, esetleg a gyakorlati termodinamika tankönyvei és kézikönyvei a tiszta anyag folyadék-gőz vagy gőz-folyadék fázisegyensúlyát a gázok és a folyadékok eltérő tulajdonságainak, s ezek magyarázatainak bemutatásával kezdik tárgyalni.

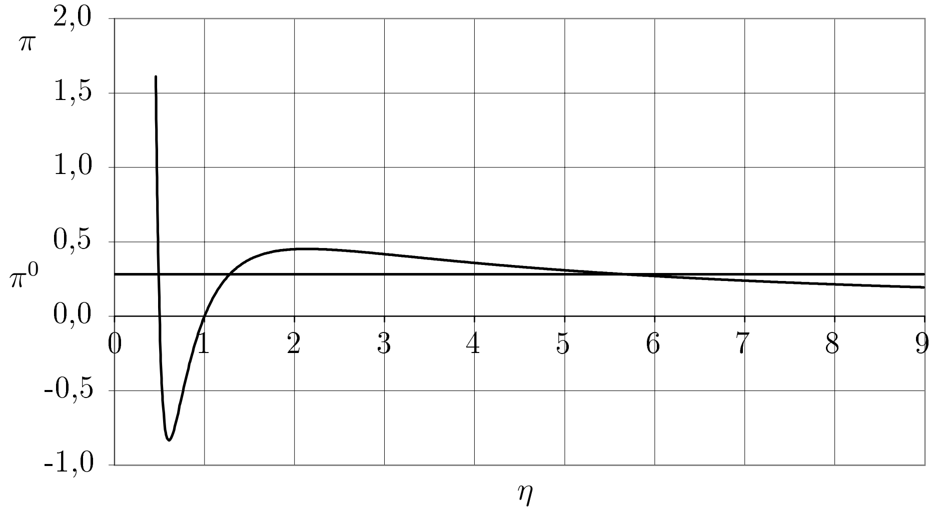
Bármi oka van is azonban annak, hogy a folyadékok és a gázok eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek, az ún. reális (azaz valóban létező) gázok közös jellemzője, hogy (1) kritikus hőmérséklet alatt összenyomással cseppfolyósíthatók; (2) a folyamat során a gáz (illetve, mivel folyadékával egyensúlyt tart, gőz) fázis mennyisége fokozatosan alakul át folyadékká, miközben egyszerre két, különböző sűrűségű fázis van jelen; (3) mégis, a kritikus pont megkerülésével fázisegyensúlyi megoszlás nélkül is eljuthatunk a gáz állapotból a folyadék állapotba.

Ennek megfelelően minden olyan állapotegyenlet, mely valamely valódi tiszta anyag gáz- és folyadék-állapotfelületének reális leírását tűzi célul, számot kell, hogy adjon a fázisok megoszlásáról, illetve a fázisok egyensúlyáról.

Az ilyen célt kitűző, és legalább minőségileg elsőként megvalósító egyenletek a jól ismert köbös állapotegyenletek. A mintapéldában a *van der Waals*-egyenlet (lásd: ***10. fejezet***) redukált alakját használjuk:

$$\pi = \frac{8\,\vartheta}{3\,\eta - 1} - \frac{3}{\eta^2} \tag{5.4.1}$$

(A redukált alakban a nyomás, hőmérséklet és moltérfogat kritikus értékkel osztott változata szerepel). Ennek $\vartheta = 0,75$ relatív hőmérsékletű izotermáját mutatja az **5.1 ábra**. (A modell nem tökéletes, ezért az izoterma egy szakasza negatív redukált nyomást mutat.) Az izotermához tartozó egyensúlyi redukált nyomás $\pi^\circ = 0,282463$. Az ábrán behúztuk azt a vízszintes egyenest, mely ezen a nyomáson a két egyensúlyi fázis (L="Liquid"=folyadék, V="Vapor"=pára) megfelelő redukált moltérfogatát ($\eta_L = 0,489631$ és $\eta_V = 5,64305$) metszi ki az izotermából. A vízszintes összekötő szakasz a számított izoterma alatt és fölött azonos területeket határol el. Ezt könnyű



5.1. ábra. Redukált állapotegyenlet izotermája

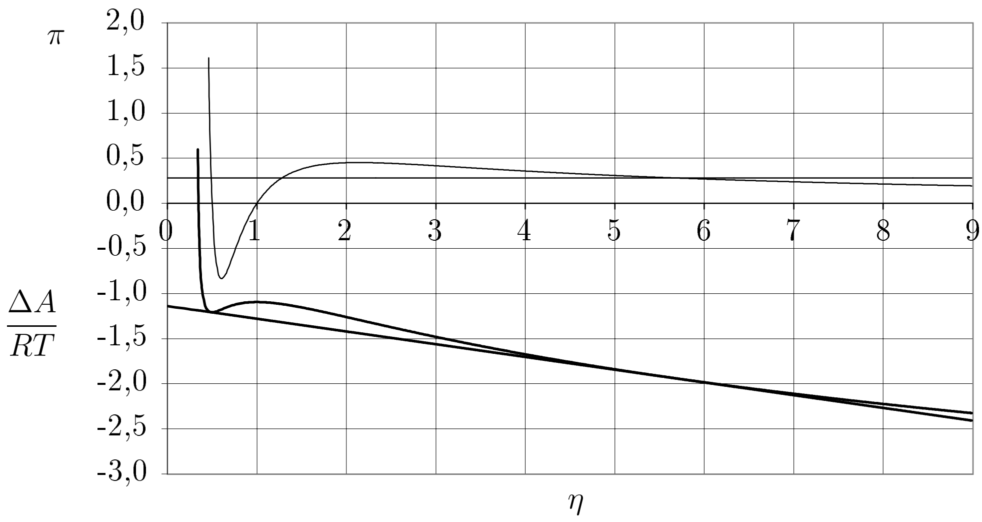
belátni, de ez az ismeret utólagos: ha tudjuk, hogy két fázis különül el, akkor a szabálynak teljesülnie kell. Azonban ez a szabály a fázisok elkülönülését nem indokolja.

5.4.2. Globális instabilitás és elkülönülés

A fázisok szétválását az egyensúlyi termodinamika törvényei szerint csak az indokolhatja, hogy valamilyen potenciálfüggvény értéke kedvezőbbé válik. Vegyünk szemügyre egy olyan redukált moltérfogatot, mely a $\pi = 0,282463$ redukált nyomású vízszintes összekötő (egyensúlyi) vonal, vagyis a valódi izoterma-szakasz két végpontja között van! Ha a (redukált) hőmérsékletet és a (redukált) *moltérfogatot* rögzítjük, akkor az egyensúlyi állapotra jellemző az A (*Helmholtz*-féle) szabadenergia minimuma. Az **5.2 ábrán** felrajzoltuk a $\vartheta = 0,75$ relatív hőmérséklethez tartozó számított (redukált) szabadenergia-többlet ($\Delta_{TV}A/RT$)

$$\frac{\Delta_{TV}A}{RT} = -\frac{9}{8\vartheta\eta} - \ln(\eta - 1/3) \tag{5.4.2}$$

görbéjét. Jól látható, hogy az $\eta_L = 0,489631$ és $\eta_V = 5,64305$ redukált moltérfogatokhoz közös érintő húzható, és hogy a vizsgált szakaszon a számított szabadentalpia mindenhol nagyobb, mint ami a két szélső pont kombinációjából nyerhető, vagyis a homogén rendszer moltérfogat szerinti fázis-szétválásával az átlagos moláris szabadener-



5.2. ábra. Redukált szabadenergia és egyensúlyi megoszlás

gia csökken. Ezért a vizsgált szakaszon a homogén rendszer a sűrűség-ingadozásokkal szemben instabil. A valódi szabadenergia-függvény a vizsgált szakaszon a közös érintőnek az a része, ami a két szélső pontot összeköti.

A közös érintő az $\eta = 0$ redukált moltérfogatnál a függőleges tengelyből az

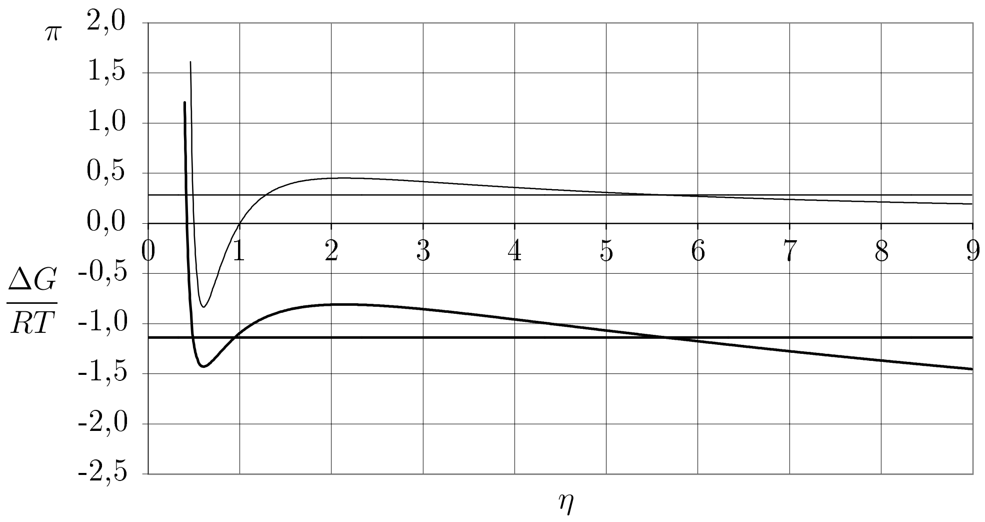
$$\begin{aligned}\left(\frac{\Delta_{TV}A}{RT}\right)_{\eta=0} &= \left(\frac{\Delta_{TV}A}{RT}\right)_{\eta_L} - \eta_L \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{\Delta_{TV}A}{RT}\right)_{\eta=\eta_L} = \\ &= \left(\frac{\Delta_{TV}A}{RT}\right)_{\eta_V} - \eta_V \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{\Delta_{TV}A}{RT}\right)_{\eta=\eta_V}\end{aligned} \tag{5.4.3}$$

összefüggésnek megfelelő -1,13839 értéket metszi ki. Az általános érvényű

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \tag{5.4.4}$$

összefüggés felhasználásával ellenőrizhető, hogy a kimetszett érték éppen az $\eta_L = 0,489631$ és $\eta_V = 5,64305$ redukált moltérfogatokhoz tartozó redukált szabadenergia-többlet $(\Delta_{TV}G/RT)$:

$$\frac{\Delta_{TV}G}{RT} = -\frac{9}{4\vartheta\eta} + \frac{3\eta}{3\eta - 1} - \ln(\eta - 1/3) \tag{5.4.5}$$



5.3. ábra. Redukált szabadentalpia és egyensúlyi megoszlás

Az **5.3. ábrán** felrajzoltuk a $\vartheta = 0,75$ relatív hőmérséklethez tartozó számított (redukált) szabadentalpia-többlet görbéjét is, valamint a -1,13839 értékű vízszintes egyenest, mely a szabadentalpia görbéjét éppen az $\eta_L = 0,489631$ és $\eta_V = 5,64305$ redukált moltérfogatoknál metszi. Ez tökéletesen megfelel annak az ismeretnek, hogy mivel az egyensúlyi fázisok hőmérsékletei és nyomásai megegyeznek, a rögzített nyomáshoz és moltérfogathoz kapcsolt szélsőérték-kritérium, vagyis a moláris szabadentalpia értéke a két fázisban azonos. A moláris *szabad**entalpiák** egyenlősége* a fázisegyensúly szükséges feltétele; az összes moláris *szabad**energia** minimuma* adott hőfok és moltérfogat mellett a fázisegyensúly elégséges feltétele.

5.4.3. Lokális stabilitás

A két szélső moltérfogat között az adott hőmérsékleten a homogén rendszer a sűrűségingadozásokkal szemben instabil. Ez az instabilitás azonban nem egyforma mértékű a szakasz egyes részein.

Azoknál a moltérfogatoknál, ahol a szabadenergia-függvény alulról homorú, vagyis ahol

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T < 0 \qquad (5.4.6)$$

a legcsekélyebb mértékű moltérfogat-ingadozás is a szabadentalpia azonnali csökkenésével jár. Ezeken a helyeken a rendszer ***lokálisan instabil*** az ingadozásokkal szemben. Ellenben az olyan moltérfogatoknál, ahol

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T > 0 \tag{5.4.7}$$

vagyis melyeknél a függvény alulról domború, de amelyek mégis a vizsgált szakasz belsejében (a szakasz végpontjai közelében) találhatók, elegendően kicsiny ingadozás a szabadenergia növekedésével jár, vagyis e pontok ***lokálisan stabilak***. Természetesen elegendően nagy ingadozás bekövetkeztével a szabadenergia csökken, és mivel a nagy ingadozások kisebb gyakorisággal ugyan, de valamikor mégis bekövetkeznek, e pontokban a rendszer ***globálisan instabil***, és végül fázisokra válik szét.

A lokálisan instabil és lokálisan stabil tartományokat az inflexiós pontok választják el:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = 0 \tag{5.4.8}$$

Esetünkben ezek a pontok kb. az $\eta = 0,6$ és $\eta = 2,14$ redukált moltérfogatoknál találhatók. A megfelelő számított redukált nyomások: $\pi = -0,83$ (habár a negatív nyomás hibás modellre utal!) és $\pi = 0,452$. Ez azt jelenti, hogy a telített folyadék kellően óvatos térfogatnövelésével, illetve a telített pára kellően óvatos összenyomásával is legföljebb ezekig a moltérfogat-nyomás párokig lehet kierjeszteni a folyadékot, illetve összenyomni a párát buborékképződés illetve cseppképződés nélkül. (Állandó nyomást tartva legföljebb e határokig lehet túlhevíteni a folyadékot vagy aláhűteni a párát.)

Az $\eta = 0,6$ és $\eta = 2,14$ redukált moltérfogatok közé eső állapotok $(0,6 < \eta < 2,14)$ ***lokálisan instabilak***. Az $\eta < 0,6$ és $\eta > 2,14$ tartomány állapotai ***lokálisan stabilak***. Az $\eta < 0,489631$ és $\eta > 5,64305$ tartomány állapotai ***globálisan stabilak***. Az $0,489631 < \eta < 5,64305$ tartomány állapotai ***globálisan instabilak***. Az átfedő részeket, melyekben az állapotok lokálisan stabilak, de globálisan instabilak, vagyis a $0,489631 < \eta < 0,6$ és a $2,14 < \eta < 5,64305$ tartomány állapotait **metastabil állapotoknak** hívjuk.

A gőz-folyadék egyensúlyi megoszlásokat, és általában a fázismegoszlásokat mindig valamilyen modell alapján számítjuk. (Ez lehet a kísérlettel meghatározott pontokat összekötő *tetszőleges* interpolációs formula is.) Az **5.1-5.3. ábrákon** berajzolt görbék elsősorban a globálisan stabil állapotokban közelítik a kísérleti eredményeket. Óvatos kísérletekkel metastabil állapotok is megmérhetők. Könnyű azonban olyan modellt létrehozni, ami viszonylag jól írja le a stabil állapotokat, de a metastabil tartományban nagyon pontatlan. Tipikusan ilyen hibát jelez a negatív nyomású túlhevített folyadék számítása a fenti példában. Ha "jó" a modellünk, vagy ha a modellt a metastabil állapotokban mért pontokra is illesztettük, akkor a görbéknek ezekben a tartományokban is van fizikai jelentésük. *A lokálisan instabil pontokban azonban a görbék teljesen hipotetikusak*, valós fizikai rendszert nem írnak le, mivel ilyen állapotok nem léteznek, nem mérhetők meg. Mindazonáltal a statisztikus mechanika eredményei alapján azt gondoljuk, hogy az instabil állapotok is léteznek nemegyensúlyi makroállapotként, illetve az ezt megvalósító mikroállapotok halmazaként, és alkalmas modellekkel a görbék menete legalább hipotetikusan kiszámítható és értelmezhető.

A kritikus ponttól balra és jobbra lefelé húzódó telítési pontok görbéit, vagyis a kétfázisú terület szemléletesen harang-görbének nevezett határát, mivel azok a két egyensúlyi pontot összekötő vonalak végpontjainak görbéi, *binodális görbéknek* is hívják (bi=2, node=pont, csomópont). Az inflexiós pontok helyét tartalmazó görbéket pedig *spinodális görbéknek* hívják (spin=fordulat, perdület), mert e pontokban fordul meg az A szabadenergia-függvény érintője, illetve itt fordul át a lokális stabilitás lokális instabilitásba. A két görbepár a kritikus pontban találkozik.

6. fejezet

Tiszta anyagok és elegyek formális termodinamikája

6.1. Fugacitás és abszolut aktivitás

Az (5.1.5) feltétel teljesülésének ellenőrzéséhez számítani kell a fázisok moláris szabadentalpiáit. Az ilyen jellegű *számítások alapja mindig valamilyen állapotegyenlet*. Az *5.3. alfejezet* szerinti összefüggések használata esetében, mivel célszerűen ugyanazt a referenciaállapotot alkalmazzuk a két fázisnál, elegendő az eltérések azonosságának ellenőrzése. Mivel a két fázis hőmérséklete egyensúlyban megegyezik [(5.1.3) feltétel], teljesülnie kell az alábbi egyenlőségnek is:

$$\frac{\Delta G^I}{RT} = \frac{\Delta G^{II}}{RT} \tag{6.1.1}$$

Tökéletes gáz esetében (5.3.29) és (5.3.1) alapján a szabadentalpia változása állandó hőmérsékleten:

$$\left(\mathrm{d}G^{\square}\right)_T = \frac{RT}{p}\mathrm{d}p = RT\mathrm{d}\left(\ln p\right) \tag{6.1.2}$$

Ezért a tökéletes gáz szabadentalpiája így is kifejezhető:

$$G^{\square}\left(T,p\right) = G^{\square}\left(T,p\right) - G^{\square}\left(T,p^*\right) = RT\left(\ln p - \ln p^*\right) = RT\ln\frac{p}{p^*} \tag{6.1.3}$$

A tökéletes gáztól való eltérő viselkedés *formálisan* úgy is kifejezhető, hogy a p nyomás helyébe egy attól eltérő f tulajdonságot írunk, amit (*Lewis* javaslatára) **fugacitásnak** nevezünk:

$$G\left(T,p\right) \equiv RT\ln\frac{f}{p^*} \tag{6.1.4}$$

A (6.1.4) összefüggés a fugacitás *definíciója*.

(6.1.3) és (6.1.4) összevetéséből látható, hogy a fugacitás (logaritmusa) szoros összefüggésben áll a $\Delta_{TP}G$ szabadentalpia-eltéréssel:

$$\Delta_{TP}G \equiv G(T,p) - G^{\square}(T,p) = RT\ln\frac{f}{p} \equiv RT\ln\varphi \tag{6.1.5}$$

A (6.1.5) összefüggés egyben a φ **fugacitási együttható** definíciója:

$$\varphi \equiv \frac{f}{p} \tag{6.1.6}$$

Az egyensúly (6.1.1) szükséges feltétele tehát így is írható:

$$f^{I} = f^{II} \tag{6.1.7}$$

vagy

$$\ln\varphi^{I} = \ln\varphi^{II} \tag{6.1.8}$$

A (6.1.8) alakot tiszta anyagok fázisegyensúlyának számításához, a (6.1.7) alakot megfelelő kifejtés után (*6.2. és 6.3. alfejezetek*) elegyek fázisegyensúlyának számításánál alkalmazzuk.

Az *5.3. alfejezetben* kifejtett eltérés-számítások alapján a fugacitási együttható logaritmusa könnyen kifejezhető:

$$\ln\varphi \equiv \ln\frac{f}{p} \equiv \frac{\Delta_{TP}G}{RT} \equiv \frac{\Delta_{TP}A}{RT} + (Z-1) \tag{6.1.9}$$

(Természetesen a fugacitási együttható bármely megállapodásból megkapható, csak $\Delta G/RT$ értékét át kell átszámítani az aktuális nyomás referencia-konvenció esetére.) Behelyettesítve az (5.3.21) összefüggést, megkapjuk a fugacitási együttható logaritmusának számítási képletét:

$$\boxed{\ln\varphi(V,T) = -\int\limits_{\infty}^{V}\left[\frac{p(T,v)}{RT} - \frac{1}{v}\right]\mathrm{d}v - \ln Z + Z - 1} \tag{6.1.10}$$

Megfelelő alakú állapotegyenlet esetében az integrál zárt összefüggést szolgáltat, mellyel a fugactitási együttható logaritmusa a V moltérfogat és a T hőmérséklet függvényében számítható.

A fugacitás és a fugacitási együttható szoros kapcsolatban áll a *3.4. alfejezetben*, a (3.4.4) és (3.4.5)-(3.4.6) összefüggésekkel definiált λ ***abszolut aktivitással***. A képletek összevetéséből látható, hogy

$$\ln\lambda = \ln\varphi + \ln\frac{p}{p^{*}} \tag{6.1.11}$$

Tehát az aktuális nyomás referencia-konvenció esetén az abszolut aktivitás azonos a fugacitási együtthatóval.

6.2. Ideális elegyek

Reális anyagok (nem tökéletes gázok) **ideális elegyét** azzal a tulajdonsággal *definiáljuk*, hogy az egyes komponensek tökéletes gáz viselkedéstől való eltérését nem befolyásolja a többi komponens mássága. Ez azt jelenti, hogy adott N összes molekulaszám esetén az N_i darab i-típusú molekula viselkedése nem függ attól, hogy a többi $N - N_i$ darab molekula milyen típusú. Ennek következtében adott moltérfogaton és hőmérsékleten a komponens ugyanazt a (rész-)nyomást és belső energiát mutatja, mint tiszta állapotban. Ennek megfelelően a belső energia és a nyomás a tiszta komponensek szerinti értékek összege, illetve a belső energia fajlagos értéke a tiszta komponensek megfelelő értékeinek moltört szerinti átlaga:

$$U^{id}(V,T,\boldsymbol{y}) = \sum_i^c y_i U_i^\circ(V,T) \tag{6.2.1}$$

$$p^{id}(V,T,\boldsymbol{y}) = \sum_i^c p_i^\circ(V,T) \tag{6.2.2}$$

ahol a felső $^\circ$ index a tiszta anyagra, mint *elegyítési referenciaállapotra* utal. *Nemelektrolitok elegyeinél és nem nagyon kis oldékonyságok esetében ez legtöbbször a tiszta anyagot jelenti, azonban abszorpció és szilárd anyagok, elsősorban elektrolitok oldatainak vizsgálatánál ez a referenciaállapot nem feltétlenül a tiszta anyag* (lásd: *6.5. és 6.6. alfejezet*)!

Fordítva, rögzített nyomás mellett a térfogatok összegződnek:

$$V^{id}(p,T,\boldsymbol{y}) = \sum_i^c y_i V_i^\circ(p,T) \tag{6.2.3}$$

Az entrópiának azonban (a *4.10. alfejezetben* kifejtettek alapján) még tökéletes gázelegyben is a (4.10.3) összefüggés utolsó tagjának megfelelő elegyítési járuléka van. Ideális elegyben az elegyítési járulék ettől nem térhet el, ezért ideális elegy entrópiája, szabadenergiája és szabadentalpiája így adható meg:

$$S^{id} = \sum_i^c y_i S_i^\circ - R\sum_i^c y_i \ln y_i \tag{6.2.4}$$

$$A^{id} = \sum_i^c y_i A_i^\circ + RT\sum_i^c y_i \ln y_i \tag{6.2.5}$$

$$G^{id} = \sum_i^c y_i G_i^\circ + RT\sum_i^c y_i \ln y_i \tag{6.2.6}$$

és mivel a szabadentalpia a kémiai potenciálok összege, vagyis a moláris szabadentalpia a kémiai potenciálok átlaga, ideális elegyben a komponens kémiai potenciálja:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^\circ + RT \ln y_i \tag{6.2.7}$$

ahol a tiszta komponens kémiai potenciáljára a (6.1.4) összefüggés szerint írhatjuk:

$$\mu_i^\circ \equiv G_i^\circ \equiv RT \ln \frac{f_i^\circ}{p^*} \tag{6.2.8}$$

(A számlálóban a tiszta komponens fugacitása szerepel az aktuális hőfokon és nyomáson.)

A komponensek ***ideális elegyben érvényes*** f_i^{id} **parciális fugacitását** ezért így definiálhatjuk:

$$\mu_i^{id} \equiv RT \ln \frac{f_i^{id}}{p^*} \equiv RT \ln \frac{f_i^\circ}{p^*} + RT \ln y_i \equiv RT \ln \frac{y_i f_i^\circ}{p^*} \tag{6.2.9}$$

Ennek megfelelően ***ideális elegyben*** a parciális fugacitás így számítható:

$$f_i^{id} = y_i f_i^\circ \equiv y_i \varphi_i^\circ p \tag{6.2.10}$$

Innen következik, hogy ***ideális elegyben*** a φ_i^{id} **parciális fugacitási együttható** megegyezik a tiszta anyag fugacitási együtthatójával:

$$\varphi_i^{id} \equiv \frac{f_i^{id}}{y_i p} = \frac{f_i^\circ}{p} \equiv \varphi_i^\circ \tag{6.2.11}$$

Tökéletes gázok ideális elegyében, vagyis tökéletes gázelegyben a tiszta komponens fugacitása helyett a nyomás áll, és ekkor a fugacitási együttható értéke egységnyi:

$$f_i^{\square,id} = y_i p \tag{6.2.12}$$

$$\varphi_i^{\square,id} = \varphi_i^{\square,\circ} \equiv 1 \tag{6.2.13}$$

6.3. Nemelektrolitok reális elegyei

A komponens kémiai potenciálját ***reális elegyben*** is a (6.2.9) szerinti:

$$\mu_i \equiv RT \ln \frac{f_i}{p^*} \tag{6.3.1}$$

alakban írjuk föl, de most az ^{id} felső index elmaradása jelzi, hogy a reális elegyben érvényes f_i **parciális fugacitást** alkalmazzuk (ez f_i definíciója). A p^* nyomás mindig az aktuális referencianyomás (ez akár az aktuális nyomás is lehet). A gyakorlat szempontjából lényeges kérdés, hogy a kísérleti, vagy elméleti öszefüggésekből számított p–V–T–$\boldsymbol{y}$ adatokból milyen modellel kapunk parciális fugacitást, mint a felsorolt változók függvényét. A (6.3.1) összefüggés által definiált parciális fugacitást két eltérő úton is származtathatjuk:

1. A tiszta anyag φ_i° fugacitási együtthatója és az ideális elegyben érvényes φ_i^{id} fugacitási együttható helyett bevezetjük a reális elegyben érvényes φ_i **parciális fugacitási együtthatót**:
$$f_i \equiv y_i \varphi_i p \tag{6.3.2}$$
A reális elegyben érvényes f_i parciális fugacitás (közvetetten tehát a kémiai potenciál) számításához jó kiindulási pont, vagy az elegyítéssel járó hatások számításának jó referencia-pontja lehetne az ideális elegyben számított parciális fugacitás, f_i^{id}. (Az aktivitási együttható módszer, lásd alább, ezt ki is használja.) A φ_i parciális fugacitási együttható bevezetésével azonban megszűnik a hivatkozás az ideális elegyre mint alkalmas referencia-pontra, és helyette a tökéletes gázelegyhez viszonyítunk.

   A parciális fugacitási együtthatónak nem csak a térfogat és hőmérséklet, hanem az öszetétel hatását is figyelembe kell vennie (éppen ezért vezetjük be). A parciális fugacitási együttható számításához olyan állapotegyenletre van szükség, amiben az összetétel is változóként szerepel:
$$p = p\,(V, T, \boldsymbol{y}) \tag{6.3.3}$$
A (6.1.10) összefüggéssel analog kifejezés a következő:
$$\ln \varphi_i\,(V, T, \boldsymbol{y}) = -\int\limits_{\infty}^{V} \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial\,[np\,(T, v, \boldsymbol{y})]}{\partial n_i} \right)_{T,(nv),\widehat{\boldsymbol{n_i}}} - \frac{1}{v} \right] \mathrm{d}v - \ln Z \tag{6.3.4}$$
ahol a moltörtek helyébe a definíció szerinti
$$y_i \equiv \frac{n_i}{\sum\limits_{j=1}^{c} n_j} \equiv \frac{n_i}{n} \tag{6.3.5}$$
kifejezést helyettesítjük. A differenciálás közben nem a v moltérfogatot, hanem az nv össztérfogatot kell állandó értéken tartani, ahol most v az integál alatti futó moltérfogatot jelenti.

   A fugacitási együttható alkalmazhatósága azon múlik, hogy milyen állapotegyenletet, mint modellt tudunk alkotni. Az egyenletek alakját általában az összetételtől független meggondolások alapján alkotják meg, és néhány kivételtől eltekintve semmilyen útmutatást nem kapunk belőlük az összetételi függésre nézve. Általánosan, bár nem kizárólagosan alkalmazott szemlélet szerint ezért az egyenletek alakját változatlanul hagyva a modell paramétereinek összetételfüggését vezetjük be. Vagyis, ha a tiszta anyag állapotegyenlete az a, b, c, ... stb. illesztendő paramétereket tartalmazza, alakja tehát valójában

$$p = p\,(V, T; a, b, c, \dots) \tag{6.3.6}$$

akkor az a, b, c, ... stb. paramétereket tekintjük összetételfüggőnek:

$$a = a(\boldsymbol{y}), \qquad b = b(\boldsymbol{y}), \qquad c = c(\boldsymbol{y}), \qquad \text{stb.} \tag{6.3.7}$$

Ezen függvények alakját közelítően becsülni lehet, sőt, bizonyos anyagpárok és nem túl sűrű gázok esetében értékét a tiszta anyagok megfelelő a, b, c, ... stb. illesztendő paraméterei alapján közelítően számítani is lehet. A (6.3.6) és (6.3.7) képletekkel jellemzett szemlélet lényegében az adott $\boldsymbol{y}$ összetételhez rendeli az a, b, c, ... stb. paraméterek aktuális értékét, és ezzel egy fiktív tiszta anyagot rendel az $\boldsymbol{y}$ összetételhez, melynek saját, (6.3.6) alakú állapotegyenlete van. Ezért a fenti szemléletmódot ill. kezelésmódot **egyfolyadék-modellnek** vagy ***konformis oldat*** modellnek is nevezzük. Az irodalomban közölt, és viszonylag széles körben alkalmazott állapotegyenleteket a ***10. fejezetben*** tárgyaljuk.

2. Az idealitástól való eltérés mértékéül bevezetjük a γ_i **aktivitási együtthatót**:

$$f_i \equiv \gamma_i f_i^{id} \equiv \gamma_i y_i f_i^{\circ} \tag{6.3.8}$$

Közvetlenül látható, hogy az aktivitási együttható a reális anyagok ideális elegyétől való eltérést fejezi ki. Ennek megfelelően, általánosan alkalmazott szemlélet szerint a γ_i aktivitási együttható feladata csak az összetétel hatásának leírása, és nem kell számot adnia a p–V–T összefüggésről, pontosabban a térfogatváltozásnak az elegy tulajdonságaira gyakorolt hatásáról. Ez olyan egyszerűsítés, ami elsősorban a kis térfogatváltozásokat felmutató ***folyadékelegyek*** (*és ritkábban: szilárd elegyek*) leírására alkalmas.

A hőmérséklet hatását nem lehet elhanyagolni, de mivel tapasztalat szerint az aktivitási együttható alacsony nyomásokon vagy nem túl széles nyomástartományban viszonylag kicsiny nyomásfüggést mutat, az aktivitási együttható modellek csak az összetétel és a hőmérséklet hatását fejezik ki:

$$\gamma_i \approx \gamma_i\,(\boldsymbol{x}, T) \tag{6.3.9}$$

ahol a gáz ill. pára állapottól való megkülönböztetésül a folyadékbeli moltörteket $\boldsymbol{x}$-szel jelöltük, és később is ezt a jelölést alkalmazzuk.

Az aktivitási együttható modellek az elegyítési többlet-szabadentalpia

$$\Delta^E G \equiv G - G^{id} = G - \sum_{i=1}^{c} x_i G_i^\circ + RT \sum_{i=1}^{c} x_i \ln x_i \tag{6.3.10}$$

modelljeiből vezethetők le, ahol az ^{E} felső index az *excess* (többlet) szóra utal. Az irodalomban közölt, és viszonylag széles körben alkalmazott elegyítési többlet-modelleket a ***11.–12. fejezetekben*** tárgyaljuk.

Az aktivitási együttható és a moltört szorzatát a (6.3.8) összefüggésben az illető komponens aktivitásának is nevezik, ami elég szerencsétlenül azonos megnevezés a *3.4. alfejezetben*, a (3.4.4) és (3.4.5)-(3.4.6) összefüggésekkel definiált λ_i ***abszolut aktivitással***. A képletek (definíciók) összevetéséből kiderül, hogy a komponens abszolut aktivitása a parciális fugacitással hozható kapcsolatba:

$$\ln \lambda_i = \ln \varphi_i + \ln \frac{p}{p^*} \tag{6.3.11}$$

Az aktuális nyomás referencia-konvenció esetén a komponens abszolut aktivitása megegyezik a parciális fugacitási együtthatóval.

Másrészt a parciális fugacitási együttható és az aktivitási együttható ugyanazon parciális fugacitás leírására szolgál, és értékük nem független:

$$y_i \gamma_i f_i^\circ \equiv f_i \equiv y_i \varphi_i p \tag{6.3.12}$$

Alkalmas állapotegyenletből tehát aktivitási együtthatót lehet számolni, illetve alkalmas aktivitási együttható modellből és a tiszta komponens fugacitásának alkalmas modelljéből parciális fugacitást lehet számolni. A modellalkotásról szóló ***13. fejezetben*** látjuk majd, hogy e két szemlélet között nem csak az átjárás lehetséges, hanem ezek kombinálhatók is.

Ugyancsak aktivitásnak, mégpedig a vizsgált komponens aktivitásának nevezik a parciális fugacitás és a referenciaállapot (legtöbbször tiszta anyag) fugacitásának hányadosát:

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^\circ} \tag{6.3.13}$$

ami kifejezhető, mint az aktivitási együttható és a moltört szorzata:

$$a_i \equiv \gamma_i x_i \tag{6.3.14}$$

A kémiai potenciál ezzel így írható:

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i} \tag{6.3.15}$$

6.4. Az aktivitási együttható közelítésének korrekciói

Amikor a folyadékelegyben valamely komponens fugacitását aktivitási együtthatóval fejezzük ki, akkor általában kétféle elhanyagolást alkalmazunk:

1. Az aktivitási együttható modellek (6.3.9) alakja miatt a modellek nem fejezik ki az együttható nyomásfüggését (avagy fajtérfogatfüggését). Ehelyett a modell paramétereit valamilyen p^{aref} referencia-nyomáson határozzuk meg, és az aktivitási együtthatót csakis ezen a nyomáson számítjuk. Ez a referencianyomás nem feltétlenül azonos a kalorikus tulajdonságok eltéréseinek számításakor használt referencia-nyomással (*5.3. alfejezet*), és ezért megkülönböztetésül az ^{aref} (aktivitási együttható referencia-nyomás) felső indexszel jelöljük. Eltérő aktuális nyomás esetében a p^{aref} referencia-nyomáson számított

$$f_i^L\left(T, p^{aref}, \boldsymbol{x}\right) \equiv \gamma_i\left(T, \boldsymbol{x}\right) x_i f_i^{\circ,L}\left(T, p^{aref}\right) \tag{6.4.1}$$

fugacitást számítjuk át az aktuális nyomásra:

$$f_i^L\left(T, p, \boldsymbol{x}\right) \equiv f_i^L\left(T, p^{aref}, \boldsymbol{x}\right)\xi \tag{6.4.2}$$

ahol a ξ korrekció az (5.3.29) összefüggés alapján elvben az alábbi integrállal számítható:

$$\ln\xi = \int\limits_{p^{aref}}^{p} \frac{V_i\left(T, \pi, \boldsymbol{x}\right)}{RT}\mathrm{d}\pi \tag{6.4.3}$$

A ξ korrekció számításhoz állapotegyenletre lenne szükség, ehelyett azonban közelítést alkalmazunk, lásd alább.

2. Mivel az aktivitási együttható módszerét folyadékok esetében alkalmazzuk, a tiszta komponens fugacitását célszerű először a rendszer hőmérsékletén és a tiszta komponens egyensúlyi gőznyomásának (tenziójának) megfelelő nyomáson számítani, majd ezt az értéket átszámítani az (6.4.1) - (6.4.3) összefüggésekben alkalmazott p^{aref} referencia-nyomásra. Az adott T hőmérsékletnél mérhető p_i° ***egyensúlyi gőznyomáson*** ugyanis a tiszta folyadék éppen egyensúlyban van párájával, és így a pára fugacitását helyettesíthetjük be:

$$\begin{aligned} f_i^{\circ,L}\left(T, p_i^\circ(T)\right) &= f_i^{\circ,V}\left(T, p_i^\circ(T)\right) = \varphi_i^{\circ,V}\left(T, p_i^\circ(T)\right) p_i^\circ(T) \\ f_i^L\left(T, p^{aref}\right) &= \eta f_i^{\circ,L}\left(T, p_i^\circ(T)\right) \end{aligned} \tag{6.4.4}$$

ahol az η korrekció az (5.3.29) összefüggés alapján elvben az alábbi integrállal számítható:

$$\ln\eta = \int\limits_{p_i^\circ}^{p^{aref}} \frac{V_i^\circ\left(T,\pi\right)}{RT}\mathrm{d}\pi \tag{6.4.5}$$

Az átszámításhoz állapotegyenletre lenne szükség, azonban ehelyett is közelítést alkalmazunk.

A (6.4.3) $\ln\xi$ és a (6.4.5) $\ln\eta$ összefüggésekben szereplő térfogatokat folyadékállapotban közelítően állandónak tekinthetjük, és így az integrálás elvégezhető. További közelítésként feltehetjük, hogy a (6.4.3) összefüggésben szereplő V_i elegybeli parciális moláris térfogat nem nagyon különbözik a tiszta anyag (6.4.5) összefüggésében szereplő V_i° moltérfogatától, így az $\ln\xi$ képletébe is a tiszta anyag V_i° moltérfogatát helyettesíthetjük. Ezzel kapjuk a két korrekció összevont közelítő alakját, melyet megalkotójáról ***Poynting***-korrekciónak hívunk:

$$\begin{gathered}\ln\eta\xi \approx \int\limits_{p_i^\circ}^{p} \frac{V_i^\circ\left(T,\pi\right)}{RT}\mathrm{d}\pi \approx \frac{\left(p-p_i^\circ(T)\right)V_i^\circ\left(T,p\right)}{RT} \\ \mathcal{P} \equiv \frac{\left(p-p_i^\circ\right)V_i^\circ\left(T,p\right)}{RT}\end{gathered} \tag{6.4.6}$$

Ezzel a reális folyadékelegybeli komponens parciális fugacitása:

$$f_i^L\left(T,p,\boldsymbol{x}\right) \approx \gamma_i\left(T,\boldsymbol{x}\right)x_i\varphi_i^{\circ,V}\left(T,p_i^\circ\left(T\right)\right)p_i^\circ\left(T\right)\mathcal{P} \tag{6.4.7a}$$

vagy röviden:

$$\boxed{f_i^L \approx \gamma_i x_i \varphi_i^\circ p_i^\circ \mathcal{P}} \tag{6.4.7b}$$

A *Poynting*-korrekcióban alkalmazott elhanyagolás korrekciója maga is egy korrekció korrekciója lenne, ezért használható a közelítés. A referencianyomás a (6.4.7a)-(6.4.7b) összefüggésben nem szerepel, mert integráláskor kiesett. Ezért számolni nem kell vele, hanem csak az aktuális nyomással és a vizsgált komponens tenziójával. A pára fugacitási együtthatója az aktuális hőmérsékleten és a megfelelő tenzió nyomásán értendő, és értéke alacsony nyomásokon (közel tökéletes gáz viselkedés mellett, nemasszociáló gőzök esetében) elhanyagolható, egységnyinek vehető. A gyakorlatban kb. 5 bar nyomás alatt és nemasszociáló pára esetében szoktuk értékét elhanyagolni. A tenzió a hőmérséklet függvénye. A *Poynting*-korrekció akkor hanyagolható el, ha nem túl nagy az aktuális nyomás és a tenzió közti különbség. Kis nyomásokon a különbség is kicsi. Közönséges hőmérsékleteken RT viszonylag nagy érték, a V_i° folyadékmoltérfogat pedig kicsi. A *Poynting*-korrekció alkalmazására kis nyomásokon, közönséges komponensek esetében ritkán van szükség.

6.5. Az aszimmetrikus aktivitási konvenció. Henry-állandó

Folyadékelegyben a komponens parciális fugacitásának (6.4.7b) egyenlet szerinti számításához ismerni kell a tiszta komponens p_i° egyensúlyi gőznyomását a hőmérséklet függvényében. Ez a gőznyomás (tenzió) csak a kritikus hőmérséklet alatt létezik, mivel tiszta anyag csak a kritikus hőmérséklet alatt oszlik meg folyadékra és párára (gőzre). Elegyek esetében azonban előfordul, hogy párájával egyensúlyt tartó folyadékban olyan komponensek is vannak, melyeknek kritikus hőmérséklete alacsonyabb az aktuális hőmérsékletnél (*nemkondenzálódó gázok*). Tipikusan ilyen eset a kritikus hőmérséklet feletti gázok oldódása folyadékban, például a levegő alkotórészei is így oldódnak a vízben légköri nyomáson és hőmérsékleten.

Ilyen esetekben nem célszerű a nemkondenzálódó komponens reális elegybeli tulajdonságait a tiszta komponens tulajdonságaitól való eltérésként számítani, mert a tiszta komponens nem létezik folyadékállapotban. Ehelyett használható az a módszer, hogy az ellenkező véglethez, a komponens jelen-nem-létének állapotához viszonyítunk. Ezt az állapotot célszerű határértékként, az ún. végtelen hígítás állapotának tekinteni. Míg tehát az aktivitási együttható (6.3.8) egyenlet szerinti definíciója (ún. *szimmetrikus konvenció*) esetében az együttható a tiszta folyadék esetének határértékében veszi föl az egységnyi értéket:

$$\lim_{x_i \to 1} \gamma_i = 1 \tag{6.5.1}$$

addig az ún. **aszimmetrikus konvenció** esetében a végtelen hígítású határesetben lesz értéke egységnyi:

$$\lim_{x_i \to 0} \hat{\gamma}_i = 1 \tag{6.5.2}$$

Ez egyben azt jelenti, hogy a felső $^\circ$ indexszel jelzett referencia-állapot helyett a felső $^\infty$ indexű f_i^∞ végtelen hígítású elegyítési referencia-állapotot vezetjük be.

Mivel ezt a konvenciót éppen híg oldatok leírására alkalmazzák, az aktivitási együttható értéke legtöbbször egységnyinek vehető.

A nemkondenzálódó gázok folyadékbeli oldódásának leírásakor $f_i^{\circ,L}$ helyett $f_i^{\infty,L}$ -t használunk, amit hagyományosan a H_i -vel jelölünk. Ez a H_i a (hőmérséklet- és kismértékben összetétel-függő) *Henry*-"állandó", amit az alábbi határértékkel definiálunk:

$$f_i^{\infty,L} \equiv H_i \equiv \lim_{x_i \to 0} \frac{f_i^L}{\hat{\gamma}_i x_i} \equiv \lim_{x_i \to 0} \frac{f_i^L}{x_i} \tag{6.5.3}$$

A *Henry*-"állandó" összetétel-függése nem azt jelenti, hogy a vizsgált komponens (többnyire nagyon kicsi) koncentrációjától, hanem hogy a ***kondenzálódó*** komponensek (vagyis az oldószer-komponensek) molarányaitól függ, ha egyszerre több oldószer-komponens van jelen. Ugyanúgy, ahogy a szimmetrikus konvenció esetében nem ismert, az asszimetrikus definíciójú aktvitási együttható esetében sem ismert a nyomásfüggés alakja, ezért a *Henry*-"állandót" valamilyen p^{aref} referencia-nyomáson lehetne első közelítésben meghatározni. A parciális fugacitás tehát legegyszerűbben a p^{aref} referencianyomáson írható föl:

$$f_i^L\left(p^{aref}\right) = \hat{\gamma}_i x_i H_i\left(p^{aref}\right) \tag{6.5.4}$$

A *Henry*-"állandót" azonban adott ***hőmérsékleten*** mérjük, ami egyben meghatározza a ***kondenzálódó j komponensek tenziójának megfelelő együttes parciális nyomást***, tehát a *Henry*-"állandót" ezen a nyomáson ismerjük:

$$H_i(T) = H_i\left(p^\circ_{\forall j}\right) \tag{6.5.5a}$$

ahol

$$p^\circ_{\forall j}(T) \equiv \sum_{\forall j:\mathrm{kond.}} p^\circ_j(T) \tag{6.5.5b}$$

(j az összes kondenzálódó komponens indexén fut végig.) A nemkondenzálódó gáz kis koncentrációja ellenére nagy tenziót képviselhet a folyadékelegy fölötti térben, vagyis a $p^\circ_{\forall j}$ tenzió nagymértékben eltérhet a rendszer nyomásától. Ezért a T hőmérsékleten mért vagy számolt *Henry*-"állandót" a $p^\circ_{\forall j}$ tenzióról át kell számítani a (6.5.4) egyenletben szereplő p^{aref} referencia-nyomásra:

$$\ln f_i^L\left(p^{aref}\right) = \ln\hat{\gamma}_i + \ln x_i + \ln H_i(T) + \int\limits_{p^\circ_{\forall j}}^{p^{aref}} \frac{V_i^\infty}{RT}\mathrm{d}\pi \tag{6.5.6}$$

Az integrál magjában a nemkondenzálódó komponens végtelen hígítású határesetben kapott parciális moltérfogata szerepel. Az aktuális nyomásra a szokott módon számíthatjuk át a parciális fugacitást, és az integrálok összevonásával a következő eredményre jutunk:

$$\ln f_i^L(p) = \ln\hat{\gamma}_i + \ln x_i + \ln H_i(T) + \int\limits_{p^\circ_{\forall j}}^{p} \frac{V_i^\infty}{RT}\mathrm{d}\pi \tag{6.5.7}$$

A p^{aref} referencia-nyomás most sem szerepel az összefüggésben. A nemkondenzálódó gázkomponens koncentrációja általában nagyon kicsi, és (6.5.2) értelmében az aktivitási együttható értéke egységnyinek vehető. A végtelen hígításban vett parciális moltérfogat konstanssal közelíthető. Így végül:

$$\boxed{\ln f_i^L(p) \approx \ln x_i + \ln H_i(T) + \frac{\left(p - p^\circ_{\forall j}\right)V_i^\infty}{RT}} \tag{6.5.8}$$

ahol az utolsó tag az asszimetrikus konvenciónak megfelelő *Poynting*-korrekció.

6.6. Elektrolit-oldatok. Ozmotikus tényező.

Az elektrolit oldatoknak, a gyakorlatban elsősorban elektrolitok vizes oldatainak koncentrációját hagyományosan nem moltörtekkel, hanem az m_i molalitásokkal fejezik ki:

$$m_i \equiv \frac{n_i}{n_W M_W} \tag{6.6.1}$$

ahol a $_W$ index az oldószerre, általában a vízre (water, Wasser) utal, és M_W az oldószer molekulasúlya kg/mol egységben. Vagyis a molalitás dimenziója: (mol oldott anyag)/(kg oldószer). A (6.3.15) kémiai potenciálban

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln a_i \tag{6.6.2}$$

most az aktivtást

$$a_i = \tilde{\gamma}_i m_i \tag{6.6.3}$$

alakban fejezzük ki, ahol a felső hullámvonás jelzi, hogy az aktivitás molalitáshoz, és nem moltörthöz tartozik. Az oldott komponens kémiai potenciáljának referenciaállapota nem a tiszta anyag (ami legtöbbször nem létezik az adott hőfokon és nyomáson), hanem a végtelen hígítású állapot:

$$\lim_{m_i \to 0} \tilde{\gamma}_i = 1 \tag{6.6.4}$$

Ennek megfelelően az ideális elegyben érvényes aktivitás így fejezhető ki:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^{\infty} + RT \ln m_i \tag{6.6.5}$$

ahol a felső $^{\infty}$ index a végtelen hígítású oldat állapotára utal.

Az oldószernek nincs molalitása, mert az a definíció szerint állandó, $1/M_W$ lenne. Ezért az oldószer aktvitását a (6.5.1), moltörthöz kötött szimmetrikus konvencióval definiálhatjuk, vagyis

$$\mu_W^{id} = \mu_W^{\circ} + RT \ln x_W \tag{6.6.6}$$

$1 - h$ logaritmusa $|h| \ll 1$ esetében jól közelíthető $-h$-val:

$$\ln x_W = \ln \left(1 - \sum_{i \neq W} x_i \right) \approx - \sum_{i \neq W} x_i \qquad [= -(1 - x_W)] \tag{6.6.7}$$

ezért kis koncentrációk esetében az oldószer ideális elegybeli kémiai potenciálja így írható:

$$\mu_W^{id} = \mu_W^{\circ} - RT\,(1 - x_W) = \mu_W^{\circ} - RT \sum_{i \neq W} x_i \tag{6.6.8}$$

Kis koncentrációk esetében közelítően, a végtelen hígítás határesetében pedig egzaktul igaz az alábbi egyenlőség:

$$x_i \approx \frac{n_i}{n_W} \tag{6.6.9}$$

ezért a nagyon (végtelenül) híg ideális elektrolit-oldatban az oldószer kémiai potenciálját

$$\mu_W^{id} = \mu_W^\circ - RT\frac{1}{n_W}\sum_{i\neq W} n_i \tag{6.6.10}$$

alakban, az ilyen oldat szabadentalpiáját pedig a molszámok függvényében a következő alakban lehet felírni:

$$g^{id} = n_w\left[\mu_W^\circ - RT\frac{1}{n_W}\sum_{i\neq W} n_i\right] + \sum_{i\neq W}\left[n_i\left(\mu_i^\infty + RT\ln\frac{n_i}{n_W M_W}\right)\right] \tag{6.6.11}$$

Azt a tényt, hogy az aktuális oldat sem nem végtelenül híg, sem nem ideális, az oldott komponensek esetében a (6.6.3) és (6.6.4) összefüggésekkel definiált, molalitáshoz kapcsolt (felső hullámvonallal megkülönböztetett) aktivitási együttható, az oldószer esetében pedig hagyományosan egy ún. ϕ **ozmotikus tényező** fejezi ki:

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\infty + RT\ln(\tilde{\gamma}_i m_i)} \tag{6.6.12}$$

$$\boxed{\mu_W = \mu_W^\circ - RT\frac{\phi}{n_W}\sum_{i\neq W} n_i} \tag{6.6.13}$$

$$\boxed{g = n_w\left[\mu_W^\circ - RT\frac{\phi}{n_W}\sum_{i\neq W} n_i\right] + \sum_{i\neq W}\left[n_i\left(\mu_i^\infty + RT\ln\frac{\tilde{\gamma}_i n_i}{n_W M_W}\right)\right]} \tag{6.6.14}$$

Az elegyítési többlet-szabadentalpia modellek alapján a fenti aktivitási együttható és ozmotikus tényező hőmérséklet- és összetételfüggését lehet meghatározni.

7. fejezet

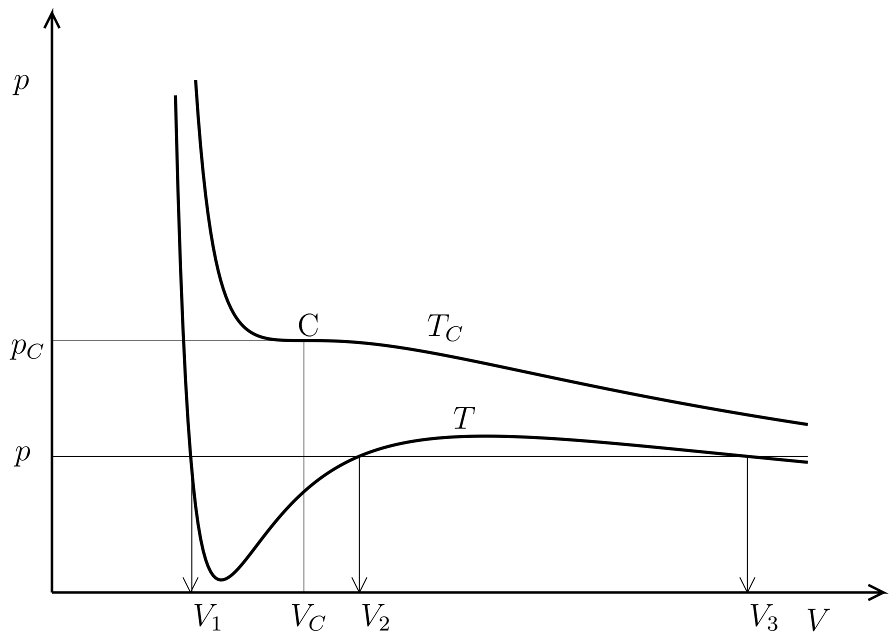
Egyensúlyi számítások empirikus egyenletekkel

7.1. Tiszta anyagok pára-folyadék megoszlása és egyensúlyi görbéje

A nyomásra kifejezett, (5.2.1) alakú állapotegyenlet által leírt modellből egyszerű esetekben hamar eldönthető, hogy egy megadott $[p,T]$ állapothoz tartozhat-e fázismegoszlás (**7.1 ábra**). Ha ugyanis az adott T hőmérsékleten csak egyetlen V valós (képzetes részt nem tartalmazó) moltérfogat megoldáshoz tartozik a megadott p nyomás, akkor nincs moltérfogat szerinti fázisekülönülés.

Az ún. köbös állapotegyenletek, vagyis azok, melyek nullára kifejezve V szerint harmadfokú polinom alakúak (ilyen pl. a *van der Waals* egyenlet is) többek között azért népszerűek, mert adott T és p értékekhez analitikus képlettel meghatározható a három V gyök. Ezek közül egy mindig tiszta valós érték; a maradék kettő pedig vagy két újabb valós érték, vagy két konjugált komplex érték. Tehát vagy egyetlen valós gyök van, vagy három. Az is előfordulhat, hogy két vagy három valós gyök értéke megegyezik. Ekkor kevesebb valós gyök-értékről beszélhetünk, de kissé pongyolán ekkor is azt mondjuk, hogy kevesebb valós gyök van.

Ha csak egyetlen V valós gyök van, akkor a modell szerint az adott T és p mellett az anyag egyetlen homogén fázisban, $[p,T,V]$ állapotban van jelen. Ha három ($V_1 < V_2 < V_3$) vagy két ($V_1 < V_3$) különböző valós gyök van, akkor megvizsgálandó, hogy az anyag szétválik-e $[p,T,V_1]$ állapotú (folyadék) és $[p,T,V_3]$ állapotú (pára) fázisokra, és ha igen, akkor milyen arányban. A köbös állapotegyenlet izotermáinak alakja olyan, hogy csak a két szélső moltérfogat-gyök tartozhat stabil állapothoz, és természetesen a kisebb moltérfogatú (nagyobb sűrűségű) fázis a folyadékfázis. (Vigyázat: folyadék-szilárd fázisegyensúlynál ez nem szükségszerűen van így. Például a jég kisebb sűrűségű, mint a vele egyensúlyt tartó víz.)



7.1. ábra. Köbös állapotegyenlet izotermájának adott p-hez tartozó V-gyökei

Hogy a két, $[p,T,V_1]$ és $[p,T,V_3]$ állapotú hipotetikus fázis egyensúlyt tart-e egymással, azt az (5.1.5) ill. (6.1.7) és (6.1.8) kritériumokkal, a (6.1.9) fugacitási együttható-számítási egyenlet felhasználásával ellenőrizhetjük. A számítás és ellenőrzés tehát a következő lépésekből áll:

7.1.1. Algoritmus: ***Tiszta anyag pára-folyadék fázismegoszlásának ellenőrzése***
Adott: T hőmérséklet és p nyomás
Keresett: fázisok *száma* és V moltérfogata

1. Ha $T > T_c$ (a kritikus hőmérséklet), akkor egyetlen, szuperkritikus homogén fázis van jelen, és a számítást befejezzük.
   Ellenkező esetben:
2. Adott p és T mellett számítjuk az állapotegyegyenlet V gyökeit. Köbös egyenlet esetében vagy egyetlen V valós gyököt kapunk, vagy a $V_1 \leq V_2 \leq V_3$ valós gyököket kapjuk.
3. Ha egyetlen V valós gyök van, akkor nincs fáziselkülönülés. Ha V kisebb, mint a kritikus V_c, akkor a homogén fázist folyadéknak, ellenkező esetben gáznak vagy párának tekintjük. A számítást befejezzük.
   Ha több valós gyök van, akkor:
4. A V_1 gyököt folyadék-moltérfogatnak, a V_3 gyököt pára moltérfogatnak feltételezzük.
5. A (6.1.9) egyenletnek az aktuálisan használt állapotegyenlethez tartozó alakját felhasználva számítjuk a

$$\ln \varphi_1 \Leftarrow \ln \varphi\,(V_1, T) \tag{7.1.1a}$$

$$\ln \varphi_3 \Leftarrow \ln \varphi\,(V_3, T) \tag{7.1.1b}$$

   hipotetikus folyadék- és pára- fugacitási együttható logaritmusokat.
6. Ha a két számított fugacitási együttható egy előre elhatározott hibahatáron belül megegyezik, akkor a V_1 és V_3 gyököket az összetartozó egyensúlyi folyadék és pára moltérfogatainak elfogadjuk.
   A fázisok arányát az adott p és T értékek önmagukban nem határozzák meg. A fázisarány meghatározásához ismerni kell a vizsgált rendszer valamely extenzív tulajdonságát is, például a brutto moltérfogatot, vagy entalpiát, vagy belső energiát. Ezek ismeretében a fázisarányt a megfelelő (5.1.2a)-(5.1.2c) típusú egyenlet λ gyöke szogáltatja. A számítást befejezzük.
7. Ha ellenben a két fugacitási együttható különbözik, akkor a modell szerint az adott p és T mellett az anyag nem válik szét folyadék- és pára fázisra. (A kapott moltérfogat-gyökök nincsenek egyensúlyban egymással.) Ha $\varphi_1 < \varphi_3$, akkor a homogén fázist folyadéknak, ellenkező esetben gáznak vagy párának tekintjük. A számítást befejezzük.

Ha az állapotegyenlet nem köbös, akkor a moltérfogat-gyököket általában numerikusan kell meghatározni.

A **7.1.1. *Algoritmust*** önmagában nem szoktuk alkalmazni. Rész-algoritmusként szerepelhet a forráspont (vagy ami tiszta anyag esetében ugyanazt jelenti: a harmatpont) meghatározásában. Adott p nyomáson a keresett T_B forrásponti (harmatponti) hőmérséklet a **7.1.2. *Algoritmussal*** határozható meg:

7.1.2. Algoritmus: *Tiszta anyag forrásponti hőmérsékletének meghatározása*
Adott: p nyomás
Keresett: T_B forrásponti (harmatponti) hőmérséklet

1. Ha $p > p_C$ (a nyomás a kritikusnál nagyobb), akkor nincs forráspont, a számítást befejezzük.
2. Egy $T < T_C$ (kritikus hőmérsékletnél kisebb) értékkel becsüljük a forrásponti hőmérsékletet.
3. Végrehajtjuk a **7.1.1. *Algoritmust***.
4. Ha a **7.1.1. *Algoritmus*** egyensúlyi fázismegoszlást igazolt, akkor $T_B \Leftarrow T$; a számítást befejezzük.
5. Ellenkező esetben módosítjuk T értékét, és visszatérünk a 3. pontra.

A **7.1.2. *Algoritmus*** nyitott kérdése az 5. pontban említett módosítás. A keresett gyök közelében a (7.1.1a) és (7.1.1b) képletekkel számított fugacitási együtthatók különbsége vagy aránya, ill. a logaritmusok különbsége a T hőmérséklet függvényében monoton változik, és ennek alapján a legegyszerűbb felező eljárás használható.

Kereshetjük adott T hőmérséklet mellett a forrásponti (harmatponti) p_B nyomást is. Ekkor p_B értékét becsüljük valamilyen $p < p_C$ értékkel, és p függvényében ellenőrizzük a fugacitások egyenlőségét:

7.1.3. Algoritmus: *Tiszta anyag tenziójának meghatározása*
Adott: T hőmérséklet
Keresett: p_B forrásponti (harmatponti) nyomás

1. Ha $T > T_C$, akkor nincs forráspont, a számítást befejezzük.
2. Egy $p < p_C$ értékkel becsüljük a forrásponti hőmérsékletet.
3. Végrehajtjuk a **7.1.1. *Algoritmust***.
4. Ha a **7.1.1. *Algoritmus*** egyensúlyi fázismegoszlást igazolt, akkor $p_B \Leftarrow p$; a számítást befejezzük.
5. Ellenkező esetben módosítjuk p értékét, és visszatérünk a 3. pontra.

A gyakorlatban a fenti számításokat ritkán alkalmazzák, mert tiszta anyagok esetében az egyensúlyi forráspontgörbe, illetve tenziógörbe (gőznyomásgörbe) egyváltozós függvénnyel közelíthető. A legismertebb ilyen közelítés a *Clausius-Clapeyron* egyenletből némi módosítással származtatott *Antoine*-összefüggés:

Antoine:
$$\ln p = A - \frac{B}{T + C} \tag{7.1.2}$$

ahol A, B és C az adott tiszta anyag mért tenziógörbéjére illesztett állandók.

Ennek ellenére a fenti algoritmusok fontosak, mert elegyek esetében is ezekhez hasonló algoritmusokkal határozhatjuk meg a forrásponti (buborékponti) és harmatponti hőmérsékletet ill. nyomást.

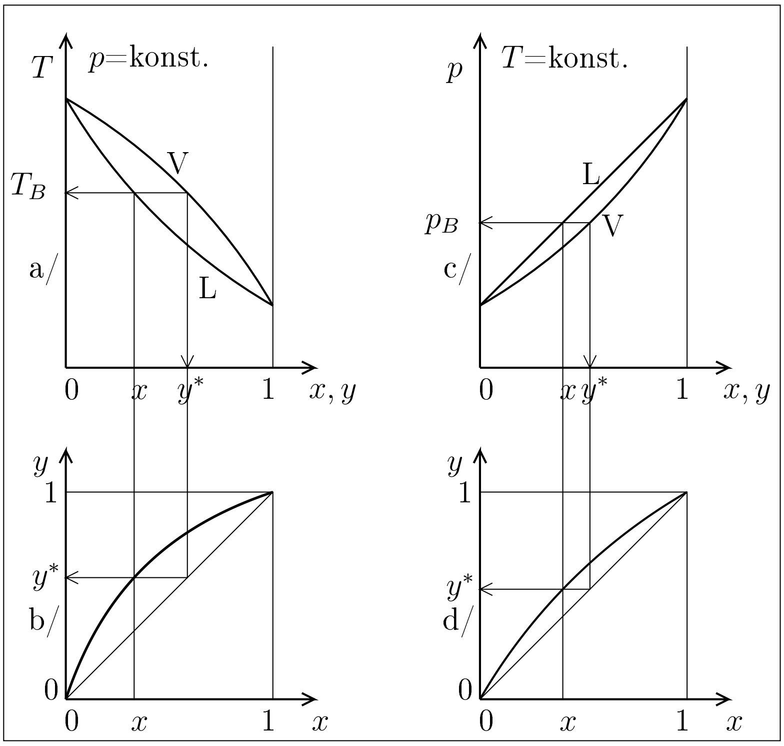
7.2. Elegyek pára/folyadék egyensúlyi és megoszlási számításai

Elegyek pára-folyadék egyensúlyai azért bonyolultabbak a tiszta anyagok egyensúlyainál, mert az egyensúlyi fázisok összetétele különbözik egymástól. Biner elegyek esetében az egyik komponens moltörtje meghatározza a másik komponens moltörtjét is, ezért egyszerűen ábrázolható az állandó hőmérsékleten vagy állandó nyomáson kialakuló egyensúlyhoz tartozó két összetétel viszonya az ún. *fázisdiagramok* (vagy *fázisgörbék*) és a kevesebb információt hordozó, de éppen ezért egyes esetekben hasznosabb *egyensúlyi diagramok* segítségével. Biner elegyek fázisgörbéit és egyesúlyi görbéit mutatják a **7.2–7.3 ábrák**. Ezeken az ábrákon az illékonyabb komponens moltörtjeit használjuk, vagyis az illékonyabb (nagyobb gőznyomású, alacsonyabb forráspontú) komponens, mint tiszta anyag szerepel az $x = 1$ és az $y = 1$ helyeken, míg a kevésbé illékony (kisebb gőznyomású, magasabb forráspontú) komponens, mint tiszta anyag szerepel az $x = 0$ és az $y = 0$ helyeken.

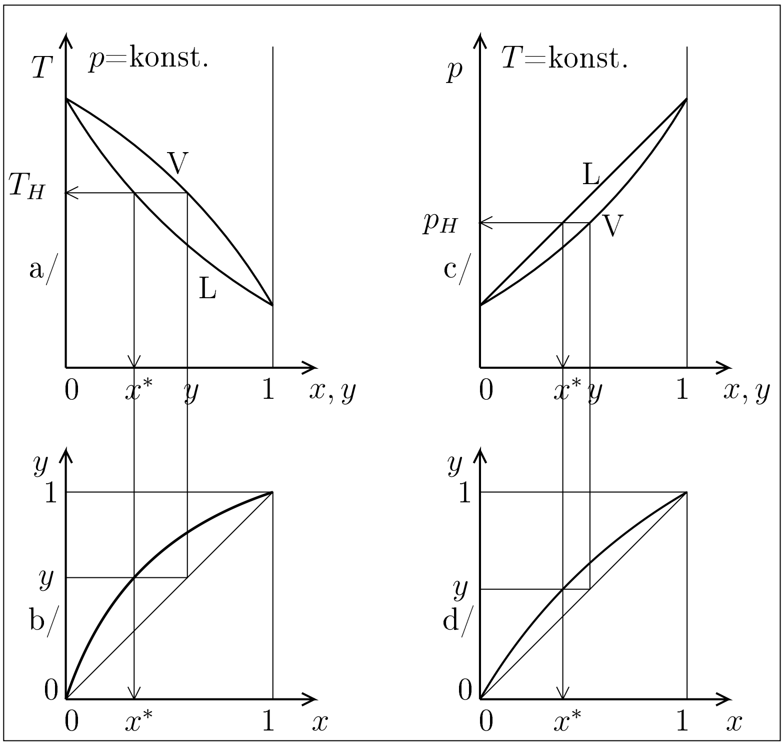
Egyszerű egyensúlyi számításokról beszélünk, ha megadjuk az egyik fázis összetételét ($\boldsymbol{x}$ vagy $\boldsymbol{y}$) és az egyik intenzív változó (T vagy p) értékét, és a fázisgörbe által kijelölt hiányzó adatokat keressük.

A **7.2a-b. ábra** egy állandó (adott) p nyomású fázisgörbe-párt mutat. Ha megadjuk a folyadék x összetételét, akkor az x moltörthöz tartozó függőleges egyenes és az alsó (a folyadékra vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az x összetételű folyadék T_B buborékponti hőmérsékletét. Az illető T_B hőmérséklethez tartozó vízszintes egyenes és a felső (a párára vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az x összetételű folyadékkal egyensúlyt tartó pára y összetételét.

A **7.2c-d. ábra** egy állandó (adott) T hőmérsékletű fázisgörbe-párt mutat. Ha megadjuk a folyadék x összetételét, akkor az x moltörthöz tartozó függőleges egyenes és a felső (a folyadékra vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az x összetételű folyadék p_B buborékponti nyomását. Az illető p_B nyomáshoz tartozó vízszintes egyenes és az alsó (a párára vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az x összetételű



7.2. ábra. Buborékpont fázisdiagramon és egyensúlyi diagramon



7.3. ábra. Harmatpont fázisdiagramon és egyensúlyi diagramon folyadékkal egyensúlyt tartó pára y összetételét.

Fordítva, ha megadjuk a pára y összetételét, akkor állandó nyomáson (**7.3a-b. ábra**) az y moltörthöz tartozó függőleges egyenes és a felső (a párára vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az y összetételű pára T_H harmatponti hőmérsékletét. Az illető T_H hőmérséklethez tartozó vízszintes egyenes és az alsó (a folyadékra vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az y összetételű párával egyensúlyt tartó folyadék x összetételét.

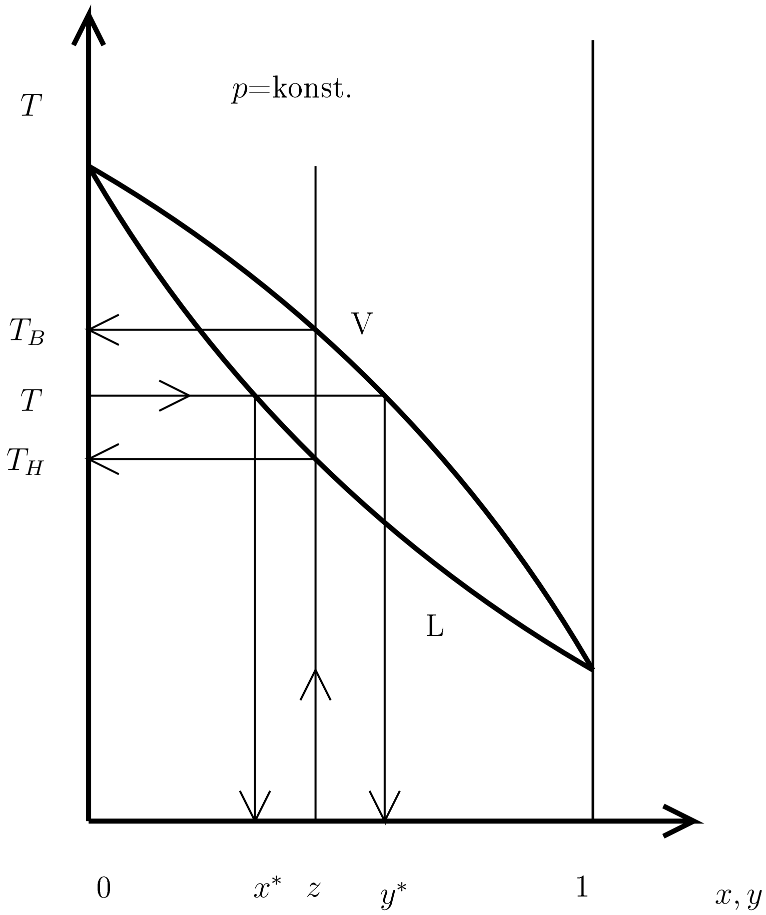
Ha a pára y összetételét állandó hőfokon adjuk meg (**7.3c-d. ábra**), akkor az y moltörthöz tartozó függőleges egyenes és az alsó (a párára vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az y összetételű pára p_H harmatponti nyomását. Az illető p_H nyomáshoz tartozó vízszintes egyenes és a felső (a folyadékra vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az y összetételű párával egyensúlyt tartó folyadék x összetételét.

Többkomponensű rendszerek esetében az alapelv ugyanez, csak nem fázisgörbék, hanem fázisfelületek és fázis-hiperfelületek szerepelnek. Numerikusan nehezebb megkeresni egy többváltozós felület és az adott összetételű egyenes metszéspontját, de egyszerű pára/folyadék egyensúlyi számításnál mindig csak négyféle feladat lehetséges: adott nyomáson buborékponti hőmérséklet vagy harmatponti hőmérséklet, és adott hőmérsékleten buborékponti nyomás vagy harmatponti nyomás meghatározása.

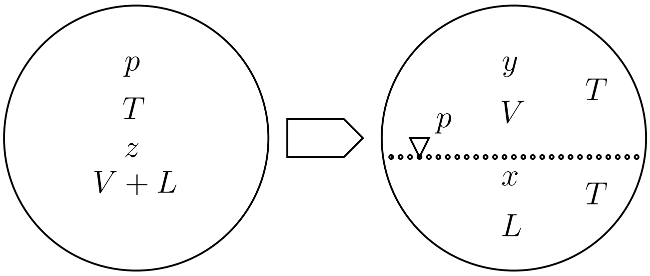
Megoszlási (vagy "flash"-) számításokról beszélünk, ha megadjuk az elegy brutto $\boldsymbol{z}$ összetételét és egy vagy több egyéb termodinamikai adatát, és keressük az anyag teljes állapotát. Az összetételek, hőfok és nyomás megfelelő kombinációit mutatja biner rendszerek esetében állandó nyomás mellett a **7.4 ábra**. A p-T-$\boldsymbol{z}$ pont elhelyezkedése a fázidiagramon önmagában nem ad meg minden ismeretet az anyag állapotáról. Ahogy adott p mellett T változásával vagy adott T mellett p változásával elmozdul a p-T-$\boldsymbol{z}$ pont a diagramon, úgy változik a rendszer brutto fajlagos energiája (entalpiája, enrópiája, szabadenergiája, szabadentalpiája) is. Hagyományosan q-val jelöljük a $\boldsymbol{z}$ összetételű elegy ún. *hőállapotát* vagy kondenzálási állapotát, ami azt mutatja meg, hogy az elegy entalpiája a kondenzálási energiának hányszorosával tér el a harmatponti entalpiától. Ennek értéke harmatponton $q = 0$, buborékponton $q = 1$.

A **7.4 ábra** által mutatott számításokat a **7.5 ábra** szerint (is) értelmezhetjük. Megadjuk az elegy brutto $\boldsymbol{z}$ összetételét, a p nyomást és a T hőmérsékletet, és keressük az anyag állapotát, hogy t.i. az folyadék, gáz, vagy két fázisra válik szét; illetve hogy az utóbbi esetben milyen arányban, és milyen összetételű fázisokat képez, valamint mi a rendszer (és fázisainak) fajlagos entalpiája (ez utóbbit az ábrán nem jelöltük). Azonban ez csak az egyik lehetséges kérdés. A nyomás vagy a hőmérséklet helyett adott lehet a rendszer fajlagos entalpiája, ekkor kérdés a megfelelő hiányzó nyomás vagy hőmérséklet értéke is.

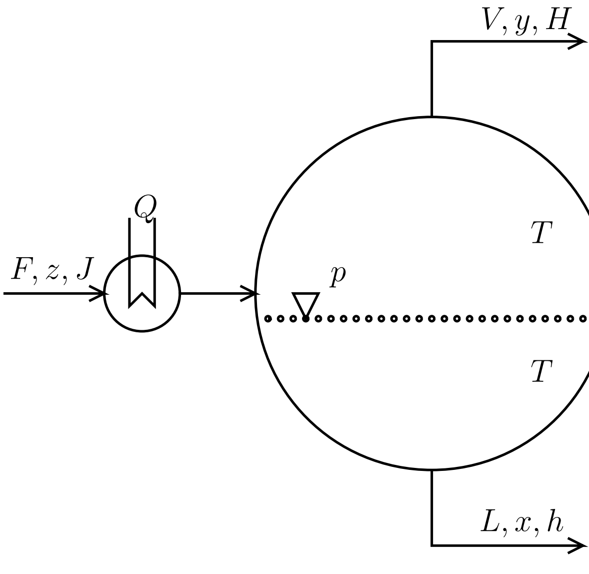
A **7.5 ábra** a megoszlási számításoknak csak egy részét értelmezi. A pára-folyadék megoszlási számításokat legtágabban a **7.6 ábra**, az ú.n. flash-elrendezés szerint értelmezhetjük. A flash (angol szó, jelentése: villan, hirtelen elillan) eredetileg azt a



7.4. ábra. Flash-feladat fázisdiagramon



7.5. ábra. Statikus flash-feladat



7.6. ábra. Állandósult állapotú flash-feladat

7.1. táblázat. Tipikus flash-számítások

Adott (előírt)	Keresett	Megjegyzés
$\boldsymbol{z}$, p, T	J, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	izoterm-izobar ("izoterm") flash
$\boldsymbol{z}$, p, J	T, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	izobar adiabatikus ("adiabatikus") flash
$\boldsymbol{z}$, J, T	p, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	izoterm adiabatikus flash
$\boldsymbol{z}$, p, V/L, J	T, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	fázisarányhoz hőfok
$\boldsymbol{z}$, T, V/L, J	p, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	fázisarányhoz nyomás
$\boldsymbol{z}$, p, x_i, J	T, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	adott tisztaság eléréséhez
$\boldsymbol{z}$, T, x_i, J	p, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	adott tisztaság eléréséhez
$\boldsymbol{z}$, p, y_i, J	T, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	adott tisztaság eléréséhez
$\boldsymbol{z}$, T, y_i, J	p, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	adott tisztaság eléréséhez
$\boldsymbol{z}$, p, v_i/f_i, J	T, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	adott kinyerés eléréséhez
$\boldsymbol{z}$, T, v_i/f_i, J	p, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	adott kinyerés eléréséhez
$\boldsymbol{z}$, y_i, v_i/f_i, J	p, T, V/L, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, h, H	adott tisztaság és kinyerés eléréséhez

folyamatos műveletet jeleni, melynek során a folyadékkal nyomás alatt energiát közölnek, majd fojtószelepen áteresztve kisebb nyomású térbe vezetik, ahol egy része hirtelen elpárolog.

A flash-számítások nagyon sokfélék lehetnek. A fent jelzett számításokon kívül a folyamatos műveletben előírhatjuk a kívánt fázisarányt, egy komponens kívánt összetételét egy adott fázisban, egy komponens széválasztási arányát a két fázis között (vagy kinyerési törtjét: mennyisége egy fázisban, osztva a tápbeli mennyiséggel). Éppen ezért legtágabb értelemben a flash-számításokhoz tartoznak az egyszerű egyensúlyi számítások is. Mindezekhez kereshetjük a tápbeli entalpia és a termékek entalpiája közti kükönbséget, vagyis a szükséges hőközlést is. Ha a hőközlést adjuk meg, az egyenértékű a brutto fajlagos entalpia megadásával.

Tipikus flash-számítási feladatokat sorol fel a **reftab7.2.1. táblázat**. Ebben J a kiindulási (táp) anyag fajlagos entalpiáját, h a folyadékfázis fajlagos entalpiáját, H a pára fázis fajlagos entalpiáját, f, és v pedig a táp- és a pára-beli moláramokat jelöli.

7.3. φ/φ, φ/γ és γ/γ módszerek

Elegyek pára-folyadék és folyadék-folyadék egyensúlyának és megoszlásának számításánál az egyes egyensúlyi fázisok jellemzésére akár a (6.3.3) és (6.3.6)–(6.3.7) alakú állapotegyenleteket, akár az elegyítési többlet-szabadentalpia modelleken alapuló, (6.3.9) alakú aktivitási együttható függvényeket használhatjuk. Állapotegyenletek használata esetében a vizsgált fázis fugacitásának számításához a (6.3.4) egyenletnek a megfelelő állapotegyenletre levezetett konkrét (célszerűen analitikusan kifejezett) alakjával határozzuk meg a parciális fugacitási együttható (φ_i) értékét, és a fugacitást a (6.3.2) képlettel számítjuk. Elegyítési többlet-szabadentalpia modell alkalmazásakor közvetlenül a (6.3.9) alakkal határozzuk meg az aktivitási együttható (γ_i) értékét, és a fugacitást a (6.3.8) képlettel számítjuk. Két fázis fugacitásainak összehasonlításakor ezért háromféle párosítás alkalmazható:

1. ***φ/φ* módszer**: Ha mindkét fázist állapotegyenlettel modellezzük, akkor a nyomás algebrailag kiesik:

$$y_i^I \varphi_i^I = y_i^{II} \varphi_i^{II} \tag{7.3.1a}$$

   Az egyes fázisokban a parciális fugacitási együtthatókat az adott nyomáson és hőmérsékleten, és az illető fázis $\boldsymbol{y}$ összetétele mellett számítjuk. Ekkor az egyensúlyi moltörtek aránya, az ún. egyensúlyi arány (egyensúlyi "állandó", bár egyáltalán nem állandó):

$$K_i^{II/I} \equiv \frac{y_i^{II}}{y_i^I} = \frac{\varphi_i^{II}}{\varphi_i^I} \equiv \exp\left(\ln \varphi_i^{II} - \ln \varphi_i^I\right) \tag{7.3.1b}$$

   Pára-folyadék egyensúly kialakulása esetén a megfelelő egyenletek:

$$y_i \varphi_i^V = x_i \varphi_i^L \tag{7.3.1c}$$

   ahol y_i a párabeli és x_i a folyadékbeli moltört, és

$$K_i \equiv K_i^{V/L} \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \equiv \exp\left(\ln \varphi_i^L - \ln \varphi_i^V\right) \tag{7.3.1d}$$

2. ***φ/γ* módszer**: Ha az egyik fázist állapotegyenlettel, a másikat elegyítési többlettel modellezzük, akkor a két oldal nem azonos alakú:

$$y_i \varphi_i^V p = \gamma_i x_i \varphi_i^\circ p_i^\circ \mathcal{P} \tag{7.3.2a}$$

   Itt most a jobboldalról feltételezzük, hogy kondenzált fázist (legtöbbször folyadékot) ír le (különben a tenziónak nincs értelme), a baloldalról pedig, hogy a pára fázist írja le. Baloldalon a rendszer össznyomása és a vizsgált nyomáson és hőmérsékleten, valamint a pára $\boldsymbol{y}$ összetételénél számítható parciális fugacitási együttható szerepel. A jobboldalon az adott hőmérsékleten és valamilyen referencianyomáson, valamint a folyadék $\boldsymbol{x}$ összetételénél számítható aktivitási együttható, a tiszta komponensnek az adott hőmérsékleten vett tenziója, és a tiszta komponensnek, mint párának ezen a hőmérsékleten és tenzión vett fugacitási együtthatója szerepel. Ezeket egészíti ki a *Poynting*-korrekció. Az egyensúlyi arány kifejezése:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \varphi_i^\circ p_i^\circ \mathcal{P}}{\varphi_i^V p} \tag{7.3.2b}$$

3. $\boldsymbol{\gamma/\gamma}$ ***módszer***: Ha mindkét (folyadék-)fázist elegyítési többlettel modellezzük, akkor a tenziók és a korrekciók algebrailag kiesnek:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \tag{7.3.3a}$$

Mindkét fázisban az adott hőfokon és az illető fázis $\boldsymbol{x}$ összetétele mellett kell számítani az aktivitási együtthatót. Az egyensúlyi arány kifejezése:

$$K_i^{II/I} \equiv \frac{x_i^{II}}{x_i^I} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} \equiv \exp\left(\ln \gamma_i^{II} - \ln \gamma_i^I\right) \tag{7.3.3b}$$

A φ/φ módszert és a φ/γ módszert pára-folyadék és folyadék-folyadék megoszlásra is alkalmazhatjuk, a γ/γ módszert csak folyadék-folyadék megoszlásra. A φ/φ módszer és a γ/γ módszer alkalmazása logikailag világos, egyszerű. A φ/γ módszer egzakt alkalmazásánál azonban olyan sok, különféle értéket és modellt kell felhasználni és számítani, hogy lehetőség szerint egyszerűsített alakjait alkalmazzuk. A pára-oldalon alacsony nyomáson és nemasszociáló molekulák esetében elhanyagolhatjuk a parciális fugacitási együttható értékét, és a párát közel tökéletes gázok ideális elegyének tekinthetjük. A folyadék-oldalon ugyancsak alacsony nyomáson elhanyagolható a *Poynting*-korrekció és a tiszta komponens fugacitási együtthatója. Ezzel az ún. *módosított Raoult-Dalton* összefüggéshez jutunk:

$$\boxed{y_i p = \gamma_i x_i p_i^\circ} \tag{7.3.4a}$$

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i p_i^\circ}{p} \tag{7.3.4b}$$

A (7.3.1a)-(7.3.4b) egyenletek mind az általános

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{7.3.5}$$

egyensúlyi kritérium esetei, ahol c a komponensek száma. Az egyensúlyi számításoknál mindig feltételezzük, hogy az egyik fázis összetétele és valamelyik intezív paramétere (T vagy p) adott, és keressük a másik intenzív paramétert, valamint a másik (az adottal egyensúlyt tartó) fázis összetételét. Vagyis a keresett változók száma $c + 1$. Azonban a keresett összetételnek is ki kell elégítenie a moltört-összegzési feltételt (a moltörtek összege 1), ezért az ismeretlen értékű változók száma c-re csökkenthető. Ötkomponensű elegy esetében tehát az egyensúlyi számítások matematikai szempontból nézve ötváltozós egyenletrendszer gyökének megkeresését jelentik. A megoszlási számítások esetében az intenzív paraméter vagy paraméterek és esetleges megoszlási előírások mellett a brutto összetétel adott, és keressük mindkét (vagy több) megoszló fázis összetételét. Ezért a megoszlási számításokban még több az ismeretlen értékű változók száma.

Ebből nem következik, hogy valóban c-változós, illetve megoszlási számítások esetén még több változó szerinti iterációt kell végrehajtani, mert esetenként a megoldandó egyenletrendszer megfelelő átalakítással lényegesen kevesebb változó szerinti függvénnyé is átalakítható, amint a következő *alfejezetekben* rögtön megmutatjuk. A gyökkeresés tetszőleges kereső eljárással történhet, azonban a *7.4 – 7.7 alfejezetekben* bemutatott eljárások egyszerűek, átláthatók (vagyis ezek alapján a feladat és megoldása jól megérthető), és könnyen végrehajthatók.

7.4. Pára/folyadék egyensúlyi számítások φ/γ módszer alkalmazásával

7.4.1. Ideális elegy

Ekkor az egyensúlyi arány nem függ az összetételtől, hanem csak a hőmérséklet és a nyomás függvénye:

$$K_i = K_i(T, p) = \frac{p_i^\circ}{p} \qquad (7.4.1)$$

ahol a tenzió a hőmérséklet függvénye. Ekkor az egyensúlyi számítások nagyon egyszerűek. Legegyszerűbb a buborékponti nyomás meghatározása adott hőmérsékleten:

7.4.1.1. Algoritmus: *Buborékponti nyomás meghatározása*
Adott: T hőmérséklet és $\boldsymbol{x}$ folyadékösszetétel
Keresett: p_B buborékponti nyomás és $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi pára-összetétel
Becslés: -

1. A komponensek tenziógörbéinek ismeretében kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Kiszámítjuk a keresett p_B össznyomást:

$$p_B \Leftarrow \sum_i x_i p_i^\circ \qquad (7.4.2)$$

3. Kiszámítjuk az egyensúlyi pára-moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{x_i p_i^\circ}{p_B} \qquad (7.4.3)$$

4. A számítást befejezzük.

Ez az algoritmus egyszerű behelyettesítések sorozata, ciklust (numerikus gyökkeresést) nem tartalmaz. Az összes többi feladataban numerikusan kell gyököt keresni.

7.4.1.2a. Algoritmus: *Harmatponti nyomás meghatározása*
Adott: T hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ pára-összetétel
Keresett: p_H harmatponti nyomás és $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel
Becslés: p_H értékét alkalmas p-vel becsüljük.

1. A komponensek tenziógörbéinek ismeretében kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Kiszámítjuk a folyadék-moltörteket:
$$x_i \Leftarrow \frac{y_i p}{p_i^\circ} \tag{7.4.4}$$
3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:
$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.5}$$
4. Normalizáljuk a moltörteket:
$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.6}$$
5. Kiszámítjuk a kapott folyadék-összetételhez tartozó buborékponti nyomást:
$$p_B \Leftarrow \sum_i x_i p_i^\circ \tag{7.4.7}$$
6. Ha a becsült p és a számított p_B nyomások egy előírt hibahatáron belül megegyeznek, akkor a becsült nyomást elfogadjuk harmatponti nyomásnak: $p_H \Leftarrow p$, és a számítást befejezzük.
7. Ellenkező esetben módosítjuk p értékét, és visszatérünk a 2. ponthoz.

A fenti algoritmus átfogalmazható a következő alakban:

7.4.1.2b. Algoritmus: *Harmatponti nyomás meghatározása*
Adott: T hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ pára-összetétel
Keresett: p_H harmatponti nyomás és $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel
Becslés: p_H értékét alkalmas p-vel becsüljük.

1. A komponensek tenziógörbéinek ismeretében kiszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat:
$$K_i \Leftarrow \frac{p_i^\circ}{p} \tag{7.4.8}$$
2. Kiszámítjuk a folyadék-moltörteket:
$$x_i \Leftarrow \frac{y_i}{K_i} \tag{7.4.9}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.10}$$

4. Normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.11}$$

5. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült nyomást elfogadjuk harmatponti nyomásnak: $p_H \Leftarrow p$, és a számítást befejezzük.
7. Ellenkező esetben módosítjuk p értékét, és visszatérünk a 2. ponthoz.

Ha a számított buborékponti nyomás nagyobb, mint a becsült nyomás, vagy ha a számított moltört-összeg nagyobb, mint 1, akkor a becsült nyomás értékét csökkenteni, ellenkező esetben növelni kell. A nagy számított buborékponti nyomás ugyanis azt jelenti, hogy a számított folyadékban az egyensúlyi értéknél nagyobb az illékony komponensek aránya a nehezebben illó komponensek rovására.

7.4.1.3a. Algoritmus: *Buborékponti hőmérséklet meghatározása*
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{x}$ folyadék-összetétel
Keresett: T_B harmatponti hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi pára-összetétel
Becslés: T_B értékét alkalmas T-vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a parciális nyomásokat:

$$p_i \Leftarrow x_i p_i^\circ \tag{7.4.12}$$

3. Összegezzük a parciális nyomásokat:

$$\pi \Leftarrow \sum_i p_i \tag{7.4.13}$$

4. Ha π értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik p-vel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 6. pontra lépünk.
5. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz.
6. Kiszámítjuk a pára-moltörtek értékét:

$$y_i \Leftarrow \frac{p_i}{\pi} \tag{7.4.14}$$

A számítást befejezzük.

Ha a π számított össznyomás kisebb a megadott p nyomásnál, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell. Az algoritmus átfogalmazható a következő alakban:

7.4.1.3b. Algoritmus: *Buborékponti hőmérséklet meghatározása*
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{x}$ folyadék-összetétel
Keresett: T_B harmatponti hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi pára-összetétel
Becslés: T_B értékét alkalmas T-vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat:
$$K_i \Leftarrow \frac{p_i^\circ}{p} \tag{7.4.15}$$
2. Számítjuk a pára moltörteket:
$$y_i \Leftarrow K_i x_i \tag{7.4.16}$$
3. Összegezzük a moltörteket:
$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.17}$$
4. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 6. pontra lépünk.
5. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz.
6. Normalizáljuk a pára-moltörtek értékét:
$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.18}$$
A számítást befejezzük.

Ha a σ számított összeg kisebb 1-nél, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

7.4.1.4a. Algoritmus: *Harmatponti hőmérséklet meghatározása*
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{y}$ pára-összetétel
Keresett: T_H harmatponti hőmérséklet és $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel
Becslés: T_B értékét alkalmas T-vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Kiszámítjuk a folyadék-moltörteket:
$$x_i \Leftarrow \frac{y_i p}{p_i^\circ} \tag{7.4.19}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.20}$$

4. Normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.21}$$

5. Kiszámítjuk a kapott folyadék-összetételhez tartozó össz-gőznyomást:

$$\pi \Leftarrow \sum_i x_i p_i^\circ \tag{7.4.22}$$

6. Ha a megadott p és a számított π nyomások egy előírt hibahatáron belül megegyeznek, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk harmatponti hőmérsékletnek: $T_H \Leftarrow T$, és a számítást befejezzük.
7. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérsékletet, és visszatérünk az 1. ponthoz.

Ha a π számított nyomás kisebb a megadott p nyomásnál, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell. Az algoritmus átfogalmazható a következő alakban:

7.4.1.4b. Algoritmus: *Harmatponti hőmérséklet meghatározása*
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{y}$ pára-összetétel
Keresett: T_H harmatponti hőmérséklet és $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel
Becslés: T_B értékét alkalmas T-vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{p_i^\circ}{p} \tag{7.4.23}$$

2. Kiszámítjuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i}{K_i} \tag{7.4.24}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.25}$$

4. Ha a számított σ összeg egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk harmatponti hőmérsékletnek: $T_H \Leftarrow T$, és a 6. pontra lépünk.

5. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérsékletet, és visszatérünk az 1. ponthoz.
6. Normalizáljuk a moltörteket:
$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.26}$$
A számítást befejezzük.

Ha a σ számított összeg kisebb 1-nél, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

7.4.2. Tökéletes pára-fázis, nemideális folyadékelegy fázis

Ha a folyadék nem ideális elegy, de a párát tökéletes gázok ideális elegyének tekinthetjük, akkor csak az aktivitási együtthatóval bővülnek az összefüggések, meg esetenként korrekciókkal a folyadékoldalon. Ez lényegesen egyszerűbb számításokat tesz lehetővé, mintha a pára összetételétől is függne az egyensúlyi arány értéke, de a számítások az aktivitási együttható modell jelenléte miatt bonyolultabbak, mint a *7.4.1. szakaszban*. Mivel az aktivitási együttható a folyadék-összetételtől függ (és nem a pára-összetételtől), a buborékpont-számítások egyszerűbbek, mint a harmatpont-számítások. Adott folyadékösszetétel mellett ráadásul ugyanúgy monoton nő a gőznyomás a hőmérséklettel, mint ideális elegyben.

7.4.2.1a. Algoritmus: *Buborékponti hőmérséklet meghatározása*
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{x}$ folyadék-összetétel
Keresett: T_B buborékponti hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi pára-összetétel
Becslés: T_B értékét alkalmas T-vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a γ_i aktivitási együtthatókat.
3. Számítjuk a parciális nyomásokat:
$$p_i \Leftarrow \gamma_i x_i p_i^\circ \tag{7.4.27}$$
4. Összegezzük a parciális nyomásokat:
$$\pi \Leftarrow \sum_i p_i \tag{7.4.28}$$
5. Ha π értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik p-vel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 7. pontra lépünk.
6. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz.

7. Kiszámítjuk a pára-moltörtek értékét:

$$y_i \Leftarrow \frac{p_i}{\pi} \tag{7.4.29}$$

A számítást befejezzük.

Ha a π számított össznyomás kisebb a megadott p nyomásnál, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell. Az algoritmus átfogalmazható a következő alakban:

7.4.2.1b. Algoritmus: *Buborékponti hőmérséklet meghatározása*
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{x}$ folyadék-összetétel
Keresett: T_B buborékponti hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi pára-összetétel
Becslés: T_B értékét alkalmas T-vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat és a γ_i aktivitási együtthatókat.
2. Számítjuk a K_i egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{\gamma_1 p_i^\circ}{p} \tag{7.4.30}$$

3. Számítjuk a pára moltörteket:

$$y_i \Leftarrow K_i x_i \tag{7.4.31}$$

4. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i y_i \tag{7.4.32}$$

5. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 7. pontra lépünk.
6. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz.
7. Normalizáljuk a pára-moltörtek értékét:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma} \tag{7.4.33}$$

A számítást befejezzük.

Ha a σ számított összeg kisebb 1-nél, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

7.4.2.2. Algoritmus: *Buborékponti nyomás meghatározása*
Adott: T hőmérséklet és $\boldsymbol{x}$ folyadék-összetétel
Keresett: p_B buborékponti nyomás és $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi pára-összetétel
Becslés: -

1. Kiszámítjuk a p_i° tenziókat és a γ_i aktivitási együtthatókat.
2. Kiszámítjuk a keresett p_B össznyomást:

$$p_B \Leftarrow \sum_i x_i p_i^\circ \tag{7.4.34}$$

3. Kiszámítjuk az egyensúlyi pára-moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{x_i p_i^\circ}{p_B} \tag{7.4.35}$$

A számítást befejezzük.

7.4.2.3. Algoritmus: *Harmatponti hőmérséklet meghatározása*
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{y}$ pára-összetétel
Keresett: T_H harmatponti hőmérséklet és $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel
Becslés: T_H értékét alkalmas T-vel becsüljük, a γ_i aktivitási együtthatók értékét 1-gyel becsüljük.

1. Számítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i p}{\gamma_i p_i^\circ} \tag{7.4.36}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.37}$$

4. Normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.38}$$

5. Számítjuk a γ_i aktivitási együtthatókat.
6. Számítjuk a kapott folyadék-összetételhez tartozó össz-gőznyomást:

$$\pi \Leftarrow \sum_i \gamma_i x_i p_i^\circ \tag{7.4.39}$$

7. Ha a megadott p és a számított π nyomások egy előírt hibahatáron belül megegyeznek, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk harmatponti hőmérsékletnek: $T_H \Leftarrow T$, és a számítást befejezzük.
8. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérsékletet, és visszatérünk az 1. ponthoz.

Ha a π számított nyomás kisebb a megadott p nyomásnál, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

7.4.2.4. Algoritmus: *Harmatponti nyomás meghatározása*
Adott: T hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ pára-összetétel
Keresett: p_H harmatponti nyomás és $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel
Becslés: p_H értékét alkalmas Tp-vel becsüljük, a γ_i aktivitási együtthatók értékét 1-gyel becsüljük.

1. Számítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a folyadék-moltörteket:
$$x_i \Leftarrow \frac{y_i p}{\gamma_i p_i^\circ} \tag{7.4.40}$$
3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:
$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.41}$$
4. Normalizáljuk a moltörteket:
$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.42}$$
5. Számítjuk a γ_i aktivitási együtthatókat.
6. Számítjuk a kapott folyadék-összetételhez tartozó össz-gőznyomást:
$$\pi \Leftarrow \sum_i \gamma_i x_i p_i^\circ \tag{7.4.43}$$
7. Ha a becsült p és a számított π nyomások egy előírt hibahatáron belül megegyeznek, akkor a becsült nyomást elfogadjuk harmatponti nyomásnak: $p_H \Leftarrow p$, és a számítást befejezzük.
8. Ellenkező esetben módosítjuk a p nyomást, és visszatérünk a 2. ponthoz.

Ha a π számított nyomás kisebb a becsült p nyomásnál, akkor növelni kell a nyomást, ellenkező esetben csökkenteni kell.

7.4.3. Általános φ/γ eset

Ha a pára oldalon is összetételfüggő tulajdonságokat (paricális fugacitási együtthatót) kell számítani, akkor a számításokban eggyel több ciklus fordul elő.

7.4.3.1. Algoritmus: *Buborékponti hőmérséklet meghatározása*
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{x}$ folyadék-összetétel
Keresett: T_B buborékponti hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi pára-összetétel
Becslés: T_B értékét alkalmas T-vel becsüljük, a pára-oldali φ_i fugacitási együtthatókat 1-gyel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a γ_i aktivitási együtthatókat.
3. Beállítjuk egy n számláló értékét $n \Leftarrow$ 0-ra.
4. Számítjuk az egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{\gamma_i p_i^\circ}{\varphi_i p} \tag{7.4.44}$$

5. Számítjuk a pára-moltörtek értékét:

$$y_i \Leftarrow K_i x_i \tag{7.4.45}$$

6. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i y_i \tag{7.4.46}$$

7. Ha $n = 0$, akkor a 10. pontra lépünk. Ellenkező esetben:
8. Ha a most számított σ összeg és az előzőleg számított σ_e összeg egy előre megadott hibahatáron belül megegyezik, akkor a 14. pontra lépünk (kilépünk a belső ciklusból).
9. Ellenkező esetben tároljuk a kapott moltört-összeg értékét:

$$\sigma_e \Leftarrow \sigma \tag{7.4.47}$$

10. n értékét növeljük:

$$n \Leftarrow n + 1 \tag{7.4.48}$$

11. Normalizáljuk a pára-moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma} \tag{7.4.49}$$

12. Számítjuk a párabeli φ_i fugacitási együtthatókat.
13. Visszlépünk a 4. pontra (belső ciklus).
14. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 16. pontra lépünk.
15. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz (külső ciklus).
16. Újra normalizáljuk a moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma} \tag{7.4.50}$$

A számítást befejezzük.

Ha a σ számított összeg kisebb 1-nél, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

7.4.3.2. Algoritmus: *Buborékponti nyomás meghatározása*
Adott: T hőmérséklet és $\boldsymbol{x}$ folyadék-összetétel
Keresett: p_B buborékponti nyomás és $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi pára-összetétel
Becslés: p_B értékét alkalmas p-vel becsüljük, a pára-oldali φ_i fugacitási együtthatókat 1-gyel becsüljük.

1. Kiszámítjuk a p_i° tenziókat és a γ_i aktivitási együtthatókat.
2. Beállítjuk egy n számláló értékét $n \Leftarrow 0$-ra.
3. Számítjuk az egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{\gamma_i p_i^\circ}{\varphi_i p} \tag{7.4.51}$$

4. Számítjuk a pára-moltörtek értékét:

$$y_i \Leftarrow K_i x_i \tag{7.4.52}$$

5. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i y_i \tag{7.4.53}$$

6. Ha $n = 0$, akkor a 9. pontra lépünk. Ellenkező esetben:
7. Ha a most számított σ összeg és az előzőleg számított σ_e összeg egy előre megadott hibahatáron belül megegyezik, akkor a 12. pontra lépünk.
8. Ellenkező esetben tároljuk a kapott moltört-összeg értékét:

$$\sigma_e \Leftarrow \sigma \tag{7.4.54}$$

9. n értékét növeljük:

$$n \Leftarrow n + 1 \tag{7.4.55}$$

10. Normalizáljuk a pára-moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma} \tag{7.4.56}$$

11. Számítjuk a párabeli φ_i fugacitási együtthatókat. Visszalépünk a 3. pontra.
12. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 14. pontra lépünk.
13. Ellenkező esetben módosítjuk a p nyomás értékét, és visszatérünk a 2. ponthoz (külső ciklus).

14. Újra normalizáljuk a moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma} \tag{7.4.57}$$

A számítást befejezzük.

7.4.3.3. Algoritmus: *Harmatponti hőmérséklet meghatározása*

Adott: p nyomás és $\boldsymbol{y}$ pára-összetétel
Keresett: T_H harmatponti hőmérséklet és $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel
Becslés: T_H értékét alkalmas T-vel becsüljük, a folyadékoldali γ_i aktivitási együtthatókat 1-gyel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a φ_i fugacitási együtthatókat.
3. Beállítjuk egy n számláló értékét $n \Leftarrow 0$-ra.
4. Számítjuk az egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{\gamma_i p_i^\circ}{\varphi_i p} \tag{7.4.58}$$

5. Számítjuk a folyadék-moltörtek értékét:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i}{K_i} \tag{7.4.59}$$

6. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.60}$$

7. Ha $n = 0$, akkor a 10. pontra lépünk. Ellenkező esetben:
8. Ha a most számított σ összeg és az előzőleg számított σ_e összeg egy előre megadott hibahatáron belül megegyezik, akkor a 13. pontra lépünk (kilépünk a belső ciklusból).
9. Ellenkező esetben tároljuk a kapott moltört-összeg értékét:

$$\sigma_e \Leftarrow \sigma \tag{7.4.61}$$

10. n értékét növeljük:

$$n \Leftarrow n + 1 \tag{7.4.62}$$

11. Normalizáljuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.63}$$

12. Számítjuk a folyadékbeli γ_i aktivitási együtthatókat. Visszlépünk a 4. pontra (belső ciklus).

13. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk harmatponti hőmérsékletnek: $T_H \Leftarrow T$, és a 15. pontra lépünk.
14. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz (külső ciklus).
15. Újra normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.64}$$

A számítást befejezzük.

7.4.3.4. Algoritmus: *Harmatponti nyomás meghatározása*
Adott: T hőmérséklet és $\boldsymbol{y}$ pára-összetétel
Keresett: p_H harmatponti nyomás és $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel
Becslés: p_H értékét alkalmas p-vel becsüljük, a folyadékoldali γ_i aktivitási együtthatókat 1-gyel becsüljük.

1. Az adott hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a φ_i fugacitási együtthatókat.
3. Beállítjuk egy n számláló értékét $n \Leftarrow 0$-ra.
4. Számítjuk az egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{\gamma_i p_i^\circ}{\varphi_i p} \tag{7.4.65}$$

5. Számítjuk a folyadék-moltörtek értékét:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i}{K_i} \tag{7.4.66}$$

6. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i \tag{7.4.67}$$

7. Ha $n = 0$, akkor a 10. pontra lépünk. Ellenkező esetben:
8. Ha a most számított σ összeg és az előzőleg számított σ_e összeg egy előre megadott hibahatáron belül megegyezik, akkor a 13. pontra lépünk (kilépünk a belső ciklusból).
9. Ellenkező esetben tároljuk a kapott moltört-összeg értékét:

$$\sigma_e \Leftarrow \sigma \tag{7.4.68}$$

10. n értékét növeljük:

$$n \Leftarrow n + 1 \tag{7.4.69}$$

11. Normalizáljuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.70}$$

12. Számítjuk a folyadékbeli γ_i aktivitási együtthatókat. Visszlépünk a 4. pontra (belső ciklus).
13. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült nyomást elfogadjuk harmatponti nyomásnak: $p_H \Leftarrow p$, és a 15. pontra lépünk.
14. Ellenkező esetben módosítjuk a p nyomás értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz (külső ciklus).
15. Újra normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma} \tag{7.4.71}$$

A számítást befejezzük.

7.5. Pára/folyadék egyensúlyi számítások φ/φ módszer alkalmazásával

A fugacitási együtthatókat mindig az adott vagy becsült hőmérsékleten és nyomáson, és az adott vagy becsült összetétel mellett kell számítani, és a megfelelő térfogatgyök felhasználásával. Ha buborékpontot számítunk, akkor az $\boldsymbol{x}$ folyadékösszetétel mellett kapott három valós térfogatgyök közül a legkisebbet kell használni a folyadékfázisbeli fugacitási együttható számításához, de a legnagyobb gyök nem használható az egyensúlyi párában érvényes fugacitási együttható meghatározására. Az egyensúlyi párában érvényes fugacitási együttható meghatározásához először becsülni kell a pára $\boldsymbol{y}$ összetételét, és ezen összetétel mellett kell számítani a valós térfogat-gyököket, melyek közül a legnagyobb használható a fugacitási együtthatók számításához. Harmatpont számításánál a helyzett éppen fordított.

Mivel a folyadék és a pára fázis nemidealitásának modellje azonos, megadhatjuk mind a négy feladat számításának közös vázlatát:

7.5. Algoritmus: *Egyensúlyi számítás φ/φ módszerrel*
Adott: T (vagy p) és $\boldsymbol{y^I}$ összetétel (folyadék vagy pára)
Keresett: p^* (vagy T^*) és $\boldsymbol{y^{II}}$ összetétel (pára vagy folyadék)
Becslés: p^* (avagy T^*) értékét alkalmas T-vel (p-vel) becsüljük; a φ^I és φ^{II} fugacitási együtthatókat 1-gyel vagy pontosabb módszerel becsüljük, vagy ezek helyett a K_i egyensúlyi arányokat becsüljük.

1. Számítjuk a φ_i^I fugacitási együtthatókat.
2. Beállítjuk egy n számláló értékét $n \Leftarrow 0$-ra.

3. Számítjuk az egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{\varphi^I}{\varphi^{II}} \tag{7.5.1}$$

4. Számítjuk az egyensúlyi moltörtek értékét:

$$y_i^{II} \Leftarrow K_i y_i^I \tag{7.5.2}$$

5. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i y_i^{II} \tag{7.5.3}$$

6. Normalizáljuk a moltörteket:

$$y_i^{II} \Leftarrow \frac{y_i^{II}}{\sigma} \tag{7.5.4}$$

7. Számítjuk a φ_i^{II} fugacitási együtthatókat.
8. Számítjuk az egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{\varphi^I}{\varphi^{II}} \tag{7.5.5}$$

9. Ha $n = 0$, akkor a 12. pontra lépünk.
10. Ellenkező esetben számítjuk az előzőleg és most számolt moltörtek eltérését (négyzetes vagy abszzolut érték, mindegy, csak valamilyen értelmes norma legyen):

$$\Delta \Leftarrow \sum_i \left| y_i^{II} - ye_i^{II} \right| \tag{7.5.6}$$

11. Ha a számított Δ eltérés kisebb, mint egy előre megadott kicsiny pozitív δ, akkor a 14. pontra lépünk (kilépünk a belső ciklusból).
12. Ellenkező esetben tároljuk a kapott moltörtek értékét:

$$ye_i^{II} \Leftarrow y_i^{II} \tag{7.5.7}$$

13. n értékét növeljük:

$$n \Leftarrow n + 1 \tag{7.5.8}$$

és visszlépünk a 3. pontra (belső ciklus).
14. Ha σ értéke egy előírt ε hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült nyomást (hőmérsékletet) elfogadjuk a keresett nyomásnak (hőmérsékletnek): $p^* \Leftarrow p \quad (T^* \Leftarrow T)$, és a számítást befejezzük.
15. Ellenkező esetben módosítjuk a p nyomás (T hőmérséklet) értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz (külső ciklus).

Ez a vázlat finomítandó annak megfelelően, hogy a kezdeti hőfok/nyomás becslés és az összetétel esetleg nem felel meg a kívánt fázisnak. Például folyadékfázis számításakor a becsült hőmérsékleten az adott összetétel mellett egyetlen valós gyököt kapunk, és az nagyobb, mint a kritikus térfogat: ez nem használható a folyadékbeli fugacitások becslésére. Az ilyen jellegű hibák felismerésére és kezelésére eseti, speciális megoldások alkalmazhatók.

7.6. Pára/folyadék megoszlások számítása

Az egyszerű egyensúlyi számítások esetében mindig ismerjük az egyik fázis összetételét, és az egyensúlyi arány alkalmas becslése után számíthatjuk a másik fázis becsült összetételét, annak alapján pedig fugacitását. Mivel a megoszlási feladatoknál egyik egyensúlyi fázis összetételét sem ismerjük, az egyensúlyi arány becslése nem elegendő a fázisok számításához. Ha viszont ismert a fázisarány, vagy jó becslésünk van róla, akkor a két fázis összetétele a következők alapján számítható:

Ha F, V és L jelöli sorra a táp, a pára és a folyadék mennyiségét, továbbá λ jelöli a $\lambda = L/F$ folyadékarányt, akkor az alábbi komponensmérlegek

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{7.6.1}$$

és az

$$F = V + L \tag{7.6.2}$$

teljes anyagmérleg alapján felírható a folyadékaránnyal kifejezett komponensmérleg:

$$z_i = (1 - \lambda)y_i + \lambda x_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{7.6.3}$$

A K_i egyensúlyi arány ismeretében mindkét fázis összetétele kifejezhető:

$$x_i = \frac{z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{7.6.4}$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{7.6.5}$$

A moltörtek összegének 1-et kell adniuk:

$$\sum_i \frac{z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} = 1 \tag{7.6.6}$$

$$\sum_i \frac{K_i z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} = 1 \tag{7.6.7}$$

Adott K_i egyensúlyi arányokhoz megkereshető az a λ folyadékarány, ami mellett vagy a folyadék-moltörtek vagy a pára-moltörtek összege 1-et ad. (A két feltétel egyszerre csak akkor teljesül, ha a λ és a K_i értékek összetartoznak.) Adott (becsült) K_i értékek mellett megkereshető akár (7.6.6), akár (7.6.7) λ-gyöke, amit (7.6.4)-be és (7.6.5)-be helyettesítve megkapjuk a fázisok összetételeit. Az egyik fázisban (amelyre nézve a gyököt megkerestük) a moltörtek összege 1, a másikban a moltörteket normalizálni kell. A (7.6.6) és (7.6.7) egyenletek azonban nem monoton változnak a $0 \leq \lambda \leq 1$ tartományban, ami numerikus nehézséget okozhat. Ezért célszerű ezek helyett a kettő kombinációjából számítani a folyadékarányt:

$$\psi(\lambda) \equiv \sum_i y_i - \sum_i x_i = \sum_i \frac{(K_i - 1) z_i}{\lambda + (1 - \lambda) K_i} = 0 \tag{7.6.8}$$

Az így kapott moltörtek általában egyik fázisban sem elégítik ki az összegzési feltételt, ezért ezeket (mindkét fázisban) normalizálni kell. Viszonzásképpen a (7.6.8)-ban definiált $\psi(\lambda)$ függvény deriváltja, vagyis

$$\frac{\mathrm{d}\psi(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} = \sum_i \frac{(K_i - 1)^2 z_i}{[\lambda + (1 - \lambda) K_i]^2} > 0 \tag{7.6.9}$$

mindig pozitív, tehát $\psi(\lambda)$ szigorúan monoton növekvő függvény, ami megkönnyíti a gyökkeresést.

Az izoterm-izobar és az adiabatikus flash számításoknál nem tudhatjuk előre, hogy a rendszer valóban kétfázisú-e, illetve, hogy ha nem, akkor folyadék- vagy pára fázisban van-e. Akármelyik állapotban van is a rendszer a modell szerint, a számítás befejezése előtt csak becsült K_i egyensúlyi arányokat ismerünk, melyek esetleg olyan fázisállapothoz tartoznak, ami eltér a megoldáshoz tartozó értéktől. Például a modell szerint a rendszernek 98 molszázaléka folyadék és 2 molszázaléka pára, azonban az iteratív számítás közben a becsült L_i egyensúlyi arányok annyira kisebbek a valódi megoldásnál, hogy az 100 százalék folyadékra utal.

Annak feltétele, hogy az adott (becsült) K_i értékek mellett a (7.6.8) egyenlet gyöke 0 és 1 közé essen, vagyis hogy az egyenlet két fázist jelezzen, a monoton növekedés miatt az, hogy $\lambda = 0$-nál negatív, $\lambda = 1$-nél pedig pozitív értéke legyen a $\psi(\lambda)$ függvénynek (ekkor esik a gyök a kívánt tartományba). A **7.2. táblázat** mutatja a végponti értékek öt lehetséges kombinációját, és azok értelmezését.

Ha számítás közben a becsült K_i értékek mellett a (7.6.8) egyenlet gyöke nem esik 0 és 1 közé, akkor a **7.2. táblázat** értelmezése szerinti folyadék- vagy pára-állapotban kell újra számítani az egyensúlyi arányokat.

7.6.1. Izoterm-izobar flash számítása

Ebben az esetben a megoszlást (vagy meg nem oszlást) a hőfok és a nyomás a brutto összetétellel együtt egyértelműen meghatározza, és az entalpiák a megoszlás (vagy

7.2. táblázat. A (7.6.8)-ba7n definiált $\psi(\lambda)$ függvény értékeinek értelmezése

$\psi(0)$	$\psi(1)$	fázisállapot	$\psi\psi \equiv \psi(0)\psi(1)$
< 0	< 0	aláhűtött folyadék	> 0
< 0	$= 0$	buborékponti folyadék	$= 0$
< 0	> 0	két fázis	< 0
$= 0$	> 0	harmatponti pára	$= 0$
> 0	> 0	túlhevített pára	> 0

meg nem oszlás) ismeretében utólag számíthatók. (Ha ismert a táp hőtartalma, akkor utólag kiszámítható, hogy mennyi fűtésre vagy hűtésre van szükség a kívánt hőfok és nyomás beállításához.)

7.6.1. Algoritmus: *Izoterm-izobar flash számítás* φ/φ *vagy* φ/γ *módszerrel*
Adott: T, p, és $\boldsymbol{z}$
Keresett: λ, $\boldsymbol{x}$ és/vagy $\boldsymbol{y}$, és megoszlás esetén $\boldsymbol{K}$
Becslés: $\boldsymbol{K}$

1. Számítjuk az összetételtől független adatokat (hőfokfüggő kölcsönhatási együtthatókat, aktivitási együttható modell alkalmazása esetén a tenziókat).
2. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
3. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
4. Ha nem, akkor a (7.6.8) egyenletnek van köztes gyöke (két fázis lehet).
5. Megőrizzük a legutóbbi $\boldsymbol{K}$-becslést:
$$Ke_i \Leftarrow K_i \tag{7.6.10}$$
6. Megkeressük a (7.6.8) egyenlet λ gyökét 0 és 1 között.
7. Számítjuk mindék fázis összetételét a (7.6.6) és (7.6.7) egyenletekkel.
8. Normalizáljuk az összetételeket.
9. Számítjuk az egyes fázisok tulajdonságait a normalizált összetételekkel. Állapotegyenlet esetében számítjuk az elegy kevert paramétereit, számítjuk a térfogat-gyököket, kiválasztjuk a megfelelő gyököt, és számítjuk a parciális fugacitási együtthatókat. Aktivitási együttható modell alkalmazása esetén számítjuk az aktivitási együtthatókat és szükség esetén a korrekciókat.
10. A φ/φ vagy φ/γ módszer alkalmazásától függően, a 9. pontban számított adatokból számítjuk a következő eltérést:
$$\sigma \Leftarrow \left| \frac{y_i^I \varphi_i^I - y_i^{II} \varphi_i^{II}}{y_i^{II} \varphi_i^{II}} \right| \tag{7.6.11a}$$

$$\sigma \Leftarrow \left| -p + \sum_i \frac{\gamma_i x_i \varphi_i^{\circ,L} p_i^{\circ} \mathcal{P}}{y_i \varphi_i^V} \right| \tag{7.6.11b}$$

illetve ennek megfelelően egyszerűsített alakját.

11. Ha σ értéke kisebb, mint egy előre rögzített ε hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, és λ adatokkal. A számítást befejezzük.
12. Ha nem, akkor a φ/φ vagy φ/γ módszer alkalmazásától függően, a 9. pontban számított adatokból újraszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat.
13. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
14. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
15. Ha nem, akkor a (7.6.8) egyenletnek van köztes gyöke (két fázis lehet). Számítjuk a régi és a felújított egyensúlyi arányok eltérésének normáját:

$$\Delta \Leftarrow \sum_i |Ke_i - K_i| \tag{7.6.12}$$

16. Ha Δ értéke kisebb, mint egy előre rögzített δ hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, és λ adatokkal, bár a számítás pontossága nem érte el az ε korlátot. A számítást befejezzük.
17. Ha nagyobb, akkor visszalépünk az 5. pontra.

7.6.2. Izobar adiabatikus flash számítása

Ebben az esetben az entalpiamérleg határozza meg a rendszer állapotát, vele együtt az egyensúlyi hőmérsékletet.

Legegyszerűbb esetben úgy járhatunk el, hogy az izoterm-izobar flash számítást egy olyan ciklusba ágyazzuk, amiben a hőmérséklet az ismeretlen változó:

7.6.2.1. Algoritmus: *Izobar adiabatikus flash számítás beágyazott ciklussal*
Adott: p, J, és $\boldsymbol{z}$
Keresett: λ, T, $\boldsymbol{x}$ és/vagy $\boldsymbol{y}$, és megoszlás esetén $\boldsymbol{K}$
Becslés: $\boldsymbol{K}$ és T

1. A **7.6.1. Algoritmus** végrehajtása.
2. H és/vagy h számítása a kapott fázisösszetételek mellett.
3. Az entalpia-mérleg hibájának számítása:

$$\sigma \Leftarrow |\lambda h + (1-\lambda)H - J| \tag{7.6.13}$$

4. Ha a σ hiba kisebb, mint egy előre elhatározott ε korlát, akkor a számítást befejezzük.
5. Ellenkező esetben módosítjuk T értékét, és visszatérünk az 1. pontra.

Az entalpiamérleg hibájának előjeléből lehet következtetni arra, hogy a hőmérsékletet növelni vagy csökkenteni kell.

Gyorsabb számítást biztosít a folyadékarány és a hőmérséklet egyidejű felújítása, aminek egyik alkalmas módszere a kétváltozós *Newton-Raphson* iteráció. Ekkor a (7.6.8) egyenlet alábbi értelmezésének

$$\psi\,(\lambda, T) \equiv \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{\lambda + (1-\lambda)K_i} = 0 \tag{7.6.14a}$$

és az alábbi hőmérlegnek

$$\zeta\,(\lambda, T) \equiv \lambda h + (1-\lambda)H - J = 0 \tag{7.6.14b}$$

az együttesét, mint λ és T kétváltozós kétértékű függvényét tekintjük. A *Newton-Raphson* módszer alkalmazásához szükség van mindkét függvény mindkét parciális deriváltjára. A (7.6.14a) függvény λ-szerinti parciális deriváltját megadja a (7.6.9) összefüggés. A (7.6.14b) függvény λ-szerinti parciális deriváltja közelíthető úgy, hogy H és h λ-függését elhanyagoljuk:

$$\left(\frac{\partial\zeta(\lambda, T)}{\partial\lambda}\right)_T \approx h - H \tag{7.6.15}$$

A (7.6.14b) függvény T-szerinti parciális deriváltja megkapható az entalpiafüggvények deriváltjaiból:

$$\left(\frac{\partial\zeta(\lambda, T)}{\partial T}\right)_\lambda = \lambda\frac{\partial h}{\partial T} - (1-\lambda)\frac{\partial H}{\partial T} \tag{7.6.16}$$

A (7.6.14a) függvény T-szerinti parciális deriváltja pedig vagy elhanyagolható, vagy numerikus differenciálással számítható.

7.6.2.2. Algoritmus: *Izobar adiabatikus flash számítás szimultán felújítással*

Adott: p, J, és $\boldsymbol{z}$

Keresett: λ, T, $\boldsymbol{x}$ és/vagy $\boldsymbol{y}$, és megoszlás esetén $\boldsymbol{K}$

Becslés: $\boldsymbol{K}$, T és λ

1. Megőrizzük a legutóbbi $\boldsymbol{K}$-becslést és λ-becslést:

$$Ke_i \Leftarrow K_i \tag{7.6.17}$$

$$\lambda e \Leftarrow \lambda \tag{7.6.18}$$

2. Számítjuk a $\psi(\lambda, T)$ és a $\zeta(\lambda, T)$ függvényeket és parciális deriváltjaikat.
3. A *Newton-Raphson* módszer szerint felújítjuk λ és T értékét.
4. Számítjuk mindék fázis összetételét a (7.6.6) és (7.6.7) egyenletekkel.

5. Normalizáljuk az összetételeket.
6. Számítjuk az egyes fázisok tulajdonságait a normalizált összetételekkel. Állapotegyenlet esetében számítjuk az elegy kevert paramétereit, számítjuk a térfogat-gyököket, kiválasztjuk a megfelelő gyököt, és számítjuk a parciális fugacitási együtthatókat. Aktivitási együttható modell alkalmazása esetén számítjuk az aktivitási együtthatókat és szükség esetén a korrekciókat.
7. A φ/φ vagy φ/γ módszer alkalmazásától függően, a 6. pontban számított adatokból számítjuk a következő eltérést:
$$\sigma \Leftarrow \left| \frac{y_i^I \varphi_i^I - y_i^{II} \varphi_i^{II}}{y_i^{II} \varphi_i^{II}} \right| \tag{7.6.19a}$$
$$\sigma \Leftarrow \left| -p + \sum_i \frac{\gamma_i x_i \varphi_i^{\circ,L} p_i^\circ \mathcal{P}}{y_i \varphi_i^V} \right| \tag{7.6.19b}$$
illetve ennek megfelelően egyszerűsített alakját.
8. Ha σ értéke kisebb, mint egy előre rögzített ε hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, és λ adatokkal. A számítást befejezzük.
9. Ha nem, akkor a φ/φ vagy φ/γ módszer alkalmazásától függően, a 6. pontban számított adatokból újraszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat.
10. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
11. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
12. Ha nem, akkor számítjuk a régi és a felújított egyensúlyi arányok eltérésének normáját:
$$\Delta_1 \Leftarrow |\lambda e - \lambda| \tag{7.6.20a}$$
$$\Delta_2 \Leftarrow \sum_i |Ke_i - K_i| \tag{7.6.20b}$$
13. Ha Δ_1 értéke kisebb, mint egy előre rögzített δ_1 hibakorlát és Δ_2 értéke kisebb, mint egy előre rögzített δ_2 hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, és λ adatokkal, bár a számítás pontossága nem érte el az ε korlátot. A számítást befejezzük.
14. Ellenkező esetben visszalépünk az 1. pontra.

7.7. Folyadék / folyadék és pára / folyadék / folyadék megoszlások számítása

A pára-folyadék egyensúlyi számításoknál előforduló forráspont- és harmatpont-számításokkal analog feladatok a folyadék-folyadék egyensúlyok számításánál nem szoktak felmerülni. Általában az a kérdés merül föl, hogy adott nyomáson és hőmérsékleten az adott összetételű elegy megoszlik-e, és ha igen, akkor hogyan oszlik meg két (vagy több) folyadék-fázisra. Ennek megfelelően a folyadék-folyadék megoszlási számítások az izoterm-izobar flash számítás mintájára történnek. Az egyetlen eltérés az, hogy most γ/γ módszer is használható, sőt, ez a gyakoribb. A két folyadék-fázist ^{I} és ^{II} felső indexszel jelöljük az alábbi algoritmusban:

7.1.1. Algoritmus: ***Izoterm-izobar folyadék-megoszlási számítás***
Adott: T, p, és $\boldsymbol{z}$
Keresett: λ, folyadékmegoszlási arány, $\boldsymbol{x^I}$ és/vagy $\boldsymbol{x^{II}}$ és megoszlás esetén $\boldsymbol{K}$ folyadékbeli megoszlási arányok
Becslés: $\boldsymbol{K}$

1. Számítjuk az összetételtől független adatokat (hőfokfüggő kölcsönhatási együtthatókat, aktivitási együttható modell alkalmazása esetén a tenziókat).
2. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
3. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
4. Ha nem, akkor a (7.6.8) egyenletnek van köztes gyöke (két fázis lehet).
5. Megőrizzük a legutóbbi $\boldsymbol{K}$-becslést:
$$Ke_i \Leftarrow K_i \tag{7.7.1}$$
6. Megkeressük a (7.6.8) egyenlet λ gyökét 0 és 1 között ($\boldsymbol{x}$ helyett $\boldsymbol{x^I}$ szerepel).
7. Számítjuk mindék fázis összetételét a (7.6.6) és (7.6.7) egyenletekkel ($\boldsymbol{x}$ és $\boldsymbol{y}$ helyett $\boldsymbol{x^I}$ és $\boldsymbol{x^{II}}$ szerepel).
8. Normalizáljuk az összetételeket.
9. Számítjuk az egyes fázisok tulajdonságait a normalizált összetételekkel. Állapotegyenlet esetében számítjuk az elegy kevert paramétereit, számítjuk a térfogat-gyököket, kiválasztjuk a megfelelő gyököt, és számítjuk a parciális fugacitási együtthatókat. Aktivitási együttható modell alkalmazása esetén számítjuk az aktivitási együtthatókat és szükség esetén a korrekciókat. γ/γ módszer alkalmazása esetén a korrekciók számítására nincs szükség.
10. A φ/φ vagy γ/γ módszer alkalmazásától függően, a 9. pontban számított adatokból újraszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat.
11. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
12. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
13. Ha nem, akkor a (7.6.8) egyenletnek van köztes gyöke (két fázis lehet). Számítjuk a régi és a felújított egyensúlyi arányok eltérésének normáját:
$$\Delta \Leftarrow \sum_i |Ke_i - K_i| \tag{7.7.2}$$
14. Ha Δ értéke kisebb, mint egy előre rögzített δ hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\boldsymbol{x^I}$, $\boldsymbol{x^{II}}$ és λ adatokkal, bár a számítás pontossága nem érte el az ε korlátot. A számítást befejezzük.

15. Ha nagyobb, akkor visszalépünk az 5. pontra.

Az algoritmus gyenge pontja az egyensúlyi arányok alkalmas becslése. Könnyen előfordulhat, hogy a 3. pontban egyetlen fázist kapunk, pusztán a $\boldsymbol{K}$ értékek rossz becslése miatt. Ugyancsak gyakori hibája a **7.7.1. Algoritmusnak**, hogy gyakran vezet a 12. pontban egyetlen fázishoz, míg a modell szerint az adott összetétel két fázisra válik szét (ez a szétvált fázisok összetételének ismeretében ellenőrizhető). Ez az ún. ***"triviális megoldás"***. Ennek elkerüléséhez ***célszerű úgy becsülni a K egyensúlyi arányokat, hogy azok a komponensek szétválását eltúlozzák***: ha várhatóan $K_i > 1$, akkor K_i értékét becsüljük túl, ha ellenben $K_i < 1$, akkor K_i értékét becsüljük alul. Ez sem teljesen biztos módszer, csak valószínűleg vezet jó eredményre. A probléma azzal a kérdéssel kapcsolatos, hogy az adott összetételű, nyomású és hőmérsékletű homogén fázis stabil-e, vagy különböző összetételű fázisokra válik szét, és hogy miként lehet erre a kérdésre megbízhatóan választ kapni. Ezzel a kérdéssel a *7.11. alfejezetben* foglalkozunk.

A pára-folyadék-folyadék egyensúlyok számításának leggyakoribb (és szerencsére legegyszerűbb) esete a buborékpont-számítás esetleg kettéváló folyadékfázis mellett. E számításnál tekintettel kell lenni arra, hogy a pára fázis nem valamilyen brutto összetételű folyadékfázissal áll egyensúlyban, hanem külön-külön az egyes folyadékfázisokkal. Ezért a pára-folyadék egyenúly ellenőrzéséhez ismerni kell az egyes folyadékfázisok összetételét, vagyis a folyadék megoszlását is.

A folyadékmegoszlás számítása elmulasztásának következményeit az 1 bar nyomású izobutanol–víz rendszer példáján mutatjuk be. Az egyensúlyokat módosított *Raoult-Dalton* összefüggéssel, az aktivitási együtthatókat UNIQUAC modellel számítjuk; a kölcsönhatási paraméterek: 493.100 és 87.888 cal/(mol K).

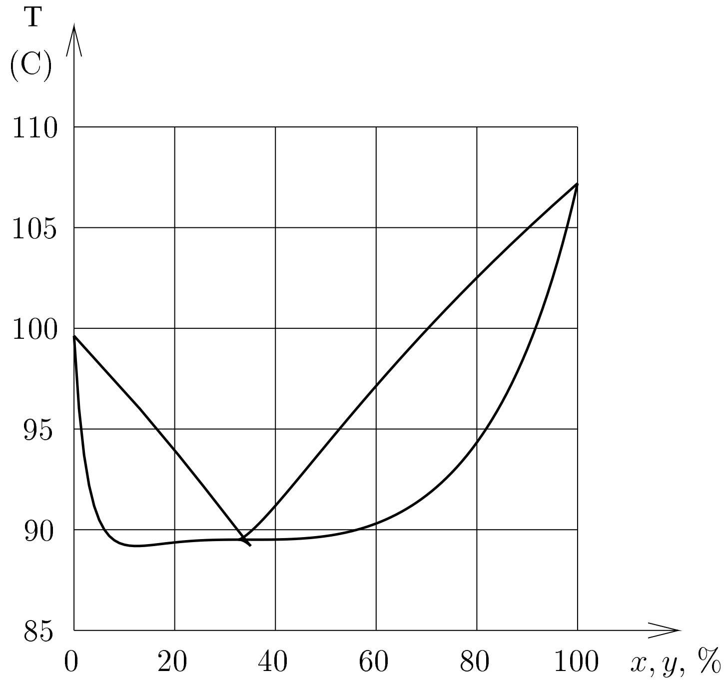
Ha a pára-folyadék egyensúlyokat brutto folyadékösszetételhez számítjuk (vagyis ha nem vesszük tekintetbe, hogy a folyadék szétválhat), akkor a **7.7 ábra** szerinti eredményt kapjuk. Itt a harmatpontok görbéje rövid szakaszon "fecskefarok"-jellegű hőmérsékletátfedést, az egyensúlyi görbe pedig inflexiót és visszahajlást mutat. Ha ezzel szemben a számítás során tekintetbe vesszük a folyadékmegoszlás lehetőségét, kiszámítjuk a megoszlást, és az egyik vagy másik folyadékösszetételhez számítjuk az egyensúlyi párát, akkor a **7.7 ábra** szerinti heteroazeotrop jelegű, helyes eredményhez jutunk.

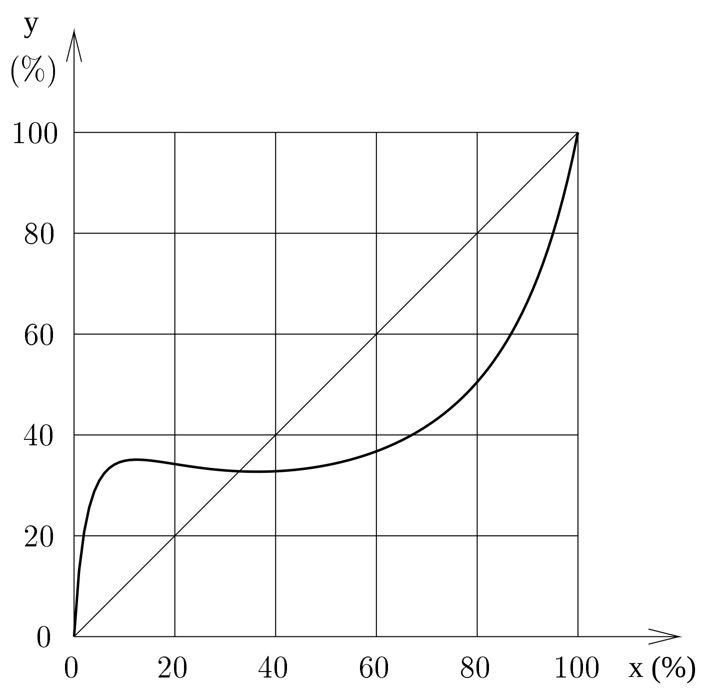
Mivel a két folyadékfázis egymással egyensúlyban van, elegendő a pára és csak az egyik folyadékfázis egyensúlyát ellenőrizni, ebből következik a pára egyensúlya a másik folyadékfázissal is. Egy lehetséges algoritmus a következő:

7.7.2. Algoritmus: *Buborékponti hőmérséklet meghatározása folyadékmegoszlás mellett*

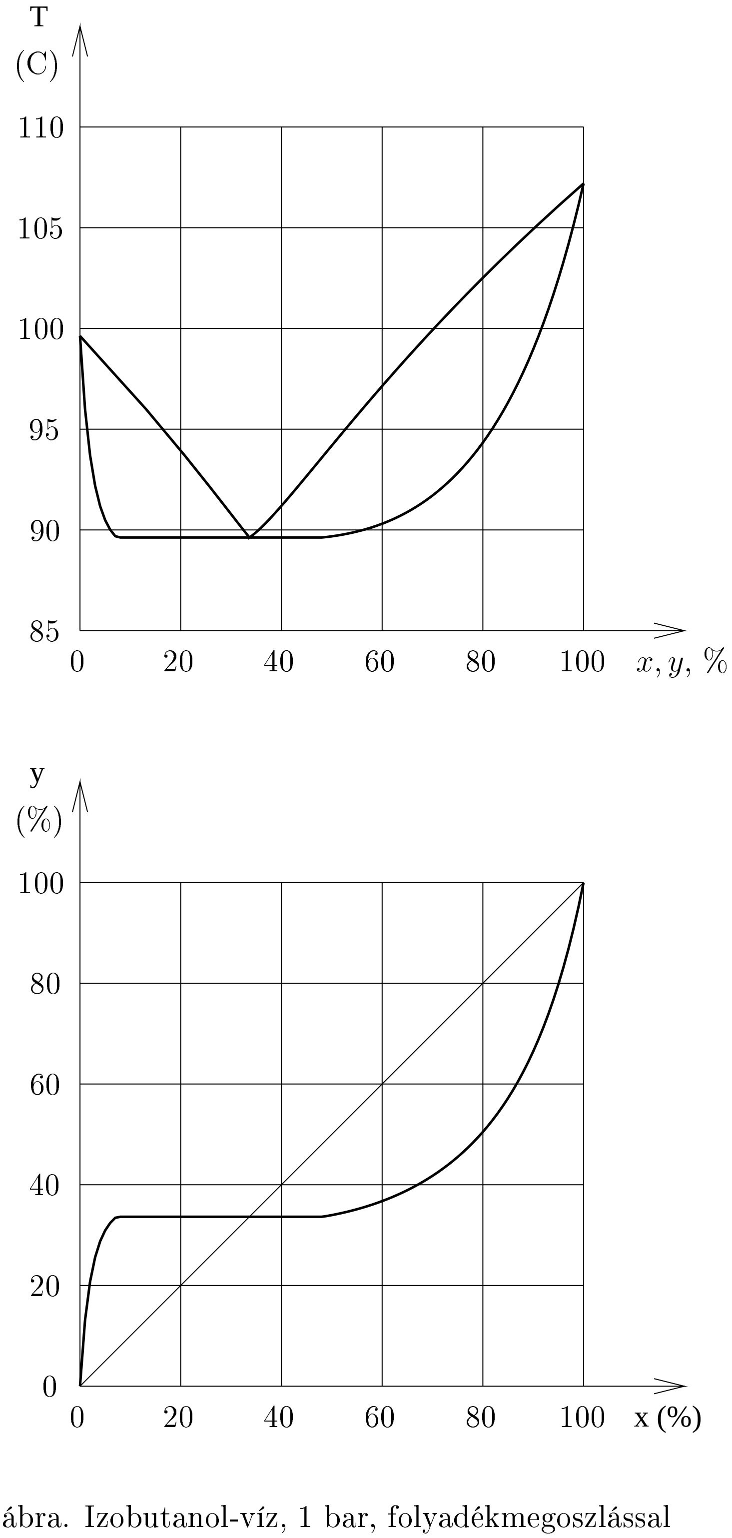
Adott: p nyomás és $\boldsymbol{z}$ brutto folyadékösszetétel

Keresett: T_B buborékponti hőmérséklet, $\boldsymbol{x^I}$ és $\boldsymbol{x^{II}}$ egyensúlyi folyadékösszetételek, va-





7.7. ábra. Izobutanol-víz, 1 bar, brutto x



7.8. ábra. Izobutanol-víz, 1 bar, folyadékmegoszlással

lamint $\boldsymbol{y}$ egyensúlyi páraösszetétel
Becslés: T_B értékét alkalmas T-vel becsüljük. A folyadékfázisbeli megoszlási arányokat alkalmas $\boldsymbol{K}$ arányokkal becsüljük. Szükség esetén pára a fázisban érvényes fugacitási együtthatókat is becsüljük (egyszerű esetben értékük: 1).

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a hőfokfüggő adatokat (pl. a tenziókat).
2. Végrehajtjuk a **7.2.1. Algoritmust**.
3. Egy n számláló értékét nullázzuk.
4. Számítjuk az egyik folyadékfázis és a pára fázis közti $\boldsymbol{K}^*$ egyensúlyi arányokat.
5. Számítjuk a pára-fázis össztételét:
$$y_i \Leftarrow K_i^* x_i^I \tag{7.7.3}$$
6. Ha $n = 0$, akkor a 10. pontra lépünk. Egyébként:
7. Összegezzük a pára-moltörteket:
$$\sigma \Leftarrow \sum_i y_i \tag{7.7.4}$$
8. Számítjuk a kapott pára-moltörtek és a korábbi pára-moltört-becslések eltérését:
$$\Delta \Leftarrow \sum_i |y_i - ye_i| \tag{7.7.5}$$
9. Ha Δ értéke kisebb, mint egy előre rögzített hibakorlát, akkor a 15. pontra lépünk. Egyébként:
10. Tároljuk a kapott (nem normalizált) moltörteket:
$$ye_i \Leftarrow y_i \tag{7.7.6}$$
11. Normalizáljuk a pára-moltörteket:
$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma} \tag{7.7.7}$$
12. Növeljük a számláló értékét:
$$n \Leftarrow n + 1 \tag{7.7.8}$$
13. Újraszámítjuk a pára fázis összetételfüggő adatait, ha a modell tartalmaz ilyeneket.
14. Visszalépünk a 4. pontra (belső ciklus).
15. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 17. pontra lépünk.

16. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz (külső ciklus).
17. Normalizáljuk a pára-moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma} \tag{7.7.9}$$

A számítást befejezzük.

7.8. Pára-oldali nemidealitás kezelése φ/γ módszer használata esetén

A parciális fugacitási együtthatót általában állapotegyenletből számíthatjuk. Érdemes azonban az alábbi két speciális esetet külön tárgyalni.

7.8.1. Második viriálegyüttható alkalmazása

A pára-oldali nemidealitást legegyszerűbben a második tagig (B) csonkított viriálegyenlettel írhatjuk le (*Mason és Spurling, 1969*, hiv. *Prausnitz et al, 1980*).

Térfogatra kifejezett viriálegyenlet alkalmazása esetében ennek kompresszibilitásra átalakított formája:

$$Z \equiv \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B^{(V)}p}{RT} \quad (+\cdots) \tag{7.8.1}$$

Ekkor az adott nyomáson és hőmérsékleten a pára-oldali fugacitási együtthatót a második viriálegyütható függvényében fejezhetjük ki. Tiszta anyag esetében a fugacitási együttható éppen:

$$\ln \varphi = \frac{B^{(V)}p}{RT} \tag{7.8.2}$$

Ha az elegy második viriálegyütthatóját a biner második viriálegyütthatók bilineáris kombinációjaként, vagyis

$$B^{(V)} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}^{(V)} \tag{7.8.3}$$

alakban számítjuk, akkor a parciális fugacitási együttható a következő alakú:

$$\ln \varphi_i = \frac{p}{RT} \left(-B^{(V)} + 2 \sum_j y_j B_{ij}^{(V)} \right) \tag{7.8.4}$$

Nyomásra kifejezett viriálegyenlet esetében a csonkított egyenlet kompresszibilitásra átalakított formája:

$$Z \equiv \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B^{(p)}}{V} \quad (+\cdots) \tag{7.8.5}$$

Ekkor az adott nyomáson és hőmérsékleten a pára-oldali fugacitási együtthatót a második viriálegyütható függvényében másképp fejezhetjük ki. A parciális fugacitási együttható (6.3.4) alapján a következő alakú:

$$\ln \varphi_i = -\ln Z + \frac{2}{V} \sum_j y_j B_{ij}^{(p)} \tag{7.8.6}$$

Tiszta anyag esetében a fugacitási együttható éppen:

$$\ln \varphi = -\ln Z + \frac{2B^{(p)}}{V} \tag{7.8.7}$$

7.8.2. Pára fázisban asszociáló komponensek

Mivel az asszociáció tiszta komponens esetében is fellép, a mért (és illesztett) tenziógörbe csak látszólagos egyensúlyt ír le. Valójában a folyadékkal olyan pára tart egyensúlyt, melyben monomer és dimer (vagy n-mer) molekulák is vannak. A folyadékbeli "monomer" valódi tenziója ezért kisebb, mint a látszólagos tenzió. A monomer - n-mer kémiai egyensúlyi reakció K egyensúlyi arányának és a látszólagos tenzióknak az ismeretében kifejezhetők a komponensek "valódi" moltörtjei, és ennek alapján felírható a fugacitási együttható értéke. Dimerizáció esetében a fugacitásokkal kifejezett egyensúlyi arány:

$$K = \frac{1}{p} \frac{z_{AA} \varphi_{AA}}{z_A^2 \varphi_A^2} \tag{7.8.8}$$

ahol z_A és z_{AA} a dimerizálódó A-komponens monomerjének és dimerjének "valódi" moltörtjei, φ_A és φ_{AA} a megfelelő fugacitási együtthatók. A dimerizáció többféle formalizmussal is kezelhető.

Az egyik lehetséges módszer szerint (*Marek, 1955*, hiv. *Prausnitz et al, 1980*) a (7.8.8)-ben szereplő fugacitási együttható résztörtet exponenciális jellegű kifejezéssel közelítjük:

$$\frac{\varphi_{AA}}{\varphi_A^2} \approx \exp\left(-\frac{pB_V}{RT}\right) \tag{7.8.9}$$

ahol B_V a második viriálegyütthatónak a molekulák viszonylag merev törzse által elfoglalt, illetve a teljes térfogatból szabadon hagyott térfogattal kapcsolatos része. Legyen K_z a "valódi" moltörtekkel kifejezett megfelelő arány:

$$K_z \equiv \frac{z_{AA}}{z_A^2} = p\,K \exp\left(-\frac{pB_V}{RT}\right) \tag{7.8.10}$$

Ennek alapján, ha az elegy asszociáló A és nemasszociáló B komponenseket tartalmaz, akkor a "valódi" moltörtek kifejezése az asszociáló A komponens esetében:

$$z_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_z y_A (2 - y_A)}}{2K_z(2 - y_A)} \tag{7.8.11}$$

a nemasszociáló B komponens esetében pedig:

$$z_B = y_B \frac{1 + 2K_z(2 - y_A) - \sqrt{1 + 4K_z y_A (2 - y_A)}}{2K_z(2 - y_A)^2} \tag{7.8.12}$$

Adott hőfokon és nyomáson a K_z arány K és B_V ismeretében (7.8.10) alapján számítható. A dimerizációs egyensúlyi arány *Arrhenius*-jellegű kifejezéssel közelíthető a hőmérséklet függvényében:

$$-\ln K = A - \frac{B}{T} \tag{7.8.13}$$

A (7.8.11) és (7.8.12) "valódi" moltörtek ismeretében a fugacitási együttható kifejezése:

$$\varphi_i = \frac{z_i}{y_i} \exp\left(-\frac{pB_{i,V}}{RT}\right) \tag{7.8.14}$$

Egy másik lehetséges módszer alacsony nyomáson (kb. 5 bar alatt) a "valódi" fugacitási együtthatók elhanyagolása, vagyis annak feltételezése, hogy az n-merizációs kémiai egyensúly kialakulása után a monomer és n-mer molekulák a párában tökéletes gáz ideális elegyét alkotják (*Marek–Standart, 1954*, hiv. *Gmehling et al, 1982*). A parciális nyomásokkal kifejezett dimerizációs egyensúlyi arány definíciója:

$$K = \frac{p_{AA}}{p_A^2} \tag{7.8.15}$$

Az egyensúlyi állandót továbbra is (7.8.13) közelítheti. Az összes nyomást a monomer, dimer és a nemasszociáló komponensek parciális nyomásainak összege adja. Biner rendszerben (ha A mellett csak B komponens van):

$$p = p_A + p_{AA} + p_B \tag{7.8.16}$$

Tökéletes gáz ideális elegyében a látszólagos (mért) moltört a parciális nyomásokkal kifejezhető:

$$y_A = \frac{p_A + 2p_{AA}}{p + p_{AA}} \tag{7.8.17}$$

A parciális nyomás módosított *Raoult-Dalton* kifejezése

$$p_A = \gamma_A x_A p_A^\circ \tag{7.8.18}$$

a *monomer* parciális nyomását szolgáltatja, ha a képletben szereplő tenzió a hipotetikus nemdimerizálódó monomer tenziót jelenti. Ugyanakkor ez (7.8.15) szerint kapcsolatban áll a mérhető (index: $_m$) tenzióval is:

$$(p_A^\circ)_m = p_A^\circ + K\ (p_A^\circ)^2 \tag{7.8.19}$$

Ebből kifejezhető a hipotetikus monomer tenzió:

$$p_A^\circ = \frac{1 - \sqrt{1 - 4K\ (p_A^\circ)_m}}{2K} \tag{7.8.20}$$

Ezt (7.8.18)-ba helyettesítve megkapjuk a monomer parciális nyomását, abból (7.8.15)-tel a dimer parciális nyomását, és ezzel használható a (7.8.17) összefüggés.

A párában vegyes dimer molekulák is előfordul(hat)nak, ezek figyelembe vétele ugyanilyen formában történhet.

7.9. Mért pára-folyadék egyensúlyi adatok termodinamikai ellenőrzése

Ebben az alfejezetben csak biner elegyekre vonatkozó mérések ellenőrzésével foglalkozunk. Mielőtt a mért adatokhoz valamilyen aktivitási együttható modellt vagy állapotegyenlet elegyítési modellt illesztenénk, ellenőrizni lehet (és célszerű), hogy az adatrendszer kielégíti-e az illesztendő modelltől független, általános termodinamikai összefüggéseket. Ilyen összefüggések:

Az elegyítési többlet-szabadentalpia

$$\Delta^E G \equiv G - G^{id} = G - \sum_{i=1}^{c} x_i G_i^\circ + RT \sum_{i=1}^{c} x_i \ln x_i \tag{7.9.1}$$

és az aktivitási együttható közti összefüggés:

$$RT \ln \gamma_i \equiv \left(\frac{\partial n \Delta^E G}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, \hat{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{i}}} \tag{7.9.2}$$

A *Gibbs-Helmholtz* összefüggés:

$$-\frac{\Delta^E H}{T^2} = \left(\frac{\partial \dfrac{\Delta^E G}{T}}{\partial T}\right)_{p,\, \boldsymbol{x}} \tag{7.9.3}$$

Az elegyítési többlet-entrópia és térfogatváltozás egyenletei:

$$-\Delta^E S = \left(\frac{\partial \Delta^E G}{\partial T}\right)_{p,\, \boldsymbol{x}} \tag{7.9.4}$$

$$-\Delta^E V = \left(\frac{\partial \Delta^E G}{\partial p}\right)_{T,\, \boldsymbol{x}} \tag{7.9.5}$$

valamint a fentiekből is következő *Gibbs-Duhem* egyenlet:

$$\sum_i x_i \mathrm{d}\ln\gamma_i = \frac{\Delta^E V}{RT}\mathrm{d}p - \frac{\Delta^E H}{RT^2}\mathrm{d}T \tag{7.9.6}$$

Természetesen ezen összefüggések a mért adatokhoz soha nem illeszkednek tökéletesen, hanem csak a mérési hibák által okozott bizonytalansággal terhelve. Mivel éppen a mérési hibák pontosan nem ismertek, a gyakorlati tapasztalatok alapján tekintünk bizonyos illeszkedéseket elfogadhatónak vagy elvetendőnek. A konzisztencia-ellenőrzések elsősorban a *rendszeres* hibák által okozott eltérések kiszűrésére alkalmasak, de némi tájékoztatást adnak a *véletlen* hibák nagyságáról is.

A leginkább használatos ellenőrző módszerek a következők (*Gmehling et al, 1977*, *Kemény–Thury, 1992*):

7.9.1. Terület-integrál ellenőrzés és lokális ellenőrzés

Biner elegyben $x_2 = 1 - x_1 \equiv 1 - x$. A (7.9.6) és (7.9.2) összefüggések alapján biner rendszerre felírható:

$$\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\Delta^E V}{RT}\mathrm{d}p - \frac{\Delta^E H}{RT^2}\mathrm{d}T \tag{7.9.7}$$

Közönséges folyadékelegyeknél az elegyítési térfogatváltozás nagyon kicsi az egyéb tényezőkhöz viszonyítva, és ezért elhanyagolható.

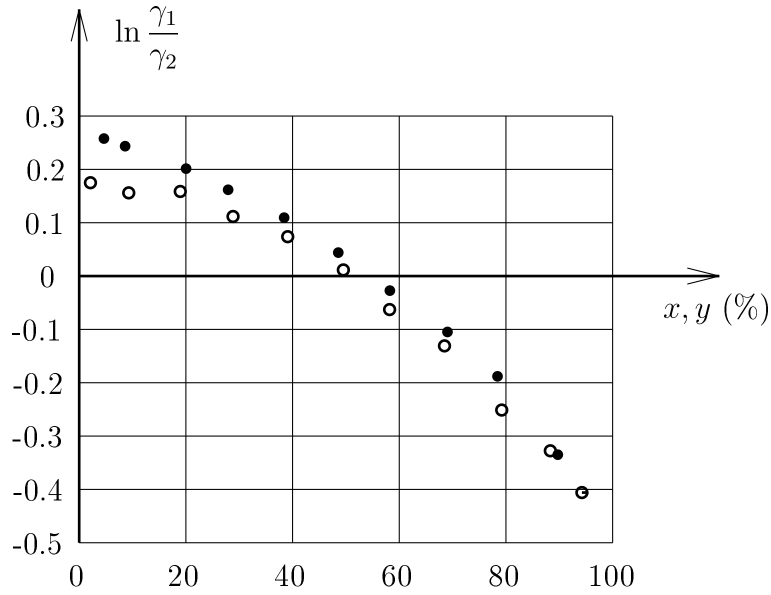
Izoterm esetben (*Hála et al, 1967*, hiv. *Gmehling et al, 1977*, *Kemény–Thury, 1992*) (7.9.7) második tagja azonosan nulla, az első tag nagyon kicsi, ezért moltört szerint integrálva is közel nullát kell kapnunk:

$$\int_0^1 \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\mathrm{d}x = \int_{p(x=0)}^{p(x=1)} \frac{\Delta^E V}{RT}\mathrm{d}p \approx 0 \tag{7.9.8}$$

Ez az eredeti, és könnyebben használható módszer. Az aktivitási együtthatók ugyanis alacsony nyomáson jól becsülhetők tökéletes gáz pára oldal feltételezésével (7.4.40 egyenlet):

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^\circ} \tag{7.9.9}$$

A becsült aktivitási együtthatók arányának logaritmusát x függvényében ábrázolva numerikusan vagy grafikusan integrálálhatunk. Általában a [0,1] szakasz egy részén a függvény pozitív, egy másik részén negatív, és az integrál akkor nulla, ha a függvény és az x tengely közti két részterület egyenlő. Ezért nevezik e módszert a ***területintegrál*** módszerének. *King (1969)* elemzi a benzol - n-heptán elegy két (irodalomban közölt) méréssorát ezzel a módszerrel (**7.9 ábra**). Az üres körökkel jelzett adatok szerint a negatív tartományban lefedett terület lényegesen nagyobb a pozitív területnél; ez a



7.9. ábra. Benzol – n-heptán, területintegrál-ellenőrzés, *King, 1969*

méréssor hibás. A teli körökkel jelzett adatok területintegrálja közel nulla, a méréssor elfogadható.

Izobar esetben figyelembe kell venni az elegyítési hőket is, amiről általában nem áll rendelkezésünkre mérési adat. Szerves vegyületek elegyítési hői nem túl nagy és nem túlságosan különböző értékek, így az integrál értékére előzetes becslés adható (*Herington, 1951*, hiv. *Gmehling et al, 1977*, *Kemény–Thury, 1992*).

Lokális ellenőrzés: Az integrálást nem csak a két végpont között, hanem rövidebb szakaszokon is elvégezhetjük. Például $x_P > 0$ és $x_Q < 1$ között integrálva nem közel nullát, hanem az alábbi értéket kell kapnunk:

$$\int_{x_A=x_P}^{x_A=x_Q} \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\mathrm{d}x = \tag{7.9.10}$$
$$RT\left[x_Q \ln\gamma_A(x_Q) + (1-x_Q)\ln\gamma_B(x_Q) - x_P\ln\gamma_A(x_P) - 1 - x_P)\ln\gamma_B(x_P)\right]$$

Az egész tartományon vett integrálás során a lokális hibák kiegyenlítődnek. Éppen ezért a területintegrál nem is teljesen megbízható jelzője a termodinamikai konzisztenciának, hiszen elfedheti az egyes kiugró lokális eltéréseket. A lokális részintegrálok ezzel szemben átfogó képet adnak a mért adatokról. Ugyanakkor a részintegrálok halmaza szükségszerűen nagyobb eltéréseket mutat, mint a területintegrál, és kiértékeléséhez a hibaterjedési törvényt figyelembe vevő matematikai statisztikai próbákra van szükség.

7.9.2. Maradékok módszere

Az általános termodinamikai összefüggések felhasználásával a mért adatok közül az egyik fajta (pl. a pára-moltört) a többi függvényében kifejezhető. Az így kifejezett (kiszámított) és a mért adatok közti eltérést nevezzük maradéknak. E maradékok elemzésével is ellenőrizhetjük az adatok termodinamikai konzisztenciáját. Egy ilyen módszert mutatunk be az alábbiakban (*van Ness, 1973*, hiv: *Gmehling et al, 1977*, *Kemény–Thury, 1992*).

Izoterm esetben az aktivitási együthatók kifejezhetők, mint:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\Delta^E G}{RT} + (1-x)\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\Delta^E G}{RT}\right)}{\mathrm{d}x} \tag{7.9.11a}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\Delta^E G}{RT} - x\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\Delta^E G}{RT}\right)}{\mathrm{d}x} \tag{7.9.11b}$$

A pára-oldali nemidealitás elhanyagolásával kifejezhető az össznyomás (módosított *Raoult-Dalton* összefüggés):

$$p(x) = xp_1^\circ \exp\left[\frac{\Delta^E G}{RT} + (1-x)\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\Delta^E G}{RT}\right)}{\mathrm{d}x}\right] + (1-x)p_2^\circ \exp\left[\frac{\Delta^E G}{RT} - x\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\Delta^E G}{RT}\right)}{\mathrm{d}x}\right] \tag{7.9.12}$$

A nagy szögletes zárójelben álló kifejezések az aktivitási együtthatókat adják meg, a (7.9.11a)–(7.9.11b) összefüggések szerint. A (7.9.12) összefüggés közönséges differenciálegyenlet, melynek megoldása a $\mathcal{G}(x)$ függvény, ahol $\mathcal{G} \equiv \frac{\Delta^E G}{RT}$. A $p(x)$ össznyomás mért adat, a vizsgált tartomány ($0 \leq x \leq 1$) peremén a nyomás megegyezik a tenzióval, a tenziók ismertek, ellenben ismeretlen a $\mathcal{G}(x)$ függvény. Ezt az ismeretlen függvényt kapjuk meg a differenciálegyenlet numerikus megoldásával.

Ha megkaptuk a $\mathcal{G}(x)$ függvény számított értékét az x pontokban, akkor a γ_1 és γ_2 aktivitási együtthatókat is számíthatjuk a (7.9.11a)–(7.9.11b) összefüggésekből. Ezután nincs akadálya a pára-moltörtek számításának minden ismert x pontban:

$$y_i^* = \frac{\gamma_i x_i p_i^\circ}{p} \tag{7.9.13}$$

A fenti módszerrel az y_i^* pára-moltörteket számítottuk, és e számításhoz csak a mért x, p, T adatokat használtuk fel. (A hőfokot a tenziók kiszámításánál használtuk.) E számított moltörtek összevethetők a mért pára-moltörtekkel, és elvben azonosnak kell lenniük:

$$\Delta y \equiv y_i^* - y_i \approx 0 \tag{7.9.14}$$

Ha a fent definiált Δy_i maradékokat ábrázoljuk x függvényében, akkor láthatjuk, hogy a maradék (a hiba) hogyan oszlik el a moltört-tengely mentén. Ha a hiba egyenletes eloszlású (pozitív-negatív irányban, illetve a tengely mentén hasonló mértékű), akkor a hibák véletlen hibáknak tekinthetők. Ha ellenben a hibák túlnyomórészt azonos előjelűek, vagy az x tengely mentén nagyságuk tendenciózusan változik (pl. monoton csökken vagy nő az érték), az rendszeres hibára utal.

7.10. Modell-paraméterek illesztése és extrapoláció

(Ebben az alfejezetben csak kölcsönhatási paraméterekkel foglalkozunk, a tiszta anyagokra vonatkozó modellek paramétereivel nem. Azok hasonlóképpen kezelhetők.)

Csak akkor érdemes a modell (vagy modellek) paramétereit az adatokhoz illeszteni, ha a mért adatok kiállták a termodinamikai konzisztencia-próbákat (melyek közül kettőt mutattunk be a *7.9. alfejezetben*).

A modell alakja általában olyan, hogy tartalmazza a mért T, p, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$ változókat, és a konkrét anyagok jellemzőit valamilyen a, b, ... paraméterekkel veszi figyelembe. Ennek nullára kifejezett (implicit) alakja:

$$f(T, p, \boldsymbol{x}, \boldsymbol{y};\, a, b, \dots) = 0 \tag{7.10.1}$$

Ha a mért adatok hibától mentesek volnának, és ugyanakkor a modell alakja tökéletes lenne, akkor az illesztés egyszerűen a (7.10.1) egyenlet gyökének megkeresése lenne. Ha a modell alakja nem tökéletes, de az adatok mérési hibától mentesek lennének, akkor az illesztés optimális regressziót jelente.

Mivel azonban a mérési adatok hibával terheltek, az ugyanazon anyagi rendszeren végzett különböző mérés-sorozatokhoz más optimális paraméterek tartoznak. Ha az egyes mért értékek valószínűségi változók, akkor az egyes mérési sorozatok is azok, és a kapott (optimálisan illesztett) paraméterek is valószínűségi változók. Ha ismerjük a mért adatok valószínűségeloszlását, akkor a feladat a paraméterek várható értékének meghatározása.

Ennek érdekében feltesszük, hogy a mért adatok normális eloszlásúak, ismert kovariancia-mátrixszal (bár ismeretlen várható értékkel). A normális eloszlás feltételezhető a mérést befolyásoló sok véletlen változó feltehető függetlensége és a centrális határeloszlástételek következtében. Az egyszerűség kedvéért azt is feltehetjük (bár ez nem szükséges), hogy a kovariancia-mátrix diagonális (a vegyes indexű szórásnégyzetek értéke nulla), vagyis az egyes mért változók eloszlása egymástól független. Ez általában nem igaz, de feltehető, hogy a diagonál-elemek mellett a vegyes indexű elemek nagyjából elhanyagolhatók. Általában az egyes változók szórását nem ismerjük, mégis nagyságrendjük becsülhető. Az optimális illesztéshez nem a szórások nagyságára, hanem csak azok *arányaira* (mint súlyozó tényezőkre) van szükség.

A továbbiakban nagybetűvel jelöljük a mért adatokat, és kisbetűvel jelöljük vagy a modellel számítható, vagyis a (7.10.1) egyenletre illeszkedő értékeket, vagy a mért változók várható értékét. *A legegyszerűbb esetben (Kemény-Thury, 1992) feltesszük, hogy egyetlen változó értékét kifejezzük a többi függvényében*, és a független változók értékét pontosan ismerjük (azok nem valószínűségi változók). Például kifejezzük az illékonyabb komponens pára-moltörtjének értékét (explicit alak) biner elegyben, két illesztendő paraméter esetében:

$$y = g(t, p, x;\, a, b) \tag{7.10.2}$$

Ekkor a maximum likelihood (legnagyobb valószínűség) módszere a következő minimalizálandó célfüggvényt adja:

$$\sum_k \left[\frac{Y_k - y_k}{\sigma^2_{y,k}}\right]^2 \equiv \sum_k \left[\frac{Y_k - g(t_k, p_k, x_k;\, a, b)}{\sigma^2_{y,k}}\right]^2 \xrightarrow[\{a,b\}]{} \text{min!} \tag{7.10.3}$$

ahol a k index a mérési pontokra utal. A minimalizálást az a és b paraméterek függvényében kell elvégezni. Ugyanilyen alakú célfüggvényt kapunk, ha nem a páramoltörteket fejezzük ki, hanem bármely más változót.

A gyakorlatban azonban minden mért változó hibával terhelt, és ezért az implicit

$$f(T, p, x, y;\, a, b) = 0 \tag{7.10.4}$$

alakot célszerű használni. Ekkor a feladat elvben a következő alakú (*ugyanott Kemény-Thury, 1992*):

$$\sum_k \left[\frac{Y_k - y_k}{\sigma^2_{y,k}}\right]^2 + \sum_k \left[\frac{X_k - x_k}{\sigma^2_{x,k}}\right]^2 + \sum_k \left[\frac{T_k - t_k}{\sigma^2_{t,k}}\right]^2 + \sum_k \left[\frac{P_k - p_k}{\sigma^2_{p,k}}\right]^2 \xrightarrow[\{a,b,\chi\}]{} \text{min!} \tag{7.10.5}$$

($\chi \subset \{\forall k : x_k, y_k, t_k, p_k\}$), azonban a változók kisbetűvel jelölt várható értékét nem ismerjük. Ha a változók egymástól függetlenek lennének, akkor az illesztés során nem csak a paraméterek, hanem a kisbetűvel jelölt várható értékek teljes terén is minimalizálni kellene. A változók között azonban termodinamikai összefüggések érvényesek, mégpedig kettő: 1: Az egyik (pl. a pára) fázisbeli moltört a másik három változó egyértelmű függvénye (fázisegyensúlyi összefüggés, 7.10.4. egyenlet); 2: ugyanazon fázisban a T, p, és a moltörtek között a fázisegyensúlytól függetlenül is érvényes az egyensúlyi állapothoz tartozó összefüggés (állapotegyenlet). A másik fázis állapota már nem független ezektől, mert a fázisegyensúlyi összefüggés összeköti a két fázis állapotát. Ezért a négyfajta változó helyett csak kétfajta tekinthető függetlennek, és a két korlátozó összefüggést annyiszor kell figyelembe venni a minimumkeresés közben, ahány mérési pont van. A korlátozó összefüggéseket vagy behelyettesítjük a (7.10.5) feladatba (vagyis kétfajta változót kiküszöbölünk), vagy *Lagrange*-szorzók alkalmazásával vesszük figyelembe őket.

Ha a mért értékeket (nagybetűvel jelölt változókat) a (7.10.4) implicit összefüggésbe helyettesítjük, akkor az f függvény értéke eltér nullától (maradék), jelöljük ezt $f^{(1)}$-gyel. Ez a maradék is valószínűségi változó. Ugyanígy a kiválasztott fázisra vonatkozó állapotegyenlet maradéka, $f^{(2)}$ is valószínűségi változó. E két valószínűségi változóval a (7.10.4) feladat átfogalmazható:

$$\sum_k \left(\sigma_k^{(1,1)} f_k^{(1)} f_k^{(1)} + 2\sigma_k^{(1,2)} f_k^{(1)} f_k^{(2)} + \sigma_k^{(2,2)} f_k^{(2)} f_k^{(2)} \right) \xrightarrow[\{a,b\}]{} \text{min!} \tag{7.10.6}$$

ahol a kétváltozós varianciák a következők:

$$\sigma_k^{(1,1)} = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial y_k} \right)^2 \sigma_{y,k}^2 + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_k} \right)^2 \sigma_{x,k}^2 + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t_k} \right)^2 \sigma_{t,k}^2 + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial p_k} \right)^2 \sigma_{p,k}^2 \tag{7.10.7a}$$

$$\sigma_k^{(2,2)} = \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial y_k} \right)^2 \sigma_{y,k}^2 + \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial x_k} \right)^2 \sigma_{x,k}^2 + \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial t_k} \right)^2 \sigma_{t,k}^2 + \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial p_k} \right)^2 \sigma_{p,k}^2 \tag{7.10.7b}$$

$$\begin{aligned} \sigma_k^{(1,2)} = {} & \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial y_k} \right) \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial y_k} \right) \sigma_{y,k}^2 + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial y_k} \right) \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial x_k} \right) \sigma_{x,k}^2 \\ & + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial y_k} \right) \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial t_k} \right) \sigma_{y,k}^2 + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial y_k} \right) \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial x_k} \right) \sigma_{p,k}^2 \end{aligned} \tag{7.10.7c}$$

Ezzel a módszerrel a két egyenlőség-típusú korlátot úgy illesztettük a feladatba, hogy nem kell a mért változók várható értékét is megkeresni az illesztés során.

A (7.10.5) vagy (7.10.6) feladat csak speciális esete a lehetséges viszonyoknak. Illeszteni lehet bonyolultabb (pl. három fázis) vagy egyszerűbb (pl. folyadék-folyadék egyensúly) kísérleti adatrendszerekre is, ahol több vagy kevesebb korlátozó összefüggés és több vagy kevesebb változó szerepel. Mindenesetre, bár a (7.10.6) megfogalmazás a termodinamikai korlátok szabatos figyelembe vétele, illeszthetünk e korlátok figyelembe vétele nélkül is. Például ha a (7.10.6) jellegű összefüggésben csak az $f^{(1)}$ maradékot szerepeltetjük, akkor jóval egyszerűbb kifejezést kapunk, bár a kapott eredmény nem lesz olyan jó, mint a teljes alak használata esetében.

Ha megkaptuk a keresett paramétereket, akkor ***érdemes elemezni az illesztett paraméterek szórását*** a várható érték körül. Kis szórás arra utal, hogy az illesztésnél alkalmazott célfüggvény meredek az optimum környékén, tehát egyrészt a paraméterek értéke lényegesen befolyásolja a modellel számítható eredményeket, másrészt a várható érték nagy pontossággal megkereshető. Fordítva, nagy szórás lapos célfüggvényt jelent, aminek következtében viszonylag széles tartományban változhat a paraméter(ek) értéke anélkül, hogy a modell teljesítőképessége lényegesen romlana, viszont éppen ezért a várható érték bizonytalanul határozható meg.

Nem biztos, hogy a modell paraméterei, mint valószínűségi változók függetlenek egymástól. A függetlenség vagy korrelálatlanság azt jelentené, hogy a paraméterek egymástól független hatásokat írnak le. A gyakorlatban sajnos nem mindig (szinte soha nem) sikerül ilyen modell-alakot találni. A korrelálatlan paraméterekhez szimmetrikus kovariancia-mátrix tartozik, melynek szintvonalai két változó esetén koncentrikus körök (három változó esetén koncentrikus szint-gömbhéjak, stb.). Korrelált változók esetén a szintvonalak ellipszishez hasonlítanak. A ***12. fejezetben*** tárgyalt empirikus modellek paraméterei (*tipikusan a biner kölcsönhatási paraméterek*) **erősen korreláltak**, és a paraméterpár pontját az ellipszis hossztengelye mentén elmozdíthatjuk anélkül, hogy a modellből számított eredmények lényegesen megváltoznának. (A célfüggvényben hosszú, közel egyenes nyomvonalú lapos árok fut a hossztengely irányában, melynek minimuma csak bizonytalanul állapítható meg.) Ezért különböző illetszési módszerekkel, vagy akár azonos illeszőmódszerrel, de különböző méréssorokhoz illesztve látszólag teljesen ***különböző paraméter-párokat kapunk, melyek azonban közel egyformán jól (vagy közel egyformán rosszul) írják le a mérési eredményeket***.

Az empirikus modellek illesztett paraméterei általában csak a vizsgált hőfok- és nyomástartományban érvényesek. *Elsősorban a hőfokra érzékenyek*, különösen a folyadék-folyadék megoszlást leíró paraméterek.

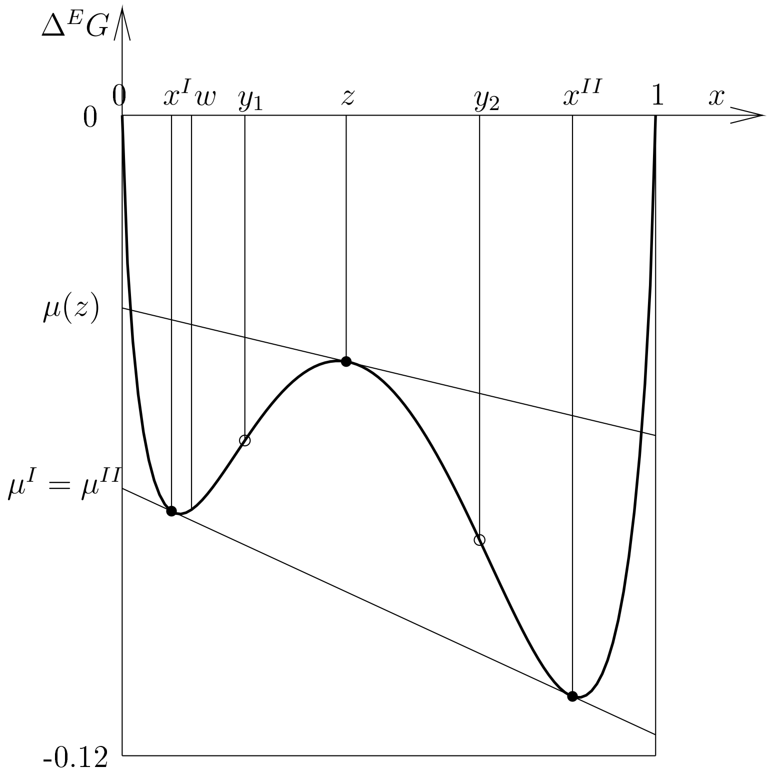
Extrapolálhatók azonban (tapasztalat szerint) a **biner** rendszerre illesztett paraméterek a **többkomponensű** rendszerek számítására, valószínűleg azért, mert a terner és többkomponensű kölcsönhatási energiák és elrendeződések hatása a pára-folyadék és pára-pára egyensúlyokra nagyságrenddel kisebbek a biner hatásoknál. Fordítva nem érdemes eljárni: ha terner mérésekre illesztünk paramétereket, akkor azok tapasztalat szerint nagyon rosszul írják le a biner rendszerek viselkedését. Ez valószínűleg azért van így, mert míg biner rendszerekre illesztés esetén a két végpont adatait a tenzió-összefüggések pontosan megadják, addig a terner rendszerekre illesztésnél az összetételi háromszög éleinek (széleinek) viselkedését ilyen összefüggés nem adja meg.

Nem extrapolálható folyadék-folyadék egyensúlyok leírására a pára-folyadék egyensúlyra illesztett modell, és viszont. Az empirikus modellek egyike sem olyan jó, vagyis nem áll olyan elméleti alapokon, hogy ezt biztosítaná. Sajnos, ugyanazon anyagrendszer esetében is ***két külön paraméter-rendszert kell illeszteni és használni a pára-folyadék és a folyadék-folyadék egyensúly leírására***. Ez még a pára-folyadék-folyadék egyensúlyok számításánál is rendszerint így van.

7.11. Fázisok stabilitásának ellenőrzése

A homogén fázisok stabilitásának ellenőrzése diffuzív koncentráció- és térfogatingadozásokkal szemben részben a közönséges folyadék-folyadék egyensúlyok számításánál, részben nagynyomású fázisegyensúlyok számításánál okoz nehézséget. (Közönséges körülmények közti pára-folyadék egyensúlyok esetében a szokásos buborékpont- és harmatpont-számítások jól működnek.)

A folyadék-folyadék egyensúlyoknál kialakuló helyzetet biner rendszereken lehet jól szemléltetni, bár valódi numerikus probléma a többkomponensű rendszerek számításánál merül föl. A folyadék-folyadék egyensúlyt (vagy megoszlást) adott hőmérsékleten **és** nyomáson vizsgáljuk, ezért az egyik komponens x moltörtje az egyetlen független változó, melynek függvényében ábrázolhatjuk a számított $\Delta^E G$ szabadentalpia-többbletet (**7.10 ábra**). A függvény valamely pontjához húzott érintő a kémiai potenciált metszi ki a megfelelő tengelyből. (Az $x = 0$ és az $x = 1$ helyen az egyik ill. a másik komponens kémiai potenciálja olvasható le.)



7.10. ábra. Metanol – ciklohexán elegy $\Delta^E G$ függvénye 20 C hőmérsékleten

A $\Delta^E G(x)$ függvény az x moltörtű (hipotetikusan) homogén fázis szabadentalpiatöbbletét mutatja az adott hőfokon és nyomáson. A szabadentalpia egyensúlyi minimum-tulajdonsága miatt a z összetételű homogén fázis akkor stabil, ha szétválással nem képződhet két vagy több más, pl. x^I és x^{II} összetételű, egymással egyensúlyt tartó homogén fázis úgy hogy

$$\lambda\Delta^E G(x^I) + (1-\lambda)\Delta^E G(x^{II}) < \Delta^E G(z) \qquad (7.11.1)$$

ahol $z = \lambda x^I + (1-\lambda)x^{II}$. Ha a (7.11.1) egyenlőtlenség fennáll, akkor a z összetételű homogén fázis instabil. Ha az x^I és x^{II} összetételű homogén fázisok önmagukban stabilak és egymással egyensúlyban állnak, akkor z, x^I és x^{II} viszonya az anyagmérleggel együtt megadja a fázisok arányát. A z összetételű homogén fázist akkor tekintjük stabilnak, ha semmiféle x^I és x^{II} kombináció melett nem teljesül a (7.11.1) egyenlőtlenség.

Vannak olyan összetételek, melyekről könnyen igazolható, hogy instabilak. Nyilvánvaló, hogy a z összetételű homogén fázis nem stabil, ha a $\Delta^E G(x)$ függvény a z helyen alulról homorú. Matematikailag: a z pont instabil, ha

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\Delta^E G(x)}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x\,=\,z} < 0 \tag{7.11.2}$$

A (7.11.2) feltétel megfordítása (fordított irányú egyenlőtlenség) nem elégséges feltétele a stabilitásnak. A **7.10. ábrán** a z pont kétségtelenül instabil, mert ott a $\Delta^E G(x)$ függvény homorú, vagyis teljesül a (7.11.2) feltétel. Ugyanakkor az w összetételnél a (7.11.2) feltétel nem teljesül, az elegy mégis instabil, mert az x^I és x^{II} összetételű pontokhoz húzott közös érintő a $\Delta^E G(w)$ pont alatt húzódik, tehát ott a kombinált szabadentalpia kisebb, mint a megfelelő homogén fázisban. Jelöljük y_1-gyel és y_2-vel azokat az összetételeket, melyekben a második derivált elője megváltozik:

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\Delta^E G(x)}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x\,=\,y_1,\,y_2} = 0 \tag{7.11.3}$$

Az y_1 és y_2 összetételű pontok között a (7.11.2) feltétel minden pontban teljesül. Ebben a tartományban a folyadékelegy ***lokálisan instabil***. Az x^I és x^{II} összetételű pontok között a folyadékelegy ***globálisan instabil***. Az x^I és y_1 illetve az x^{II} és y_2 pontok között ***lokálisan stabil, de globálisan instabil***. A lokálisan stabil, de globálisan instabil összetételű pontokat ***metastabil*** pontoknak nevezzük.

A látszat ellenére az x^I és x^{II} összetételű pontok nem azonosak a $\Delta^E G(x)$ függvény q_1 és q_2 minimumhelyeivel, vagyis ahol

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta^E G(x)}{\mathrm{d}x}\right)_{x\,=\,q_1,\,q_2} = 0 \tag{7.11.4}$$

mivel a minimumhely érintője vízszintes, míg az x^I és x^{II} pontokhoz húzott közös érintő általában nem.

Ha az x^I és x^{II} összetételű homogén fázisok önmagukban stabilak és egymással egyensúlyban vannak, akkor komponensenként azonos a kémiai potenciál, amit az érintő metsz ki a megfelelő tengelyből, ezért közös az érintő. ***A kémiai potenciálok azonossága, vagyis a közös érintő szükséges, de nem elégséges feltétele a fázisegyensúlynak***. Ha a $\Delta^E G(x)$ függvénynek háromnál több lokális szélsőértéke van, akkor több olyan közös érintőt is behúzhatunk (*részoptimális megoldások*), melyek értéke a z pontban nagyobb, mint a minimum, melyet az x^I és x^{II} pontokhoz húzott közös érintő $x = z$ pontja ad meg. A kémiai potenciálok azonosságát az $x^I = z$ és $x^{II} = z$ pontokhoz (vagyis azonos összetételű pontokhoz) húzott közös érintő is kielégíti, ez az ún. ***triviális megoldás***. Minden részoptimális megoldás a maga környezetében lokálisan optimális. *A stabilitási feladat megoldásához a globális minimumot kell megkeresni.*

Biner elegyeknél a feladat a tartomány végigjárásával, a $\Delta^E G(x)$ függvény összes lokális szélsőértékének és inflexiós pontjának felderítésével, majd a megfelelő tartományon a közös érintők megkeresésével és kiértékelésével megoldható. Többkomponensű elegyek esetében azonban nem egyetlen x moltört a független változó, a tartomány gyakorlatban értelmes idő alatt nem járható be, nem kereshető meg az összes lokális szélsőérték és inflexiós pont, valamint a többértékű függvények egyéb jellemző pontjai és vonalai.

A többváltozós globális minimumkeresés ***tetszőleges alakú*** folytonos függvény esetére egészen a legutóbbi időkig (napjainkig) matematikailag megoldatlan volt (*Barker, 1981*, *Michelsen, 1982*). Egyes konkrét modell-alakokhoz külön-külön kell (kellett) kidolgozni azokat a konvex közelítéseket, melyek felhasználásával hosszadalmas keresés után garantálható a globális optimum megtalálása. (Nem a közelítő függvényé, azt csak segédeszközként alkalmazzák a keresés során.) Lásd pl. *Floudas* idevágó közleményeit (*Maranas–Floudas, 1995*, *McDonald–Floudas, 1995ab*).

Ha az alkalmazott modellhez ilyen módszert még nem dolgoztak ki, vagy ha a keresés megengedhetetlenül hosszadalmas, akkor a gyakorlatban bevált olyan módszereket lehet alkalmazni, melyek nem garantálják ugyan a globális minimum megtalálását, de jó eséllyel mégis használhatók. Ilyen pl. a **7.7.1. Algoritmus** után írt megjegyzés az egyensúlyi szétválás túlbecsléséről, vagy ilyenek a homotópia-folytatás módszerek is (*Sun–Seider, 1995*).

Pára-folyadék fázisegyensúlyok esetében a feladat annyiban bonyolódik, hogy esetleg a kialakuló fázisokat jellegüktől függően eltérő modellel írjuk le, vagyis nem egyetlen $\Delta^E G(x)$ függvényt alkalmazunk, hanem két ilyen függvény közös érintőjét keressük. Általában nem csak két, hanem három vagy négy fázis is előfordulhat, és előre nem tudható az egyes fázisok várható összetétele.

Újabban az *intervallum-aritmetika* kifejlődésével lehetővé vált nemlineáris egyenletek összes gyökének megkeresése (pl. az ún. intervallum-Newton iterációval), és lehetővé vált általános alakú célfüggvény és korlátok mellett a globális optimum helyének megbízható numerikus keresése is. A fázisegyensúlyi feladatok számításában e módszerek felhasználása, az aktuálisan működő algoritmusok kutatása egészen új fejlemény (*Rév, 2003*).

Irodalomjegyzék a II. Részhez

[1] Antoine, C. *Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 107* (1888), 681, 836, 1143–1147.

[2] Baker, L. E.; Pierce, A. C.; Luks, K. D. Gibbs energy analysis of phase equilibria. *SPE/DOE 2nd joint Symp., Tulsa, Oklahoma*, 1981.

[3] Benedek Pál; Olti Ferenc. *Számítástechnika a kémiában és a vegyiparban.* Tud. Szerv. Inf. Intézet, Budapest, 1985.

[4] Berecz Endre. *Fizikai kémia.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1980.

[5] Erdey-Grúz Tibor; Shay Géza. *Elméleti fizikai kémia.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1952.

[6] Gmeling, U.; Onken, U.; Arlt, W. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Part 1: Aqueous-Organic Systems.* Chemistry Data Series, vol I. Eds: Behrens, D.; Eckermann, R. DECHEMA, Frankfurm a.M., 1977.

[7] Gmeling, U.; Onken, U.; Grenzheuser, P. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Part 5: Carboxylic acids, Anhydrides, Esters.* Chemistry Data Series, vol I. Eds: Behrens, D.; Eckermann, R. DECHEMA, Frankfurm a.M., 1982.

[8] Hála, E.; Pick, J.; Fried, V.; Vilim, O. *Gőz-folyadék egyensúlyok.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965. *Vapor-liquid equilibrium.* Pergamon, Oxford, 1967.

[9] Harmatha András. *Termodinamika műszakiaknak.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.

[10] Herington, E. F. G. *J. Inst. Petrol.*, vol. 37, (1951), 457.

[11] Maranas, C. D.; Floudas, C. A. Finding all solutions of nonlinearly constrained system of equations. *J. Global Optim.*, vol. 7, (1995), 143-182.

[12] Marek, J.; Standart, G. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, vol. 19, (1954), 1074.

[13] McDonald, C. M.; Floudas, C. A. Global optimization and analysis for the Gibbs free energy function using the UNIFAC, Wilson, and ASOG equations. *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 34, (1995), 1674-1687.

[14] McDonald, C. M.; Floudas, C. A. Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: Application to the NRTL equation. *Comp. Chem. Eng.*, vol. 19, (1995), 1111-1139.

[15] Michelsen, M. L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. Part II. Phase-split calculations. *Fluid Phase Equil.*, vol. 9, (1982), 1-19, 21-40.

[16] Oonk, H. *Phase Theory. The Thermodynamics of Heterogenous Equilibria*, vol. 3 of *Studies in Modern Thermodynamics*. Elsevier Sci. Pulb., Amsterdam, 1981.

[17] Passut, C.; Danner, R. *Ind, Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 11* (1972), 543+.

[18] Prausnitz, J.; Anderson, T.; Grens, E.; Eckert, C.; Hsieh, R.; O'Connell, J. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall, Inc., NJ USA, 1980.

[19] Reed, T.; Gubbins, K. *Gázok és folyadékok statisztikus termodinamikája. Transzportjellemzők számítása statisztikus modellek alapján.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978. Eredeti: Applied Statistical Mechanics. Thermodynamics and Transport Properties of Fluids. McGraw-Hill, Inc.

[20] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. McGraw-Hill, Inc., New York, 1977.

[21] Rév Endre *Intervallum-módszerek*. Előkészületben, 2003.

[22] Sun, A. C.; Seider, W. Homotopy-continuation method for stabilty analysis in the global minimization of the Gibbs free energy. *Fluid Phase Equil.*, vol. 103, (1995), 213-249.

[23] van der Waals, J. Dissertation, Univ. Leiden, 1873.

[24] van Ness, H. C.; Byer, S. M.; Gibbs, R. E. *AIChE Journal*, vol. 19, (1973), 238.

III. rész

Közelítő modellek

8. fejezet

Kölcsönhatási modellek

8.1. A kölcsönhatások eredete és fajtái

A molekulák (vagy atomok) közti kölcsönhatások végső soron az atomokat és molekulákat alkotó elemi részecskék kölcsönhatásaira vezethetők vissza. Ezek közül kémiai szempontból a töltött részecskék közti kölcsönhatások az érdekesek, elsősorban a vegyértékhéj elektronjainak (de nem csak azoknak) egy másik atom vagy molekula vegyértékhéj elektronjaival (de nem csak azokkal) és protonjaival való kölcsönhatások. Ezek a kvantummechanikai hatások az atomok és molekulák belső strukturájának következtében jellegzetesen elkülönülő csoportokba sorolhatók a hatás ereje és távolság függvényében való csillapodásának mértéke szerint. A kölcsönhatásokat a következő módon szokták csoportosítani:

1. **Taszítás.** Ennek fő oka, hogy a *Pauli*-féle tilalmi elvnek megfelelően az elektronok nem lehetnek tetszőlegesen közel egymáshoz, illetve az elektronszám-sűrűség növelése meredeken növeli a rendszer energiáját. Ha két atom vagy molekula közel kerül egymáshoz, akkor az elektronfelhők térbeli átfedésének következménye a taszítás, mely kis távolság mellett nagyon erős, és a távolság növelésével rohamosan csökken.

2. **Semleges molekulák vagy atomok közti *Coulomb*-jellegű vonzás. (Ún. *van der Waals* erők és energiák.)** Bármennyire árnyékolja is az elektronfelhő a pozitív töltésű atommagot, a protonok még a viszonylag nagy távolságban elhelyezkedő más atomok elektronjaira is vonzó hatást gyakorolnak. Ezek tovább bonthatók a kialakuló elektromos dipólusok jellege szerint:

   (a) *Permanens dipólus – permanens dipólus kölcsönhatások.* Ha a molekula aszimmetrikus felépítése miatt egyes pontjain állandó elektrontöbblet, máshol állandó elektronhiány van (permanens elektromos dipólus, poláros molekulák), akkor az ellentétes töltések valamely harmadik töltésre vagy egy másik permanens dipólusra erőt gyakorolnak. Egy-egy molekulában többszörös pólusok is kialakulhatnak.

(b) *Permanens dipólus – indukált dipólus kölcsönhatások.* A permanens dipólusú molekula egy nem dipólus molekula (apoláros molekula) elektronfelhőjének hozzá közelebb eső részére más erővel hat, mint a távolabbi részre, és ennek hatására a nem dipólus molekulában is ideiglenesen dipólus alakul ki. A két dipólus ugyanúgy hat egymásra, mint a permanens dipólusok. Az indukált dipólusok is hatnak egymásra.

(c) *Diszperziós (ingadozási) kölcsönhatások.* A nem dipólus molekulák (apoláros molekulák) elektronfelhője is állandó rezgőmozgást végez (ingadozik), és ennek következtében az időátlagban nem dipólus molekulákban (vagy atomokban) is pillanatnyi dipólusok alakulnak ki. Az ezek közti kölcsönhatásokat (beleértve a pillanatnyi dipólusok által más nem dipólus molekulákban indukált dipólusokat is) azért nevezik diszperziós hatásoknak, mert ezek okozzák a fényszórás (diszperzió) jelenségét.

3. **Ionos kölcsönhatások.** Ezek tisztán az iontöltések közti *Coulomb*-féle erők és energiák.

4. **Hídkötések.** Ha megfelelő energiájú atomok elég közel kerülnek egymáshoz, akkor az atomok elektronszerkezetének átrendeződésével kémiai kötés alakulhat ki. A fázisok egyensúlyi viszonyait tekintve csak a nagyon könnyen kialakuló és felbomló, ún. *hídkötések* az érdekesek. Legismertebb a *hidrogén-híd* vagy *proton-híd* (pl. vízben az elektronfelhőjétől részben lecsupaszult proton és egy másik molekula elektronban gazdag oxigénatomja között), de ilyen pl. a *fluor-híd* is a GeF_2, AuF_5 (gáz), NbF_5 (gáz) esetében, vagy a *klór-híd* is az $AlCl_3$ (gáz) esetében. E hídkötések hosszabbak és kisebb energiájúak, mint a "rendes" kémiai kötések ugyanazon atomok között.

A 2.a, 2.b és 3. fajta kölcsönhatásokat együtt ***közvetlen elektrosztatikus kölcsönhatásoknak*** is hívják.

8.2. Közelítő függvények

Taszító hatások. Mivel ezek közeli hatások, ritkán rendelhetők egész molekulákhoz, hanem a molekulák egyes részei között értelmezhetők. Ha r-rel jelöljük két atom vagy molekularész tömegközéppontjának távolságát, akkor mérések és kvantumkémiai számítások szerint kb. 50 pm-nél (kb. 0,5 Å-nél) nagyobb távolságokon a taszító Φ kölcsönhatási energia logaritmusa kb. arányos a távolság reciprokával:

$$\Phi^{(\mathrm{Tasz.})}(r) \approx A \exp(-a\ r) \tag{8.2.1}$$

ahol A és a anyagi (az atompárra, vagy adott helyen érintkező molekulapárra jellemző) paraméterek. Kisebb távolságokon a taszítás meredekebb (és a logaritmus nem lineárisan változik a távolsággal), azonban földi körülmények között ilyen atomi sűrűség nem fordul elő. Az r távolság kicsiny intervallumán a (8.2.1) függvény még egyszerűbben is közelíthető:

$$\Phi^{(\text{Tasz.})}(r) \approx Br^{-b} \tag{8.2.2}$$

Különféle párokra, különböző távolságok mellett a b kitevő értéke nagyjából 4 és 40 között változik. Nemesgázok között vagy nitrogénmolekulák között értéke 10 alatti; metán-metán kölcsönhatásnál kb. 15-17; flurozott metánszármazékok között magasabb.

A közvetlen elektrosztatikus kölcsönhatásokat az ún. *multipólus sorfejtéssel* szokták leírni. Mivel az egyes molekulákon belüli töltésmegoszlás több kisebb ponttöltéssel is leírható, két molekula kölcsönhatásában dipól-dipól kölcsönhatások mellett dipól-kvadrupól, kvadrupól-kvadrupól, és sorban magasabb rendű kölcsönhatások is szerepelnek. A *Coulomb*-jellegű potenciálokat a távolság és irányok függvényében harmonikus gömbfüggvények szerinti sorba fejtve, bonyolult matematikai apparátussal végeredményben a felsorolt dipól-dipól, dipól-kvadrupól stb. részekre bontott potenciálfüggvényekhez jutunk. Az egyes tagok különböző nagyságúak, és a távolság reciprokának különböző hatványai szerint csökkennek. Az egyszerű ponttöltések közti vonzás-taszítás energiája *Coulomb* törvénye szerint a reciprok távolsággal, a permanens dipólus és egy pontszerű töltés kölcsönhatási energiája a reciprok távolság négyzetével csökken. A dipól-dipól kölcsönhatás köbösen, a dipól-kvadrupól kölcsönhatás negyedik, a kvadrupól-kvadrupól kölcsönhatás a távolság ötödik hatványa szerint csökken, de bonyolult rendszerek esetében magasabbrendű tagok is szerepelnek. A permanens dipólus – indukált dipólus kölcsönhatás a távolság hatodik hatványa szerint hal el, a permanens kvadrupólus és az indukált dipólus közti hatás a távolság nyolcadik hatványával, stb.:

$$\Phi^{(\text{Közv.el.sztat.})}(r) \approx \frac{A_{pp}}{r} + \frac{A_{pD}}{r^2} + \frac{A_{pD}}{r^3} + \frac{A_{DQ}}{r^4} + \frac{A_{QQ}}{r^5} + \frac{A_{DI}}{r^6} + \cdots \tag{8.2.3}$$

(ahol p: ponttöltés, D: permanens dipólus, Q: permanens kvadrupólus, I: indukált dipólus). Az A paraméterek függenek a töltések és dipólusok nagyságától, dipólusok által bezárt szögektől; valamint az indukált dipólus kapcsolatainak ereje a molekula *polarizálhatóságától* is függ. A polarizálhatóság a molekula vagy atom töltéseloszlására jellemző, és irányfüggő tulajdonság. Minél lazábban van kötve az elektronfelhő a pozitív magokhoz, annál könnyebben polarizálható a molekula.

A diszperziós kölcsönhatásokat is multipólus sorfejtéssel szokás leírni, azonban számításukhoz elengedhetetlen a kvantummechanikai apparátus alkalmazása. A eredmény egy olyan hatványsor, melyben a reciprok távolság páros hatványai szerepelnek, és az első (legjelentősebb) tag a hatodik hatvány:

$$\Phi^{(Diszp.)}(r) \approx \frac{B_6}{r^6} + \frac{B_8}{r^8} + \frac{B_{10}}{r^{10}} + \cdots \tag{8.2.4}$$

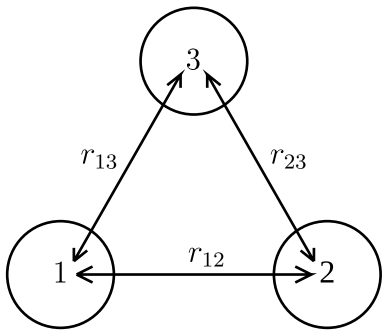
A B paraméterek függenek a polarizálhatóságoktól és az ionizációs potenciáloktól.

A diszperziós kölcsönhatások esetében jelentősek lehetnek a kettőnél több molekula közti egyidejű hatások, az ún. *többtest-kölcsönhatások* (lásd alább). Három molekula kölcsönhatása esetén a három párkölcsönhatáshoz még egy háromtest-kölcsönhatás is járul **(8.1 ábra)**:

$$\Phi_{123}^{(Diszp.)} = \Phi_{12}^{(Diszp.)}(r_{12}) + \Phi_{13}^{(Diszp.)}(r_{13}) + \Phi_{23}^{(Diszp.)}(r_{23}) + \Delta\Phi_{123}^{(Diszp.)} \tag{8.2.5}$$

$$\Delta\Phi_{123}^{(Diszp.)} \approx \frac{C}{(r_{12}r_{13}r_{23})^3} \tag{8.2.6}$$

ahol a C paraméterben szerepelnek a polarizálhatóságok, az ionizációs potenciálok, és a három test középpontjai által alkotott síkháromszög szögei.



8.1. ábra. Pártávolságok három test esetén

Bonyolultság. A fenti közelítések részletes számításokban sokkal bonyolultabbak lehetnek, mint a felsorolt képletekből látszik. Az empirikus (félempirikus) egyenletek levezetésénél ugyan egy-egy molekula közti, esetleg nem csak távolság-, hanem irányfüggő potenciálokat szoktak használni, azonban részletesebb, pl. sokaság-szimulációs számításoknál gyakori a molekulák részei vagy molekulák (hipotetikus) ponttöltései és dipólusai közti kölcsönhatások egyenkénti számítása. A (8.2.3), (8.2.4) és (8.2.6) összefüggések A, B és C együtthatóira, illetve magukra a potenciálokra olyan bonyolult kifejezéseket kapunk, melyek kifejtése egyenként több könyvoldalt is megtölt (pl. *Lucas, 1991*).

Többtest-kölcsönhatások és additivitás. A kölcsönhatási energia elvben a rendszert alkotó összes molekula egyidejű kölcsönhatásában jön létre, azonban első közelítésben molekulapárok közti kölcsönhatások összegével közelíthetjük:

$$\Phi \approx \sum_{i<j} \Phi_{ij} + \ldots \tag{8.2.7}$$

ahol az i és j indexek a molekulák azonosító számain futnak végig. Ez azonban csak közelítés, mert három molekula között olyan kölcsönhatások is létrejönnek, melyek páronként nem fordulnak elő. Ha az $i < j < k$ molekulákból álló hármas teljes kölcsönhatási energiája Φ_{ijk}, a kölcsönhatási energiák pedig páronként Φ_{ij}, Φ_{ik}, és Φ_{jk}, akkor a háromtest-kölcsönhatási *többlet*energia a párenergiák összegéhez viszonyítva:

$$\Delta\Phi_{ijk} \equiv \Phi_{ijk} - (\Phi_{ij} + \Phi_{ik} + \Phi_{jk}) \tag{8.2.8}$$

Ugyanígy definiálható a négytest-kölcsönhatási többletenergia a háromtest-energiák összegéhez viszonyítva, stb. A teljes energia elvben a párenergiák és a megfelelő többletek összegének soraként írható fel:

$$\Phi = \sum_{i<j} \Phi_{ij} + \sum_{i<j<k} \Delta\Phi_{ijk} + \sum_{i<j<k<m} \Delta\Phi_{ijkm} + \cdots \tag{8.2.9}$$

A (8.2.7) közelítést *páronkénti additivitásnak* hívjuk, és gyakran alkalmazzuk. Folyadék-sűrűségű rendszerek esetén ez a közelítés már nagyon durva. Ugyancsak alkalmazzák közelítésként a háromtest-additivitást, vagyis azt, hogy a háromtest-kölcsönhatásokat még számítják, de a négytest- és magasabb kölcsönhatásokat már nem (hármasonkénti additivitás). E közelítések mögött az a feltevés húzódik meg, hogy a (8.2.9) sorozat tagjai sorban abszolut értékben csökkennek.

A hídkötéseknek nevezett vonzási kölcsönhatásokat a legnehezebb jól leírni, mert ezek energiája a fentebb tárgyalt (gyenge) elektrosztatikus és az (erősebb) kémiai kötések közés esik. Tárgyalhatjuk ezért ezeket úgy, mint gyenge kémiai kötéseket, vagy úgy is, mint elektrosztatikus kölcsönhatásokat.

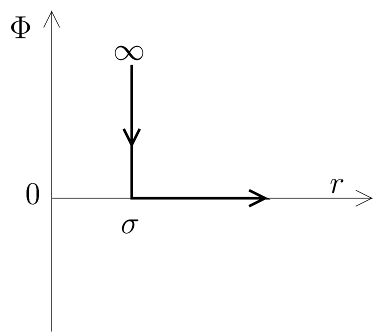
Modell-molekulák. Analitikus levezetésekhez, különösen nagy számításigényű szimulációs számításokhoz, vagy gyors tájékozódó jeleggű vizsgálatokhoz hasznosak az egyszerű "modell-molekulák". Ezek olyan matematikai modellek, melyek a molekulák közti kölcsönhatásokat nagyon egyszerű közelítő függvénnyel írják le. Ezek között is a legegyszerűbbek a gömbszimmetrikus párpotenciálok, ugyanis ezeknél a kölcsönhatás csak a tömegközéppontok távolságának a függvénye.

A kölcsönhatási energiákat úgy szokták leírni, hogy két molekula (vagy atom) közti kölcsönhatás energiája végtelen távolságban nulla legyen. (A kölcsönhatási energia referenciapontja a kölcsönhatás hiánya, amit a végtelen távolság biztosít.) Két test között akkor beszélünk vonzásról, ha együttes elhelyezkedésük alacsonyabb energiaszintet biztosít, mint elkülönülésük. Ennek megfelelően a vonzásnak negatív energia, a taszításnak pozitív energa felel meg, ha a kölcsönhatás nélküli állapot energiája nulla. A kölcsönhatási potenciál távolság szerinti deriváltjának negatívja mutatja a kölcsönható erőket. Az eredő kölcsönható erő a vonzó és taszító erők összegeként írható fel, ennek megfelelően negatív potenciál mellett is lehet az eredő erő pozitív (taszító). Két test távolság szerint akkor van egyensúlyban, ha az eredő erő nulla. Folytonos és folytonosan deriválható potenciálfüggvény esetében ez a potenciál stacionárius pontjaiban teljesül, melyek közül a minimumhelyek felelnek meg a (lokálisan) stabil egyensúlyi pontoknak.

8.3. Egyszerű párpotenciálok

Ezeket a közelítő párpotenciálokat széleskörűen alkalmazzák. Lásd pl. *Reed–Gubbins, 1978*, *Kemény–Thury–Deák, 1991.*

Merev gömb (8.2 ábra):



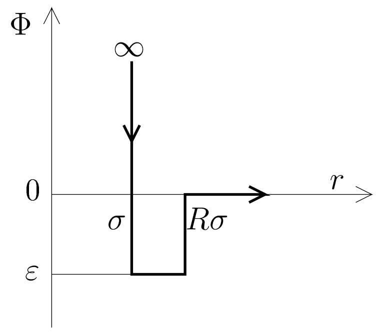
8.2. ábra. Merevgömb potenciál

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{ha} \quad r \leq \sigma \\ 0 & \text{ha} \quad r > \sigma \end{cases} \tag{8.3.1a}$$

E potenciál esetében nincs vonzás, hanem csak végtelenül erős taszítás lép fel, pontosan σ távolságban. A molekula úgy viselkedik, mint egy merev falú (de ugyanakkor rugalmasan ütköző), σ sugarú biliárdgolyó. Ütközéskor a középpontok távolsága éppen 2σ. Különböző típusú molekulák esetén σ is különböző lehet, ilyenkor az ütközési "sugár" a két sugár felének összege:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A}{2} + \frac{\sigma_B}{2} \tag{8.3.1b}$$

Derékszögű potenciálvölgy (8.3 ábra):

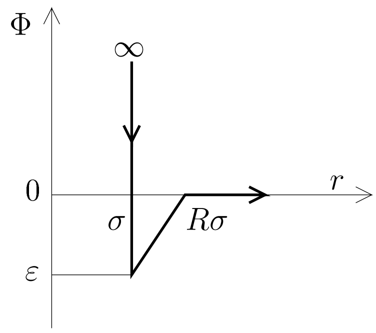


8.3. ábra. Derékszögű potenciálvölgy

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{ha} \quad r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \text{ha} \quad \sigma < r < R\sigma \\ 0 & \text{ha} \quad R\sigma < r \end{cases} \tag{8.3.2}$$

E függvény merev gömböt imitál a középponttól σ sugárnyira, ε energiájú vonzást a merev gömb fala és az R-szeresre növelt gömbhéj között, és semleges viselkedést ennél messzebb.

Háromszögű potenciálvölgy (8.4 ábra):

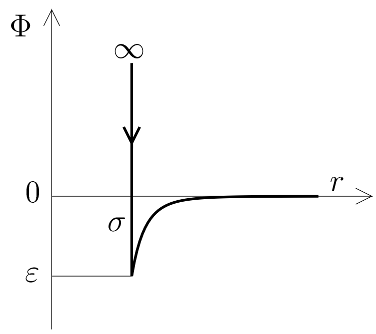


8.4. ábra. Háromszögű potenciálvölgy

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{ha} \quad r \leq \sigma \\ \varepsilon \dfrac{r - R\sigma}{(R-r)\sigma} & \text{ha} \quad \sigma < r < R\sigma \\ 0 & \text{ha} \quad R\sigma < r \end{cases} \tag{8.3.3}$$

Ez egy kissé reálisabb, mint a derékszögű. A vonzási potenciál lineárian nő $-\varepsilon$-tól nulláig.

***Sutherland*-modell (8.5 ábra):**



8.5. ábra. *Sutherland*-modell

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{ha} \quad r \leq \sigma \\ -\varepsilon \left(\dfrac{\sigma}{r}\right)^6 & \text{ha} \quad r > \sigma \end{cases} \tag{8.3.4}$$

Ez a modell a vonzó részt a diszperziós kölcsönhatás fő tagjaként hatodik kitevővel számítja, de megtartja a merev falat.

***Mie*-potenciálok:**

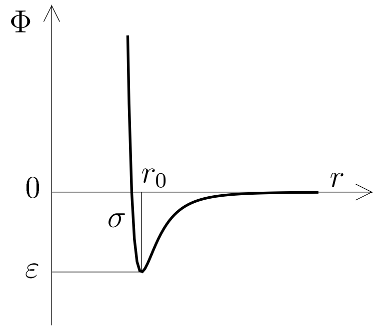
$$\Phi(r) = Br^{-n} - Ar^{-m} \tag{8.3.5}$$

Az első tag taszító hatást (lásd: 8.2.2), a második vonzó hatást ír le (lásd: (8.2.3) és (8.2.4)), négy paraméterrel (A,B,n,m). Az alkalmazásokban a kitevők értékét általában (de nem mindig) előre rögzítik, és csak az együtthatókat illesztik mérési adatokhoz. Ez a potenciál folytonos, a molekulát nem tekinti merev falúnak, állandó átmérőjűnek, így reálisabban írja le a kölcsönhatást, mint a korábbiak. A taszító tag kitevője különböző molekulapároknál 8 és 15 között változik. A vonzó tag kitevője apoláros molekulák esetében legtöbbször 6 (a diszperziós hatás fő tagja).

***Lennard-Jones* (6-12) potenciál (8.6 ábra):**

Ez a (6-12)-es *Mie*-potenciál, ami azért előnyös, mert a két kitevő kedvező viszonya miatt jól kezelhető analitikus átalakításokban. A 12-es kitevő gyakran alulbecsli a taszítást, ez azonban a B együttható megfelelő torzításával kompenzálható. Használatakor célszerű átalakítani a következő alakba:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \tag{8.3.6}$$



8.6. ábra. *Lennard-Jones-* ((6-12)-es *Mie-*) potenciál

A függvény az $r = \sigma$ pontban metszi az abszcisszát, és az $r = r_\circ$ pontban veszi föl minimumát $(-\varepsilon)$:

$$r_\circ = \sqrt[6]{2}\,\sigma \tag{8.3.7}$$

***Buckingham*-potenciál:**

$$\Phi(r) = B \exp\left(-br\right) - Ar^{-6} \tag{8.3.8}$$

Ez annyiban különbözik a *Lennard-Jones* féle (6-12) potenciáltól, hogy a taszító tagot a szélesebb tartományban közelítő exponenciális kifejezéssel írja le.

Többtagú potenciálfüggvények:

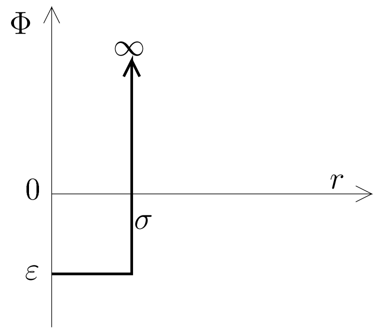
Reálisabb párpotenciálok leírásához multipólus sorfejtésben előforduló egyéb kitevőjű tagokat is figyelembe kell venni. Elektrolitok közti kölcsönhatások figyelembe vételéhez pl. r^{-1} és r^{-4} tagokat is célszerű definiálni:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] + \frac{C}{r} - \frac{D}{r^4} \tag{8.3.9}$$

Sima-cella potenciál (8.7 ábra): Ez lényegesen különbözik az eddig felsoroltaktól. Az eddigiek hasonlítanak egymáshoz annyiban, hogy végtelen távolságon nulla potenciált, nulla távolságon végtelen potenciált mutatnak, mivel két szabad molekula kölcsönhatását írják le. *A sima-cella potenciál a kondenzált fázisok kötési energiájának leírására szolgál*, és felteszi, hogy a molekula nem szabadulhat ki az őt körülvevő molekulák szorításából. Ennek megfelelően egy hipotetikus gömb belsejében energiája negatív konstans, ezen kívül pedig végtelen:

$$\Phi(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \text{ha} \quad r < \sigma \\ \infty & \text{ha} \quad r \geq \sigma \end{cases} \tag{8.3.10}$$

Nem-gömbszimmetrikus merev-test párpotenciálok:



8.7. ábra. Sima-cella potenciál

Ha feltételezzük, hogy a molekulának adott, nem-gömbszimmetrikus geometriája van, akkor a gömbhöz hasonlóan definiálhatjuk a molekula (merev vagy nem merev) törzsét, megfelelő geometriai adatokkal. Így beszélhetünk rúd-, korong-, hatszöglap-, tetraéder-, ellipszoid-, kúp- stb., általában konvex alakú molekulatörzsekről. Merev testnek azért mondjuk őket, mert a molekula alkotórészeinek egymáshoz való viszonya rögzített (nem hajlanak, nem nyúlnak, nem csavarodnak). Ezek aztán különböző irányokban másképp viselkednek. Ezen belül lehetnek valóban merev héjúak (a merevgömb, derékszögű és háromszögű potenciálvölgy, vagy a *Sutherland*-potenciálhoz hasonlóan), vagy puha héjúak, a *Mie*-potenciálhoz hasonlóan. A kölcsönhatási energia azonban nem csak a középpontok r távolságától, hanem a molekulák egymáshoz viszonyított irányultságától (α, β szögektől) is függ:

$$\Phi(r, \alpha, \beta) = \dots \tag{8.3.11}$$

Részletezett párpotenciálok:
Lényegesen jobb közelítést kapunk, ha nem a molekulák középponti távolságainak és bezárt szögeinek függvényében írjuk föl a kölcsönhatási energiát, hanem a molekula egyes részei, végső soron elemi töltései és elektromos dipólusai közti kölcsönhatásokat számoljuk össze. Ehhez az egyes részek távolságát, illetve összetett részek egymással bezárt szögeit kell figyelembe venni. Ezek a közelítések már nagyon bonyolultak, és egyszerű modellszámításokban nem, hanem csak részletes sokaság-szimulációs számításokban alkalmazzák őket. Ugyancsak alkalmazzák ezeket az alábbi átlagolásokhoz.

Gömbszimmetrikusra átlagolt potenciálok:

A nem-gömbszimmetrikus merev-test potenciálokat a testek forgatásával minden lehetséges irányultságra kiszámítva és integrálva, valamint feltételezve, hogy ezek az irányok egyforma valószínűségűek, gömbszimmetrikusra átlagolt párpotenciált kaphatunk. Ez az ún. ***Kihara*-modell**. Gömbszimmetrikus potenciált kaphatunk úgy is, hogy gömbszimmetrikus egyszerű potenciálmodell (pl. *Lennard-Jones*) paramétereit illesztjük nem-gömbszimmetrikus molekula részletes modelljéhez.

Potenciálok gázban és kondenzált fázisban

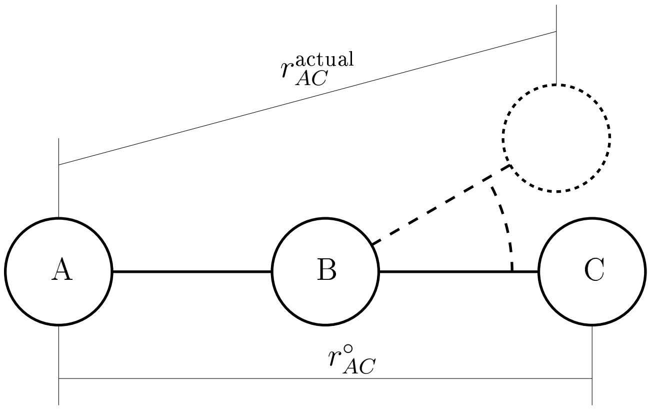
Gázokban (kis sűrűségű fluidumokban) a molekulák viszonylag ritkán kerülnek közel egymáshoz, és nagy sebességgel mozognak. Ennek következtében ütközéskor (közel kerüléskor) a molekulák egymáshoz viszonyított irányultságai, mint valószínűségi változók nagyjából egyenletes eloszlásúak. Ezért gázokban jó közelítés a gömbszimmetrikus, vagy gömszimmetrikusra átlagolt modell.

Ezzel szemben folyadékban és kis fajlagos energiájú sűrű gázban a nem gömbszimmetrikus molekulák forgása erősen gátolt, illetve egyes viszonylagos irányok valószínűbbek (mert kisebb energiájúak), mint mások. Az irányok és a távolságok, mint valószínűségi változók általában nem függetlenek egymástól. Éppen ezért ilyen közegben a gömbszimmetrikus potenciál durva közelítés, ami nem írja le jól a folyadék viszonylagos rendezettségének megfelelő entrópia- és energiaviszonyokat.

8.4. Molekuláris geometria és kölcsönhatások

A 8.3. alfejezetben leírt modellek csak adott (feltételezett, átlagolt, rögzített) molekulageometria mellett vannak értelmezve. Ezzel szemben a szerkezettel rendelkező molekulák alakja és méretei nem rögzítettek, hanem állandóan változnak. A kötések a kötővonal mentén nyúló-rövidülő rezgéseket végeznek, közös atomban érintkező kötések kötővonalainak bezárt szöge (a hajlásszög) ollószerű nyíló-záródó rezgéseket végez, és ha egy kötés egyik vége sem gömbszimmetrikus, akkor a rendszer a kötővonal mentén olyan torziós rezgő vagy forgó mozgást végez. *A molekula rezgései és belső forgásai során bizonyos rezgési-forgási szögekben és bizonyos kötéstávolságokban több időt tölt, mint másokban annak megfelelően, hogy ezek függvényében a molekula energiája is változik.*

A molekula energiaállapától függően a nyúlási-rövidülési rezgések, a hajlásszögrezgések és a torziós rezgések kisebb-nagyobb amplitudójúak. A nyúlási-rövidülési rezgések gyakorlatilag nem befolyásolják a kötés átlagos hosszát. Más a helyzet az ollószerű rezgésekkel **(8.8 ábra)**. Ha valamely CBA hajlás-szög (ahol a B központi atomhoz az A és a C atomok kötődnek) a molekula egyensúlyi állapotában éppen 180 fok, akkor az (egyensúlyi) r°_{AC} távolság éppen az AB és a BC távolságok összege. A hajlásszög rezgéseinek következtében azonban az AC távolság várható értéke kisebb, mint az egyensúlyi állapotban mérhető r°_{AC} távolság. Így a rezgésállapot befolyásolja a molekulán belüli atomok átlagos távolságát. Ugyanígy a torziós mozgás is befolyásolja a molekula részeinek egymástól mért távolságát. (Az egyszeres [σ-] kötések körüli torziós szögek szerint különböztetjük meg a molekulák konformációit, melyek közül az energiafüggvény lokális minimumait nevezzük konformereknek. Kitüntetett konformációk a konformerek és minden stacionárius pont.)



8.8. ábra. A molekulatávolság változása ollószerű rezgéskor

Az egyes lokálisan stabil állapotok energiáik viszonya szerint egymással termodinamikai egyensúlyban vannak, vagyis egy molekulahalmazban az egyes geometriai állapotú molekula-egyedek az energiájuknak megfelelő termodinamikai gyakorisággal fordulnak elő.

A molekulák geometriai állapota nagymértékben befolyásolja a kölcsönhatásokat.

Gázban (kis sűrűségű fluidumban) az egyes molekulák alig hatnak egymásra, így geometriai állapotaikat *egymástól függetlenül* meg lehet határozni molekuláris mechanikai módszerekkel. A mérések mellett olyan, részben klasszikus, részben kvantummechanikai módszereket lehet alkalmazni, melyekben az egyes molekularészek közti erőterek, mint a távolság és szögek függvényei szerepelnek. Matematikailag a feladat az energiafüggvény összes lokális minimumának, de elsősorban a legalacsonyabb értékű minimumoknak, valamint az egyes lokális minimumokat összekötő nyeregpontoknak a meghatározása. Bár e feladat tetszőleges alakú erőterek mellett egzaktul nincs megoldva, hatékony módszerek ismeretesek a molekulák valószínű állapotainak földerítésére (pl. *Burkert–Allinger, 1982*).

Sűrű közegben, folyadékban (éppen a kölcsönhatások miatt) a molekula valószínű állapotai lényegesen különbözhetnek a gázbeli állapotoktól, ez a megváltozott molekulaállapot viszont más kölcsönhatást eredményez. *A molekulák geometriai állapotai és a kölcsönhatások nem függetlenek egymástól.* Ennek következtében a ritka közegben alkalmazott, gömbszimmetrikusra átlagolt potenciálfüggvények csak nagyon durva közelítésként tekinthetők sűrű közegben. Sűrű közegben (folyadékban, szilárd anyagban) csak a molekuláris állapot előzetes ismeretében lehet megadni a közelítő potenciálfüggvényeket, vagy a kölcsönhatás és a molekula-geometria egyidejű számítását kell elvégezni, amihez részletes (a molekula egyes részeinek belső kölcsönhatását is leíró) modellekre van szükség.

9. fejezet

Korrelációs függvények

9.1. Konfigurációs eloszlásfüggvények

A *4. fejezetben* az állapotösszeget transzlációs és belső állapotösszegre bontottuk föl, ezen belül a transzlációs állapotösszeget konfigurációs és kinetikus részösszegek vagy integrálok összegeként írtuk föl (4.2.1a)-(4.2.1c). A konfigurációs integrál ad számot a molekulák között ható erők miatt fellépő, a molekulák relatív elhelyezkedésével kapcsolatos, ún. potenciális energiáról. Ezek, mint a *8. fejezetben* láttuk, a távolság és a relatív irányok (szögek) függvényei.

Konfigurációs eloszlásfüggvényeknek nevezzük a távolságok és irányultságok, mint valószínűségi változók eloszlását adott körülmények (elsősorban adott hőmérséklet és moltérfogat) között kifejező valószínűségi sűrűségfüggvényekkel ***arányos*** függvényeket (nem mindig magukat a valószínűségi sűrűségfüggvényeket).

Az egyszerűség kedvéért az alábbiakban csak a *gömbszimmetrikus* molekulák konfigurációs eloszlásfüggvényeit definiáljuk. A irányfüggő konfigurációs eloszlásfüggvények hasonlóan definiálhatók, de bonyolultabbak, és tárgyalásuk nehezebben lenne érthető. A definícióban nem az egyes molekulák r távolságait, hanem azok valamely rögzített koordinátarendszerben elfoglalt $\boldsymbol{w}$ helyvektorait (térbeli pontjainak koordinátavektorait) használjuk. A $\boldsymbol{w}$ térbeli helyvektorok ugyanis egyértelműen kijelölik a molekulák távolságait és az egyes pontokat összekötő egyenes szakaszok által bezárt szögeket is, míg az r távolságok ezt nem jelölik ki egyértelműen.

Konfigurációs eloszlásfüggvény tartozik a molekulák minden véges N számú halmazához. Az $f_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)$ (gömbszimmetrikus) konfigurációs eloszlásfüggvény azzal a valószínűséggel arányos, hogy az N számú molekula együttesen a tér $\boldsymbol{w}_1\mathrm{d}\boldsymbol{w}_1$ $\boldsymbol{w}_2\mathrm{d}\boldsymbol{w}_2$ $\ldots \boldsymbol{w}_N\mathrm{d}\boldsymbol{w}_N$ tartományában található. Egyszerűbb fogalomhoz jutunk, ha az egyes molekulákat megcimkézzük, és feltesszük, hogy azok *megkülönböztethetők*, vagyis meg tudjuk mondani, hogy melyik molekula található a tér $\boldsymbol{w}_1\mathrm{d}\boldsymbol{w}_1$ tartományában, melyik a tér $\boldsymbol{w}_2\mathrm{d}\boldsymbol{w}_2$ tartományában, és így tovább. Ekkor definiálhatjuk a $\beta_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)$ ***konfigurációs valószínűségi sűrűségfüggvényt***, ami azt a valószínűséget adja meg, hogy az 1. molekula található a tér $\mathrm{d}\boldsymbol{w}_1$ tartományában, a 2. molekula a tér $\mathrm{d}\boldsymbol{w}_2$ tartományában, és így tovább. Ha $\Phi_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)$ jelöli a $\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N$ ponthalmazban elhelyezkedő N molekula kölcsönhatási energiáját (potenciálját), akkor adott T hőmérsékleten és adott v térfogatban (kanonikus sokaság) a konfigurációs integrál a következő (4.6.1):

$$\Omega_N^{kf} = \underset{\text{a teljes } v \text{ térfogaton}}{\iint \cdots \int} \exp\left(-\frac{\Phi_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{w}_N \, \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{N-1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{w}_1 \tag{9.1.1}$$

A $\beta_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)$ valószínűségi sűrűségfüggvény ennek megfelelően:

$$\beta_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N) = \frac{\exp\left(-\dfrac{\Phi_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)}{kT}\right)}{\Omega_N^{kf}} \tag{9.1.2}$$

A megkülönböztethetetelen molekulákra vonatkozó $f_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)$ konfigurációs eloszlásfüggvény (definíció szerint) a fenti β függvénytől egy $N!$ tényezővel tér el:

$$f_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N) \equiv N! \, \beta_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N) \tag{9.1.3}$$

Az f_N konfigurációs eloszlásfüggvény tehát nem valószínűségi sűrűségfüggvény, mert a változók teljes terén vett integrálja nem 1, hanem $N!$. A fenti definíció mögött az a meggondolás áll, hogy N molekula $N!$-féleképpen permutálható. A termodinamikai mennyiségek számításánál is szerepel ez a kombinatorikus tényező, amit f_N eleve tartalmaz. Az f_N és β_N függvények között csak egy konstans szorzó az eltérés, vagyis nincs különbség a megkülönböztethető és megkülönböztethetetlen (de azonos típusú) molekulák konfigurációinak *relatív* gyakoriságai között. A vizsgált rendszerekben N nagyon nagy szám (gyakorlatilag végtelennek tekinthető), ezért hasznosabb, ha az N molekulából kiválasztott n számú molekula konfigurációs eloszlásfüggvényeit keressük. Ezek a β és az f függvény megfelelő peremeloszlás-függvényei. Nevezetesen:

$$\beta_n(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_n) = \underset{\text{a teljes } v \text{ térfogaton}}{\iint \cdots \int} \beta_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N) \, \mathrm{d}\boldsymbol{w}_N \, \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{N-1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{n+1} =$$

$$= \frac{\underset{\text{a teljes } v \text{ térfogaton}}{\iint \cdots \int} \exp\left(-\dfrac{\Phi_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{w}_N \, \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{N-1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{n+1}}{\Omega_N^{kf}} \tag{9.1.4}$$

Ezt a függvényt úgy kaptuk, hogy miközben az $1, 2, \ldots, n$ molekulák helyét a $\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_n$ pontokhoz rögzítettük, integráltunk az összes *többi* molekula összes lehetséges elhelyezkedése fölött. Az integrálás során a teljes N-elemű halmaz konfigurációs (potenciális) energiáját vettük figyelembe.

Az f_n függvény meghatározásához azt is figyelembe kell venni, hogy a rögzített helyű kiválasztott n molekula és a szabadon mozgatott többi, $N-n$ molekula permutálható:

$$f_n\left(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_n\right) = \frac{N!}{(N-n)!}\beta_n\left(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_n\right) =$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!\;\Omega_N^{kf}} \underset{\text{a teljes } v \text{ térfogaton}}{\iint\cdots\int} \exp\left(-\frac{\Phi_N\left(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N\right)}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{w}_N\, \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{N-1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{n+1}$$

$$= \frac{1}{(N-n)!} \underset{\text{a teljes } v \text{ térfogaton}}{\iint\cdots\int} f_N\left(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N\right) \mathrm{d}\boldsymbol{w}_N\, \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{N-1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{n+1} \tag{9.1.5}$$

Tehát az f_n konfigurációs eloszlásfüggvény teljes integrálja: $\frac{N!}{(N-n)!}$.

9.2. Radiális sűrűségfüggvény és párkorrelációs függvények

Ha teljesül a (8.2.7) páronkénti additivitás, illetve ha az jó közelítésként elfogadható, akkor a $\Phi_N(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \ldots, \boldsymbol{w}_N)$ függvény felírható a $\Phi_{ij}(\boldsymbol{w}_i, \boldsymbol{w}_j) = \Phi_{ij}(r_{ij})$ tagok összegeként, ahol r_{ij} az i. és j. molekula távolsága. Ennek következtében a konfigurációs integrál kiszámításához elegendő az $f_1(\boldsymbol{w})$ és az $f_2(\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2)$ függvények ismerete.

Az $f_1(\boldsymbol{w})$ függvény ***arányos*** azzal a valószínűséggel, mellyel egy molekula található a $\boldsymbol{w}\mathrm{d}\boldsymbol{w}$ helyen. Ez tehát arányos a lokális molekula-sűrűséggel. Izotrop homogén közegben ez független a $\boldsymbol{w}$ helytől, és értéke (mint az a (9.1.5) definícióból következik) azonos a molsűrűséggel:

$$f_1\left(w\right) = \rho = \frac{1}{V} = \frac{N}{v} \tag{9.2.1}$$

Az $f_2(\boldsymbol{u}, \boldsymbol{w})$ függvény azzal a valószínűséggel arányos, mellyel két molekula egyidőben található a $\boldsymbol{u}\mathrm{d}\boldsymbol{u}\,\boldsymbol{w}\mathrm{d}\boldsymbol{w}$ helyen (egyik molekula az egyik helyen, a másik a másikon, vagy felcserélve). Ez izotrop homogén közegben nyilván független az $\boldsymbol{u}$ és $\boldsymbol{w}$ helyektől, viszont az $\boldsymbol{u}$ és $\boldsymbol{w}$ pontok r távolságától függ. Ezért a hatváltozós $f_2(\boldsymbol{u}, \boldsymbol{w})$ függvény helyett célszerűen definiálható egy egyváltozós $g(r)$ függvény, ami ugyanazzal a valószínűséggel arányos.

A $g(r)$ függvény és a sűrűség szorzata azzal van kacsolatban (bár nem közvetlenül azt mondja meg), hogy ha egy molekula helyét rögzítjük valamely $\boldsymbol{u}$ pontban, akkor a tőle r távolságban és tetszőleges irányban felvett $\boldsymbol{w}$ hely $\boldsymbol{w}\mathrm{d}\boldsymbol{w}$ környezetében milyen valószínűségel található egy másik molekula. Mivel ez a valószínűség adott r távolságban gömbszimmetrikusan azonos és csak a gömb r sugarától függ, a $g(r)$ függvényt ***radiális sűrűségfüggvénynek*** nevezzük.

A radiális sűrűségfüggvény fizikai értelmét úgy is megkaphatjuk, hogy először a megfelelő $G(r)$ radiális eloszlásfüggvényt definiáljuk. Ezt úgy kapjuk, hogy a kiválasztott molekulától mért r sugarú gömbben megszámláljuk a molekulákat (a középponti molekulát nem számítva), a kapott számot elosztjuk a gömb térfogatával, majd a közeg átlagos ρ sűrűségével is. Vagyis az r sugarú gömbben észlelt aktuális sűrűséget osztjuk az átlagos sűrűséggel. Ennek r-szerinti deriváltja a $g(r)$ radiális sűrűségfüggvény. Erre a viszonylag bonyolult konstrukcióra azért van szükség, mert ha az $f_2(\boldsymbol{u}, \boldsymbol{w})$ függvényt integráljuk az r távolságnak megfelelő gömbhéjon:

$$I(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f_2\left(\boldsymbol{u}, \boldsymbol{w}(r, \omega, \varphi)\right) d\omega d\varphi \tag{9.2.2}$$

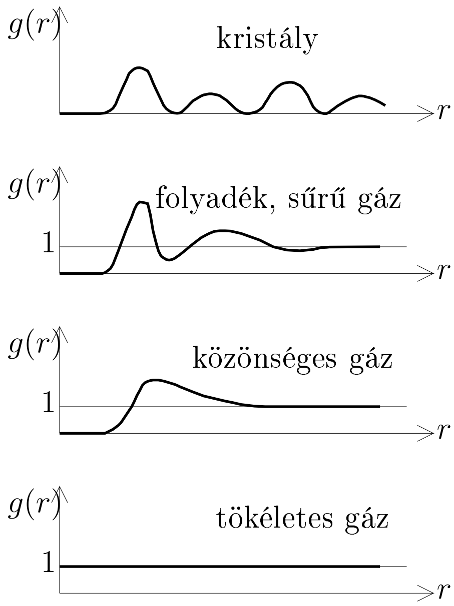
akkor a kapott függvény az r sugár négyzetével nő, vagyis ez a mennyiség a végtelenhez tart, ahogy a sugár nő. Sűrűséget akkor kapunk, ha az $I(r)\mathrm{d}r$ mennyiséget elosztjuk a $(4r^2\pi)\mathrm{d}r$ differenciális gömbhéjtérfogattal. Az átlagos sűrűséggel *nem* osztva olyan függvényt kapnánk, ami végtelen távolságban az átlagos sűrűséget adná meg. Az átlagsűrűséggel osztva olyan függvényt kapunk, ami az aktuális lokális sűrűség várható értékét az átlagsűrűség hányadában adja meg, értéke végtelenben: 1. *A radiális sűrűségfüggvény azért különbözik 1-től, mert rögzítettük, hogy a tér egy bizonyos pontjában van egy molekula, és ahhoz elegendően közel a többi molekula előfordulási valószínűsége már nem egyenletesen oszlik el a térben.*

A $g(r)$ radiális sűrűségfüggvény kifejezhető az $f_2(\boldsymbol{u}, \boldsymbol{w})$ függvény és az $f_1(\boldsymbol{u}) = \rho$ függvény felhasználásával, ha az origót önkényesen (de az általánosság megsértése nélkül) az 1. molekula helyére toljuk:

$$g\left(r\right) = \frac{f_2\left(\mathbf{0}, \boldsymbol{w}\right)}{\left[f_1\left(\boldsymbol{w}\right)\right]^2} = \frac{f_2\left(\mathbf{0}, \boldsymbol{w}\right)}{\rho^2} \tag{9.2.3}$$

ahol $r = (w_1^2 + w_2^2 + w_3^2)^{1/2}$. A (9.2.3) összefüggés is a (9.1.5) definícióból következik.

A $g(r)$ radiális sűrűségfüggvény vagy az $f_2\left(\mathbf{0}, \boldsymbol{w}\right)$ páreloszlás-sűrűségfüggvény alakját a molekulák közti potenciál alakjából ***tetszőleges kölcsönhatási potenciálfüggvény mellett*** *még nem sikerült származtatni. Merevgömb potenciál esetén is csak közelítő összefüggést sikerült levezetni.* Merevgömb taszító rész plusz egyszerű vonzó rész esetén a merevgömb potenciálra kapott eredmények perturbálásával kapható sorfejtés. (Lásd pl. *Reed–Gubbins, 1978, 8.-9. fejezetek.*) A radiális sűrűségfüggvény jelentősége abban áll, hogy e függvények ***empirikusan meghatározhatók*** (pl. diffrakciós mérésekkel), ennek alapján számíthatók a termodinamikai mennyiségek, és következtetések vonhatók le a közeg és a közeget alkotó molekulák szerkezetéről. A radiális sűrűségfüggvényt a kölcsönhatási energiák, potenciálfüggvények határozzák meg adott hőfokon és átlagsűrűségen, és jelenleg a **IV. Részben** tárgyalt *szimulációs módszerekkel* tudjuk esetenként és nagy numerikus hibával *közelítően számítani.*



9.1. ábra. Tipikus radiális eloszlásfüggvények

Tökéletes gázban $g(r)$ értéke a sugártól függetlenül egységnyi (1.0). **Mérések (és közelítő számítások) szerint** híg reális gázokban a függvény nullából indul (mert azonos helyen nem lehet egyszerre két molekula), maximumot mutat valamely véges távolságban, majd a végtelenhez közeledve 1-hez simul (**9.1 ábra**). A görbe kb. az átlagos molekulatávolságnál metszi a $g = 1$ vonalat. Kristályos anyagokban alacsony hőmérsékleten a $g(r)$ radiális sűrűségfüggvény elvben nagyon vékony csúcsokból áll, köztük nulla értékű szakaszokkal. A csúcsok a kristálybeli molekulatávolságoknak felelnek meg. A rácsrezgések következtében azonban magasabb hőmérsékleteken a csúcsok kiszélesednek. Minél messzebb vagyunk a viszonyítási molekulától, annál elmosódottabbak (és ennek megfelelően alacsonyabbak) a csúcsok. Sűrű gázokban és folyadékokban a $g(r)$ függvény a reális gázokhoz hasonlóan indul, viszont az első nagy csúcsot több kisebb, csillapodó magasságú és növekvő szélességű csúcs követi, míg végül végtelen távolságban 1-hez simul a lokális relatív sűrűség. Ezt úgy lehet értelmezni, hogy a folyadékokban is van valamilyen, a kristályos anyagokhoz hasonló rendezettség, de a molekulák kötetlen mozgása következtében a rendezettség jóval csekélyebb, és izotrop jellegű, ezért a csúcsok sokkal elmosódottabbak, és r növelésével hamar (három-négy) molekulatávolság elérése után) összemosódnak. A radiális sűrűségfüggvényt tekintve a folyadékok szerkezete bizonyul a legbonyolultabbnak.

A radiális sűrűségfüggvényt úgy is lehet tekinteni, mint a tökéletes gáz radiális sűrűségfüggvényének (az azonosan 1 függvénynek, vagyis a korrelálatlan állapotnak) megváltozását. Ennek megfelelően definiálták a $h(r)$ ***teljes korrelációs (teljes párkorrelációs) függvényt***:

$$h(r) \equiv g\,(r) - 1 \tag{9.2.4}$$

A függvény nevében szereplő "teljes" szó arra utal, hogy bár a $h(r_{12})$ függvény az 1. molekula hatását fejezi ki a 2. molekulára (és viszont), ez a hatás elvben két részre bontható: egyrészt van egy *közvetlen* hatás a két molekula között a $\Phi(r_{12})$ függvénynek megfelelően, másrészt a mért párkorrelációt az 1. molekulának a többi (nem 1. és nem 2.) molekulával és a 2. molekulának a többi (nem 1. és nem 2.) molekulával való kölcsönhatása is befolyásolja, ez a *közvetett* hatás. Ezt a felbontást önti használható formába a $c(r_{12})$ ***közvetlen korrelációs függvény*** definíciója:

$$h(r_{12}) \equiv c(r_{12}) + \rho \int\limits_0^\infty h(r_{23})c(r_{13})\mathrm{d}r_3 \tag{9.2.5}$$

ahol a jobboldal első tagja a közvetlen korrelációs függvény, második tagja pedig a közvetett hatásokat írja le. Ha a (9.2.5) egyenletben minden indexet eggyel megnövelünk, akkor azt kapjuk, hogy:

$$h(r_{23}) \equiv c(r_{23}) + \rho \int\limits_0^\infty h(r_{34})c(r_{24})\mathrm{d}r_4 \tag{9.2.6}$$

Ha ezt a (9.2.5) egyenletbe helyettesítjük, akkor az eredmény:

$$\begin{aligned} h(r_{12}) \equiv & c(r_{12}) + \rho \int\limits_0^\infty \left[c(r_{23}) + \rho \int\limits_0^\infty h(r_{34})c(r_{24})\mathrm{d}r_4 \right] c(r_{13})dr_3 = \\ & c(r_{12}) + \rho \int\limits_0^\infty c(r_{23})c(r_{13})\mathrm{d}r_3 + \rho^2 \int\limits_0^\infty \int\limits_0^\infty h(r_{34})c(r_{24})c(r_{13})\mathrm{d}r_4\mathrm{d}r_3 \end{aligned} \tag{9.2.7}$$

Az egyre magasabb indexű $h(r_{j,j+1})$ függvényeket sorra behelyettesítve a következő sorfejtéshez jutunk:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int\limits_0^\infty c(r_{13})c(r_{23})\mathrm{d}r_3 + \rho^2 \int\limits_0^\infty \int\limits_0^\infty c(r_{13})c(r_{24})c(r_{34})\mathrm{d}r_3\mathrm{d}r_4 + \cdots \tag{9.2.8}$$

Itt a jobboldal 1. tagja fejezi ki a közvetlen hatást, a 2. tag az egyszeresen közvetett hatást, a 3. a kétszeresen közvetett hatást, és így tovább.

Különféle elméleti meggondolások alapján közelítő összefüggéseket lehet adni $c(r)$ és $g(r)$ között. A $c(r)$ és $h(r)$ fügvényeket a $g(r)$ függvény közelítő meghatározásában alkalmazzák.

9.3. Termodinamikai mennyiségek és a konfigurációs eloszlásfüggvények kapcsolata

Az alábbiakban föltesszük, hogy ismerjük a $g(r)$ radiális sűrűségfüggvényt a hőmérséklet és a moltérfogat (vagy sűrűség) függvényében, vagyis a $g(r, T, \rho)$ kiterjesztett alakjában. Feltesszük továbbá (csak az egyszerűség kedvéért), hogy érvényes a kölcsönhatási potenciál páronkénti additivitása.

Ha a páronkénti additivitás teljesül, akkor a (9.1.1) összefüggés helyett egyszerűbben számíthatjuk a konfigurációs integrált. Formálisan a következő alakra jutunk

$$\Omega_N^{kf} = \underbrace{\iint \cdots \int}_{\text{a teljes } v \text{ térfogaton}} \sum_{i<j}^{N} \exp\left(-\frac{\Phi_2\left(r_{ij}\right)}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{w}_N \, \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{N-1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{w}_1 \tag{9.3.1}$$

azonban a konfigurációs energia és a nyomás egyszerűbben is számítható. A középponti molekulától adott távolságokban ismerjük egy másik molekula előfordulásának valószínűségét (páreloszlásfüggvény, illetve az ugyanezt kifejező radiális eloszlásfüggvény), ezért gömbhéjanként összegezhetjük a keresett mennyiséget a gömbhéj differenciális molekulatartalmával szorozva. A differenciális gömbhéj térfogata $(4r^2\pi)\mathrm{d}r$, ezt a $\rho g(r)$ sűrűséggel kell szorozni, hogy megkapjuk az adott r sugárnál várható sűrűséget. Itt a $g(r)$ valószínűség és a ρ átlagsűrűség szorzata adja a lokális várható sűrűséget. Ennek megfelelően a konfigurációs energia várható értéke:

$$u^{kf} = \frac{N}{2} \int_0^\infty \Phi(r) \rho g(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r \equiv 2N\rho\pi \int_0^\infty \Phi(r) g(r) r^2 \mathrm{d}r \tag{9.3.2a}$$

$$U^{kf} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \Phi(r) \rho g(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r \equiv 2\rho\pi \int_0^\infty \Phi(r) g(r) r^2 \mathrm{d}r \tag{9.3.2b}$$

Azért kellett $N/2$-vel szorozni, mert egyetlen molekula körül összegeztünk N helyett, és ha N-nel szorzunk, akkor minden párt kétszer veszünk figyelembe. A fajlagos energiában az N szorzó kiesik.

A nyomás konfigurációs tagjához egyszerűbb a pV szorzat differenciális részeit összegezni, mert az energia-dimenziójú változó. A differenciális pV szorzat a helyi nyomás és a $4r^3\pi/3$ gömbtérfogat szorzata. A helyi nyomás a helyi nyomóerő és a $4r^2\pi$ gömbfelület hányadosa. A helyi nyomóerőt megkapjuk, ha a párpotenciál sugár szerinti deriváltját megszorozzuk a differenciális gömhéjban foglalt anyagmennyiséggel, vagyis a $\rho g(r)(4r^2\pi)\mathrm{d}r$ szorzattal. Ezzel a konfigurációs pV szorzat:

$$(pV)^{kf} = \frac{N}{2}\int\limits_0^\infty \left(-\frac{\mathrm{d}\Phi(r)}{\mathrm{d}r}\right)\rho g(r)\frac{4}{3}\pi r^3 \mathrm{d}r \tag{9.3.3}$$

ahonnan a nyomás konfigurációs része:

$$p^{kf} = -\frac{2\pi}{3}\rho^2\int\limits_0^\infty \frac{\mathrm{d}\Phi(r)}{\mathrm{d}r} g(r) r^3 \mathrm{d}r \tag{9.3.4}$$

Innen a reális közeg nyomása a térfogat és a hőmérséklet függvényében (állapotegyenlet):

$$p(V,T) \equiv p^{\square} + p^{kf} = \frac{RT}{V} - \frac{2\pi}{3V^2}\int\limits_0^\infty \frac{\mathrm{d}\Phi(r)}{\mathrm{d}r} g(r,T,V) r^3 \mathrm{d}r \tag{9.3.5}$$

ahol a teljesség kedvéért feltüntettük a radiális eloszlásfüggvény hőfok- és sűrűségfüggését is. Kis moltérfogat (nagy sűrűség) esetén a valódi potenciál csökkenő, a derivált pozitív, így a tökéletes gáz nyomását a konfigurációs rész növeli. Közepes moltérfogat (sűrűség) esetén a helyzet fordított. Nagyon nagy moltérfogat esetén a derivált közel nulla, és a nyomás megegyezik a tökéletes gáz nyomásával.

Az állapotegyenlet (formális) ismeretében a szabadenergia, entrópia és szabadentalpia is meghatározható, az *5.3. alfejezetben* leírtak szerint:

$$A^{kf}(T,V) = -\frac{2\pi}{3}\int\limits_V^\infty \frac{1}{w^2}\left[\int\limits_0^\infty \frac{\mathrm{d}\Phi(r)}{\mathrm{d}r} g(r,T,w) r^3 \mathrm{d}r\right]\mathrm{d}w \tag{9.3.6}$$

ahol w-vel jelöltük az integrálás közben használt moltérfogatot. Innen azután minden statikus jellemző számítható. A párpotenciál kifejezhető egyetlen molekulapárra számítva vagy a gázállandóval megszorozva, és ettől függően a számított energiák is egyetlen molekulára vagy molnyi mennyiségre vonatkoznak.

Elegyek esetében a definíciók és a számítások lényegesen bonyolultabbak. Molekulatípus-páronként kell definiálni a konfigurációs eloszlásfüggvényeket. Például a $g_{ij}(r) = g_{ji}(r)$ radiális sűrűségfüggvény annak valószínűségét adja meg, hogy egy tetszőlegesen kiválasztott i-típusú molekulától r távolságra találunk egy j-típusú molekulát, vagy fordítva (mert szimmetrikus). Az ennek megfelelő egyenletek:

$$U^{kf} = 2\rho\pi\int\limits_0^\infty \Phi_{ij}(r) g_{ij}(r) r^2 \mathrm{d}r \tag{9.3.7}$$

$$p^{kf} = -\frac{2\pi}{3V^2}\sum_i\sum_j\left[\frac{1}{V_i\,V_j}\int\limits_0^\infty \frac{\mathrm{d}\Phi_{ij}(r)}{\mathrm{d}r}g_{ij}(r,T,V)r^3\mathrm{d}r\right] \tag{9.3.8}$$

$$a^{kf}(T,v,N) = -\frac{2\pi}{3}\sum_i\sum_j\left(N_i\,N_j\int\limits_v^\infty \frac{1}{w^2}\left[\int\limits_0^\infty \frac{\mathrm{d}\Phi_{ij}(r)}{\mathrm{d}r}g_{ij}(r,T,w)r^3\mathrm{d}r\right]\mathrm{d}w\right) \tag{9.3.9}$$

Irányfüggő párpotenciálok esetében az egyenletek megfelelően bővebbek, irányváltozókat és irányok szerinti integrálokat tartalmaznak. **Nemadditív potenciálok** esetén az egyenletek lényegesen bonyolultabbak, mert a *magasabbrendű kölcsönhatásokat* is figyelembe kell venni.

10. fejezet

Állapotegyenletek

A *10.-13. fejezetekben* empirikus modelleket mutatunk be. Az empirikus modellek mögött legtöbbször elméleti megfontolások állnak, sokszor éppen ezért félempirikus modelleknek nevezik őket. Mi az "empirikus" kifejezéssel olyan egyensúlyi modellt (vagy állapot-modellt) jelölünk, amelynek paramétereit illeszteni kell a mért adatokhoz. *Az itt bemutatott modellek részben ad-hoc jellegűek, részben elméleti modell alapján származtatnak állapotegyenletet vagy elegyítési többlet egyenletet*, s ezeknek az egyenleteknek a paramétereit kell illeszteni. Más jellegűek azok a számítások, melyekben az egyensúlyt meghatározó kölcsönhatási potenciál paramétereit kell illeszteni. Az illesztendő paraméterrel rendelkező potenciálfüggvényeket a **IV. Rész** (sokaságszimuláció) módszerei használják.

A leggyakrabban alkalmazott állapotegyenletekről áttekitést ad pl. *Wei–Sadus, 2000.*

10.1. Megfelelő állapotok

A "megfelelő állapotok tétele" azt a gondolatot fejezi ki, hogy a különféle anyagok kölcsönhatási potenciáljai hasonlóak, vagyis azonos alakban felírhatók. Ha ez a feltevés igaz, akkor elegendő egyetlen "általános" anyag potenciálfüggvényének általános érvényű (univerzális) konstansait, együtthatóit meghatározni, mert a többi anyag potenciálfüggvénye ebből számítható. Például, ha az általános alak a (6-12)-es Lennard-Jones potenciál (lenne), akkor a

$$\Phi(r) = Br^{-12} - Ar^{-6} \tag{10.1.1}$$

alakú párpotenciál B és A (energia/távolság^{12} és energia/távolság^{6} dimenziójú) együtthatói helyett a

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{10.1.2}$$

alakú párpotenciál távolság dimenziójú σ és energia dimenziójú ε paramétereit célszerű alkalmazni az ε paraméter előtt szereplő univerzális konstanssal (4.0). Ekkor ugyanis az állapotegyenletben szereplő hőmérséklet és térfogat helyett dimenziómentes változókat lehet bevezetni:

$$\vartheta \equiv \frac{RT}{\varepsilon} \tag{10.1.3}$$

$$\chi \equiv \frac{V}{\sigma^3} \tag{10.1.4}$$

Ezek felhasználásával általános alakú állapotegyenlet írható fel. A konfigurációs állapotintegrál alakja általában:

$$\Omega_N^{kf} = \sigma^{3N} \int_0^{\sqrt[3]{\chi}} \int_0^{\sqrt[3]{\chi}} \cdots \int_0^{\sqrt[3]{\chi}} \exp\left(-\frac{\Phi_N\left(\boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2, \ldots, \boldsymbol{\omega}_N\right)}{\vartheta} \right) \mathrm{d}\omega_{3,N} \mathrm{d}\omega_{2,N} \ldots \mathrm{d}\omega_{2,1} \mathrm{d}\omega_{1,1} \tag{10.1.5}$$

ahol

$$\omega_i \equiv \frac{w_i}{\sigma} \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{10.1.6}$$

Bevezetve a

$$\pi \equiv \frac{\sigma^3}{\varepsilon} p \tag{10.1.7}$$

dimenziómentes alakot is, a megfelelő állapotok tételének állapotegyenletét általában a következő alakban nyerjük:

$$\pi = f(\vartheta, \chi) \tag{10.1.8}$$

Ha most a kritikus hőmérséklet izotermájának kritikus pontbeli, moltérfogat szerinti első és második deriváltját egyenlővé tesszük nullával, és c indexszel jelöljük a kritikus értékeket, akkor a következő összefüggésekhez jutunk:

$$T_r \equiv \frac{T}{T_c} = \frac{\vartheta}{\vartheta_c} \tag{10.1.9a}$$

$$V_r \equiv \frac{V}{V_c} = \frac{\chi}{\chi_c} \tag{10.1.9b}$$

$$p_r \equiv \frac{p}{p_c} = \frac{\pi}{\pi_c} \tag{10.1.9c}$$

Ennek alapján az általános összefüggés is átírható:

$$p_r = f(T_r, V_r) \tag{10.1.10}$$

Az r indexű változókat *redukált állapotjelzőknek* hívjuk. A megfelelő állapotok tétele ennek megfelelően a redukált állapotjelzőkre felírt, csak univerzális konstansokat tartalmazó állapotegyenlet felírhatóságát jelenti. A megfelelő állapotok egyenletét már *van der Waals* javasolta.

A gyakorlatban is alkalmazott kétparaméteres köbös állapotegyenletek (lásd: *10.4. szakasz*) többsége átírható redukált változókkal, és ezek a redukált alakok a megfelelő állapotok tételének alkalmazásai.

10.2. Viriálegyenletek

Nem túl sűrű gázok közel tökéletes gázként viselkednek, és nemidealitásuk (reális gáz jellegük) a tökéletes gáz állapota körüli, sűrűség szerinti sorfejtéssel leírható. Szokásos alakjában a

$$Z \equiv \frac{pV}{RT} \tag{10.2.1}$$

kompresszibilitást fejtjük sorba a $\rho = 0$ ($V = \infty$) hely körül, ρ szerint:

$$Z \equiv \frac{pV}{RT} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \left(\frac{1}{V}\right)^{n-1} \tag{10.2.2}$$

A furcsa együttható-számozást és kitevőt az alábbi, átalakított változat indokolja:

Virial:
$$\frac{p}{RT} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \left(\frac{1}{V}\right)^{n} \equiv \frac{1}{V} + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \left(\frac{1}{V}\right)^{n} \tag{10.2.3}$$

A viriálegyenlet együtthatói, vagyis az ún. ***viriálegyütthatók*** a $\rho = 0$ ($V = \infty$) körüli sorfejtés miatt függetlenek ρ-tól (V-től), így csak a hőmérséklet függvényei. Az első viriálegyüttható értéke természetesen $B_1 = 1$, ez a tökéletes gáz egyetlen együtthatója. A többi együttható értéke a sorfejtés szabályai szerint

$$B_n \equiv \frac{1}{n-1} \left(\frac{\partial^{n-1}}{\partial \rho^2} \left(\frac{p}{\rho RT}\right)\right)_{\rho=0} \tag{10.2.4}$$

vagyis az empirikus p–V–T (azaz p–ρ–T) adatokból az együtthatók értéke és hőfokfüggése meghatározható. Egyszerű modellek (pl. merevgömb modell) esetén az együtthatók értéke számítható. Az együtthatók hőmérsékletfüggők: $B_n(T)$. Különös jelentősége van a $B_2(T)$ második viriálegyütthatónak, mert ez az első olyan tényező, amelyik a tökéletes gáz viselkedéstől való eltérést fejezi ki, és ezért nem túl nagy sűrűségeken ennek befolyása a legnagyobb.

Ha ismert a $g(r; T, \rho)$ radiális eloszlásfüggvény, és sorba fejtjük sűrűség szerint, nulla sűrűség körül:

$$g(r,T,\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n g(r,T,\rho)}{\partial \rho^n}\right)_{T,\rho=0} \rho^n \tag{10.2.5}$$

akkor azt a (9.3.5) összefüggésbe helyettesítve a kompresszibilitás kifejezhető:

$$\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{2\pi}{3RT}\int\limits_0^\infty \left(\frac{d\Phi(r)}{dr}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n g(r,T,\rho)}{\partial\rho^n}\right)_{T,\rho=0}\rho^{n+1}r^3\right)\mathrm{d}r \tag{10.2.6}$$

ahonnan a viriálegyütthatókra a következőket kapjuk:

$$B_n(T) = \frac{2\pi}{3RT(n-2)!}\int\limits_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}\Phi(r)}{\mathrm{d}r}\left(\frac{\partial^{n-2} g(r,T,\rho)}{\partial\rho^{n-2}}\right)_{T,\rho=0} r^3\right)\mathrm{d}r \qquad (n=2,3,\dots) \tag{10.2.7}$$

A második viriálegyüttható értéke eszerint:

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3RT}\int\limits_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}\Phi(r)}{\mathrm{d}r}g(r,T,\rho=0)r^3\right)\mathrm{d}r \tag{10.2.8}$$

Kis sűrűség esetén a radiális eloszlásfüggvény az alábbi képlettel közelíthető:

$$g(r,T,\rho\approx 0) \approx \exp\left(-\frac{\Phi(r)}{RT}\right) \tag{10.2.9}$$

ahonnan

$$\begin{aligned} B_2(T) &\approx \frac{2\pi}{3RT}\int\limits_0^\infty \frac{\mathrm{d}\Phi(r)}{\mathrm{d}r}\exp\left(-\frac{\Phi(r)}{RT}\right)r^3\mathrm{d}r \\ &\equiv -2\pi\int\limits_0^\infty \left(-1+\exp\left(-\frac{\Phi(r)}{RT}\right)\right)r^2\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{10.2.10}$$

vagyis ekkor az additívnak tekintett párpotenciál és a második viriálegyütható között egyértelmű és egyszerű összefüggés adható meg. Ennek alapján egyszerű párpotenciálokból számítható a második viriálegyüttható, illetve a második viriálegyüttható empirikus adatokhoz illesztett értékéből becsülhetők a párpotenciálok paraméterei.

A viriálegyenlet tetszés szerinti kitevőig kifejthető, és együthatóinak különféle alakú hőfokfüggésével lehet kísérletezni. A BWR egyenlet (*Benedict-Webb-Rubin, 1940*) még egy exponenciális taggal is kiegészíti a viriálsort:

BWR:

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{V^2} + \frac{bRT-a}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{C}{T^2V^3}\left(1+\frac{\gamma}{V^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right) \tag{10.2.11}$$

Ennek az empirikus egyenletnek 7 illesztendő paramétere van, ennek következtében nagyobb sűrűségen, és poláros molekulák esetén is jól illeszkedik a mért adatokhoz.

10.3. Merevgömb és merevtest alapú egyenletek

Nagy sűrűségű közegek, folyadékok szinte összenyomhatatlanok, ezért ezekre jól használható a merevgömb modell. A (8.3.1a) alakú merevgömb párpotenciál alkalmazása esetén a teljes kölcsönhatási potenciál is vagy nulla, vagy végtelen (végtelen és nulla értékű tagok összege). Ha (9.1.1)-et hőfok szerint deriváljuk, akkor azt kapjuk, hogy:

$$\frac{\partial \Omega_N^{kf}}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \underset{\text{a teljes } v \text{ térfogaton}}{\iint \cdots \int} \Phi_N \exp\left(-\frac{\Phi_N}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{w}_N \mathrm{d}\boldsymbol{w}_{N-1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{w}_1 \tag{10.3.1}$$

A kapott kifejezésben szereplő integrál magja mind $\Phi_N = 0$, mind $\Phi_N \to \infty$ esetben nulla értékű, ezért a teljes kifejezés értéke is nulla, vagyis a konfigurációs integrál merevgömb modell esetében független a hőmérséklettől. A (3.3.6) egyenlet következtében a konfigurációs belső energia is nulla. Ugyanígy a radiális eloszlásfüggvény sem függ a hőmérséklettől.

A (9.3.5) állapotegyenlet konkrét alakjának meghatározásához szükség lenne a radiális eloszlásfüggvény (hőfokfüggetlen) alakjának ismeretére. Ez egzaktul nem ismert, azonban bonyolult statisztikus meggondolások alapján illetve empirikusan indokolt összefüggések ismeretesek (lásd: *Reed–Gubbins, 1978*). A (9.3.5) állapotegyenlet kiértékelését elvben bonyolítja még a (8.3.1a) alakú merevgömb párpotenciál szakadása is az $r = \sigma$ pontban. A derivált mindenhol nulla, kivéve a szakadás helyét, ahol nincs értelmezve. Azonban éppen ennek következtében (mint az magasabb matematikával megmutatható) a deriváltra nincs szükség, és a radiális párpotenciált csak a szakadás helyén kell ismerni az integrál kiszámításához:

$$p(V,T) = \frac{RT}{V} - \frac{2\pi}{3V^2}\sigma^3 g(r=\sigma, T, V) \tag{10.3.2}$$

A *Percus-Yevick* modell eredményei szerint (itt nem részletezhető gondolatmenet alapján, lásd pl. *Rowlinson, 1969*, *Rowlinson–Swinton, 1982*, vagy *Reed–Gubbins, 1978*) a radiális eloszlásfüggvény értéke a szakadási pontban, vagyis a merev gömb felszínén:

$$g(r=\sigma) \approx \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\sigma^2}{2\sigma} * \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} \tag{10.3.3a}$$

ahol

$$\zeta_n \equiv \frac{\pi\sigma^n}{6V} \equiv \frac{\pi\sigma^n\rho}{6} \tag{10.3.3b}$$

Ennek alapján a *Percus-Yevick* állapotegyenlet:

PY(a):

$$\frac{p}{RT} = \frac{6}{\pi}\left[\frac{\zeta_0}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3(1-\zeta_3)}{(1-\zeta_3)^3}\right] \tag{10.3.4a}$$

A *Percus-Yevick* modell egy másik változata szerint enyhén eltérő egyenlet kapható:

PY(b):
$$\frac{p}{RT} = \frac{6}{\pi}\left[\frac{\zeta_0}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3}{(1-\zeta_3)^3}\right] \tag{10.3.4b}$$

Carnahan és *Starling* modellje szerint (*Carnahan–Starling, 1969* valamint *Rowlinson, 1969* vagy *Reed–Gubbins, 1978*) a radiális eloszlásfüggvény értéke a szakadási pontban (vagyis a merev gömb felszínén):

$$g(r=\sigma) \approx \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\sigma^2}{2\sigma} * \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + 2\left(\frac{\sigma^2}{2\sigma}\right)^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^2} \tag{10.3.5}$$

Ennek alapján a *Carnahan-Starling* állapotegyenlet:

CS:
$$\frac{p}{RT} = \frac{6}{\pi}\left[\frac{\zeta_0}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3(3-\zeta_3)}{(1-\zeta_3)^3}\right] \tag{10.3.6}$$

Az egyenletek egyetlen anyagi paramétere a merev gömb σ sugara.

Ha a merev gömböket folytonos vonzó potenciállal egészítjük ki, akkor a merevgömb-egyenletekből kiindulva perturbációs számításokat lehet végezni. *Például* ha a merevgömb potenciált a következő (ún. csonkított Lennard-Jones 6-12) potenciállal egészítjük ki

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{ha} \quad r \le \sigma \\ 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^1 2 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] & \text{ha} \quad r > \sigma \end{cases} \tag{10.3.7}$$

akkor az állapotegyenlet(ek) alakja:

(PY/CS)+LJ6-2:
$$p = p^{mg} - \frac{16}{9}\pi\frac{\sigma^3\varepsilon}{V^2} \equiv p^{mg} - \frac{16}{9}\pi\sigma^3\rho^2\varepsilon \tag{10.3.8}$$

ahol p^{mg} valamelyik (bármelyik) merevgömb-egyenletből számított nyomás.

Nem gömb alakú konvex merev testekre *Boublik* és *Nezbeda* vezetett le használható összefüggést (hiv.: *Kemény–Thury–Deák, 1991*). A nem gömb alakú konvex testeket egy ún. nemgömbségi α paraméterrel

$$\alpha = \frac{R_{mt}a_{mt}}{3v_{mt}} \tag{10.3.9}$$

jellemezve, ahol az mt index a merev testre utal, a és v a test felszíne és térfogata, és R a test átlagos görbülete (gömb esetében $\alpha = 1$), a kompresszibilitás kifejezhető, mint:

B-Z I.:
$$\frac{p}{\rho RT} = \frac{1+(3\alpha-2)\chi+(1-3\alpha+3\alpha^2)\chi^2-\alpha^2\chi^3}{(1-\chi)^3} \tag{10.3.10}$$

vagy

B-Z II.:

$$\frac{p}{\rho RT} = \frac{1 + (3\alpha - 2)\chi + \dfrac{(11\alpha - 9)}{2}\chi^2 - \dfrac{(17\alpha - 13)}{4}\chi^3}{(1-\chi)^3} \tag{10.3.11}$$

ahol

$$\chi \equiv \frac{V_{\mathrm{foglalt}}}{V} \tag{10.3.12}$$

és V_{foglalt} a molnyi anyag molekulái, mint merev testek által elfoglalt térfogat. Más hasonló egyenletek is ismeretesek.

10.4. Köbös egyenletek

A legelső köbös állapotegyenlet *van der Waals* híres egyenlete (*van der Waals, 1873*):

vdW:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{10.4.1}$$

Ez merev gömböt tételez fel, aminek következtében az elfoglalt térfogathányad b/V (ebből kiszámítható a megfelelő σ merevgömb-sugár és a b paraméter közti összefüggés), míg a második tag vonzó potenciál hatását fejez ki. A paraméterek és a *kritikus adatok* között a következő összefüggés érvényes:

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_c} \tag{10.4.2a}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \tag{10.4.2b}$$

$$Z_c = \frac{3}{8} \tag{10.4.2c}$$

Ezeket behelyettesítve megkapjuk az egyenlet redukált alakját:

vdWr:

$$\pi = \frac{8\,\vartheta}{8\,\eta - 1} - \frac{3}{\eta^2} \tag{10.4.2d}$$

ami a megfelelő állapotok tételének egyik gyakorlati megvalósítása. A tapasztalat szerint azonban az a paraméter hőmérsékletfüggő: $a = a(T)$.

Az egyenlet a nempoláros anyagok viselkedéséről kvalitatív leírást nyújt. Számos kísérlet történt az egyenlet javítására, hogy növeljék az egyenlet pontosságát, használhatóságát, és képessé tegyék kvantitatív számításokra is. Ezek közül leginkább elterjedt az alábbi kettő:

Peng és Robinson egyenlete (*Peng–Robinson, 1976*):

PR:
$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a(T)}{V^2+2bV-b^2} \tag{10.4.3}$$

A *Soave* által módosított *Redlich - Kwong* egyenlet (RKS vagy SRK egyenlet, *Redlich-Kwong, 1949*, *Soave, 1972*):

SRK:
$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a(T)}{V^2+bV} \tag{10.4.4}$$

Mindkét egyenletben az $a = a(T)$ függvény felbontható

$$a(T) = a_c\alpha(T) \tag{10.4.5}$$

alakban, és az a_c, b paraméterek kifejezhetők a kritikus adatokkal. Például az SRK egyenletben:

$$a_c = 0.42748\frac{R^2T_c^2}{p_c} \tag{10.4.6a}$$

$$b = 0.08664\frac{RT_c}{p_c} \tag{10.4.6b}$$

Nempoláros anyagokra a hőfokfüggés körülbelüli értéke:

$$\alpha(T) = \left[1 + \left(1 - \sqrt{T_r}\right) f(\omega)\right]^2 \tag{10.4.7}$$

ahol ω az ún. *acentricitási tényező* (egy anyagi állandó), melynek definíciójában a kritikus hőmérséklet 70%-ának megfelelő hőmérsékleten mért tenzió és a kritikus nyomás hányadosa szerepel:

$$\omega \equiv -\log_{10}\left(\frac{p^\circ_{T=0.7T_c}}{p_c}\right) - 1 \tag{10.4.8}$$

az $f(\omega)$ függvény alakja pedig:

$$f(\omega) = 0.48 + 1.57\omega - 0.17\omega^2 \tag{10.4.9}$$

Poláros komponensekre más függvényalak használatos.

A köbös egyenletek jól használhatók a kritikus pont környékén és alatta, illetve esetenként lényegesen magasabb nyomáson is. A kritkus görbe alatti szakaszon alkalmasak a tenziógörbe és az egyensúlyi pára moltérfogatának követésére, de a folyadék moltérfogatát (sűrűségét) általában nagy hibával becsülik. A velük számított folyadéksűrűséget korrigálni kell (lásd pl. *Péneloux–Rauzy, 1982*).

10.5. Elegyek egyenletei

10.5.1. Merevgömb elegyek

Merev gömbök esetén az egyenletek különböző átmérőjű gömböket tartalmazó elegyekre is levezethetők. Csak az egyenletekben szereplő ζ kifejezések változnak meg:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6}\sum_i \frac{\sigma_i^n}{V_i} \equiv \frac{\pi}{6}\sum_i \left(\sigma_i^n \rho_i\right) \tag{10.5.1}$$

Ez az eredmény az alábbi elegy-radiális eloszlásfüggvények behelyettesítésével kapható meg:

PY:
$$g_{ij}(r=\sigma_{ij}) \approx \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\sigma_i\sigma_j}{(\sigma_i+\sigma_j)} * \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} \equiv \frac{\sigma_i g_{jj}(r=\sigma_j) + \sigma_j g_{ii}(r=\sigma_i)}{2\sigma_{ij}} \tag{10.5.2}$$

CS:
$$g_{ij}(r=\sigma_{ij}) \approx \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\sigma_i\sigma_j}{(\sigma_i+\sigma_j)} * \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + 2\left(\frac{\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i+\sigma_j}\right)^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^2} \tag{10.5.3}$$

ahol

$$\sigma_{ij} \equiv \frac{\sigma_i+\sigma_j}{2} \tag{10.5.4}$$

A (10.3.8) egyenlet (vonzó taggal kiegészített merevgömb) többkomponensű alakja:

PY/CS)+LJ(6-12):
$$p = p^{mg} - \frac{16}{9}\pi \sum_i \sum_j \left[\rho_i\rho_j \left(\sigma^3\varepsilon\right)_{ij}\right] \tag{10.5.5}$$

10.5.2. Konformis oldatok, elegyparaméterek

Konformis oldatokról beszélünk, ha az adott összetételű elegy viselkedése jól leírható ugyanolyan alakú állapotegyenlettel, mint komponenseinek viselkedése. Ez nyilván akkor lehetséges, ha a komponensek viselkedése is leírható egyforma alakú állapotegyenlettel. Ez konkrétan azt jelenti, hogy ha az egyes i komponensek állapotegyenletében az a_i, b_i, c_i, stb. paraméterek szerepelnek, akkor megadhatók az elegy állapotegyenletében érvényes a, b, c, stb., ún. elegyparaméterek az összetétel függvényében. Az elegyparaméterek összetételfüggését leíró egyenleteket *elegyítési szabály*-nak nevezik.

Ez a közelítés várhatóan akkor alkalmazható, ha az egyes komponensek közti kölcsönhatások (beleértve az azonos és különböző fajtájú molekulák közti kölcsönhatásokat is) nem nagyon különböznek egymástól, vagyis az elegy viselkedése nem nagyon tér el az ideális elegy viselkedéstől.

A *köbös egyenletek* b paramétere merev gömbre jellemző, térfogat-dimenziójú paraméter, ezért jól alkalmazható a számtani átlag, *van der Waals* javaslata szerint:

$$b = \sum_i x_i b_i \tag{10.5.6}$$

Ha azonban a molekulák mégsem viselkednek merev gömbként, és összenyomhatóságuk párfüggő, akkor páronkénti b_{ij} paramétereket kell bevezetni, pl. így:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \tag{10.5.7}$$

A köbös egyenletek a paraméterére ugyancsak *van der Waals* a következő szabályt javasolta:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \tag{10.5.8}$$

ahol az a_{ij} páronkénti vonzási paraméterek szerepelnek.

Közel ideális elegyekben a vegyes indexű (ún. kereszt-) paraméterek a tiszta anyagok paramétereiből becsülhetők (ún. *keverési szabályok*). A becslésre is különféle javaslatok merültek fel. Így pl. a b paraméter becslésére alkalmazhatjuk a négyzetes vagy köbös átlagot:

$$b_{ij} = \left(\frac{\sqrt{b_i} + \sqrt{b_j}}{2}\right)^2 \tag{10.5.9a}$$

$$b_{ij} = \left(\frac{\sqrt[3]{b_i} + \sqrt[3]{b_j}}{2}\right)^3 \tag{10.5.9b}$$

vagy hasonló közelítést. Számtani átlagot alkalmazva a (10.5.7) összefüggéshez jutunk.

Az a paraméter szokásos becslése:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \tag{10.5.10a}$$

(bár itt is lehetne mást alkalmazni). Ha az elegy viselkedése ettől enyhén eltér, akkor a kereszthatásokat egy k_{ij} , ún. *kölcsönhatási paraméterrel* lehet figyelembe venni:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \tag{10.5.10b}$$

Ezt a kölcsönhatási paramétert az elegy mért adataihoz kell illeszteni.

Elegyek fázisegyensúlyainak számításánál különösen fontos az összetétel hatása. Ezért a kölcsönhatási paraméter összetételfüggésére különféle közelítésekkel próbálkoztak. Ilyenek pl:

$$k_{ij} = k_{ij}^{\circ} + m(x_i - x_j) \tag{10.5.10c}$$

$$k_{ij} = x_i h_{ij} + x_j h_{ji} \tag{10.5.10d}$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{\circ} + n_{ij}(x_i + x_j)\frac{h_{ij}x_i - h_{ji}x_j}{h_{ij}x_i + h_{ji}x_j} \tag{10.5.10e}$$

Az utóbbi egyenlet alkalmasnak bizonyult arra, hogy biner kölcsönhatási paraméterekkel megjósolja terner rendszer pára-folyadék egyensúlyi viselkedését.

Ugyancsak a koncentrációfüggés leírását célozza *Heyen* javaslata (hiv. *Kemény–Thury–Deák, 1991*) ún. lokális koncentrációk alkalmazására az (10.5.8) összefüggés módosításával:

$$a = \sum_i \sum_j x_i w_{ji} a_{ji} \tag{10.5.11a}$$

$$w_{ji} \equiv \frac{\tau_{ij} x_j}{\sum_k \tau_{ik} x_k} \tag{10.5.11b}$$

A különféle előállítású elegyparaméterekhez természetesen különféle szabadentalpia- és fugacitási összefüggések tartoznak. Például ha az eredeti (10.4.1) vdW állapotegyenletben a (10.5.6) és (10.5.10b) szabályokat alkalmazzuk, akkor a parciális fugacitási együtthatóra az alábbi alakot kapjuk:

$$\ln \varphi_i = -\ln\left(Z\frac{V-b}{V}\right) + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2\sqrt{a_i}}{VRT}\sum_j \left[x_j\left(1-k_{ij}\right)\sqrt{a_j}\right] \tag{10.5.12}$$

A viriálegyenlet is felírható többváltozós alakban, azonban egyszerűbb a konformis oldatok elmélete szerint közös elegyparamétereket előállítani. A második viriálegyüttható a (10.5.8) egyenlet mintájára adható meg:

$$B_2(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{2,ij}(T) \tag{10.5.13}$$

A vegyes indexű együtthatók a (10.2.8)–(10.2.10) összefüggésekkel számíthatók a vegyes molekulák közti párpotenciál ismeretében (vagy fordítva: az empirikus adatokra illesztett együtthatóból becsülhető a vegyes párpotenciál). A (10.5.13) képlet a koncentrációfüggést nem írja le olyan sikeresen, mint a (10.5.10e) összefüggés. A (10.5.10e) összefüggés sikere azonban kivételes az állapotegyenletek körében.

Az e fejezetben bemutatott közelítő elegyítési összefüggések nem alkalmazhatók sikerrel a merev gömb alapú egyenleteknél.

10.6. Elegyítési többlet modellek

Míg az állapotegyenletek alapvető célja a tulajdonságok hőfok- és sűrűségfüggésének leírása, és a tiszta anyag modelljének alakját terjesztik ki elegyekre, addig az elegyítési többlet modellek elsősorban az adott hőmérsékletű és sűrűségű (vagy nyomású) tiszta anyagok elegyítésével kapcsolatos kölcsönhatások leírását tűzik ki célul. Általános elképzelés szerint *első közelítésben a sűrűségfüggés elhanyagolható*, mivel a folyadékok sűrűsége a nyomással és a hőmérséklettel sokkal kevésbé változik, mint a gázoké. *Az elegyítési szabadenergia-többlet ekkor közelítően megegyezik az elegyítési szabadenergia-többlettel*, és mindkettő az elegyítési hővel és az elegyet alkotó komponensek térbeli elrendeződésével hozható kapcsolatba. Az elegyítési hő annak következtében lép föl, hogy az egyes molekulák a sűrű közegben nem csak az azonos, hanem a különböző típusú molekulákkal is kölcsönhatásba lépnek, és a kölcsönhatás energiája különbözik. A térbeli elrendeződés azt jelenti, hogy bár a molekulák együttesen homogén módon töltik ki a rendelkezésre álló teret, az egyes molekulafajták egymás körüli sűrűsége eltérő lehet. Egy-egy molekulafajta körül a molekulák fajta szerinti eloszlása elvben lehet tökéletesen egyenletes (teljesen, azaz *tökéletesen rendezetlen*), vagy lehet ettől különböző (részben vagy "tökéletesen" *rendezett*). Tökéletes rendezettség folyadékok esetében nem valósulhat meg, ellenben kristályok esetében elképzelhető.

Az elegyítési többlet modellek közös tulajdonsága, hogy a különböző fajtájú molekulák rendezettségét közelítik valamilyen modellel, és ebből származtatják az elegyítéssel kapcsolatos konfigurációs részösszeget, abból pedig egyrészt az elegyítési hőt, másrészt a többlet-szabadenergiát, illetve többlet szabadentalpiát. Az elegyítési többlet és az aktivitási együttható között az alábbi összefüggés teremt kapcsolatot:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n \Delta^E G}{\partial n_i} \right)_{T,p,\widehat{N}} \qquad (10.6.1)$$

Ezeket a modelleket a ***11. és 12. fejezetben*** tárgyaljuk. A ***13. fejezetben*** vázoljuk az állapotegyenletek és az elegyítési többlet modellek kombinációinak lehetséges módjait.

11. fejezet

Folyadékelegy-modellek állapotegyenletből és sorfejtésből

11.1. Származtatás állapotegyenletből

Az elegyítési térfogatváltozás és az elegyítési többlet-entrópia ($\Delta^E S$) elhanyagolásával:

$$\Delta^E G \approx \Delta^E U \tag{11.1.1}$$

Van Laar gondolata szerint az elegyítési többlet-energia a következő három lépésben végrehajtott elegyítésből határozható meg, *van der Waals* (10.4.1) állapotegyenletének felhasználásával (lásd: *Benedek–Olti, 1985*):

1. Adott T hőmérsékletű két tiszta anyag (A és B) p nyomásról állandó hőmérsékleten végtelenül kicsiny nyomású térbe terjed ki (itt mindkettő tökéletes gázként viselkedik).
2. A tökéletes gáz állapotban elegyítjük a két komponenst.
3. Izoterm folyamatban összenyomjuk az elegyet az eredeti p nyomásra.

Az 1. lépésben a belső energia változása az általános érvényű

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{11.1.2}$$

összefüggés szerint számítható. A *van der Waals* (10.4.1) állapotegyenlet szerint

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \frac{a}{V^2} \tag{11.1.3}$$

Ezért a belső energia változása:

$$U_A^\circ(T, p=0) - U_A(T,p) = \int\limits_{V_A^0}^{\infty} \frac{a_A}{V^2}\mathrm{d}V = \frac{a_A}{V_A^0}$$
$$U_B^\circ(T, p=0) - U_B(T,p) = \int\limits_{V_B^0}^{\infty} \frac{a_B}{V^2}\mathrm{d}V = \frac{a_B}{V_B^0} \tag{11.1.4}$$

A tiszta folyadékok térfogatát *van Laar* a *van der Waals* (10.4.1) állapotegyenletben szereplő b paraméterrel közelítette. Ezzel az együttes moláris belső energia változása az 1. lépés végéig:

$$U_{A,B}^\circ(T, p=0) - U_{A,B}(T,p) = \frac{x_A a_A}{b_A} + \frac{x_B a_B}{b_B} \tag{11.1.5}$$

A 2. lépésben tökéletes gázok elegyítése történik, itt tehát nincs elegyítési hő:

$$U^{elegy}(T, p=0) - U_{A,B}(T, p=0) = 0 \tag{11.1.6}$$

A 3. lépésben megismételjük az 1. lépés számítását visszafelé, de nem komponensenként, hanem az elegyre jellemző paraméterekkel. A b paraméterre *van Laar* a (10.5.6) összefüggést, az a paraméterre pedig a következő szabályt használta:

$$a = \left(x_A a_A^{0.5} + x_B a_B^{0.5}\right)^2 \tag{11.1.7}$$

Ezzel a **teljes folyamat** energiaváltozása:

$$\Delta^{elegy}G \approx \Delta^{elegy}U \approx \frac{x_A b_A x_B b_B}{x_A b_A + x_B b_B}\left(\frac{a_A^{0.5}}{b_A} + \frac{a_B^{0.5}}{b_B}\right)^2 \tag{11.1.8}$$

Ha bevezetjük az

$$A_{ij} \equiv \frac{b_i}{RT}\left(\frac{a_A^{0.5}}{b_A} - \frac{a_B^{0.5}}{b_B}\right)^2 \tag{11.1.9}$$

(hőmérsékletfüggő) elegyparamétereket, akkor (10.6.1) alapján az aktivitási együtthatók kifejezése a következő:

van Laar:

$$\boxed{\begin{aligned} \ln\gamma_A &= \frac{A_{AB}x_B^2}{\left(\dfrac{A_{AB}}{A_{BA}}x_A + x_B\right)^2} \\ \ln\gamma_B &= \frac{A_{BA}x_A^2}{\left(x_A + \dfrac{A_{BA}}{A_{AB}}x_B\right)^2} \end{aligned}} \tag{11.1.10}$$

Ez a formula (modell) nagyon durva feltevéseken alapul. Érdemes megfigyelni, hogy ha az a paraméterre is lineáris kombinációs szabályt alkalmaznánk, akkor az aktivitási együtthatók értéke azonosan 1 lenne (ideális elegy). A modell A_{AB} és A_{BA} paramétereit nem érdemes számítani, hanem célszerű inkább az elegy pára-folyadék mérési adataihoz illeszteni. Ekkor sok esetben jó illeszkedést kapunk, és a modell alkalmas egyensúlyok becslésére interpolációval.

11.2. Empirikus sorfejtések

Az egyik szemlélet szerint az elegyítési szabadentalpia-többletet a q_i ún. *effektív moltérfogatok* arányai határozzák meg. Az "effektív moltérfogat" a koordinációs számmal arányos mennyiség, a molekula méretével nő, de nem feltétlenül arányos vele. Ezekből az effektív moltérfogatokból a moltörtekkel való súlyozással kapjuk a Φ_i ún. *effektív térfogattörteket*:

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum\limits_j x_j q_j} \equiv \frac{x_i}{\sum\limits_j x_j \dfrac{q_j}{q_i}} \tag{11.2.1}$$

Wohl szerint ezekkel a többlet sorfejtésként írható (*1946*, lásd pl. *King, 1969*) :

$$\frac{\Delta^E G}{RT \sum\limits_i q_i \Phi_i} = \sum_{ij} a_{ij} \Phi_i \Phi_j + \sum_{ijk} a_{ijk} \Phi_i \Phi_j \Phi_k + \cdots \tag{11.2.2}$$

ahol az effektív térfogattörtek mellett a két, három, stb. indexű a kölcsönhatási paraméterek illesztendők a mérési adatokhoz. Ha megállunk a háromindexű tagoknál, akkor biner elegyre az egyenlet alakja:

$$\frac{\Delta^E G}{RT} = (q_A x_A + q_B x_B)(2\Phi_A \Phi_B a_{AB} + 3\Phi_A^2 \Phi_B a_{AAB} + 3\Phi_A \Phi_B^2 a_{ABB}) \tag{11.2.3a}$$

vagyis a konstansok (paraméterek) transzformációjával:

$$\frac{\Delta^E G}{RT} = A_{AB} \Phi_B^2 x_A + A_{BA} \Phi_A^2 x_B \tag{11.2.3b}$$

Az effektív térfogatok arányát becsülni lehet. Ha a q_B/q_A hányadost az A_{BA}/A_{AB} hányadossal közelítjük (helyettesítjük), akkor a (11.1.10) *van Laar* formulát kapjuk vissza. Ha a q_B/q_A hányadost a tiszta folyadékok valódi V_B/V_A térfogathányadosával közelítjük (helyettesítjük), akkor a *Scatchard-Hammer* formulát kapjuk (*1935*):

Scatchard-Hammer:

$$\boxed{\begin{aligned}\ln\gamma_A =&\Phi_B^2\left[A_{AB}+2\Phi_A\left(A_{BA}\frac{\rho_B}{\rho_A}-A_{AB}\right)\right]\\ \ln\gamma_B =&\Phi_A^2\left[A_{BA}+2\Phi_B\left(A_{AB}\frac{\rho_A}{\rho_B}-A_{BA}\right)\right]\end{aligned}} \tag{11.2.4}$$

Ha a q_B/q_A hányadost 1-gyel közelítjük (helyettesítjük), akkor a *Margules* formulát kapjuk (*Margules, 1895*):

Margules:

$$\boxed{\begin{aligned}\ln\gamma_A =&x_B^2\left[A_{AB}+2x_A\left(A_{BA}-A_{AB}\right)\right]\\ \ln\gamma_B =&x_A^2\left[A_{BA}+2x_B\left(A_{AB}-A_{BA}\right)\right]\end{aligned}} \tag{11.2.5}$$

Többindexű tagok figyelembe vételével több paramétert tartalmazó egyenletekhez juthatunk.

A fentiekkel szemben *Guggenheim* nyomán *Redlich és Kister* mindenféle fizikai megfontolás nélkül, matematikai sort ír fel, és annak paramétereit illeszti a mérési adatokhoz (*1948, 1952*, stb.). Biner elegyre:

RedlKist:

$$\boxed{\frac{\Delta^E G}{RT}=x_Ax_B\left[A_{AB}+B_{AB}\left(x_A-x_B\right)+C_{AB}\left(x_A-x_B\right)^2+D_{AB}\left(x_A-x_B\right)^3+\cdots\right]} \tag{11.2.6}$$

Többkomponensű elegyekre hasonló, de jóval több illesztendő paramétert tartalmazó képlet írható föl.

12. fejezet

Kombinatorikus folyadékelegy-modellek

A kombinatorikus folyadékelegy-modellek a kristályos szilárd testek strukturáját alapul véve a rendezettséget rácsmodellekkel, illetve a tiszta folyadék belső strukturájára szigorú feltevést nem alkalmazó cellás modellekkel írják le. A modellek továbbfejleszthetők úgy, hogy a sűrűség változásának hatását is legalább minőségi értelemben leírják. Így ismeretes változó térfogatú rács- és változó térfogatú cellás modell is, bár ezeket itt nem, hanem csak a ***13. fejezetben*** vázoljuk.

12.1. Rácsmodellek

A folyadékok szerkezete nagy sűrűségük következtében hasonlít a szilárd kristályok rácsszerkezetére, amennyiben bizonyos fokú, elsősorban rövid távolságon belül megnyilvánuló rendezettség észlelhető (lásd: **?? ábra**). A folyadékok ugyan a gázokra is hasonlítanak, amennyiben a rendezettség hosszú távon elmosódik, és a molekulák állandóan és gyorsan változtatják kölcsönös helyzetüket, azonban mégis érdemesnek látszik megkísérelni a kölcsönös rendezettség leírását úgy, mintha a folyadék is kristályos szerkezetű lenne. Eszerint a molekulák távolsága egy bizonyos rácshossz egész számú többszöröse. A rácsmodellekben azt a lényeges elhanyagolást is alkalmazzuk, hogy csak a közvetlenül szomszédos molekulák közti kölcsönhatást vesszük figyelembe, vagy a távolabbiakkal való kölcsönhatást is ezekbe foglalva vesszük figyelembe. A rácsmodellen belül változhat az egyes molekulák szomszédjainak száma, az ún. ***koordinációszám***, ezen belül pedig az egyes különféle molekulák aránya. A modell szerint az *egyes molekulák belső állapota független a szomszéd molekulák fajtájától*, ezért a szabadentalpia változása pusztán a szomszéd-párok átrendeződésének, így a párenergia-fajták eltérő számának következménye.

12.1.1. Azonos méretű molekulák elegye

A legegyszerűbb esetben azonos méretű molekulák alkotnak közös rácsot (ez a *reguláris elegy*), úgy, hogy a tiszta folyadékokban és az elegyben azonos a koordinációszám (ún. *szigorúan reguláris elegy*). A térbeli rácsot síkban érzékelteti a **12.1 ábra**. Az ábra négyzetes síkrácsot mutat, ahol a koordinációs szám $z = 4$. (Az átlós irányú szomszédokat nem számítjuk.)

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & | & & | & & | & & | & & | & \\
- & \circ & - & \circ & - & \circ & - & \circ & - & \circ & - \\
 & | & & | & & | & & | & & | & \\
- & \circ & - & \mathrm{A} & - & \mathrm{A} & - & \mathrm{B} & - & \circ & - \\
 & | & & | & & | & & | & & | & \\
- & \circ & - & \mathrm{B} & - & \mathrm{B} & - & \mathrm{A} & - & \circ & - \\
 & | & & | & & | & & | & & | & \\
- & \circ & - & \mathrm{B} & - & \mathrm{A} & - & \mathrm{A} & - & \circ & - \\
 & | & & | & & | & & | & & | & \\
- & \circ & - & \circ & - & \circ & - & \circ & - & \circ & - \\
 & | & & | & & | & & | & & | &
\end{array}
$$

12.1. ábra. Négyzetes síkrács, A és B komponensekkel

Ha (az egyszerűség kedvéért biner) folyadékot N_A A-típusú és N_B B-típusú molekula alkotja, akkor a molekulák elhelyezkedése egyértelműen megadja a párok N_{AA}, N_{BB}, N_{AB} számát is, és páronként összegezhetők az egyes szomszédok u_{AA}, u_{BB}, és u_{AB} kölcsönhatási energiái, vagyis meghatározható a rács energiája.

Ha a koordinációszámot z-vel jelöljük, akkor az elegyítés előtti tiszta anyagok párjainak száma:

$$
\begin{aligned}
N_{AA} &= \frac{z}{2} N_A \\
N_{BB} &= \frac{z}{2} N_B
\end{aligned}
\tag{12.1.1}
$$

mert minden párban két molekula szerepel, és így a tiszta anyagok rácsenergiája:

$$
\begin{aligned}
e_{AA} &= \frac{z}{2} N_A u_{AA} \\
e_{BB} &= \frac{z}{2} N_B u_{BB}
\end{aligned}
\tag{12.1.2}
$$

Elegyítés után a molekulák és a párok száma között a következő összefüggés írható fel:

$$
\begin{aligned}
zN_A &= 2N_{AA} + N_{AB} \\
zN_B &= 2N_{BB} + N_{AB}
\end{aligned}
\tag{12.1.3}
$$

Ha N_A, N_B, és z adott, akkor N_{AB} egyértelműen meghatározza az N_{AA} és N_{BB} számokat is, ezért a rács energiáját N_{AB} függvényében vizsgálhatjuk:

$$
\begin{aligned}
e(N_{AB}) = \sum_{i\leq j} N_{ij}u_{ij} &= N_{AA}u_{AA} + N_{BB}u_{BB} + N_{AB}u_{AB} \\
&= e_A + e_B + N_{AB}\left(u_{AB} - \frac{u_{AA}}{2} - \frac{u_{BB}}{2}\right)
\end{aligned}
\tag{12.1.4}
$$

A zárójeles kifejezést úgy is értelmezhetjük, hogy két molekula felcseréléséhez a

$$
w \equiv z\left(u_{AB} - \frac{u_{AA}}{2} - \frac{u_{BB}}{2}\right) \tag{12.1.5}
$$

energiát kell befektetni. (Ez a w az ún. *felcserélési energia*, ennek kétszeresét kell befektetni, ha az elkülönített tiszta A és B anyagok egy-egy molekuláját felcseréljük). Az összes lehetséges elrendezések száma (minden rácspontba vagy A, vagy B molekula kerül):

$$
\sum_{N_{AB}} f_{komb}(N_{AB}) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! + N_B!} \tag{12.1.6}
$$

A konfigurációs részösszeg:

$$
\Omega^{kf} = \sum_{kf} \exp(-\frac{e(N_{AB})}{RT}) = \sum_{N_{AB}} \left[f_{komb}(N_{AB}) \exp(-\frac{e(N_{AB})}{RT})\right] \tag{12.1.7}
$$

vagyis minden elhelyezkedés (kf=konfiguráció) szerint kellene összegezni. Ehelyett az N_{AB} számok szerint összegezhetünk, ha tudjuk, hogy az egyes N_{AB} számok hányféleképpen valósíthatók meg, amit az f_{komb} kombinatorikus faktorral jelölünk. E kombinatorikus faktorok összege a (12.1.6) kifejezés. Adott N_{AB} számhoz $e(N_{AB})$ értéke állandó. Mivel nagy számokkal dolgozunk, az **I. Részben** is alkalmazott módon az összeget helyettesíthetjük maximális tagjával. Behelyettesítve a (12.1.4) és (12.1.5) összefüggéseket:

$$
\Omega^{kf} = \exp(-\frac{e_A + e_B}{RT}) f^*_{komb}(N_{AB}) \exp(-\frac{w(N^*_{AB})}{z}\frac{N^*_{AB}}{RT}) \tag{12.1.8}
$$

ahol a csillag felső index arra utal, hogy a (12.1.7) összefüggés szummája mögötti tagok közül a legnagyobbik szerepel. Ennek alapján a szabadenergia (szabadentalpia) és az elegyítési értékek:

$$
g^{kf} \approx a^{kf} = -RT\ln Q^{kf} = e_A + e_B - RT\ln f^*_{komb}(N_{AB}) + w(N^*_{AB})\frac{N^*_{AB}}{z} \tag{12.1.9}
$$

$$\Delta^{mix} g \approx \Delta^{mix} a = -RT \ln f^*_{komb}(N_{AB}) + w(N^*_{AB}) \frac{N^*_{AB}}{z} \tag{12.1.10}$$

ahol a *mix* felső index az elegyítési szabadenergiát és szabadentalpiát jelöli. A maximum meghatározásához folytonos változónak tekinthetjük N_{AB}-t, és differenciálszámítást alkalmazhatunk. A deriváláshoz azonban ismerni kellene az $f_{komb}(N_{AB})$ függvényt. Sajnos ezt nem ismerjük, ezért néhány kivételes esettől eltekintve közelítő összefüggéseket kell alkalmazni. A legegyszerűbb közelítés a tökéletes rendezetlenség feltételezése.

Tökéletes rendezetlenség esete (*Guggenheim*-féle nulladik közelítés)

E modellnél feltételezzük, hogy a molekulák kölcsönös elhelyezkedése független a köztük fellépő párenergiák értékétől (*Guggenheim, 1952*). Ez nyilván nem lehet igaz, ha a párenergiák különbözők, tehát csak akkor elfogadható közelítés, ha a párenergiák közti különbség kicsi (közel ideális elegy).

A modell szerint a rácspontok betöltésének valószínűsége független a molekula fajtájától, de annak valószínűsége, hogy egy rácspontot A típusú molekula foglal el, nyilván arányos az A-molekulák számával. Az A-molekulák valószínűsége egy rácsponton $N_A/(N_A{+}N_B)$, a B-molekuláké $N_A/(N_A{+}N_B)$, a kettő szorzata adja (független valószínűségek esetében) annak esélyét, hogy egy szomszédpár éppen AB. Mivel ugyanennyi annak a valószínűsége, hogy a párhely betöltése nem AB, hanem BA, az együttes valószínűség $2N_AN_B/(N_A{+}N_B)^2$. Ha ezt megszorozzuk a párok $z(N_A{+}N_B)/2$ számával, akkor megkapjuk az AB párok valószínűségét, illetve legvalószínűbb értékét:

$$N^*_{AB} = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \tag{12.1.11}$$

Másrészt a kombinatorikus faktorra is szükségünk van. Az **I. Részben** is alkalmazott módon alkalmazhatjuk azt az észrevételt, hogy a kombinatorikus összeg tagjainak maximuma közel azonos magával az összeggel, illetve annál inkább közelít a maximum és az összeg aránya 1-hez, minél nagyobb számok szerepelnek. Ezért a kombinatorikus faktor helyett a (12.1.6) kifejezés használható. Így az elegyítési szabadenergia a következő:

$$\Delta^{mix} g \approx -RT \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} + w \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \tag{12.1.12a}$$

illetve a *Stirling*-formula alkalmazásával:

$$\Delta^{mix} g \approx -RT \left(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B\right) + w(N_A + N_B) x_A x_B \tag{12.1.12b}$$

Molnyi mennyiségre:

$$\Delta^{mix} G \approx -RT \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right) + W x_A x_B \tag{12.1.12c}$$

ahol W a moláris felcserélési energia.

Az első tag éppen az ideális elegy elegyítési szabadentalpiája, ezért az elegyítési többlet:

Guggenheim-0:
$$\Delta^E G \approx W x_A x_B \tag{12.1.13}$$

Ennek alapján az aktivitási együttható:

Guggenheim-0:
$$\boxed{\begin{aligned} \gamma_A &= \exp\left(\frac{W x_B^2}{RT}\right) \\ \gamma_B &= \exp\left(\frac{W x_A^2}{RT}\right) \end{aligned}} \tag{12.1.14}$$

Ez a legegyszerűbb, kombinatorikus elméleti modellel megalapozott aktivitási együttható formula. A (12.1.13) összefüggés egyben értelmezi a (11.2.6) *Redlich-Kister* sorfejtés első tagjának együtthatóját.

Nem tökéletes rendezetlenség, kvázikémiai modell (*Guggenheim*-féle első közelítés)

A rendezettség-rendezetlenség mértékéül definiálhatunk egy κ paramétert:

$$\begin{aligned} N_{AB}^* &= \kappa \, z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \\ \kappa &\equiv \frac{N_{AB}^*(N_A + N_B)}{z N_A N_B} \end{aligned} \tag{12.1.15}$$

A ***kvázikémiai modell*** szerint (*Guggenheim, 1952*) a molekulapárok egymás mellé kerülése a vegyes molekulák képződésével analog jelenség, és ezért felírható a tömeghatás törvénye (a kvázi "kémiai" egyensúlyi állandó):

$$\frac{N_{AB}^2}{(zN_A - N_{AB})(zN_B - N_{AB})} = \exp\left(-\frac{2w}{zRT}\right) \tag{12.1.16}$$

Biner elegy esetén az N_{AB}-ben másodfokú egyismeretlenes egyenlet analitikusan megoldható (N_{AB} kifejezhető):

$$\frac{2}{\kappa} = 1 + \left(1 + 4x_A x_B\left[-1 + \exp\left(\frac{2w}{zRT}\right)\right]\right)^{1/2} \tag{12.1.17}$$

és innen az elegyítési többlet:

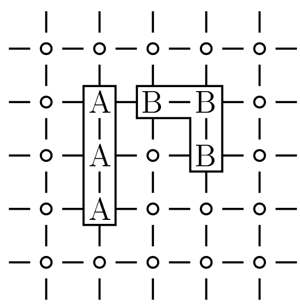
Guggenheim-1:
$$\Delta^E G \approx RT\frac{z}{2}\left(x_A \ln\frac{1-\kappa x_B}{x_A} + x_B \ln\frac{1-\kappa x_A}{x_B}\right) \qquad (12.1.18)$$

Guggenheim-1:
$$\boxed{\begin{aligned} \ln\gamma_A &= \frac{z}{2}\ln\frac{1-\kappa x_B}{x_A} \\ \ln\gamma_B &= \frac{z}{2}\ln\frac{1-\kappa x_A}{x_B} \end{aligned}} \qquad (12.1.19)$$

Többkomponensű elegyek esetén a kvázikémiai egyensúly egyenletéből a párok nem fejezhetők ki analitikusan, hanem ott numerikusan kell gyököt keresni.

12.1.2. Különböző méretű molekulák elegye

A molekulákat több, hasonló vagy különböző jellegű, de azonos méretű alkotórészből, ún. szegmensekből álló összetett objektumoknak tekintjük. Például nagyjából azonos méretű és hasonló részekből áll a (hatszegmensű) n-hexán, ha a végponti CH_3 csoportok és a közbenső CH_2 csoportok közti különbségtől eltekintünk. Különböző részekből áll viszont pl. a (háromszegmensű) 2-propanon (dimetil-keton vagy aceton), amiben két CH_3 és egy CO csoport található. A rácsmodell szerint a molekulák egyenlő méretűnek tekintett szegmensei foglalják el a rácspontokat (pl. CH_2, CO, NH_2, COO csoportok). Hajlékony molekulák különböző alakzatokat vehetnek fel a rácson (pl. háromszegmensű molekulák egyenes és tört alakban jelennek meg a rácson).



12.2. ábra. Háromszegmensű AAA és BBB molekulák a rácson

A felvett alaktól függően más lehet a molekula szomszédságában elhelyezkedő rácspontok száma. Ha például (az egyszerűség kedvéért) négyzetes síkrácsot tekintünk és átlós irányban található szomszédokat nem tekintünk, akkor az egyenes alakú háromszegmensű molekula szomszédságában 8 rácspont van, a tört alakúéban csak 7 (**12.2 ábra**). A rácstípusra jellemző z koordinációszám mellett a molekulát jellemzi külső szegmens-kapcsolatainak száma is, amit a molekula mérete és alakja is befolyásol. A kapcsolatok számát egy zq szorzattal szokás kifejezni. A q szorzót *felületi faktornak* nevezzük, értéke törtszám is lehet. Például a fenti $z = 4$ négyzetes síkrácsban a háromszegmensű molekulák felületi faktora vagy $q = 8/4 = 2$, vagy $q = 7/4 = 1.75$ lehet.

A különböző méretű molekulák kölcsönös elhelyezkedésével kapcsolatos rendezettség-rendezetlenség nehezebben modellezhető, mint az azonos méretű molekuláké. Mivel itt pusztán a lehetséges elhelyezkedési változatok leszámlálása is nehéz feladat, a modellekben célszerűen különválasztják *egyrészről* a tökéletes rendezetlenség állapotához tartozó konfigurációs részösszeg-változást, *másrészről* a kölcsönhatási energiáknak a rendezettséget növelő hatását, mint a tökéletes rendezetlenség állapotához viszonyított korrekciót. Ennek megfelelően az elegyítési szabadentalpia- (vagy szabadenergia-) többletet két tag: egy, a tökéletes rendezetlenség (egyenletes eloszlás) állapotához tartozó ún. ***kombinatorikus (avagy atermikus vagy termoneutrális) rész*** , és egy, a kölcsönhatási energia-különbségek következményeit kifejező, ún. ***reziduális (maradék) rész*** összegeként írják föl:

$$\Delta^E G = \Delta^E_{komb} G + \Delta^E_{rez} G \tag{12.1.20a}$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{komb} + \ln \gamma_i^{rez} \tag{12.1.20b}$$

Az atermikus, termoneutrális (vagyis az energia-különbségek hatását figyelmen kívül hagyó, nulla elegyedési hővel és nulla egyedési térfogatváltozással járó) részt azért hívják (hagyományosan) kombinatorikus résznek, mert az elrendeződések egyenletes eloszlású (tökéletesen rendezetlen) halmazán az elrendeződések valószínűségeit a kombinatorika szabályaival lehet meghatározni. A termikus hatások ehhez képest módosítják a molekulák elrendeződési változatainak valószínűségeloszlását.

A továbbiakban nagyrészt (*Guggenheim, 1952*) és (*Kemény–Thury–Deák, 1991*) gondolatmenetét követjük.

Azonos szegmensekből álló (vagyis homogén) molekulák esetében a párérintkezések mérlege, a tiszta anyagok rácsenergiája, és a felcserélési energia a következő:

$$\begin{aligned} 2N_{AA} + N_{AB} &= zq_A N_A \\ 2N_{BB} + N_{AB} &= zq_B N_B \end{aligned} \tag{12.1.21}$$

$$\begin{aligned} e_{AA} &= \frac{z}{2} N_A q_A u_{AA} \\ e_{BB} &= \frac{z}{2} N_B q_B u_{BB} \end{aligned} \tag{12.1.22}$$

$$w_{AB} \equiv z \left(u_{AB} - \frac{u_{AA}}{2} - \frac{u_{BB}}{2} \right) \tag{12.1.23}$$

A (12.1.15) összefüggés mintájára definiáljuk a rendezetlenség κ mértékét biner elegyre:

$$N^*_{AB} = \kappa\, z \frac{q_A N_A\, q_B N_B}{q_A N_A + q_B N_B} \tag{12.1.24}$$

(A tökéletes rendezetlenség a $\kappa = 1$ esetben valósul meg). Ezzel *az atermikus (kombinatorikus, $\kappa = 1$) elegyítési részösszegre* a következő alak vezethető le:

$$\ln \Omega^{mix}_{komb} = -\sum_i x_i \ln \Phi_i + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \tag{12.1.25a}$$

Itt Φ_i az ún. szegmens-tört, és θ_i az ún. felület-tört, ahol r_i a (homogén) szegmensek száma az i. típusú molekulában:

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum\limits_j x_j r_j} \tag{12.1.25b}$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum\limits_j x_j q_j} \tag{12.1.25c}$$

A (12.1.25a) kifejezésnek megfelelő szabadenergia-többlet és aktivitási együttható a következő:

$$\Delta^E_{komb} G = RT \left(\sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \tag{12.1.25d}$$

$$\ln \gamma_i^{komb} = 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \tag{12.1.25e}$$

Ebből $(r - q)/r \to 0$ határértékben kapjuk a *Flory-Huggins*-féle egyenletet (*1942*):

$$\ln \Omega_{Flory-Huggins} = -\sum_i x_i \ln \Phi_i \tag{12.1.26a}$$

Flory-Huggins:

$$\Delta^E G = RT \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} \tag{12.1.26b}$$

Flory-Huggins:
$$\ln \gamma_i = 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} \tag{12.1.26c}$$

(A *Flory* és *Huggins* -féle határértékben a molekula alakjának hatása tűnik el.)

A reziduális rész becslésének céljából a kvázikémiai egyensúly alakja:

$$\frac{N_{AB}^2}{(zN_Aq_A - N_{AB})(zN_Bq_B - N_{AB})} = \exp\left(-\frac{2w_{AB}}{zRT}\right) \tag{12.1.27}$$

Innen biner elegyre levezethető a reziduális rész is:

$$\Delta_{rez}^E G \approx RT\frac{z}{2}\left(x_Aq_A \ln \frac{1-\kappa\theta_B}{\theta_A} + x_Bq_B \ln \frac{1-\kappa\theta_A}{\theta_B}\right) \tag{12.1.28a}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A^{rez} &= \frac{z}{2}q_A \ln \frac{1-\kappa\theta_B}{\theta_A} \\ \ln \gamma_B^{rez} &= \frac{z}{2}q_B \ln \frac{1-\kappa\theta_A}{\theta_B} \end{aligned} \tag{12.1.28b}$$

ahol κ a (12.1.27) és (12.1.24) másodfokú egyenletből kifejezett érték.

A homogén (azonos szegmensekből álló) molekula legtöbbször csak fikció, illetve különböző szegmensekből álló molekulák egyszerűsített, átlagolt modellje.

Különböző szegmensekből álló (vagyis heterogén) molekulák esetében az egyes szegmens-pár típusok előfordulási gyakoriságait kell tekintetbe venni a konfigurációs részösszeg kiszámításánál. Ennek megfelelően a kölcsönhatási párenergia-értékek négy-indexűek: az A molekula m-edik fajta szegmense és a B molekula n-edik fajta szegmense közti szomszédsági párenergiát u_{Am}^{Bn} jelöli. A felcserélési energia:

$$w_{Am}^{Bn} \equiv z\left(u_{Am}^{Bn} - \frac{u_{Am}^{Am}}{2} - \frac{u_{Bn}^{Bn}}{2}\right) \tag{12.1.29}$$

Itt is felírhatók a pármérlegek és a kvázikémiai egyensúly is:

$$\begin{aligned} 2N_{Am}^{Am} + \sum_{n(B)\neq m(A)} N_{Am}^{Bn} N_{AB} &= N_A Y_{Am} \\ 2N_{Bn}^{Bn} + \sum_{m(A)\neq n(B)} N_{Bn}^{Am} N_{AB} &= N_B Y_{Bn} \end{aligned} \tag{12.1.30}$$

$$\frac{\left(N_{Am}^{Bn}\right)^2}{(N_AY_A^m - \sum_B \sum_{j\neq m} N_{Am}^{Bj})(N_BY_B^n - \sum_A \sum_{k\neq n} N_{Ak}^{Bn})} = \exp\left(-\frac{2w_{Am}^{Bn}}{zRT}\right) \tag{12.1.31}$$

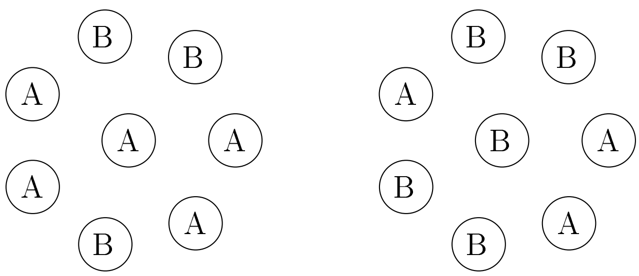
ahol Y az egyes molekulákban az egyes típusú szegmensek számát jelöli:

$$zq_A \equiv \sum_m Y_{Am} \quad ; \quad zq_B \equiv \sum_n Y_{Bn} \tag{12.1.32}$$

Minthogy biner rendszerben is olyan sok van a (12.1.31) egyenletből, mint a szegmenstípusok számának szorzata, a homogén molekulák esetéhez hasonló analitikus megoldás nem adható meg. Ehelyett vagy numerikus gyökkeresést kell alkalmazni, vagy a *12.3. alfejezetben* ismertetett csoport-járulék modellek használhatók.

12.2. Cellás ("kétfolyadék-") modellek

A rácsmodellben a különféle molekulák egymás mellé kerülésével kapcsolatos rendezetlenséget vagy rendezettséget úgy fogtuk fel, mint az adott fajtájú molekulával szomszédos rácspontokon elhelyezkedő molekulák típusára vonatkozó állítást. Ha az A-típusú molekula szomszédságában a molekulatípusok eloszlása független a B-típusú molekula szomszédságában levők eloszlásától, akkor tökéletes a rendezetlenség, egyébként valamilyen mértékű rendezettségről beszélünk.



12.3. ábra. Cellás modell: A- és B-középpontú cellák

Ez a szemlélet úgy is fenntartható, ha nem követeljük meg, hogy a molekulák rácspontokon üljenek. Véletlenszerűen kiválasztott A-típusú molekulák közvetlen közelében vizsgálhatjuk a molekulafajták eloszlását, és statisztikusan értelmezhetjük az egyes fajták gyakoriságát. Ugyanezt tehetjük B-típusú molekulák közelében is. Ennek megfelelően beszélünk *A-középpontú és B-középpontú "celláról"*, melyben az illető A- vagy B-típusú molekula elhelyezkedik **(12.3 ábra)**. Egy A-középpontú cella ("A-cella") a középponti A-molekulából, és az őt nagyjából gömb alakú héjként körülvevő molekularétegből áll. A héjat vegyesen A- és B-molekulák alkotják, és a cella belsejében, a héjmolekulák erőterében mozog az A-molekula. A modell szerint az A-molekulára ható potenciál a héjon végtelenül nagy (a bezárt molekula nem jut ki a cellából). [Az átlagos potenciált legegyszerűbben a (8.3.10) sima cella-potenciállal lehet számítani.] Egy B-cella ugyanígy épül föl, csak a cellában B-molekula mozog. A cellák átfednek egymással, hiszen a B-középpontú cella héjában elhelyezkedő minden A-molekula és B-molekula ugyancsak egy-egy cella belső molekulájának tekinthető. Ennek ellenére a modell szerint az elegy tulajdonságait az egyes cellatípusok tulajdonságaiból állíthatjuk össze, mintha lenne egy csupa A-cellából álló folyadék, meg egy csupa B-cellából álló folyadék. Ezért hívják e modellt ***két-folyadék modellnek*** is.

*Tökéletes rendezetlenség*ről akkor beszélhetünk, ha az egyes cellatípusok héjában a típuseloszlás független a középponti molekula típusától. A kétfajta középpont körül kialakuló eloszlások különbözhetnek (mint ahogy általában különböznek is) egymástól, illetve az elegy átlagos összetételétől. Ezt szavakban úgy fejezzük ki, hogy az egyes molekulatípusok körül ***a lokális összetételnek*** megfelelő a típuseloszlás. *Tökéletes rendezetlenség esetén a lokális moltörtek megegyeznek az átlagos moltörtekkel.* Az egyes modellek a lokális moltörtekre vagy egyéb lokális törtekre (pl. lokális térfogattörtekre) vonatkozó feltevésekben különböznek egymástól. Föltehető, hogy ha az AA kölcsönhatás potenciálja alacsonyabb, mint az AB kölcsönhatásé, akkor az A-molekulák körüli héjban nagyobb az A-molekulák aránya, mint átlagosan. Ugyanígy értelmezhető a B-molekulák nagyobb vagy kisebb aránya az egyes molekulafajták közrül.

Wilson elgondolását követve, ha u_{AA}, u_{BB}, és $u_{AB} = u_{BA}$ jelöli a kölcsönhatási átlagpotenciálokat, x_{AB} és x_{AA} az A-cellában észlelt lokális moltörteket, valamint x_{BA} és x_{BB} a B-cellában észlelt lokális moltörteket, akkor a lokális moltörtek arányára feltehető, hogy azokat az átlagos molörtekből a kölcsönhatást figyelembe vevő *Boltzmann*-faktorokkal súlyozva nyerjük:

$$\frac{x_{BA}}{x_{AA}} = \frac{x_B \exp\left(-\dfrac{u_{BA}}{RT}\right)}{x_A \exp\left(-\dfrac{u_{AA}}{RT}\right)} \; ; \; \frac{x_{AB}}{x_{BB}} = \frac{x_A \exp\left(-\dfrac{u_{AB}}{RT}\right)}{x_B \exp\left(-\dfrac{u_{BB}}{RT}\right)} \tag{12.2.1a}$$

Ez természetesen csak egy heurisztikus feltevés. Azonban hosszabb (és bonyolultabb) gondolatmenettel igazolható, hogy cellánként (az egyes cellákban) a héjalkotó molekulafajták tökéletes rendezetlenségét feltételezve is ezt az összefüggést kapjuk:

$$\begin{aligned} \frac{N_{BA}}{N_{AA}} &= \frac{N_{BA}}{zN_A - N_{BA}} = \exp\left(-\frac{u_{BA} - u_{AA}}{RT}\right) \\ \frac{N_{AB}}{N_{BB}} &= \frac{N_{AB}}{zN_B - N_{AB}} = \exp\left(-\frac{u_{AB} - u_{BB}}{RT}\right) \end{aligned} \tag{12.2.1b}$$

Innen az N_{AB} és N_{BA} számok az egyes molekulafajták számának függvényében kifejezhetők. Másrészt cellatípusonként a lokális moltörtek összege 1, így a lokális moltörtek kifejezhetők:

$$x_{BA} = \frac{x_B \exp\left(-\frac{u_{BA}-u_{AA}}{RT}\right)}{x_A + x_B \exp\left(-\frac{u_{BA}-u_{AA}}{RT}\right)}$$
$$x_{AB} = \frac{x_A \exp\left(-\frac{u_{AB}-u_{BB}}{RT}\right)}{x_B + x_A \exp\left(-\frac{u_{AB}-u_{BB}}{RT}\right)} \tag{12.2.2}$$

Az egyszerűség kedvéért jelöljük a kombinált *Boltzmann*-faktorokat A-val:

$$A_{AB} \equiv \exp\left(-\frac{u_{AB}-u_{BB}}{RT}\right) \quad ; \quad A_{BA} \equiv \exp\left(-\frac{u_{BA}-u_{AA}}{RT}\right) \tag{12.2.3}$$

$$x_{BA} = \frac{x_B A_{BA}}{x_A + x_B A_{BA}} \quad ; \quad x_{AB} = \frac{x_A A_{AB}}{x_B + x_A A_{AB}} \tag{12.2.4}$$

A folyadékelegyben a kölcsönhatásokat cellánként összegezhetjük. Ha u_A-val jelöljük az A-cella potenciálját és u_B-vel a B-celláét, akkor írhatjuk, hogy:

$$\frac{u_A}{z} = x_{AA}u_{AA} + x_{BA}u_{BA} \quad ; \quad \frac{u_B}{z} = x_{AB}u_{AB} + x_{BB}u_{BB} \tag{12.2.5}$$

Az elegyet a két "cella-folyadék" ideális elegyének tekintjük, és eszerint összegezzük a kölcsönhatási energiákat:

$$e(N_A, N_B) = \frac{N_A}{2}u_A + \frac{N_B}{2}u_B \tag{12.2.6}$$

12.2.1. Azonos méretű molekulák elegye

Tökéletes rendezetlenség esetén a párok N_{AB}^* száma megegyezik az egyes cella-folyadékokban észlelt N_{AB} és N_{BA} számokkal, ezért

$$N_{AB} = N_{AB}^* = N_{BA} = z\frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \tag{12.2.7}$$

Bonyolult levezetés szerint (lásd: *Kemény, Thury, Deák*), (12.2.1a) felhasználásával az elegyítési konfigurációs részösszeg:

$$\Omega^{mix} = \frac{z}{2}\left[N_A \ln\left(x_A + x_B A_{BA}\right) + N_B \ln\left(x_B + x_A A_{AB}\right)\right] \tag{12.2.8}$$

Ebből megkapható a moláris többlet-szabadenergia, amivel azonosnak vesszük a többlet-szabadentalpiát, és így végül aktivitási együtthatókhoz jutunk:

$$\Delta^E G \approx \Delta^E A = RT\frac{z}{2}\left[x_A \ln\left(x_A + x_B A_{BA}\right) + x_B \ln\left(x_B + x_A A_{AB}\right)\right] \tag{12.2.9}$$

$$\begin{aligned} \ln\gamma_A &= -\frac{z}{2}x_A \ln\left(x_A + x_B A_{BA}\right) + \frac{z}{2}x_B\left[\frac{A_{BA}}{x_A + x_B A_{BA}} - \frac{A_{AB}}{x_B + x_A A_{AB}}\right] \\ \ln\gamma_B &= -\frac{z}{2}x_B \ln\left(x_B + x_A A_{AB}\right) + \frac{z}{2}x_A\left[\frac{A_{AB}}{x_B + x_A A_{AB}} - \frac{A_{BA}}{x_A + x_B A_{BA}}\right] \end{aligned} \tag{12.2.10}$$

12.2.2. Különböző méretű molekulák elegye

A rácsmodellekhez hasonlóan a különböző méretű molekulák elegyének itt is az a legegyszerűbb modellje, melyben az egyes molekulák képzeletbeli felületének különböző pontjai azonos módon lép(het)nek kapcsolatba egy másik molekulával (*homogén molekulák*). Ekkor a lokális moltörtek helyett vagy a lokális felülettörteket definiálva, azoknak arányát becsülhetjük *Boltzmann*-faktorokkal:

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum\limits_j x_j q_j} \tag{12.2.11}$$

$$\frac{\theta_{BA}}{\theta_{AA}} = \frac{\theta_B \exp\left(-\dfrac{u_{BA}}{RT}\right)}{\theta_A \exp\left(-\dfrac{u_{AA}}{RT}\right)} \;;\; \frac{\theta_{AB}}{\theta_{BB}} = \frac{\theta_A \exp\left(-\dfrac{u_{AB}}{RT}\right)}{\theta_B \exp\left(-\dfrac{u_{BB}}{RT}\right)} \tag{12.2.12}$$

vagy a lokális térfogattörteket használhatjuk:

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum\limits_j x_j r_j} \tag{12.2.13}$$

$$\frac{\Phi_{BA}}{\Phi_{AA}} = \frac{\Phi_B \exp\left(-\dfrac{u_{BA}}{RT}\right)}{\Phi_A \exp\left(-\dfrac{u_{AA}}{RT}\right)} \;;\; \frac{\Phi_{AB}}{\Phi_{BB}} = \frac{\Phi_A \exp\left(-\dfrac{u_{AB}}{RT}\right)}{\Phi_B \exp\left(-\dfrac{u_{BB}}{RT}\right)} \tag{12.2.14}$$

E modellekkel a (12.2.9) és (12.2.10) egyenletek módosított alakjaihoz jutunk.

Ezzel szemben (*Wilson, 1964*) abból indult ki, hogy a molekulák által ténylegesen elfoglalt (egyébként egzaktul nem definiálható) térfogatok hányadosát számítsuk a *Boltzmann*-faktorok hányadosából:

$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{v_A}{v_B}\frac{\exp\left(-\dfrac{u_{AA}}{RT}\right)}{\exp\left(-\dfrac{u_{AB}}{RT}\right)} \tag{12.2.15}$$

ahol v_A/v_B a tiszta anyagban található molekulák térfogataránya, és közelíthető a tiszta folyadékok moltérfogatának arányával az adott hőmérsékleten. Ebből azt kapjuk, hogy

$$\frac{x_A}{\Phi_A} = x_A + x_B\Lambda_{AB} \ ; \ \frac{x_B}{\Phi_B} = x_B + x_A\Lambda_{BA} \tag{12.2.16}$$

ahol a *Boltzmann*-faktorokat hagyományosan Λ-val jelöljük:

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT}\right) \tag{12.2.17}$$

Wilson modellje szerint az így kapott lokális térfogattörteket helyettesítjük a *Flory-Huggins* (12.1.26a) - (12.1.26c) egyenletekbe (vagyis a molekula alakjának hatását elhanyagoljuk):

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = -x_A \ln\left(x_A + \Lambda_{AB}x_B\right) - x_B \ln\left(x_B + \Lambda_{BA}x_A\right) \tag{12.2.18a}$$

Wilson biner:

$$\boxed{\begin{aligned} \ln\gamma_A &= -\ln\left(x_A + \Lambda_{AB}x_B\right) + x_B\left(\frac{\Lambda_{AB}}{x_A + \Lambda_{AB}x_B} - \frac{\Lambda_{BA}}{x_B + \Lambda_{BA}x_A}\right) \\ \ln\gamma_B &= -\ln\left(x_B + \Lambda_{BA}x_A\right) + x_A\left(\frac{\Lambda_{BA}}{x_B + \Lambda_{BA}x_A} - \frac{\Lambda_{AB}}{x_A + \Lambda_{AB}x_B}\right) \end{aligned}} \tag{12.2.18b}$$

Ennek többkomponensű alakja (lásd pl. *Kemény–Thury, 1992*):

Wilson:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln\sum_j \Lambda_{ij}x_j \tag{12.2.18c}$$

Wilson:

$$\boxed{\ln\gamma_i = -\ln\left(\sum_j \Lambda_{ij}x_j\right) + 1 - \sum_k \frac{\Lambda_{ki}x_k}{\sum\limits_j \Lambda_{kj}x_j}} \tag{12.2.18d}$$

A *Wilson*-egyenletnek ismertek különféle változatai, pl. egyparaméteres egyenlet, háromparaméteres egyenlet, entalpiával felírt egyenlet, stb., de a fenti kétparaméteres változatot használják elterjedten. A kétparaméteres *Wilson*-egyenlet használatakor az $A_{ij} = u_{ij} - u_{ii}$ paramétereket illesztik mérési adatokhoz.

Renon és Prausnitz abból indult ki, hogy a lokális moltörtek megadásánál a *Boltzmann*-faktorokban a belső energia helyett a szabadentalpia megváltozását szerepeltették, és ezt még megszorozták egy, a rendezettséget-rendezetlenséget empirikusan kifejező α paraméterrel (*Renon–Prausnitz, 1968*):

$$x_{BA} = \frac{x_B \exp\left(-\alpha \frac{g_{BA}}{RT}\right)}{x_A \exp\left(-\alpha \frac{g_{AA}}{RT}\right) + x_B \exp\left(-\alpha \frac{g_{BB}}{RT}\right)}$$
$$x_{AB} = \frac{x_A \exp\left(-\alpha \frac{g_{AB}}{RT}\right)}{x_A \exp\left(-\alpha \frac{g_{AA}}{RT}\right) + x_B \exp\left(-\alpha \frac{g_{BB}}{RT}\right)} \qquad (12.2.19)$$

Modelljüket NRTL-modellnek nevezték ("Non-Random Two-Liquids", azaz nem tökéletes rendezetlenségű két-folyadék modell). Bevezetve a

$$\tau_{ij} \equiv \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \qquad (12.2.20)$$

és a

$$G_{ij} \equiv \exp\left(-\alpha_{ij}\tau_{ij}\right) \qquad (12.2.21)$$

jelöléseket, az egyenletek (többkomponensű esetben) így írhatók:

NRTL:
$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \qquad (12.2.22a)$$

NRTL:
$$\boxed{\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_m \tau_{mj} G_{mj} x_m}{\sum_k G_{kj} x_k}\right]} \qquad (12.2.22b)$$

Az NRTL egyenlet illesztendő paraméterei az $A_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$ paraméterek és az α paraméter, azonban szokásos eljárás az α paraméter előzetes rögzítése is.

Abrams és Prausnitz visszatért a rácsmodelleknél is alkalmazott kombinatorikus rész - reziduális rész felosztáshoz (12.2.23a)–(12.2.23b), ahol a kombinatorikus rész fejezi ki a tökéletes rendezetlenség feltételezésével nyert elegyítési többlet-hatásokat (*Abrams–Prausnitz, 1975*, *Maurer–Prausnitz, 1978*):

$$\Delta^E G = \Delta^E_{komb} G + \Delta^E_{rez} G \qquad (12.2.23a)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{komb} + \ln \gamma_i^{rez} \qquad (12.2.23b)$$

A kombinatorikus rész számításához a (12.1.25a) egyenletet alkalmazták, míg a reziduális rész számításánál a *Guggenheim*-féle első közelítést (a kvázi-kémiai közelítést) alkalmazva az alábbi lokális felülettörtekhez jutottak:

$$\begin{aligned} \theta_{AA} &= \frac{\theta_A}{\theta_A + \theta_B \exp\left(-\dfrac{u_{BA} - u_{AA}}{RT}\right)} \\ \theta_{BB} &= \frac{\theta_B}{\theta_B + \theta_A \exp\left(-\dfrac{u_{AB} - u_{BB}}{RT}\right)} \end{aligned} \tag{12.2.24}$$

Az így nyert egyenletből elhanyagolásokkal, illetve alkalmas közelítésekkel visszakapható a *Flory-Huggins*-, a kétparaméteres *Wilson*-, a *három-paraméteres Wilson*-, az NRTL-, a *van Laar*- egyenlet, valamint egyéb, kevésbé ismert egyenletek is. Erre való tekintettel UNIQUAC (univerzális kvázikémiai) egyenletnek nevezték el, melynek alakját az alábbi sorozat együttesen adja meg:

UNIQUAC:

$$\Delta^E G = \Delta^E_{komb} G + \Delta^E_{rez} G \tag{12.2.25a}$$

$$\Delta^E_{komb} G = RT \left(\sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \tag{12.2.25b}$$

$$\frac{\Delta G^E_{rez}}{RT} = -\sum_i \left[q_i x_i \ln \left(\sum_j \tau_{ji} \theta_j \right) \right] \tag{12.2.25c}$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{komb} + \ln \gamma_i^{rez} \tag{12.2.25d}$$

$$\ln \gamma_i^{komb} = 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \tag{12.2.25e}$$

$$\ln \gamma_i^{rez} = q_i \left[-\ln \left(\sum_j \tau_{ji} \theta_j \right) + 1 - \sum_k \frac{\tau_{ki} \theta_k}{\sum_j \tau_{jk} \theta_j} \right] \tag{12.2.25f}$$

ahol

$$\tau_{ji} \equiv \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \tag{12.2.25g}$$

A kombinatorikus rész alternatív alakja:

$$\ln \gamma_i^{komb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \tag{12.2.25h}$$

ahol

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \tag{12.2.25i}$$

(z a koordinációszám).

A UNIQUAC egyenlethez tartozó r és q anyagi állandókat komponensenként lehet megadni, és tapasztalat szerint ezek nagyrészt függetlenek attól, hogy a komponens milyen elegyben található. A z koordinációszám értékét általában 10-nek veszik és rögzítik, és az $A_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$ paramétereket illesztik mérési adatokhoz.

Számos hasonló elegyítési-többlet egyenlet ismert, azonban a fentiek a legelterjedtebbek. Közös előnyös tulajdonságuk, hogy a biner elegyekhez illesztett két paraméter jól használható terner és még több komponensű elegyek tulajdonságainak számításához is. Az NRTL és a UNIQUAC egyenlet folyadék-folyadék megoszlások számítására is alkalmas. A kétparaméteres *Wilson*-egyenlet erre alkalmatlan (alakja kizárja konkáv $\Delta^E G$ függvény kialakulását).

Különböző méretű ***heterogén molekulák*** elegyének leírásakor ugyanaz a nehézség merül föl, mint amit a rácsmodelleknél láttunk. Az ilyen típusú molekulák elegyei hatékonyabban kezelhetők csoport-járulék modellekkel.

12.3. Csoport-járulék modellek

Akár rácsmodellből, akár cellás modellből indulunk ki, tekintettel kell lennünk arra, hogy egy-egy molekulán belül eltérően viselkedő szegmensek találhatók. Ha a molekula különböző szegmensekből áll, akkor az egyes szegmenstípusokat eltérő térfogat (R) és felület (Q) jellemzi. Ha a molekulában található szegmenstípusok megkülönböztetésére pl. a k indexet alkalmazzuk, és az i típusú molekulában található k típusú szegmensek számát ν_{ki}-vel jelöljük, akkor akkor az i típusú molekula térfogatát és felületét az alábbi összegekkel definiálhatjuk a legegyszerűbben:

$$r_i \equiv \sum_k \nu_{ki} R_k \tag{12.3.1a}$$

$$q_i \equiv \sum_k \nu_{ki} Q_k \tag{12.3.1b}$$

A k típusú szegmensek összes felülete a molekulában (a molekula teljes, k-típusú felületrésze) pedig:

$$Q_k^i \equiv \nu_{ki} Q_k \tag{12.3.1c}$$

A csoport-járulék modellek közös vonása, hogy a konkrét molekulától független, egységes R_k és Q_k csoportjellemzőkkel és a köztük érzékelhető egységes kölcsönhatásokkal rendelkező atomcsoportokat, molekularészeket keresnek. Ilyen csoport lehet pl.

a CH_2 csoport, alifás részhez kapcsolódó NH_2 csoport, CO csoport, OH csoport, COO csoport, aromás gyűrű, stb. Természetesen e csoportok viselkedése nagymértékben függ a csatlakozó vagy csak közel eső egyéb csoportok jelenlététől, ezért a "független" csoport csak fikció. Mégis, sok esetben jó közelítés nyerhető univerzális R és Q csoportjellemzők és a csoportok között definiált univerzális kölcsönhatási együtthatók alkalmazásával. Ennek az az oka, hogy bár a csoportok környezetfüggők, megkülönböztetésük lehetővé teszi a molekula részletesebb jellemzését, mint amire a homogén molekula-modell képes. Elvben még jobb modellt nyerhetünk az egyes molekulák csoportjaihoz rendelt jellemzőkkel, azonban ezek nagyon megbízhatatlanul illeszthetők mérési adatokhoz. Például a metil-etil-keton (2-butanon) három (vagy esetleg négy, sőt öt) különböző csoportból építhető fel, és mind a három (négy, esetleg öt) csoporthoz külön illeszteni kellene az R_k és Q_k számokat ($k = 1, 2, 3$), vagy ($k = 1, 2, 3, 4, 5$), valamint a metil-etil-keton és egy másik anyag elegyének jellemzéséhez az összes csoport és a többi csoport közti A_{km} ($k = 1, 2, 3, \dots$; $m = 1, 2, \dots$) kölcsönhatási paramétereket is. Ehelyett a csoport-járulék modellek molekulától és elegytől független R_k, Q_k, és A_{km} tulajdonságokat illesztenek sok elegy mérési adatához egyidejűleg.

Wilson és Deal (1962) definiálta az ún. *csoportoldatok* módszerének alapelveit. Eszerint az elegyet nem egyszerűen különféle funkciós csoportokat tartalmazó anyagok elegyének, hanem *e csoportok elegyének* tekintjük. Az alapfeltevések a következők:

1. A *12.1.2. szakaszban* bevezetett és a *12.2.2. szakaszban*, a UNIQUAC modellben is alkalmazott módon, az aktivitási együtthatót egy, a tökéletes rendezetlenség viszonyait kifejező kombinatorikus, és egy, az attól való eltérést, a csoportok közti energia-kölcsönhatást kifejező reziduális rész szorzataként írjuk fel:

   ASOG és UNIFAC:
   $$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{komb} + \ln \gamma_i^{rez} \tag{12.3.2}$$

2. Az egyes i molekulák γ_i aktivitási együtthatóinak számításához az egyes k csoportok az elegy összetételétől és a hőmérséklettől függő, de az illető i molekula fajtájától független Γ_k értékkel járulnak hozzá. A járulékokat a T hőmérséklet és az elegybeli $\boldsymbol{w}$ csoportösszetétel, pontosabban csoporttörtek függvényeiként írjuk föl:
   $$w_k \equiv \frac{\sum\limits_i \nu_{ki} x_i}{\sum\limits_i \sum\limits_m \nu_{mi} x_i} \tag{12.3.3}$$
   $$\Gamma_k = f_k(\boldsymbol{w}, T) \tag{12.3.4}$$

3. Az elegyítés reziduális hatásának számbavételéhez külön írjuk föl az egyes csoportok kölcsönhatásának az elegyben és a tiszta anyagokban észlelhető kö-

vetkezményeit, és a két hatás különbségét tekintjük az elegyítés következményének. Az egyes csoportok elegybeli előfordulási gyakoriságukkal arányosan járulnak hozzá az aktivitási együttható logaritmusához:

ASOG és UNIFAC:

$$\ln \gamma_i^{rez} = \sum_k \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \tag{12.3.5}$$

ahol az (i) felső index a tiszta i komponensre utal:

$$\Gamma_k^{(i)} = f_k \left(\boldsymbol{w}^{(i)}; T \right) \tag{12.3.6}$$

$$w_k^{(i)} \equiv \frac{\nu_{ki}}{\sum\limits_m \nu_{mi}} \tag{12.3.7}$$

A csoport-járulék módszer felépítéséhez

- definiálni kell az egyes "független" csoportokat,
- meg kell adni a kombinatorikus rész γ_i^{komb} kifejezését, és
- meg kell adni a reziduális rész (γ_i^{rez}) számításánál alkalmazott Γ_i járulékok kifejezését.

Derr, Deal és Wilson (1962-től több közleményben) az alábbiak szerint definiálta az ún. ASOG ("analitikus csoportoldatok") modellt:

A kombinatorikus rész számításához a *Flory-Huggins* egyenlet alábbi alakját használták:

ASOG:

$$\ln \gamma_i^{rez} = \ln r_i + (1 - r_i) \tag{12.3.8}$$

ahol az r_i tört

$$r_i \equiv \frac{\nu_i}{\sum\limits_j \nu_j x_j} \tag{12.3.9}$$

képzésénél ν_i az i molekula atomjainak száma, a hidrogénatomokat nem számítva. A reziduális rész Γ_i járulékait a kétparaméteres *Wilson*-egyenlettel számítják úgy, hogy a moltörtek helyébe a térfogattörteket helyettesítik:

$$\ln \Gamma_i = -\ln \left(w_i \sum_j \Lambda_{ij} w_j \right) + 1 - \sum_k \frac{\Lambda_{ki} w_k}{\sum\limits_j \Lambda_{kj} w_j} \tag{12.3.10}$$

Frendenslund és munkatársai (1975-től több közleményben) ezzel szemben a UNIQUAC modellből indultak ki, és modelljüket UNIFAC-nak nevezik. A kombinatorikus részt is a UNIQUAC modellhez hasonlóan számítják:
UNIFAC:

$$\ln \gamma_i^{komb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \tag{12.3.11}$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \tag{12.3.12}$$

ahol a z koordinációszám értékét állandóan 10-nek veszik, a Φ és θ térfogat- és felülettörteket a (12.1.25b) és (12.1.25c) összefüggések, az r és q molekulajellemzőket a (12.3.1a)–(12.3.1b) összefüggések adják meg. A reziduális rész számítása az alábbi:

$$\ln \Gamma_k^{rez} = Q_k \left[-\ln \left(\sum_m \Psi_{mk} \Theta_m \right) + 1 - \sum_m \frac{\Psi_{km} \Theta_m}{\sum_n \Psi_{nk} \Theta_n} \right] \tag{12.3.13}$$

ahol az m és n indexek a csoportokon futnak végig, és a felületi tört számítása:

$$\Theta_m = \frac{w_m Q_m}{\sum_n w_n Q_n} \tag{12.3.14}$$

valamint a *Boltzmann*-faktor számítása az alábbi:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{A_{nm}}{RT} \right) \tag{12.3.15}$$

A UNIFAC modell széleskörűen elterjedt a gyakorlatban. Paraméterei az R_k és Q_k csoportjellemző értékek és az $A_{mn} \neq A_{nm}$ csoport-kölcsönhatási értékpárok. Számos paraméter-illesztést közöltek különféle szerzők, különféle csoport-definíciókkal. Ezek közös vonása, hogy a homolog sorok első tagjára vagy tagjaira nem illeszkednek jól a funkciós csoportok, így azokat külön csoportként kell definiálni. Például hiába illeszkedik jól a modell a metil-csoportokat, metilén-csoportokat és hidroxil-csoportokat tartalmazó több-szénatomos nyíltláncú alkohol-molekulák adataira, a metanolt külön csoportnak kell tekinteni, mert annak tulajdonságai nem állnak elő ezek kombinációjaként.

Újabban kísérletek történtek arra olyan a csoport-járulék modellek megalkotására, melyekben egyes atomokat tekintenek csoportnak, illetve figyelembe veszik az egyes csoportok molekulán belüli kölcsönhatását is. Ezeket azonban, mivel még nem elég kiforrottak, itt nem tárgyaljuk.

Mivel a csoport-járulék módszerek sem bizonyultak alkalmasnak a gőz-folyadék és a folyadék-folyadék egyensúlyok egyidejű leírására, külön paraméterhalmazokat kellett illeszteni L/L és V/L egyensúlyok modellezésére.

12.4. Elekrolit-oldatok

Az eddigiekben nemelektrolitok elegyeinek közelítő leírására alkalmas modelleket ismertettünk. Az elektrolit oldatok modellezése nehezebb feladat, mert az ionos disszociáció jelenségére is tekintettel kell lenni és közvetlen ionos kölcsönhatásokat is figyelembe kell venni. Az elektrolit-elegyek modellezésekor különbséget teszünk az oldószer (legtöbbször víz) és az oldott elektrolit(ok) viselkedése között.

***Debye-Hückel* modell.** Történetileg az első olyan modell, ami az ionos kölcsönhatásokra alkalmazható, a *Debye-Hückel* elmélet volt. Eszerint a pontszerűnek tekintett iontöltések kölcsönhatása folytonos dielektrikum közvetítésével történik. Híg vizes oldatban a víz tömegére vonatkoztatott többlet-szabadenergia kifejezése:

$$\frac{\Delta^E G}{n_W M_W RT} = -\frac{4}{3} A\, I^{\frac{3}{2}} \tag{12.4.1}$$

ahol n_W és M_W a víz, mint oldószer aktuális mennyisége (molszáma) és molekulasúlya, I az ún. ionerősség, melynek definíciója:

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \tag{12.4.2}$$

ahol m_i az i. ion molalitása, z_i az i. ion töltése (legtöbbször kis egész szám, pl. $+1, +2, -1, -2$, stb., továbbá A az ún. *Debye-Hückel* állandó (*Debye-Hückel* meredekség), ami valójában a hőmérséklet és a nyomás függvénye, értéke 1 bar nyomáson és 20 C hőmérsékleten $A \approx 1.176$, de más oldószer esetében más az értéke. Az oldott anyag és az oldószer mennyisége szerinti deriválással kapjuk az átlagos aktivitási együttható és az ozmotikus tényező kifejezését (v.ö. *6.6. alfejezet*):

$$\ln \gamma_{\pm} = -\left| z_+ z_- \right| A\, I^{\frac{1}{2}} \tag{12.4.3a}$$

$$1 - \phi = -\frac{A\, I^{\frac{3}{2}}}{\sum_i m_i} \tag{12.4.3b}$$

Erős elektrolitok és nem teljesen híg oldatok esetében a közelítés nagyon durva. Ezért már *Debye* és *Hückel* továbbfejlesztette az elméletet, és a következő alakot javasolta:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\left| z_+ z_- \right| \frac{A\, I^{\frac{1}{2}}}{1 + B\, s\, I^{\frac{1}{2}}} \tag{12.4.4a}$$

ahol B egy újabb, vízre jellemző állandó, és s az ion méretére jellemző paraméter. Ez az alak is csak igen kis ionerősség mellett használható ($I < 0.05$), és ezért egy újabb paramétert is bevezettek:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\left| z_+ z_- \right| \frac{A I^{\frac{1}{2}}}{1 + Bs\, I^{\frac{1}{2}}} + \beta I \tag{12.4.4b}$$

ahol most Bs és β a két ion-jellemző paraméter.

***Pitzer* modell.** Az elmélet számos, de sajnos lényegi javulást nem eredményező továbbfejlesztési javaslatát követően *Pitzer* és munkatársai (1973, 1974) közöltek olyan empirikus összefüggést, mely alkalmasnak bizonyult közepes ionerősségű vizes elektrolit-oldatok modellezésére. *Pitzer* különválasztotta a nagy hatótávolságú *Debye-Hückel* -féle elektrosztatikus részt, mely csak az I ionerősség függvénye, és a rövid hatótávolságú erőket. Az utóbbiak hatását viriálsor-szerű sorfejtésként írta fel:

$$\frac{\Delta^E G}{n_W RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k + \cdots \tag{12.4.5a}$$

A viriálsor együtthatói elvben függvényei az ionerősségnek, azonban ez a függés a 3. tagtól kezdve elhanyagolható. *Pitzer* és munkatársai a (12.4.5a) egyenletet úgy módosították, hogy a 2. és 3. "viriál"- együtthatók kombinációjával használhatóbb, könnyebben illeszthető paramétereket kapjanak:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta^E G}{n_W RT} = f(I) + & \sum_k \sum_{k'} m_k m_{k'} \left(\theta_{kk'} + \sum_a m_a \psi_{kk'a} \right) + \\ & \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\theta_{aa'} + \sum_k m_k \psi_{aa'k} \right) + \\ & 2 \sum_k \sum_a m_k m_a \left(B_{ka}(I) + \frac{\sum_k m_k |z_k|}{|z_k z_a|^{1/2}} C_{ka} \right) \end{aligned} \tag{12.4.5b}$$

Ebben a kifejezésben k és k' a kationokon végigfutó indexek, a és a' pedig az anionok indexei. B és C egyetlen elektrolit vizes oldatára jellemző, az illető elektrolit ellenkező előjelű ionjai közti kölcsönhatási paraméterek. Ezzel szemben θ és ψ vegyes oldatokra jellemző paraméterek, melyek különböző elektrolitok azonos előjelű ionjai között fellépő kölcsönhatások és az azonos elektrolitok azonos előjelű ionjai között fellépő kölcsönhatások átlaga közti eltérést jellemzik. A B paraméterek függésére az ionerősségtől *Pitzer* az alábbi empirikus összefüggést adta meg:

$$B_{ka}(I) = \beta_{ka}^{(0)} + \frac{\beta_{ka}^{(1)}}{2I} \left[1 - \left(1 + 2\sqrt{I} \right) \exp\left(-2\sqrt{I} \right) \right] \tag{12.4.6}$$

Ennélfogva az illesztendő paraméterek a tiszta elektrolit-oldatokhoz illesztett C, $\beta^{(0)}$ és $\beta^{(1)}$, valamint a vegyes oldatokhoz illesztett θ és ψ. Az aktivitási együtthatók és az ozmotikus tényező alakja:

Pitzer$_k$:

$$\boxed{\begin{aligned}\ln\gamma_k = z_k^2 F + \sum_a m_a \left(2B^\circ_{ka} + C_{ka}\sum_i m_i\,|z_i|\right) + \\ \sum_{k'} m_{k'}\left(2\theta^\circ_{kk'} + \sum_a m_a\psi_{kk'a}\right) + \\ \sum_a\sum_{a'>a} m_a m_{a'}\psi_{aa'k} + |z_k|\sum_k\sum_a m_k m_a C_{ka}\end{aligned}} \tag{12.4.7a}$$

Pitzer$_a$:

$$\boxed{\begin{aligned}\ln\gamma_a = z_a^2 F + \sum_k m_k \left(2B^\circ_{ak} + C_{ak}\sum_i m_i\,|z_i|\right) + \\ \sum_{a'} m_{a'}\left(2\theta^\circ_{aa'} + \sum_k m_k\psi_{aa'k}\right) + \\ \sum_k\sum_{k'>k} m_k m_{k'}\psi_{kk'a} + |z_a|\sum_a\sum_k m_a m_k C_{ak}\end{aligned}} \tag{12.4.7b}$$

Pitzer$_W$:

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\phi-1}{2\sum_i m_i} = -\frac{A_\phi I^{3/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \sum_k\sum_a m_k m_a\left(B^*_{ka} + C_{ka}\sum_i m_i\,|z_i|\right) + \\ \sum_k\sum_{k'>k} m_k m_{k'}\left(\theta^*_{kk'} + \sum_a m_a\psi_{kk'a}\right) + \\ \sum_a\sum_{a'>a} m_a m_{a'}\left(\theta^*_{aa'} + \sum_k m_k\psi_{aa'k}\right)\end{aligned}} \tag{12.4.7c}$$

ahol A_Φ értéke 25 C hőmérsékleten 0.391, az F tényező kifejtése:

$$\begin{aligned}F = -A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{5}{3}\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right)\right] + \\ \sum_k\sum_a m_k m_a B'_{ka} + \sum_k\sum_{k'>k} m_k m_{k'}\theta'_{kk'} + \sum_a\sum_{a'>a} m_a m_{a'}\theta'_{aa'}\end{aligned} \tag{12.4.7d}$$

továbbá az °, * és a ′ felső indexek az alábbi deriváltakat jelentik:

$$B^*_{ka} = \beta^{(0)}_{ka} + \beta^{(1)}_{ka} \exp\left(-x\right) \quad ; \quad B^*_{ak} = \beta^{(0)}_{ak} + \beta^{(1)}_{ak} \exp\left(-x\right) \tag{12.4.7e}$$

$$B^\circ_{ka} = \beta^{(0)}_{ka} + \beta^{(1)}_{ka} g\left(-x\right) \quad ; \quad B^\circ_{ak} = \beta^{(0)}_{ak} + \beta^{(1)}_{ak} g\left(-x\right) \tag{12.4.7f}$$

$$B'_{ka} = \frac{\beta^{(1)}_{ka}}{I} g'\left(-x\right) \quad ; \quad B'_{ak} = \frac{\beta^{(1)}_{ak}}{I} g'\left(-x\right) \tag{12.4.7g}$$

ahol

$$x \equiv \exp\left(-\alpha\sqrt{I}\right) \tag{12.4.7h}$$

$$g(x) \equiv \frac{2}{x^2}\left[1 - (1+x)\exp\left(-x\right)\right] \tag{12.4.7i}$$

$$g'(x) \equiv -\frac{2}{x^2}\left[1 - (1 + x + \frac{x^2}{2})\exp\left(-x\right)\right] \tag{12.4.7j}$$

ahol α értéke függ az elektrolit disszociációs töltésszámától (1-1 eletrolitok esetében $\alpha = 2$), továbbá magasabb értékű (pl. 2-2 elektrolitok) esetében további β paramétereket is be kell vezetni. Valamint:

$$\theta^\circ_{ij} = \vartheta_{ij} + \vartheta^E_{ij}\left(I\right) + \vartheta^{E*}_{ij}\left(I\right) \tag{12.4.7k}$$

$$\theta_{ij} = \vartheta_{ij} + \vartheta^E_{ij}\left(I\right) \tag{12.4.7l}$$

$$\theta^*_{ij} = \vartheta^{E*}_{ij}\left(I\right) \tag{12.4.7m}$$

ahol ϑ_{ij} állandó minden ion-párra, a $\vartheta^E_{ij}(I)$ függvények pedig univerzális függvények, amiket *Pitzer (1973)* megadott. Ezzel a modellel mind tiszta, mind vegyes vizes elektrolit-oldatokat sikerült leírni egészen $m = 6$ molalitásig.

Elektrolitos NRTL modell. *Chen* és munkatársai több közleményben (1982-1986) lokális összetétel modellt fejlesztettek ki elektrolit-oldatok és -elegyek modellezéséhez. A modell végtelen hígítás határértékében a *Debye-Hückel* modellre, ionmentes molekuláris oldatokban pedig az NRTL modellre redukálódik, míg általános esetben vegyes elektrolit-molekuláris elegyek leírására is alkalmas. A modell különválasztja a távolható (*DH*: *Debye-Hückel*) és a közelható (*loc*: lokális összetétel-) részeket:

$$\Delta^E G = \Delta^E_{DH} G + \Delta^E_{loc} G \tag{12.4.8a}$$

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma^{DH}_i + \ln\gamma^{loc}_i \tag{12.4.8b}$$

A távolható rész leírására a következő (a *Pitzer* modell alapján vett) formulát használja:

$$\frac{\Delta^E_{DH} G}{RT} = -\sqrt{\frac{1000}{M_s}}\frac{4}{\rho} A_\phi I_x \ln\left(1 + \rho I_x^{1/2}\right) \sum_k x_k \tag{12.4.9a}$$

$$\ln \gamma_i^{DH} = -\sqrt{\frac{1000}{M_s}} A_\phi \left(\frac{2z_i^2}{\rho} \ln\left(1 + \rho I_x^{1/2}\right) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right) \tag{12.4.9b}$$

ahol M_s az oldószer molekulasúlya, ρ egy paraméter, ami a *Pitzer-Debye-Hückel* modellben 1.2 értékű volt víz esetében. A k fajta-szerinti x_k moltört-összegzést az összes fajtára kell végrehajtani, beleértve a jelenlévő molekulákat és ionokat is. A moltört-alapú ionerősség definíciója:

$$I_x \equiv \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \tag{12.4.10}$$

Az NRTL modellből kiindulva a w "effektív" lokális moltörtek aránya a j és i molekulák között az i molekulafajta közelében:

$$\frac{w_{ji}}{w_{ii}} = \frac{w_j}{w_i} G_{ji} \tag{12.4.11}$$

ahol

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \tag{12.4.12}$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \tag{12.4.13}$$

ahol a számlálóban a szimmetrikus ij és ii kölcsönhatási energiák szerepelnek, az "effektív" moltört definíciója pedig az alábbi:

$$w_{ji} = \begin{cases} x_{ji} & \text{ha} \quad j \quad \text{ion} \\ z_j x_{ji} & \text{ha} \quad j \quad \text{molekula} \end{cases} \tag{12.4.14}$$

A többkomponensű rendszerek modellezéséhez meg kell adni a j és k molekulák közti effektív lokális moltört-arányt is az i molekulafajta közelében:

$$\frac{w_{ji}}{w_{ki}} = \frac{w_j}{w_k} G_{ji,ki} \tag{12.4.15}$$

ahol

$$G_{ji,ki} = \exp(-\alpha_{ji,ki} \tau_{ji,ki}) \tag{12.4.16}$$

$$\tau_{ji,ki} = \frac{g_{ji} - g_{ki}}{RT} \tag{12.4.17}$$

A modell szerint a kationok körül anionok és semleges molekulák, az anionok körül kationok és semleges molekulák, a semleges molekulák körül pedig molekulák és mind pozitív, mind negatív ionok találhatók. A molekulaközpontú cellák héjában a pozitív és negatív ionok töltései a modell feltevése szerint kiegyenlítik egymást ("lokális neutralitás"). Ennek alapján a következő összefüggés vezethető le a lokális rész moláris szabadentalpia-többletére (m: semleges molekula, a: anion, k: kation):

Chen$_{loc}$:

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{\Delta_{loc}^E G}{RT} = \sum_m w_m \frac{\sum_j \tau_{jm} G_{jm} w_j}{\sum_i G_{im} w_i} + \\ &\sum_k w_k \sum_a \left(\frac{w_a}{\sum_{a'} w_{a'}} \frac{\sum_j \tau_{jk,ak} G_{jk,ak} w_j}{\sum_i G_{ik,ak} w_i} \right) + \\ &\sum_a w_a \sum_k \left(\frac{w_k}{\sum_{k'} w_{k'}} \frac{\sum_j \tau_{ja,ka} G_{ja,ka} w_j}{\sum_i G_{ia,ka} w_i} \right)\end{aligned}} \tag{12.4.18a}$$

Innen a semleges molekulák, anionok és kationok aktivitási együtthatói az alábbiak (ahol az n index semleges molekulát, a b index aniont, az l index kationt jelöl):

$$\begin{aligned}\ln \gamma_m^{loc} = &\frac{\sum_j \tau_{jm} G_{jm} w_j}{\sum_i G_{im} w_i} + \sum_n w_n \frac{G_{mn} w_n}{\sum_i G_{in} w_i} \left(\tau_{mn} - \frac{\sum_j \tau_{jn} G_{jn} w_j}{\sum_i G_{in} w_i} \right) + \\ &\sum_k \sum_a \left(\frac{w_a}{\sum_{a'} w_{a'}} \frac{G_{mk,ak} w_k}{\sum_i G_{ik,ak} w_i} \right) \left(\tau_{mk,ak} - \frac{\sum_j \tau_{jk,ak} G_{jk,ak} w_j}{\sum_i G_{ik,ak} w_i} \right) + \\ &\sum_a \sum_k \left(\frac{w_k}{\sum_{k'} w_{k'}} \frac{G_{ma,ka} w_a}{\sum_i G_{ia,ka} w_i} \right) \left(\tau_{ma,ka} - \frac{\sum_j \tau_{ja,ka} G_{ja,ka} w_j}{\sum_i G_{ia,ka} w_i} \right)\end{aligned} \tag{12.4.18b}$$

$$\begin{aligned}\frac{\ln \gamma_a^{loc}}{|z_a|} = &\sum_k \left(\frac{w_k}{\sum_{k'} w_{k'}} \frac{\tau_{ja,ka} G_{ja,ka} w_j}{\sum_i G_{ia,ka} w_i} \right) + \sum_m \frac{G_{am} w_m}{\sum_i G_{im} w_i} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_j \tau_{jm} G_{jm} w_j}{\sum_i G_{im} w_i} \right) + \\ &\sum_k \sum_b \left(\frac{w_b}{\sum_{b'} w_{b'}} \frac{G_{ak,bk} w_k}{\sum_i G_{ik,bk} w_i} \right) \left(\tau_{ak,bk} - \frac{\sum_j \tau_{jk,bk} G_{jk,bk} w_j}{\sum_i G_{ik,bk} w_i} \right)\end{aligned} \tag{12.4.18c}$$

$$\frac{\ln \gamma_k^{loc}}{|z_k|} = \sum_a \left(\frac{w_a}{\sum_{a'} w_{a'}} \frac{\tau_{jk,ak} G_{jk,ak} w_j}{\sum_i G_{ik,ak} w_i} \right) + \sum_m \frac{G_{km} w_m}{\sum_i G_{im} w_i} \left(\tau_{km} - \frac{\sum_j \tau_{jm} G_{jm} w_j}{\sum_i G_{im} w_i} \right) +$$

$$\sum_a \sum_l \left(\frac{w_l}{\sum_{l'} w_{l'}} \frac{G_{ka,la} w_a}{\sum_i G_{ia,la} w_i} \right) \left(\tau_{ka,la} - \frac{\sum_j \tau_{ja,la} G_{ja,la} w_j}{\sum_i G_{ia,la} w_i} \right) \tag{12.4.18d}$$

A lokális összetétel-definíciók következtében a modell formális paraméterei között az alábbi összefüggések állnak fenn:

$$\begin{aligned} G_{km} &= \frac{\sum_a w_a G_{ka,mm}}{\sum_{a'} w_{a'}} \\ G_{am} &= \frac{\sum_k w_k G_{ak,mm}}{\sum_{k'} w_{k'}} \end{aligned} \tag{12.4.19}$$

A rendezettségi paraméterre a következő elegyítési szabályokat lehet alkalmazni:

$$\begin{aligned} \alpha_{km} &= \frac{\sum_a w_a \alpha_{ka,mm}}{\sum_{a'} w_{a'}} \\ \alpha_{am} &= \frac{\sum_k w_k \alpha_{ak,mm}}{\sum_{k'} w_{k'}} \end{aligned} \tag{12.4.20}$$

Ezeket is figyelembe véve a τ paraméterek közti összefüggés:

$$\begin{aligned} \tau_{ma,ka} &= \tau_{am} - \tau_{ka,mm} + \tau_{mm,ka} \\ \tau_{mk,ak} &= \tau_{km} - \tau_{ka,mm} + \tau_{mm,ka} \\ \tau_{ka,la} &= -\tau_{la,ka} \\ \tau_{ka,kb} &= -\tau_{kb,ka} \end{aligned} \tag{12.4.21}$$

Ezek alapján a modell biner rendszerre illeszthető paraméterei: $\alpha_{ka,mm}$, $\alpha_{ka,kb}$, $\alpha_{ka,la}$, α_{mn}, $\tau_{ka,mm}$, $\tau_{mm,ka}$, $\tau_{ka,kb}$, $\tau_{ka,la}$, τ_{mn}.

A τ paraméter hőfokfüggésére *Clarke és Glew (1966)* [és az Aspen Technology szoftver-cég kézikönyvének (1984) elektrolitokra vonatkozó kötete] az alábbi formulát javasolta:

$$\tau = A + B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273.16}\right) + C\left(\frac{273.16}{T} - 1 - \ln\frac{273.16}{T}\right) \tag{12.4.22}$$

A fenti modell teljes disszociációt tételez fel, azonban részleges disszociáció is figyelembe vehető a disszociációs egyensúlyi állandó felhasználásával.

Az elektrolitos NRTL modellt sikerrel alkalmazták a teljes moltört-tartományban, molekulák és elektrolitok elegyétől sóolvadékokig. Ezt a modellt még szilárd só - vegyes oldat egyensúlyához is sikerült illeszteni az oldat összetételének függvényében.

13. fejezet

Kombinált modellek

A ***6. fejezetben*** a (parciális) fugacitási együtthatókat az állapotegyenletekhez, az aktivitási együtthatókat az ún. elegyítési többlet modellekhez tartozóként írtuk le. Mivel azonban mind a kettő a reális közeg és az ideális közeg tulajdonságai közti eltérést jellemzi, nincs elvi különbség a kétfajta modell között. Az elegyek állapotegyenleteiből is származtathatjuk az aktivitási együtthatókat, amennyiben az elegy állapotegyenletekkel is felírhatók az elegyítési többlet tulajdonságok:

$$\Delta^E G = RT \left(\ln \varphi - \sum_i x_i \ln \varphi_i \right) \tag{13.1}$$

Az elegyítési többlet és az aktivitási együttható között az alábbi összefüggés teremt kapcsolatot:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial N \Delta^E G}{\partial N_i} \right)_{T,p,\widehat{N}} \tag{13.2}$$

Ennek megfelelően állapotegyenletből az aktivitási együttható kifejezése:

$$\ln \gamma_i = \ln \varphi_i - \ln \varphi_i^\circ \tag{13.3}$$

Fordítva, az elegyítési többlet modellekből a fugacitásokat csak akkor lehet meghatározni, ha a modell térfogatfüggést is tartalmaz. Az ad-hoc elegyítési modellek azonban. mint láttuk, általában vagy nem adnak számot a tulajdonságok moltérfogatfüggéséről (sűrűségfüggéséről), vagy csak nagyon gyenge közelítést biztosítanak.

Az alábbiakban röviden vázoljuk azokat az utakat, melyek az eltérő szemlélettel alkotott modellek egyesítéséhez vezethetnek. A téma irodalma *Kemény et al (1991)* kiváló áttekintésében kb. 1990-ig rendelkezésre áll. Ehelyütt is nagyrészt erre támaszkodunk. Kiforrott eredmény még kevés van, az anyag még fejlődik, ezért a részletes tárgyalástól eltekintünk.

13.1. Lyukas és változó térfogatú rács és cella modellek

Rácsok esetében feltehetjük, hogy egyes rácspontokat nem foglal el molekula vagy molekulaszegmens. Az egyes rácspontokon ülő szegmensek közti kölcsönhatásokat ugyanúgy lehet figyelembe venni, mint korábban, de az üres rácspontokba képzelt nemlétező szegmensekkel nulla energiájú kölcsönhatásokat kell számításba venni. Így olyan modellhez jutunk, melyben a lyukat alkotó szegmensek formálisan egy újabb komponens elhelyezkedéseként jelennek meg.

Minél nagyobb az üres rácspontok száma, annál kisebb a folyadék sűrűsége. Ha az egyetlen rácspontra jutó térfogat v_1, a molekulaszegmensek (vagyis a betöltött rácspontok) száma N_{msz}, az üres rácspontok száma pedig N_0, akkor rendszer teljes térfogata $v = v_1(N_0 + N_{msz})$. Ha az egyes (változó méretű) molekulák alkotó szegmenseinek számát továbbra is r-rel jelöljük, és az egyes i típusú molekulák száma N_i, akkor a rendszer teljes molsűrűsége és az egyes komponensekre vonatkozó molsűrűsége kiszámítható:

$$\rho = \frac{\sum_i N_i}{v\mathrm{N_A}} = \frac{\sum_i N_i}{\mathrm{N_A} v_1 \left(N_0 + \sum_i r_i N_i \right)} \quad ; \quad \rho_i = \frac{N_i}{\mathrm{N_A} v_1 \left(N_0 + \sum_i r_i N_i \right)} \tag{13.1.1}$$

ahol $\mathrm{N_A}$ az *Avogadro*-szám. A rendszer szabadenergiája a rácsmodellek szerint számítható, a nyomást pedig a szabadenergia állandó hőmérsékleten vett, térfogat szerinti deriváltja adja (2.9.4), és így állapotegyenlethez jutunk.

Lyukas cellát úgy definiálhatunk, hogy a cella közepén elhelyezkedő (a cella típusát meghatározó) molekulát körülvevő héj egyes pontjait nem töltjük be, vagyis csökkentjük a koordinációs számot. A be nem töltött térpontok helyére itt is fiktív "űr"-komponenseket illesztünk. Ha a fiktív komponensek indexe f, moltörtje x_f, akkor a lyukak és a valódi komponensek aránya nem független a lyukakat nem tartalmazó és lyukas rendszer térfogatának arányától (a tömör, vagyis lyukat nem tartalmazó rendszer térfogatát jelöljük ° felső indexszel):

$$\frac{x_f}{\sum_{i \neq f} x_i} = \frac{v - v^\circ}{v^\circ} \tag{13.1.2}$$

Ha tiszta anyag mellé képzelünk lyukakat, akkor pl. a (12.2.2) összefüggésből kiindulva az aktuális koordinációszám:

$$z = \frac{z^\circ v^\circ \exp\left(\frac{u_{AA}}{RT}\right)}{v + v^\circ \exp\left(\frac{u_{AA}}{RT} - 1\right)} \tag{13.1.3}$$

ahol z° a tömör rendszerben érvényes (eredeti) koordinációszám. Hasonló összefüggések több komponens esetén is megadhatók. Ha ezt az aktuális koordinációszámot az eredeti (cellás) modellbe visszahelyettesítjük, akkor sűrűségfüggő szabadenergia-függvényt, abból pedig térfogat szerinti deriválással állapotegyenletet kapunk.

Ha nem lyukas rácsot, hanem változó térfogatú rácsot képzelünk el, akkor vagy a rácstávolságok megtartásával a koordinációszámnak kell csökkennie a sűrűséggel együtt (a rácsszerkezet átalakulása), vagy a koordinációszám megmaradása mellett nagyobb molekulatávolságokat (rácsállandót) kell feltételeznünk. Esetleg a két hatás kombinációja is elképzelhető. Mindhárom esetben csökkennie kell a rácsenergiának a térfogat növekedésével. A rácsenergia durván a sűrűséggel arányosnak vehető, vagy egy 1.15 kitevővel lehet számolni. Ha ezt a rácsenergiát visszahelyettesítjük az eredeti modellbe, akkor sűrűségfüggő szabadenergiát, abból pedig állapotegyenletet kaphatunk.

A cellás modellekből kiindulva hasonló, bár bonyolultabb úton jutunk állapotegyenletekhez. Itt nem csak a kölcsönhatási energiát tekintjük térfogatfüggőnek, hanem a cella kitágulásának a térkitöltéssel kapcsolatos hatását is tekintetbe lehet venni.

Ezek a lyukas és változó térfogatú rácsmodellek és cellás modellek nem túl nagy moltérfogaton használhatók. A valódi gáztérfogat elérésével általában elhagyjuk érvényességi tartományukat.

13.2. Kombinatorikus modellek egyesítése nemkombinatorikus állapotegyenletekkel

Az állapotegyenletek megalkotásakor a többé-kevésbé függetlennek tekintett részintegrálok (részösszegek) alakja egymástól függetlenül választható, és az egyes modellek kombinálhatók. Külön választhatunk modellt a taszító hatások figyelembe vételéhez, a vonzó részekhez (kölcsönhatási energiacsökkenéshez), a térbeli elhelyezkedéssel kapcsolatos kombinatorikus rész leírásához, stb.

Ennek egyik módja, hogy a vonzó hatásokkal kapcsolatos szabadenergiát valamelyik kombinatorikus folyadékmodellel írjuk le, a taszító részt pedig egy *Carnahan-Starling* típusú sűrű gáz állapotegyenlettel.

Egy másik lehetséges út a kombinatorikus folyadékmodellek felhasználása az elegyítési szabályokban. Az állapotegyenlet (legtöbbször köbös, pl. vdW, SRK, PR) taszítást kifejező b paraméterének lineáris elegyítési szabályát meghagyva, de a vonzást kifejező tag a paraméterét egyetlen skaláris elegyparaméternek tekintve kifejezzük az elegyítési többlet-szabadenergiát. Ezt egyenlővé tesszük a kombinatorikus folyadékelegymodellből (pl. *Wilson*, NRTL, UNIQUAC) származó többlet-szabadenergiával. Ha az egyenlőségből kifejezzük az a paramétert, akkor vagy végtelen, vagy nulla nyomás határesetet képezve olyan elegyítési szabályt kapunk az a paraméterre, ami a felhasznált kombinatorikus modell tulajdonságait hordozza. Szerencsés esetben analitikus kifejezést kapunk, ami a paraméter összetétel- és hőmérsékletfüggését is kifejezi. Ha ezt nem sikerül elérni, akkor a szabadenergia aktuálisan számított értéke helyettesíthető az összefüggésbe. Csoport-járulék módszer felhasználásával ún. ***prediktív állapotegyenletet*** kapunk. Gyakran előforduló gázelegyek adataira külön csoport-járulék paramétereket is illesztettek már (pl. *Tochigi et al, 1990; Lacmann et al, 1999*).

Irodalomjegyzék a III. Részhez

[1] Antoine, C. *Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 107* (1888), 681, 836, 1143–1147.

[2] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, vol. 21, (1975), 116-128.

[3] Anderson, T. F.; Prausnitz, J. M. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1. Vapor-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, vol. 17, (1978), 552-567.

[4] Bromley, L. A. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, vol. 19, (1973), 313-320.

[5] Benedict, M.; Webb, G.; Rubin, L. *J. Chem. Phys 8* (1940), 334–345.

[6] Briano, J.; and Glandt, E. Statistical thermodynamics of polydisperse fluids. *J. Chem. Phys. 80*, 7 (1984), 3336–3343.

[7] Burkert, U.; Allinger, N. L. *Molecular Mechanics*. No. 177 in ACS Monograph. American Chemical Society, Washington DC, USA, 1982.

[8] Carnahan, N. F.; Starling, K. E. *J. Chem. Phys.*, vol. 51, (1969), 635.

[9] Chen, C-C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. Extension and application of the Pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes. *AIChE Journal*, vol. 25, (1979), 820-831.

[10] Chen, C-C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE Journal*, vol. 28, (1982), 588-596.

[11] Chen, C-C.; Evans, L. B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, vol. 32, (1986), 444-454.

[12] Chen, C-C.; Mathias, P. M.; Orbey, H. Use of hydration and dissociation chemistries with the Electrolyte-NRTL model. *AIChE Journal*, vol. 45, (1999), 1576-1586.

[13] Derr, E. L.; Papadopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc. 81* (1959), 2285.

[14] Derr, E. L.; Deal, C. H. *J. Chem. Eng. Symp. Ser. 32* vol. 3(1969), 40.

[15] Erdey-Grúz Tibor; Shay Géza. *Elméleti fizikai kémia*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1952.

[16] Fredenslund, A.; Gmehling, J.; and Rasmussen, P. *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC. A group-contribution method.* Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1977.

[17] Guggenheim, E. *Mixtures. The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys.* Oxford Univ. Press, London, 1952.

[18] Holten-Andersen, J.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. Phase equilibria of polymer solutions by group contribution. 1. Vapor-liquid equlibria. *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 26, (1987), 1382-1390.

[19] Kemény, S.; Thury, É. Fluid phase equilibria for separation modelling. In *Studies in Computer-Aided Modelling, Design and Operation. Part A: Unit Operations.*, P. I. and F. Zs., Eds. Akadémiai Kiadó - Elsevier, Budapest, 1992, ch. 6.

[20] Kemény Sándor. Lokális moltört-modellek gőz-folyadék és folyadék-folyadék egyensúlyok számítására. I. és II. *Kémiai Közlemények 51* (1979), 201–233, 311–344.

[21] Kemény Sándor; Thury Éva; Deák András. *Állapotegyenletek fázisegyensúlyok számítására.* Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest, 1991.

[22] King, M. B. *Phase equilibrium in mixtures.* Pergamon Press, Oxford, 1969.

[23] Lacmann, R.; Schäfer, B.; Brennecke, D.; Li, J.; Pfennig, A. Calculation of multicomponent phase equilibria with a new group contribution method. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 1 (1999), 115-119.

[24] Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equlibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 26, (1987), 2274-2286.

[25] Lewis, W., et al. *Ind. Eng. Chem. 25* (1953), 725.

[26] Lucas, K. *Applied Statistical Thermodynamics.* Springer-Verlag, Berlin, 1991.

[27] Margules, M. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien Math. Naturw. KI. II. 104* (1895), 1243.

[28] Maurer, G.; Prausnitz, J. M. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. *Fluid Phase Equil.*, vol. 2, (1978), 91-99.

[29] Mock, B.; Evans, L.; B.; Chen, C-C. Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed=solvent electrolyte systems. *AIChE Journal*, vol. 32, (1986), 1655-1664.

[30] Oonk, H. *Phase Theory. The Thermodynamics of Heterogenous Equilibria*, vol. 3 of *Studies in Modern Thermodynamics.* Elsevier Sci. Pulb., Amsterdam, 1981.

[31] Péneloux, A.; Rauzy, E. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equil.*, vol. 8, (1982), 7-23.

[32] Peng, D-Y.; Robinson, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* vol 15, (1976), 59-64.

[33] Pitzer, K. *J. Am. Chem. Soc. 77* (1955), 3427+.

[34] Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, vol. 77, (1973), 268-276.

[35] Pitzer, K. S.; Mayorga, G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong eletrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.*, vol. 77, (1973), 2300-2308.

[36] Prigogine, I.; Bellemans, A.; Mathot, V. *The molecular theory of solutions.* North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957.

[37] Redlich, O.; Kwong, J. *Chem. Reviews 44* (1949), 233–244.

[38] Reed, T.; Gubbins, K. *Gázok és folyadékok statisztikus termodinamikája. Transzportjellemzők számítása statisztikus modellek alapján.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978. Eredeti: Applied Statistical Mechanics. Thermodynamics and Transport Properties of Fluids. McGraw-Hill, Inc.

[39] Reid, R. C., Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. McGraw-Hill, Inc., New York, 1977.

[40] Renon, H.; Prausnitz, J. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal 14* (1968), 135-144.

[41] ROWLINSON, J. *Liquids and Liquid Mixtures*, 2nd ed. Butterworth & Co. Publ., London, 1969.

[42] ROWLINSON, J.; SWINTON, F. *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd ed. Butterworth Sci., London, 1982.

[43] SKJOLD-JØRGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 18, (1979), 714-722.

[44] SOAVE, G. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, (1972), 1197.

[45] TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 26, (1987), 159-161.

[46] TOCHIGI, K.; KURIHARA K.; KOJIMA, K. Prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria using the Soave-RedlichKwong Group Contribution method. *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 29, (1990), 2142-2149.

[47] VAN DER WAALS, J. Dissertation, Univ. Leiden, 1873.

[48] VAN LAAR, J. *Phys. Chem. 72, 83* (1910, 1913), 723.

[49] WEI, Y. S.; SADUS, R. Equations of state for the calculation of fluid phase equilibria. *AIChE Journal*, vol. 46, (2000), 169-196.

[50] WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E, and γ^∞. *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 28, (1987), 1372-1381.

[51] WILSON, G. *J. Am. Chem. Soc. 86* (1964), 127.

[52] WILSON, G. M.; DEAL, C. H. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* vol. 1 (1962), 20.

IV. rész

Fázisegyensúlyok számítása sokaságok szimulációjával

14. fejezet

Sokaságok szimulációja

14.1. A feladat és mérete

A ***10.-13. fejezetekben*** vázolt modelleket felhasználva a ***6.-7. fejezetek*** módszereivel a fázisegyensúlyok viszonylag gyorsan, néhány milliszekundum alatt számíthatók. Erre szükség is van, mert az iparban széles körben alkalmazott, ellenáramú és többfokozatú szétválasztó egységek (extraktorok, desztilláló oszlopok, abszorberek, stb.), és ezekkel kombinált reaktorok állapotának számításakor, és még inkább tervezésekor sokezer ilyen számítást kell néhány perc alatt elvégezni. A számítástechnika kamaszkorában, az 1980-as években egy-egy ilyen számítás órákig tartott. Még korábban: napokig.

Ezek a számítások azonban csak durva közelítő eredményt szolgáltatnak. Ez ugyan elegendően pontos lehet az alkalmazás követelményeit tekintve, de mindenképpen mérési adatok sokaságára támaszkodik. (Az empirikus modellek paramétereit mérési adatokhoz illesztjük.) Gyakori eset, hogy a mérési adatok teljes halmazához egyik empirikus modell sem illeszkedik megfelelően. Az ipari feladatok mellett a sűrű (kondenzált) közegek szerkezetét illetve a rendszer elemei (molekulák, atomok, atomcsoportok) között fellépő kölcsönhatásokat illető tudományos kérdések is felmerülnek. Ezekre az empirikus (elsősorban a kombinatorikus) modellek olyan feltevéseket fogalmaznak meg, melyek minden bizonnyal nagyon durva közelítések.

Ezzel szemben a szimuláció a molekulák (vagy atomok) sokaságából álló rendszerben az alkotórészek közti kölcsönhatásokat modellezi, az egész rendszer mozgását vagy állapotát számítja, és sokaságbeli mintát véve, a minta átlagával közelíti a keresett tulajdonságokat. Tehát itt **nem valamilyen feltételezett térbeli eloszlásból számítjuk a tulajdonságokat, hanem a feltételezett kölcsönhatások alapján számítjuk a térbeli strukturát, vele a radiális eloszlásfüggvényt, és/vagy a sokaság ingadozó tulajdonságainak várható értékét**.

Ezek a számítások azonban nagyon sok alkotórész (molekula vagy atom) helyének, részletesebb számítások esetében irányultságának és konformációinak, az MD-számításoknál ehhez még az impulzusoknak is a figyelembevételét, vagyis nagyon sok, többnyire **néhány ezer** változó tárolását, felhasználását, az egyes alkotórészek közti kölcsönhatások számítását teszik szükségessé, és ennek megfelelően nagyságrendekkel nagyobb számításigénnyel, számítási idővel járnak. Az ilyen számítások ideje a mai számítástechnika alkalmazásával néhány óra, vagy néhány nap. Mégis érdemes ilyen számításokat végezni, nem csak azért, mert így mélyebb betekintést nyerünk a kondenzált rendszerek szerkezetébe, hanem azért is, mert ha az alkotórészek közti kölcsönhatás modellje megfelelő, akkor reményünk van arra, hogy a nagyon költséges és időigényes mérések helyett lényegesen olcsóbb, és még így is gyorsabb számításokat alkalmazhatunk.

A továbbiak megértése kedvéért célszerű megvizsgálni a feladat minimális méreteit. A valódi termodinamikai rendszerekben legalább 10^{20} alkotórész mozog. Ha pusztán gömbszimmetrikus alkotórészeket tekintünk, akkor a hely és az impulzus figyelembe vételével ez 10^{26} változó számítását, pontosabban időbeli, tehát sokezerszeres számítását, valamint a kb. 10^{40} alkotórész-pár közti kölcsönhatások sokezerszeres számítását jelentené. Nincs olyan számítógép, vagy számítógép-rendszer, ami ezt a feladatot annyi idő alatt megoldaná, amennyi a csillagászok szerint az ősrobbanás óta eltelt. Ezért a számításokban erősen csökkentett méretű rendszerekkel foglalkozunk. A rendszer méretét annyira kell csökkenteni, hogy a számítások elvégezhetők legyenek, ugyanakkor csak annyira szabad csökkenteni, hogy az még közelítően termodinamikai rendszerként viselkedjen.

Például egy sókocka elemi cellája 8 atomot tartalmaz. Ez semmiképpen nem tekinthető termodinamikai rendszernek, mert nincs "belseje". Ha a kockát egy réteg elemi cellával vesszük körül, akkor a rendszer összesen 64 atomot tartalmaz. Ebben a rendszerben vannak ugyan felszíni és belső atomok, azonban a felszíni atomok sokkal többen vannak, mint a belsők. Ha azt akarjuk, hogy a belső atomok száma mellett elhanyagolható legyen a felszíni (vagyis az eltérően viselkedő) atomok száma, akor újabb rétegekkel kell körülvenni a belső cellát. Egy harmadik cellaréteg (összesen 216 atom) és egy negyedik réteg (512 atom) esetében már beszélhetünk felszíni és belső cellákról is, azonban még így is elég nagy a felszíni atomok (és cellák) aránya. Azt is tekintetbe kell venni, hogy milyen távolra hatnak el az atomok közti erők, pontosabban milyen gyorsan csökken ezek értéke a távolság függvényében. Ugyancsak lényeges szempont a közeg rendezettségének mértéke, illetve az, hogy milyen "hullámhosszúságú" rendezettségi ciklusok várhatók. Mindezt figyelembe véve a szimulációnak legalább 600-800, de inkább néhány ezer atomot vagy molekulát kell kezelnie ahhoz, hogy az eredmények megbízhatóan tükrözzék a termodinamikai rendszer részleges térbeli és egyéb rendezettségét.

Ha a feladat csak a fázisegyensúly vagy csak a statikus tulajdonságok számítása, akkor csak a térbeli elhelyezkedést kell figyelembe venni a számításokhoz, beleértve az irányokat és a molekula belső geometriájának változásait is. Ekkor elegendő ezek függvényében a potenciális energiákat számítani. Ha a szimuláció célja valamely transzport-tulajdonság meghatározása is (pl. hővezetés, viszkozitás, diffúzió), akkor az impulzusok időbeli számítására is szükség van. Ekkor nem (vagy nem csak) a potenciális energiát, hanem az alkotórészek közti erőket is kell számítani a szimuláció során. Mi elsősorban a statikus változók és a fázisegyensúly számításával foglalkozunk (sztochasztikus szimuláció, *Monte-Carlo számítások*), de röviden említést teszünk a kinetikus számításokról is (*Molekuláris Dinamikai számítások*), mivel ezekkel is meg lehet határozni a fázisegyensúlyt.

A számításokat mindig egy jól definiált molekularendszerrel végezzük, melynek bizonyos tulajdonságait rögzítjük. Akár **MC** (Monte-Carlo-), akár **MD** (Molekuláris Dinamikai) módszerrel számolunk, a számítás eredménye a rögzített paraméterek mellett az ingadozó tulajdonságok várható értékének közelítése sokaságbeli vagy időbeli átlaggal. Ennek megfelelően a számítást az adott rendszerrel végezzük ugyan, de a rendszer megvizsgált állapotait egy termodinamikai sokaság megvalósulásának (mikroállapotainak) tekinthetjük. A sokaság egyensúlyi tulajdonságait a rendszer mikroállapotainak eloszlása, illetve az eloszlást és megfelelő potenciálfüggvényeket az illető sokaság állapotösszege határozza meg. A kiválasztott sokaságtípustól függően az MC- és az MD-szimulációt szükségszerűen másképp kell megvalósítani. Bizonyos szimulációmódszerek bizonyos sokaságokban valósíthatók meg legegyszerűbben, vagy a leggazdaságosabban, bár általában a módszer megfelelő módosítással alkalmassá tehető más sokaság-típusok szimulációjára is.

A szimulációs módszerekről áttekintést nyújtanak a következő anyagok: *Allen-Tildesley, 1986*; *Ciccotti et al, 1987*; *Frenkel-Smit, 1996*; *Sadus, 1999*; *Ferguson et al, 1999*; *Valleau–Whittington, 1977*; *Valleau–Torrie, 1977*; *Wood, 1968*; *Wood-Jacobson, 1959.*

14.2. Monte-Carlo integrálás

A termodinamikai sokaságok tulajdonságai az állapotösszegből származtathatók. Az állapotösszeg egy nagyon sok változós integrálként írható föl. A változók száma legalább néhány ezer, de több is lehet. A nagyon sok változós integrálok numerikus számítása kvadratura módszerekkel (pl. az egyenlő felosztás mellett működő *Newton-Cotes* féle formulák [lineáris trapéz-szabály, másodfokú *Simpson*-formula], a *Gauss*-, *Csebisev*-, *LaGuerr*-, *Hermite*-féle kvadraturák (*Korn–Korn, 1975*)) reménytelen. Szóba jöhet viszont a sztochasztikus szimuláció, vagy más néven (integrálásról lévén szó): a ***Monte-Carlo integrálás***.

Ennek lényegét egydimenziós esetben a legegyszerűbb megérteni. Legyen a feladat egy $q(x)$ függvény integrálása a és b között:

$$Q \equiv \int_a^b q(x)\mathrm{d}x \tag{14.2.1}$$

Az integranduszt azonosan átalakítjuk: megszorozzuk és el is osztjuk egy, az $[a, b]$ tartományon pozitív $f(x)$ függvénnyel. Ez az $f(x)$ függvény legyen az $[a, b]$ tartományon 1-re normált, vagyis tekintsük ezt az x változó egy lehetséges valószínűségi sűrűségfüggvényének:

$$\int_a^b f(x)\mathrm{d}x = 1 \qquad (f(x) > 0) \tag{14.2.2}$$

$$Q \equiv \int_a^b q(x)\mathrm{d}x = \int_a^b f(x)\frac{q(x)}{f(x)}\mathrm{d}x \tag{14.2.3}$$

A jobboldal definíció szerint a q/f hányados várható értéke, ez viszont közelíthető számtani átlaggal:

MC ált.:

$$\boxed{\begin{gathered} Q \equiv \int_a^b q(x)\mathrm{d}x = \int_a^b f(x)\frac{q(x)}{f(x)}\mathrm{d}x \equiv \\ \left\langle \frac{q(x)}{f(x)} \right\rangle \approx \overline{\left(\frac{q(x)}{f(x)}\right)} \equiv \frac{1}{L}\sum_{k=1}^{L}\frac{q(\xi_k)}{f(\xi_k)} \end{gathered}} \tag{14.2.4}$$

ahol a ξ_k értékek az $[a, b]$ tartományon $f(x)$ eloszlású véletlen számok. Vagyis **tetszőleges** $f(x)$ valószínűségi sűrűségfüggvény esetén közelíthetjük a Q integrált a q/f hányados átlagával:

$$\lim_{L\to\infty}\overline{\left(\frac{q(x)}{f(x)}\right)} \equiv \lim_{L\to\infty}\frac{1}{L}\sum_{k=1}^{L}\frac{q(\xi_k)}{f(\xi_k)} = \left\langle \frac{q(x)}{f(x)} \right\rangle \equiv Q \tag{14.2.5}$$

Ennek *speciális esete* az egyenletes eloszlás alkalmazása. Ekkor

$$f(x) \equiv \frac{1}{b-a} \tag{14.2.6}$$

és a konstans nevező kiemelhető az integráljel elé:

MC durva:

$$
\begin{aligned}
Q \equiv \int_a^b q(x)\mathrm{d}x = \int_a^b f(x)\frac{q(x)}{\frac{1}{b-a}}\mathrm{d}x \equiv \\
(b-a)\left\langle q(x)\right\rangle \approx \frac{b-a}{L}\sum_{k=1}^{L} q(\xi_k)
\end{aligned}
\qquad (14.2.7)
$$

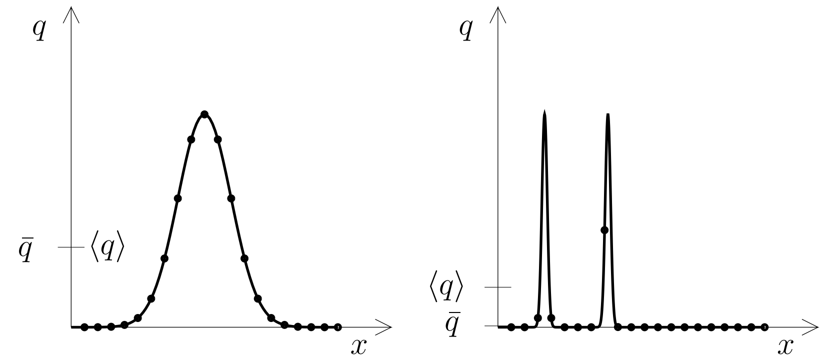
ahol a ξ_k értékek az $[a, b]$ tartományon *egyenletes* eloszlású véletlen számok. Ezt a módszert egyszerű, vagy durva (súlyozatlan) MC módszernek hívjuk.

A különféle eloszlás-sűrűségfüggvények alkalmazása egyaránt a Q integrált közelíti ahogy L minden határon túl nő. A közelítés sebessége, vagyis hogy adott pontosság eléréséhez hány helyen kell mintát venni (milyen nagy legyen L) nagymértékben függ az alkalmazott eloszlásfüggvénytől. Minél nagyobb a mintaelemek várható érték körüli szórása, annál kevésbé pontos a közelítés, és annál több mintát kell venni adott pontosság eléréshez. A szórásnégyzet a variancia közelítése, ami definíció szerint a mintaérték és a várható érték közti különbség négyzetének várható értéke. Mivel pedig a várható érték éppen Q, írhatjuk:

$$
\sigma^2\left[q(x)\right] \equiv \left\langle \left(\frac{q(x)}{f(x)} - Q\right)^2 \right\rangle \equiv \int_a^b f(x)\left(\frac{q(x)}{f(x)} - Q\right)^2 \mathrm{d}x \qquad (14.2.8)
$$

Ennek alapján az a legalkalmasabb $f(x)$ eloszlás-sűrűségfüggvény, amelyik leginkább megközelíti a $q(x)/Q$ függvényt, mert ekkor lesz a legkisebb a szórásnégyzet. Ha ismernénk Q értékét (nem ismerjük, hiszen célunk éppen Q kiszámítása), és ha a $q(x)$ integrálandó függvény pozitív lenne, akkor egyetlen minta értéke megadná a keresett Q függvényt ($L = 1$). Természetesen Q értékét nem ismerjük, és általában (integrálási feladat esetében) az is előfordulhat, hogy a $q(x)$ függvény egyes szakaszokon nem pozitív, így tökéletes egyezés nem érhető el.

A fentieket a következőképpen is értelmezhetjük **(14.1 ábra)**. A Q értéket a vizsgált szakaszon vett mintavétellel és átlagolással közelítjük. A közelítés annál jobb, minél több információt kapunk a vizsgált függvényről az egyes mintákból. Ha a $q(x)$ integrálandó függvény közel konstans, vagy csak kevéssé és simán változik, akkor a durva MC módszer jó közelítést ad. Ha a $q(x)$ integrálandó függvénynek vékony, magas csúcsai vannak, melyek között széles tartományokban a függvényérték kicsi, akkor kis L és egyenletes mintaeloszlás [vagyis a (14.2.7) durva MC módszer alkalmazása] esetén a vett minták helye nagy valószínűséggel a lapályokra esik, és talán egyetlen minta helye sem lesz a csúcsok tartományában. Ekkor a kapott átlag, mint becslés nagyon rossz, hiszen sokkal kisebb értéket ad, mint a valódi várható érték. A jó becsléshez a csúcsok tartományában, és általában a meredek tartományokban több mintát



14.1. ábra. Monte-Carlo integrálás "durva" módszerel

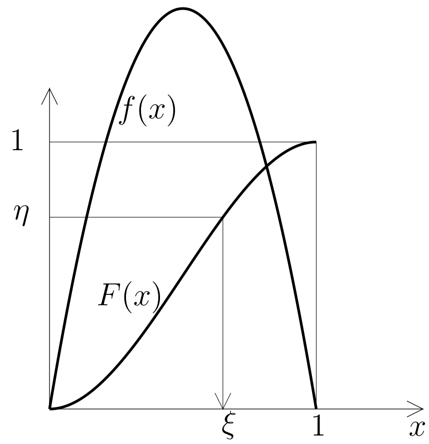
kell venni. Ennek két járható útja van: vagy nagy mintahalmazzal dolgozunk (L nagyon nagy, ami költséges), vagy az említett fontosabb helyeken nagyobb gyakorisággal veszünk mintát. Ez utóbbi esetben viszont (ún. ***fontosság szerinti mintavétel***) a (14.2.7) képlet nem használható, mert figyelembe kell venni, hogy a minta eloszlása nem egyenletes. A fontosság szerinti mintavételt (14.2.4) képlet és az $f(x) \approx q(x)/Q$ közelítő eloszlás-sűrűségfüggvény alkalmazása valósítja meg.

A várható érték (és így az integrál) kiszámításához véletlen számokat kell generálni. Ez korántsem triviális feladat. A továbbiakban feltételezzük, hogy rendelkezésre áll egy valódi vagy pszeudo- véletlenszám-generátor, mely a $[0, 1]$ intervallumban egyenletes eloszlású számokat állít elő. A modern fordítóprogramok, sőt, interpreter programok is általában ellátják a felhasználót egy minimális igényeket kielégítő, közel egyenletes eloszlású számokat előállító pszeudo-véletlenszám generátor rutinnal. A szimulációs feladatok elvégzéséhez ezek sajnos alkalmatlanok, mivel csak viszonylag kevés véletlen számot ismételnek, így a nagyon sok generált véletlen szám bizonyos véletlen ciklusok szerint korreláltnak bizonyul, ami meghiúsíthatja az ergodicitási feltevést.

A megbízható pszeudo-véletlenszám generátor rutinokhoz jó bevezetést és gyakorlati tanácsokat add *Press et al, 1988.* Ugyanez a forrás szemléletesen tárgyalja a tetszőleges eloszlású véletlen-számok előállítását egyenletes eloszlású véletlen-számokból. Erre szükség is van. Ugyanis, bár az egyenletes eloszlású véletlen-számok közvetlenül felhasználhatók a (14.2.7) durva MC integrál kiszámításához, a (14.2.4) fontosság szerinti mintavátel esetében eltérő $f(x)$ valószínűségi *sűrűség*függvény, illetve a neki megfelelő

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x} f(\xi)\mathrm{d}\xi \tag{14.2.9}$$

$F(x)$ valószínűségi *eloszlás*függvény szerinti véletlen számokra van szükség. Ezeket vagy *transzformációval*, vagy *szűréssel* nyerjük az egyenletes eloszlású számokól. A



14.2. ábra. A transzformáció módszere

transzformáció módszere szerint a kívánt eloszlású ξ számokat úgy nyerjük, hogy a $[0, 1]$ intervallumon egyenletes eloszlású η számokat az $F(x)$ függvény inverzébe helyettesítjük **(14.2 ábra)**:

$$\xi = F^{-1}(\eta) \quad ; \quad [azaz: \quad \eta = F(\xi)] \tag{14.2.10}$$

Ez a módszer csak akkor használható, ha ismert és számítható az $F(x)$ függvény egyértelmű inverze. Ellenkező esetben a szűrés (eldobás, elvetés) módszere használható, amihez nincs szükség az $F(x)$ függvényre, sem az inverzére. Szükség van viszont egy olyan, egyébként tetszőleges $g(x) \geq f(x)$ függvényre (felső korlátra), melynek $G(x)$

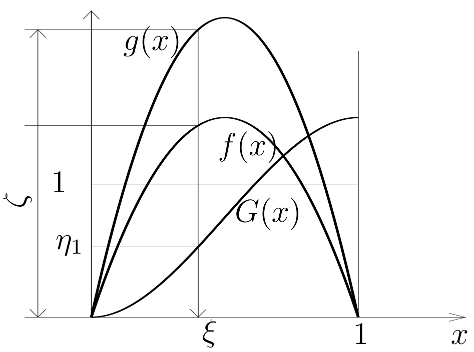
$$G(x) = \int_{-\infty}^{x} g(\xi)\mathrm{d}\xi \tag{14.2.11}$$

integrálja invertálható **(14.3 ábra)**. A kívánt eloszlású ξ számok mindegyikének előállításához két egyenletes eloszlású számot kell generálni. Először generálunk egy, a $[0, 1]$ intervallumon *egyenletes* eloszlású η_1 véletlen számot, és abból a *transzformáció* módszerével kiszámítunk egy ξ véletlenszám-jelöltet:

$$\xi = G^{-1}(\eta_1) \tag{14.2.12}$$

Ezután generálunk egy második, a $[0, 1]$ intervallumon *egyenletes* eloszlású η_2 véletlen számot, és abból a *transzformáció* módszerével kiszámítunk egy, a $[0, g(\xi)]$ intervallumon *egyenletes* eloszlású véletlen ζ számot:

$$\zeta = \eta_2\,[g(\xi) - 0] = \eta_2 g(\xi) \tag{14.2.13}$$



14.3. ábra. A szűrés módszere

Ha $\zeta \leq f(\xi)$, akkor a ξ véletlen számot elfogadjuk, egyébként elvetjük. Az utóbbi esetben addig ismételjük az eljárást, míg elfogadható számot nem kapunk. Az elfogadott számok aránya az összes generált ξ véletelen számhoz viszonyítva várhatóan megegyezik $1/G(1)$-gyel (azaz $F(1)/G(1)$-gyel), vagyis a területek arányával. Minél jobban közelíti $g(x)$ $f(x)$-et, annál hatékonyabb a véletlenszám-generáló eljárás.

A fontosság szerinti mintavételt megvalósító Monte-Carlo integrálás sok esetben lehetővé teszi a sokdimenziós integrál kiszámítását. Azonban a sokaságok modellezésében előforduló többezer változó, valamint a rendkívül szűk, bonyolult kerületű, és rendkívül meredek csúcsokkal jellemezhető eloszlásfüggvények integrálására a MC módszer sem alkalmas az imént előadott közvetlen formájában, mert nem tudjuk előállítani a sokezer dimenziós eloszlás alkalmas közelítését. Ahhoz, hogy azt előállítsuk, legalább közelítően ismerni kellene az állapotösszeget, amit viszont éppen egy ilyen integrálással lehetne kiszámítani. Például a kanonikus sokaságban egy q változó várható értékének kiszámításához az alábbi kifejezésben szereplő két integrált (számlálót és nevezőt) kellene kiszámítani:

$$\langle q \rangle = \frac{\int\int\cdots\int q(\boldsymbol{x}) \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x})}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\int\int\cdots\int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x})}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}} \tag{14.2.14}$$

ahol $\boldsymbol{x}$ az összes változó vektora (a nevező az állapotintegrál). **Sem a számláló, sem a nevező nem közelíthető belátható időn belül a mai eszközökkel, még a fontosság szerinti mintavételt megvalósító MC integrálással sem.** ***Ezzel a módszerrel az állapotösszeg nem számítható ki.***

14.3. Egyensúlyi bolyongás

Az eloszlásfüggvény közelítése helyett egy öt szerzőből álló csapat (*Metropolis- Rosenbluth- Rosenbluth -Teller- Teller*) 1953-ban olyan módszert tett közzé, amivel **magát az integrált nem**, de két, azonos eloszlásra vonatkozó integrál **hányadosát** jól lehet becsülni. Ez éppen elegendő is az ingadozó egyensúlyi mechanikus tulajdonságok meghatározásához. Ezek ugyanis a sokaság eloszlása szerinti várható értékek, vagyis közvetlenül átlaggal közelíthetők, ha sikerül olyan véletlen $\boldsymbol{\xi}$ vektorokat előállítani, melyek jó közelítéssel $\boldsymbol{x}$ egyensúlyi $f(x)$ eloszlásához tartoznak:

$$\langle q\rangle \equiv \iint \cdots \int f(\boldsymbol{x})q(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \approx \overline{(q(x))} \equiv \frac{1}{L}\sum_{k=1}^{L} q(\boldsymbol{\xi}_k) \qquad (14.3.1)$$

A megoldás kulcsa az ilyen véletlen $\boldsymbol{\xi}$ vektorok előállítása az eloszlásfüggvény explicit ismerete nélkül. Erre az ad lehetőséget, hogy a várható értékben szereplő valószínűségeket a termodinamikai egyensúlyi sokaságok esetében olyan tört alakban ismerjük, melynek nevezője az állapotösszeg, számlálója pedig az állapotösszegben szereplő egyik tag. Például *kanonikus sokaság* esetében, ha a k. mikroállapot energiája e_k, akkor a k. mikroállapot P_k valószínűsége

$$P_k = \frac{\exp\left(-\dfrac{e_k}{kT}\right)}{\Omega} \qquad (14.3.2)$$

ahol a nevezőben az állapotösszeg szerepel:

$$\Omega = \sum_{\substack{k \\ (\text{m.á.})}} \exp\left(-\frac{e_k}{kT}\right) \qquad (14.3.3)$$

Ahhoz, hogy a kívánt eloszlású véletlen $\boldsymbol{\xi}$ vektorokat előállítsuk, nincs szükség P_k vagy Ω abszolut értékének ismeretére, hanem csak az egyes valószínűségek arányára: P_k/P_j. Ezeket ismerjük:

$$\frac{P_k}{P_j} = \frac{\exp\left(-\dfrac{e_k}{kT}\right)}{\exp\left(-\dfrac{e_j}{kT}\right)} \equiv \exp\left(-\frac{e_k - e_j}{kT}\right) \qquad (14.3.4)$$

Ezen arányok ismeretében a kívánt eloszlású $\boldsymbol{\xi}_k$ állapotvektorok az alábbi véletlen bolyongással állíthatók elő.

Jelöljük az egymás után megvizsgált (bejárt) mikroállapotokat az $1,2,\ldots,n,n+1,n+2,\ldots$ indexekkel. Tekintsünk egy $\boldsymbol{\xi}_n$ mikroállapotot, melynek $e_n = e(\boldsymbol{\xi}_n)$ energiáját ismerjük, és generáljunk *tetszés szerinti, de adott (ismert)* m_n (mozdítás-)valószínűséggel egy másik, $\boldsymbol{\xi}_{n*}$ mikroállapotot. Számítsuk ki ennek $e_{n*} = e(\boldsymbol{\xi}_{n*})$ energiáját, és **fogadjuk el** a $\boldsymbol{\xi}_{n*}$ mikroállapotot $\boldsymbol{\xi}_{n+1}$ mikroállapotnak, **vagy vessük el** a (14.3.4) valószínűségi arány szerint (az elfogadás/elvetés egy kétértékű valószínűségi változó). Az n. mikroállapotból eggyel kevesebb újabb mikroállapotot lehet generálni, mint ahány mikroállapot van. Ha az $n*$ mikroállapotot elvetjük, akkor az eredeti n. mikroállapottal azonos lesz az $n+1$. mikroállapot.

Vegyük figyelembe, hogy az $\boldsymbol{\xi}_{n*}$ mikroállapot előállítása, majd $\boldsymbol{\xi}_{n+1}$ mikroállapottá nyilvánítása két, egymást követő, független véletlen folyamat eredménye: az első a generálás, a második az elfogadás. Jelöljük a j. mikroállapotból a k. mikroállapot generálásának valószínűségét m_{kj}-vel, az elfogadás valószínűségét pedig p_{kj}-vel. Akkor annak valószínűsége, hogy a j. mikroállapotból a k. mikroállapotba kerül a rendszer: $\pi_{kj} = m_{kj}p_{kj}$. Ha a rendszer lehetséges mikroállapotainak száma M, akkor a π_{kj} valószínűségek egy $M \times M$ méretű $\mathbf{\Pi}$ mátrixot alkotnak, melynek minden eleme 0 és 1 közé esik, továbbá minden sorban és oszlopban az elemek összege 1. Ha a generálás+(elfogadás/elutasítás) lépésekből álló sorozat i. lépése után az egyes mikroállapotok valószínűségeinek vektorát $\boldsymbol{P}^i$-vel jelöljük, akkor a két lépés közti állapotvalószínűségek között az aktuális $\mathbf{\Pi}^i$ mátrix teremt kapcsolatot:

$$\boldsymbol{P}^{i+1} = \mathbf{\Pi}^i \boldsymbol{P}^i \tag{14.3.5a}$$

vagyis kifejtve:

$$P_k^{i+1} = \sum_{j=1}^{M} \pi_{kj}^i P_j^i = \sum_{j=1}^{M} m_{kj}^i p_{kj}^i P_j^i \tag{14.3.5b}$$

A $\mathbf{\Pi}^i$ mátrix maga is valószínűségi változó, és mind maga, mind a $\boldsymbol{P}^i$ vektorok egy határértékhez tartanak, melyben az állapotvalószínűségek állandósulnak:

$$\lim_{i\to\infty} \mathbf{\Pi}^i = \mathbf{\Pi} \quad ; \quad \lim_{i\to\infty} \boldsymbol{P}^i = \boldsymbol{P} \tag{14.3.6a}$$

$$\boldsymbol{P} = \mathbf{\Pi}\boldsymbol{P} \tag{14.3.6b}$$

Ez az állapotvalószínűség-vektor és a megfelelő $\mathbf{\Pi}$ sztochasztikus mátrix felel meg az **állandósult állapotnak** (egyszerű esetben pedig az **egyensúlyi állapotnak**) . *A fenti sorozatot* ***ergodikus folyamatnak*** *nevezik, ha a határesetben a* $\boldsymbol{P}$ *vektor egyetlen eleme sem nulla, vagyis minden mikroállapot elérhető véges valószínűséggel.*

Az állandósult állapotban, (14.3.6b) szerint is, tetszőleges k mikroállapotra nem csak a (14.3.5b) szerinti alábbi összefüggésnek kell teljesülnie

$$P_k = \sum_{j=1}^{M} \pi_{kj} P_j \quad ; \quad (k = 1, 2, \ldots, M) \tag{14.3.7a}$$

hanem amilyen gyakorisággal megvalósul az illető állapot, olyan gyakorisággal át is kell alakulnia más állapotokba

$$P_j = \sum_{k=1}^{M} \pi_{kj} P_k \quad ; \quad (j = 1, 2, \ldots, M) \tag{14.3.7b}$$

különben a gyakoriság nem lenne állandó. A (14.3.7a) – (14.3.7b) feltételrendszer teljesülése nagyon sokféleképpen elérhető, azonban lényegesen egyszerűsíti a megoldást, ha egy erősebb, páronkénti feltételt vizsgálunk:

$$P_k \pi_{jk} = \pi_{kj} P_j \tag{14.3.8}$$

Ez maga után vonja a (14.3.7a) – (14.3.7b) feltételrendszer teljesülését is. Ugyanis, tekintsünk egy tetszőleges k. elemet és helyettesítsük az összes többi $j \neq k$ elemre a (14.3.8) feltétel jobboldalait (14.3.7b)-be. Ekkor azt kapjuk, hogy

$$P_k = \pi_{kk} P_k + \sum_{j \neq k} \pi_{jk} P_j = \pi_{kk} P_k + \sum_{j \neq k} \pi_{jk} P_k = P_k \sum_{j=1}^{M} \pi_{jk} \tag{14.3.9}$$

Az utolsó szumma értéke 1. A (14.3.8) feltétel balodalait (14.3.7a)-ba helyettesítve is megkapjuk az azonosságot.

Ennek alapján a generálás és elfogadás $\pi_{kj} = m_{kj} p_{kj}$ valószínűségeit úgy kell megállapítani, hogy a (14.3.8) feltétel teljesüljön, azaz (14.3.4)-et is figyeleme véve:

$$\boxed{\frac{m_{kj} p_{kj}}{m_{jk} p_{jk}} = \exp\left(-\frac{e_k - e_j}{kT}\right)} \tag{14.3.10}$$

Viszonylag egyszerű a feladat, ha az állapotok generálásának valószínűségeit szimmetrikusnak választjuk: $m_{kj} = m_{jk}$. Ekkor m_{kj} értékétől függetlenül triviálisan kínálkozik az alábbi, ún. *szimmetrikus* megoldás (*Fermi*-függvény). (Ezt nem azért mondjuk szimmetrikusnak, mert az $\mathbf{m}$ mátrix szimmetrikus, hanem azért, mert a $p_{kj}(e_k - e_j)$ függvény szimmetrikus):

Fermi:

$$\begin{aligned} p_{kj}(e_k, e_j) &= \frac{\exp\left(-\frac{e_k}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{e_j}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{e_k}{kT}\right)} = \\ p_{kj}(e_k - e_j) &= \frac{1}{1 + \exp\left(+\frac{e_k - e_j}{kT}\right)} \end{aligned} \tag{14.3.11}$$

(*Metropolis et al, 1953*) a következő, ún. *aszimmetrikus* megoldást választotta, amit kedvező tulajdonságai miatt azóta is a legelterjedtebben alkalmaznak:

Metropolis:

$$\boxed{p_{kj}\left(e_k - e_j\right) = \min\left\{1\ ;\ \exp\left(-\frac{e_k - e_j}{kT}\right)\right\}} \qquad (14.3.12)$$

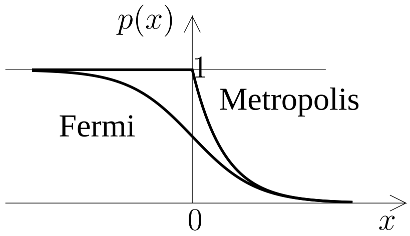
A két függvény közös tulajdonsága, hogy kiszámításukhoz nincs szükség az egyes e_k és e_j energia-értékekre, hanem csak azok $e_k - e_j$ különbségére.

A *Fermi* függvény és a *Metropolis* függvény egyszerű alakjai:

$$p\left(x\right) = \frac{1}{1 + \exp\left(x\right)} \qquad (14.3.13)$$

$$p\left(x\right) = \min\left\{1\ ;\ \exp\left(-x\right)\right\} \qquad (14.3.14)$$

A két függvényt együtt mutatja a **14.4 ábra**. Természetesen más $p_{kj}(e_k, e_j)$ elfogadási



14.4. ábra. *Fermi*- és *Metropolis*- függvény

függvények is használhatók. A *Metropolis*-féle változat előnye, hogy nagy az elfogadások aránya, és ezért időben hatékony a konfigurációs tér felderítése.

14.4. Molekuláris Dinamikai számítások

A Monte-Carlo számításokban a véletlen bolyongás modelljét alkalmazzuk, vagyis a molekulákat önkényesen mozgatjuk a térben. Ezzel szemben a Molekuláris Dinamikai számításokban (MD szimulációban) a molekulák és molekula-részek között számított erőhatások felhasználásával *a Newton-féle mozgásegyenleteket numerikusan integráljuk*, vagyis a molekulák valódi mozgását szimuláljuk. Merev molekulák esetében a mozgásegyenletek általános alakja:

$$\frac{\mathrm{d}^2 x_{ji}}{\mathrm{d}t^2} \equiv \frac{\mathrm{d}w_{ij}}{\mathrm{d}t} \equiv a_{ji} = \frac{F_{ji}}{m_j} \quad (j = 1, 2, \ldots, N; \quad i = 1, 2, 3) \qquad (14.4.1)$$

ahol az egyenlet baloldalán a j. molekula gyorsulásának i. komponense szerepel, x_{ji} a j. molekula tömegközéppontja aktuális térbeli helyzetének i. komponense; w_{ji} a j. molekula sebességének i. komponense; a_{ji} a j. molekula gyorsulásának i. komponense; t az idő, m_j a j. molekula tehetetlen tömege; és F_{ji} a j. molekulára ható erők eredőjének i. komponense.

Az F_{ji} erőt a molekulák közti kölcsönhatási modellekből számítjuk, a molekulák aktuális relatív helyzetének függvényében. A fenti, legegyszerűbb esetében $\boldsymbol{F}$ csak a kölcsönös távolság függvénye. Ilyenkor az erőt a kölcsönható potenciál távolság szerinti deriváltja szolgáltatja.

A (14.4.1) egyenlet első integrálja egy olyan rövid időszakaszon, melyen $\boldsymbol{F}$ állandónak tekinthető:

$$\frac{\mathrm{d}x_{ij}}{\mathrm{d}t} \equiv \left(\frac{F_{ji}}{m_j}\right) t + w_{ji}^{\circ} = a_{ji}t + w_{ji}^{\circ} \quad (j = 1, 2, \ldots, N; \quad i = 1, 2, 3) \tag{14.4.2}$$

ahol w_{ji}° a j. molekula kezdeti sebességének i. komponense. A második integrál egy olyan rövid szakaszon, melyen a gyorsulás állandónak tekinthető:

$$x_{ji} = a_{ji}\frac{t^2}{2} + w_{ji}^{\circ}t + x_{ji}^{\circ} \qquad (j = 1, 2, \ldots, N; \quad i = 1, 2, 3) \tag{14.4.3}$$

ahol x_{ji}° a j. molekula kezdeti helyzetének i. komponense.

A mozgásegyenletek legyegyszerűbb megoldása az *Euler*-integrálás. Eszerint a rövid időszakaszon állandó együtthatójúnak tekintett mozgásegyenleteket (14.4.2) és (14.4.3) felhasználásával számíthatjuk, aminek eredménye a rövid időszakasz végén várható hely és sebesség. Az új helyzetben a potenciálok, illetve erők újraszámításával felújítjuk a gyorsulás értékét is, majd a következő rövid időszakaszon számoljuk a mozgást. A mogásegyenletek numerikus integrálásának számos, lényegesen hatékonyabb módszere is ismert, és a gyakorlatban azokat alkalmazzák.

Szerkezettel rendelkező merev molekulák esetében a tömegközéppont mozgása mellett a molekula forgásának irányát, szögsebességét és szög-gyorsulását is le kell írni, amihez az irányfüggő forgatónyomatékokat is figyelembe kell venni.

Nem merev molekulák esetében a mozgásegyenletekben figyelembe kell venni a molekula egyes részeinek egymáshoz viszonyított helyzetében bekövetkező változásokat is, illetve ezeknek állapotát, változási sebességét és gyorsulását is számítani kell. Ez a számításigényt nagymértékben növeli.

Az MC számítások "természetes" sokasága a kanonikus $[N, v, T]$ sokaság, mert adott hőmérséklet mellett lehet jól becsülni az egyes állapotok valószínűségarányait. Ezzel szemben az MD számítások "természetes" sokasága a mikrokanonikus $[N, v, e]$ sokaság, mert ha a *Newton*-féle mozgásegyenletekben az erőt a potenciál gradienseként számítjuk, akkor ezek eleve azt fejezik ki, hogy a mozgás során a potenciális energia és a kinetikus energia egymásba alakul át.

Bár a mozgásegyenletek az energia megmaradását fejezik ki, integrálásuk közben szükségszerűen numerikus hibák halmozódnak fel, és hosszabb idő szerinti integrálás végén a rendszer számított energiája nem egyezik meg a kinetikus és potenciális energiák kezdeti összegével. Részben ezért, részben más indítékok miatt, a MC módszerekhez hasonlóan a MD számításoknak is kidolgozták más sokaságokban való alkalmazásait. Ismeretes MD számítási algoritmus kanonikus $[N, v, T]$ sokaságban, $[N, p, H]$ (izobar-izoentalpiás) sokaságban, $[N, p, T]$ (izobar-izoterm) sokaságban, és nagykanonikus $[\boldsymbol{\mu}, v, T]$ sokaságban is. Ezeket mi nem tárgyaljuk, mert céljainknak jobban megfelel a MC számítások alkalmazása.

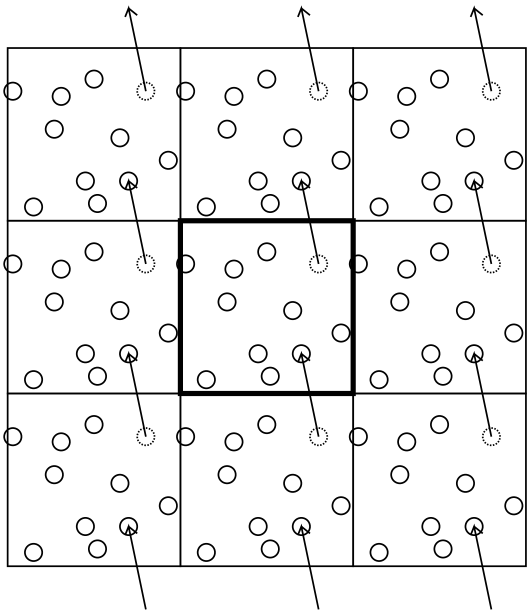
A MD számítások előnye a MC számításokkal szemben, hogy nem csak a molekulák helyzetéről, hanem mozgásukról is számot adnak, így a transzportfolyamatok elemzésére, a transzportjellemzők (diffúzió, hővezetés, impulzusvezetés) számítására is alkalmasak.

14.5. Technikai részletek

14.5.1. Periodikus peremfeltételek. A potenciálok közelítő számítása

Az egyensúlyi rendszer számításában a fal hatását el kell hanyagolni, és a kölcsönhatási energiákat egy végtelen kiterjedésű (adott sűrűségű) rendszer adott, véges részének molekuláira kell összegezni. A *14.1. alfejezetben* jelzett méretproblémák miatt azonban véges számú molekula rendszerével számolunk, ami véges méretű edénybe van zárva. A (gyakorlatban nem alkalmazott) triviális megoldás esetében a véges méretű edény falához közel eső molekulákra az edény fala felől más erők hatnak, mint az edény belseje felől; vagy azért, mert a képzeletbeli fal irányában egy bizonyos távolságnál messzebb (a falon túl) nincs más molekula, vagy azért, mert a falat végtelen taszító potenciállal vesszük figyelembe. Ennek következtében a fal közelében a rendszer nem izotrop, illetve eleve nemizotrop rendszer esetében az irányfüggés eltér a rendszer belsejében érvényes irányfüggéstől. Az edény véges mérete a molekulákra ható potenciál számítását is meghamisítja, ha a kölcsönható erő és az általa képviselt potenciál az edény lineáris méretét meghaladó távolságon is számottevő. Márpedig mindenképpen ez a helyzet az edény falához közel eső molekulák esetében, és nagy hatótávolságú elektrosztatikus kölcsönhatásoknál még az edény belsejében elhelyezkedő molekulák esetében is.

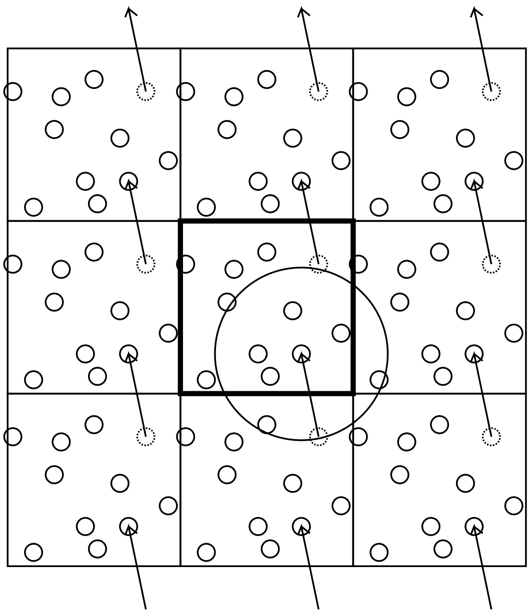
A probléma szokásos megoldása periodikus peremfeltételek alkalmazása kocka alakú edénnyel. A kocka hat oldalához, tizenkét éléhez, és nyolc csúcsához *gondolatban* egy-egy újabb, azonos méretű kockát illesztünk, és azokban megismételjük a központi kocka adatait. Vagyis a huszonhat képzeletbeli kiegészítő kocka tökéletes másolata a központi kockának. Ugyanannyi és ugyanolyan molekula ugyanott és ugyanúgy helyezkedik el benne. Így $3 \times 3 \times 3 = 27$ kockából álló rendszert kapunk, melynek elemei tökéletesen egyformák. Ezt az elrendezést 2-dimenzióban, $3 \times 3 = 9$ négyzet esetében mutatja a **14.5. ábra**. Nem kell mind a 27 kocka (2-dimenzióban a 9 négyzet) molekuláinak adatait számítani és nyilvántartani, hanem elegendő a központi kocka adatait kezelni. Ha egy molekula elhagyja a központi kocka terét a kocka valamely lapján, élén, vagy éppen a csúcsán egy szomszédos kocka irányában, akkor az összes kockában ez történik, és így az átellenbeni kocka felől ugyanolyan irányban belép egy molekula a központi kockába. Ezért a molekulák száma sem változik. A periodikus



14.5. ábra. Periodikus peremfeltételek

peremfeltételek alkalmazása mesterséges (és irreális) rendezettséget vezet be a rendszer modellezésében, hiszen a valóságban nagyon valószínűtlen, hogy ilyen periodikus ismétlődés forduljon elő, illetve hogy (kristályok esetében) az ismétlődés periódusa éppen a megadott edényméret legyen. Mégis, jobb híján ezt alkalmazzuk közelítésként, mert a távolabbi molekulák térbeli elhelyezkedése valószínűleg hasoló az edény belsejében talált rendezettséghez-rendezetlenséghez, ha az edény mérete nem irreálisan kicsi. A kölcsönhatási potenciálok számításánál azonban figyelembe kell venni ezt a mesterséges rendezettséget, illetve a központi kocka méretét.

Elvben minden molekula minden más molekulával való kölcsönhatását összegezni kellene. A gyakorlati számításokban ez alól két kivételt teszünk. Először is, csak a központi kockában elhelyezkedő molekulák egymás közti és a többi molekulával való kölcsönhatását számítjuk, vagyis a többi 26 kiegészítő kocka képzeletbeli molekulái csak azt a célt szolgálják, hogy a központi kocka molekuláira ható erőket számíthassuk. Másodszor, csak egy bizonyos *"vágósugáron"* belüli molekulák hatását számítjuk közvetlenül **(14.6) ábra**, a potenciálfüggvények adott alakja szerint. Ha két molekula távolsága ennél nagyobb, akkor a potenciált még durvábban közelítjük. A legegy-



14.6. ábra. Vágósugár alkalmazása

szerűbb közelítés az *egyszerű csonkítás*, vagyis a vágósugárnál távolabbi molekulák kölcsönhatási potenciáljának teljes elhanyagolása. Voltaképpen ezért hívjuk az adott méretet vágósugárnak: itt "elvágjuk" a potenciált, illetve abbahagyjuk a vizsgált molekulára ható egyéb molekulák potenciál-járulékainak összegzését. Páronkénti additivitás esetén:

$$u(\mathbf{r}, \underline{\boldsymbol{\alpha}}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=i+1 \\ d_{ij} \leq r_c}}^{M} u\left(d_{ij}, \boldsymbol{\alpha}_i, \boldsymbol{\alpha}_j\right) \tag{14.5.1a}$$

$$d_{ij} \equiv d(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) = \sqrt{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \circ (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \tag{14.5.1b}$$

ahol r_c a vágótávolság (cut-off radius), az indexelt $\boldsymbol{r}_i$ és $\boldsymbol{\alpha}_i$ változók az i. molekula helyzetvektorai és irányultsági vektorai (beleértve esetenként a molekula aktuális alakját), az index nélküli $\mathbf{r}$ és $\underline{\boldsymbol{\alpha}}$ változók az indexelt változók tömbjét jelentik az összes molekulára, N a központi kockában elhelyezkedő molekulák száma, M pedig a végtelennek tekintett rendszer olyan molekuláinak száma, melyeket figyelembe veszünk a központi kocka molekulái és a rendszer teljessége közti kölcsönhatások számításában. (Például a nem központi kockában elhelyezkedő molekulák száma). Az egyszerű csonkítás esetében a potenciálfüggvénynek szakadása van a vágósugárnál, ahol értéke nullára ugrik.

Az egyszerű csonkítás esetében a potenciál nem folytonos, hanem szakadása van a vágótávolságnál. Ennek súlyos következménye van a nyomás becslésére. (A tárgyalt esetben kanonikus $[N, v, T]$ sokaságot modellezünk, és [többek között] a rendszer nyomását becsüljük mintavétellel.) A nyomást két részre bonthatjuk:

$$p = \frac{NkT}{V} + \Delta_{TV}(p) \tag{14.5.2}$$

ahol a tökéletes gáz nyomásától való eltérést, vagyis a második tagot az (5.3.11b) összefüggés definiálja. Ezt az eltérést a W, ún. "viriál" átlagával becsülhetjük:

$$\Delta_{TV}(p) \approx \langle \Delta_{TV}(p) \rangle = \frac{\langle W \rangle}{V} \tag{14.5.3}$$

ahol

$$W = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=i+1 \\ d_{ij} \le r_c}}^{M} d_{ij} \left(\frac{\partial u\left(r, \boldsymbol{\alpha}_i, \boldsymbol{\alpha}_j\right)}{\partial r} \right)_{r=d_{ij}} \tag{14.5.4}$$

A (14.5.4) összefüggésben a potenciál deriváltja a kölcsönható erőt adja meg (nyomás = erő / felület), de a viriál képlete a (3.3.7) általános összfüggésből is származtatható, figyelembe véve, hogy a térfogat megváltozása a molekulák átlagos távolságainak növekedésével jár együtt.

A nyomás számításához tehát a (14.5.4)-gyel adott W érték sokaságbeli átlagát kell kiszámítani. Ha azonban az u potenciálnak szakadása van az r_c távolságnál, akkor ezt az átlagot nagyon rosszul becsüljük. Az egyszerű csonkításnál a potenciálfüggvény véges szakadása egy véges értékű impulzusnak, vagyis egy véges értékű nyomásjáruléknak felel meg. Ez a járulék azonban általában nem egyezik meg azzal, ami a csonkítás miatt kimarad az összegzésből. Vagyis, ha az impulzív nyomásjárulékot figyelembe vesszük is, az nem biztosít megfelelő korrekciót. A hiba nagyságrendekkel téves becsléshez is vezethet.

Finomabb közelítés a *csonkítás eltolással*. Ezt a vágósugárnál fellépő szakadás kiküszöbölése érdekében alkalmazzuk. Lényege, hogy az egyszerű csonkítással kapott értéket az aktuális és az vágósugárnak megfelelő távolságnál is kiszámítjuk, és az utóbbit levonjuk az elsőből:

$$u(\mathbf{r}, \underline{\boldsymbol{\alpha}}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=i+1 \\ d_{ij} \le r_c}}^{M} \left[u\left(d_{ij}, \boldsymbol{\alpha}_i, \boldsymbol{\alpha}_j\right) - u\left(r_c, \boldsymbol{\alpha}_i, \boldsymbol{\alpha}_j\right) \right] \tag{14.5.5}$$

Ennek értéke a vágósugárnál éppen nulla, így nincs szakadása a potenciálnak, és nincs impulzív nyomásjárulék.

Az eltolásos csonkítás megoldja az impulzív nyomásjárulék problémáját a Monte-Carlo számításoknál, de nem feltétlenül alkalmas a *14.4. alfejezetben* tárgyalt Molekuláris Dinamikai számításokhoz. Az eltolt csonkítás és a közelítő összeg vagy integrál nem elegendően körültekintő alkalmazása esetében ugyanis a számított potenciál folytonos ugyan a távolság függvényében, de törése van a vágótávolságnál, tehát a deriváltnak, vagyis az erőnek ugyanott szakadása van. Ez pedig instabilitást okoz a MD-számításoknál alkalmazott mozgásegyenletek (differenciálegyenletek) megoldásában. Ennek szokásos kiküszöbölése a kettős eltolás, avagy simítás, melynél a vágósugárnál kapott deriváltat is figyelembe vesszük:

$$u(\mathbf{r},\underline{\boldsymbol{\alpha}}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=i+1 \\ d_{ij}\le r_c}}^{M} \left[u\left(d_{ij},\boldsymbol{\alpha}_i,\boldsymbol{\alpha}_j\right) - u\left(r_c,\boldsymbol{\alpha}_i,\boldsymbol{\alpha}_j\right) - \left(d_{ij}-r_c\right)\left(\frac{\partial u\left(r,\boldsymbol{\alpha}_i,\boldsymbol{\alpha}_j\right)}{\partial r}\right)_{r=r_c} \right] \tag{14.5.6}$$

Még finomabb közelítés a multipólus sorfejtés egyes tagjainak analitikus összegzése vagy integrálása a vágótávolságtól végtelen távolságig, az adott sűrűség figyelembe-vételével (*Ewald*-összegzés (*Ewald, 1921*) és *térátlag* vagy *reakciótér* módszerek (lásd pl. *Allen–Tildesley, 1986*; *Frenkel–Smit, 1996*)).

Akármelyik megoldást alkalmazzuk is, a potenciál és annak deriváltja nem lesz egyidőben azonos azzal, amit az eredeti $u\left(d_{ij},\boldsymbol{\alpha}_i,\boldsymbol{\alpha}_j\right)$ modell ír le, vagyis a molekulaszerkezeti modellt nem tudjuk maradéktalanul érvényesíteni a szimulációs számításokban.

14.5.2. A számításigény csökkentése

A MC és MD számítások nagyon időigényesek, ezért a számítások idő szerinti hatékonysága nem elhanyagolható szempont.

Minél kevesebb molekula van a központi kockában (minél kisebb N), annál kevesebbet kell számolni egy-egy számítási ciklusban. Azonban minél kisebb a molekulák száma, annál többször kell mintát venni azonos becslési megbízhatóság eléréséhez. A megbízhatóság a statisztikai törvények szerint a mintalemek számának négyzetgyökével változik. Ezért nagyon kis minta esetén a számításigény nagy. Másrészt a falhatás miatt mindenképpen szükség van egy minimális molekulaszámra, ami néhány száz körül lehet.

A MC-számítások döntő számításigényét a kölcsönhatási potenciálok számítása teszi ki. N molekula közti párpotenciálok számításigénye N^2-tel arányos, terner kölcsönhatások figyelembe-vételének számításigénye N^3-bel arányos, ezért lehetőleg páronkénti additivitást teszünk fel, és igyekszünk csökkenteni a számítandó párok számát.

A párszámítások minimalizálásának egyik eszköze a vágósugár minél kisebb értéken tartása. A periodikus peremfeltételek által bevezetett mesterséges rendezettség miatt eleve szükséges, hogy a vágósugár ne legyen nagyobb a kocka élhosszának felénél. Ha azonban a vágósugár nagyon kicsi, akkor egyrészt kicsi a minta, másrészt nagy az elkövetett hiba. Ezért a vágósugár általában a kocka élhosszának a fele, vagy annál csak kevéssel kisebb, így nem veszítjük el a kockában elhelyezkedő molekulák által hordozott információt. A számításigényt az N molekulaszám (és vele a kockaméret) változtatásával tartjuk ellenőrzés alatt.

Nem kell minden ciklusban az összes pár potenciálját újraszámolni, hanem csak az elmozdított molekula és a többi molekula közti párpotenciált kell módosítani. Ha nyilvántartjuk, hogy egy-egy molekula körül húzott, $r_c \pm \Delta$ sugarú gömbökbe mely molekulák tartoznak, ahol Δ a lépéshossz néhányszorosa, akkor ráadásul csak néhány molekulapár távolságát kell ellenőrizni ciklusonként. Különféle hatékony módszerek léteznek a "szomszédos" párok nyilvántartására.

14.5.3. Skálázás

A MC és MD számításokat különféle sokaságokban lehet végezni. Ezek némelyikében a térfogat nem rögzített, hanem ingadozó változó. Ezt úgy kell elképzelni, hogy az egyes molekulapárok távolságainak arányát változatlanul hagyva nő vagy csökken a rendszer térfogata, és vele együtt nő vagy csökken a molekulák távolsága. Ennek megfelelően minden térfogatváltozáskor elvben újra kellene számolni az összes (!) molekulapár potenciálját. Ez nagyon számításigényes feladat.

Egyszerű (szerkezettel nem rendelkező) molekulamodellek esetében mégsem kell a molekulapárok távolságait és a potenciálokat egyenként újraszámolni, ha a távolságok és a térfogat közti összefüggést figyelembe vesszük a potenciálok számításakor. Ugyanez az eljárás szerkezettel rendelkező molekulák esetében csak részben csökkenti a számításigényt.

Példaképpen tekintsük a gyakran alkalmazott (6-12)-es *Lennard-Jones* potenciált:

$$u_\circ = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{M} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d_{ij}^\circ} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d_{ij}^\circ} \right)^{6} \right] \tag{14.5.7}$$

ahol d_{ij}° a két molekula távolsága. Rögzítsük a kocka lineáris "alapméretét" $L_\circ$-ként, és rögzítsük a molekulák helyzetét ebben a kockában. Ekkor nyilván a d_{ij}° távolságok is rögzítettek. Nyújtsuk meg most a kocka méretét, legyen az L, úgy, hogy a molekulák közti távolságok is a megfelelő arányban nyúlnak. Akkor nyilván

$$d_{ij} = \frac{L}{L_\circ} d_{ij}^\circ \tag{14.5.8}$$

és az új potenciál:

$$u = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{M} 4\varepsilon \left[\left(\left(\frac{L_\circ}{L} \right) \frac{\sigma}{d_{ij}^\circ} \right)^{12} - \left(\left(\frac{L_\circ}{L} \right) \frac{\sigma}{d_{ij}^\circ} \right)^{6} \right] \tag{14.5.9}$$

Ha az egyes tagokhoz tartozó energiákat külön-külön tároljuk:

$$\boldsymbol{u}^\circ = \begin{bmatrix} u_{12}^\circ \\ u_6^\circ \end{bmatrix} \tag{14.5.10}$$

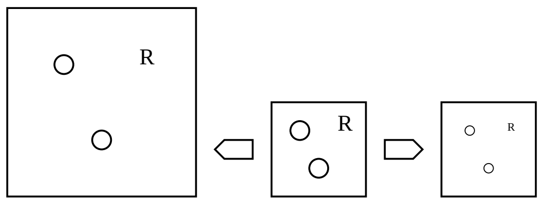
ahol

$$u_{12}^\circ = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1;}^{M} 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{d_{ij}^\circ}\right)^{12} \quad ; \quad u_6^\circ = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1;}^{M} 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{d_{ij}^\circ}\right)^{6} \tag{14.5.11}$$

akkor a kocka méretváltozásának hatása a teljes potenciálra egyszerre számítható:

$$u = \left(\frac{L}{L_\circ}\right)^{12} u_{12}^\circ - \left(\frac{L}{L_\circ}\right)^{6} u_6^\circ = \left(\frac{v}{v_\circ}\right)^{4} u_{12}^\circ - \left(\frac{v}{v_\circ}\right)^{2} u_6^\circ \tag{14.5.12}$$

ahol $v_\circ$ a kocka alaptérfogata. Az $L/L_\circ$ arány a kocka dimenziómentes vagy "redukált" lineáris mérete, illetve a $v/v_\circ$ viszony a kocka dimenziómentes vagy "redukált" térfogata **(14.7 ábra)**. Ha a modellmolekula szerkezettel is rendelkezik, akkor az egyes



14.7. ábra. Skálázás

molekularészek távolságának ismeretére van szükség, és akkor ez a módszer közvetlenül nem használható. Mindenesetre: (1) az egy-egy molekulán belüli kölcsönhatásokra a térfogatváltozás nincs hatással; (2) a távoli molekulák esetében a skálázás jó közelítéssel alkalmazható, vagyis csak a közeli molekulák kölcsönhatását kell egyenként újraszámolni.

A skálázás egy másik, gyakran alkalmazott módszere a redukált változók kiterjedtebb használata, ami részben kényelmi, részben numerikus stabilitási célokat szolgál. Ha az egyszerű potenciál, vagy a bonyolultabb potenciál fő összetevője egyértelmű σ nullponttal és $-\varepsilon$ minimummal rendelkezik, akkor célszerű az alábbi, csillag felső indexszel jelölt dimenziómentes "redukált" sűrűség, hőmérséklet, energia, és nyomás használata a számításokban:

$$\rho^* \equiv \rho\sigma^3 \tag{14.5.13a}$$

$$T^* \equiv \frac{k_B T}{\varepsilon} \tag{14.5.13b}$$

$$e^* \equiv \frac{e}{\varepsilon} \tag{14.5.13c}$$

$$P^* \equiv \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} \tag{14.5.13d}$$

MD számításokban még redukált időt, erőt, torziót, feszültséget is szoktak definiálni. Ezek a redukált változók részben azért hasznosak, mert a molekuláris méretekben szokásos mennyiségek így összemérhetők, részben pedig azért, mert adott típusú molekulák ill. kölcsönhatások esetében fölösleges számításokat lehet elkerülni, ha a valódi változók (téfogat, hőméréklet, energia, nyomás) változnak ugyan, de a redukált változók nem. Ez utóbbi esetben a két vizsgált állapot között hasonlóság állapítható meg (megfelelő állapotok).

14.5.4. Mintavétel, hibabecslés, ellenőrzés

A szimuláció előrehaladtával időközönként (lépésközönként, ciklusonként) mintát veszünk a rendszer állapotáról. Bár rendszerint előre elhatározzuk, hogy mely nemrögzített tulajdonságok értékét kívánjuk statisztikai mintából becsülni, a számítás végén rendszerint kiderül, hogy az előre elhatározott tulajdonságokon kívül más adatokra is kíváncsiak vagyunk. Ennek egyik fő oka az, hogy az eredetileg kívánt adatok megszerzése és kiértékelése után újabb kérdések merülnek fel. Ezért nem egyszerűen a kívánt tulajdonságnak az adott mikroállapotban mérhető értékét keressük és tároljuk, hanem az egész mikroállapotot tároljuk későbbi feldolgozás céljából. Ez azzal az előnnyel is jár, hogy az illető mikroállapotok feldolgozása nem a szimuláció közben történik, így a szimuláció gyorsabb.

Nem érdemes minden egyes ciklus eredményeit megőrizni és kiértékelni, mert egy-egy szomszédos mikroállapot nagyon közeli. A statisztikai mintavétel akkor hatékony, ha az egyes minták egymástól függetlenek. Az közeli mikroállapotok adatai erősen korreláltak (nem eléggé függetlenek egymástól). Ezért célszerű csak minden tizedik vagy ötvenedik ciklus eredményeit tárolni.

A kapott mintából az egyes mikroállapotokhoz kiszámítjuk a keresett tulajdonságokat. Ezekből azután könnyű egy-egy vizsgált tulajdonság átlagát és szórását kiszámítani. Nem ilyen egyszerű *az átlag* szórásának meghatározása, pedig erre szükségünk van a kapott átlag megbízhatóságának meghatározásához.

Jelöljük pl. a vizsgált tulajdonságot A-val, és legyen az eltárolt mikroállapotok száma L. Minden egyes $j = 1, 2, \ldots, L$ mikroállapothoz kiszámítjuk a keresett tulajdonság A_j értékét. Ebből képezhetjük az átlagot:

$$m(A) = \frac{1}{L} \sum_{j=1}^{L} A_j \tag{14.5.14}$$

és a szórásnégyzetet:

$$D^2(A) = \frac{1}{L} \sum_{j=1}^{L} \left[A_j - m(A)\right]^2 \equiv m\left(A^2\right) - \left(m(A)\right)^2 \tag{14.5.15}$$

Nem csak az A tulajdonság valószínűségi változó, hanem maga a minta is, ennek megfelelően a mintából számított $m(A)$ átlag is valószínűségi változó. A centrális határeloszlás-tételek következtében feltehetjük, hogy $m(A)$ normális eloszlású változó, melynek várható értéke megegyezik A várható értékével (torzításmentes becslés):

$$m\left(m\left(A\right)\right) = m\left(A\right) \tag{14.5.16}$$

azonban egyelőre ismeretlen a szórása. Az átlag szórása nem azonos a változó szórásával, $D(A)$-val. Ha biztosak lehetnénk abban, hogy az egyes A_j mintaelemek egymástól függetlenek (ideális eset), akkor a várható érték szórásnégyzetét a

$$D^2\left(m\left(A\right)\right)_{ideal} = \frac{1}{L} D^2\left(A\right) \tag{14.5.17}$$

képlettel számolhatnánk. Azonban éppen ez egyáltalában nem biztos. Kérdéses, hogy az egymást közvető mintaelemek valóban korrelálatlanok-e, vagyis a mikroállapotok terében elegendően messze vannak-e egymástól ahhoz, hogy függetlennek tekintsük őket.

Ennek megvizsgálásához az L számú mintaelem sorozatát felbontjuk M, egyenként K elemet tartalmazó szakaszra: $L = MK$. Az egyes i szakaszokon belül képzett átlag:

$$m_i(A) = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^{K} A_{ij} \quad (i = 1, 2, \ldots, M) \tag{14.5.18}$$

Az átlagok átlaga megegyezik a teljes minta átlagával:

$$m\left(m_i(A)\right) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} \frac{1}{K} \sum_{j=1}^{K} A_{ij} \equiv \frac{1}{KM} \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{K} A_{ij} = m\left(A\right) \tag{14.5.19}$$

Az átlagok szórásnégyzete:

$$\left(D_k^2\right) \equiv D^2\left(m_{(K)}(A)\right) = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}\left[m_i(A) - m\left(A\right)\right]^2 = m_{(K)}(A^2) - \left(m\left(A\right)\right)^2 \quad (14.5.20)$$

Ha a K elég nagy ahhoz, hogy az egyes szakaszok átlagait egymástól függetlennek tekinthessük, akkor D_K^2 fordítva arányos K-val:

$$\left(D_K^2\right)_{ideal} = \frac{\alpha}{K} \quad (14.5.21)$$

Ebben az esetben ebből kiszámítható a teljes minta várható értékének szórásnégyzete is:

$$D^2\left(m\left(A\right)\right)_{ideal} = \frac{\alpha}{MK} \quad (14.5.22)$$

Az α értékének felderítésére tekintsük az alábbi kifejezést, mint K függvényét:

$$Q_K \equiv \frac{K\ D_K^2}{D^2\left(A\right)} \quad (14.5.23)$$

ahol

$$D^2\left(A\right) = \frac{1}{KM}\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{K}\left[A_{ij} - m\left(A\right)\right]^2 = m\left(A_{ij}^2\right) - \left(m\left(A\right)\right)^2 \quad (14.5.24)$$

A kapott mintából növekvő K mellett kiszámítjuk Q_K értékét. (A $D^2(A)$ kifejezést csak egyszer kell számítani.) Ahogy K értékét növeljük, a Q_K változó értéke (14.5.22) miatt egy állandó Q^* felé közelít:

$$Q^* \equiv Q_{K\gg} \equiv \frac{K\frac{\alpha}{K}}{D^2\left(A\right)} = \frac{\alpha}{D^2\left(A\right)} \quad (14.5.25)$$

Ha az állandó értéket jól megközelítettük, akkor α értéke ((14.5.25)-ből kifejezhető, és (14.5.22)-be helyettesítve az átlag szórása becsülhető:

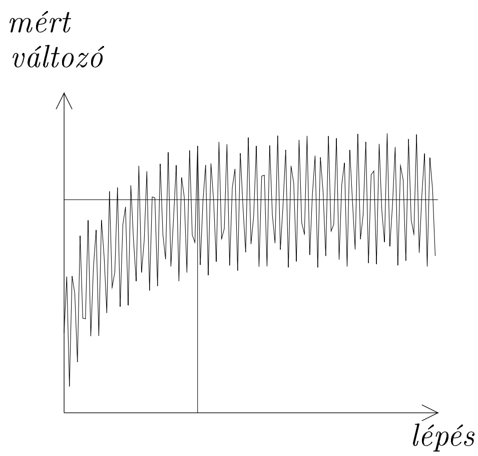
$$D^2\left(m\left(A\right)\right) = \frac{Q^*}{L}D^2\left(A\right) \equiv \frac{1}{L/Q^*}D^2\left(A\right) \quad (14.5.26)$$

Ebből az is kiderül, hogy a Q^* határérték azon mintaelemek arányát adja meg, melyek teljesértékű információt szolgáltatnak. Pl. ha $Q^* = 10$, akkor csak minden tizedik mintaelem nyújt információt, a többi fölösleges. Ha ugyanakkor csak minden huszadik lépés után vettünk mintát, akkor ($10 \times 20 = 200$ miatt) minden kétszázadik lépés utáni állapot tekinthető egymástól függetlennek.

Allen–Tildesley, 1986 idézi *Fincham et al (1986)* gyakorlati példáját, ahol $L =$ 30000 lépésben számolták a nyomást, aminek szórását 10,9 MPa-nak kapták (a szórásnégyzet tehát D^2=118,81 MPa^2 volt). Növekvő K mellett a $Q^* \approx 22$ határértéket kapták. Ennek alapján a várható érték szórásnégyzete $D^2(m)$ =(22/30000) $\times$ 118,81=0,087 MPa^2, vagyis a várható érték szórása kb. 0,295 Pa. Ez az adat méri a számolt nyomás számítási bizonytalanságát vagy a nyomás várható ingadozását.

A mérések csak akkor megbízhatók, ha elegendően hosszú volt a mintavétel megkezdése előtti, ún. "ekvilibrálási szakasz". A szimuláció kezdetén egy mesterségesen fölvett konfigurációt adunk meg, és elegendően sok számítási ciklust kell elvégezni, mielőtt a rendszer állapota megközelíti az egyensúlyi állapot környékét. Korábbi számítások tapasztalatai alapján előre megadunk egy Z számot, és csak ennyi lépés eltelte után kezdünk mintát gyűjteni. Azonban nem tudhatjuk előre, hogy milyen hosszú legyen ez a kezdeti szakasz, és a kapott minták elemzésével utólag kell eldönteni, hogy Z elég nagy volt-e. Ha a vizsgálat azt mutatja, hogy nem, hanem egy $Z^* > Z$ értékre lett volna szükség, akkor a kapott minták első $Z^* - Z$ lépésben mért szakaszát nem használhatjuk föl a keresett ingadozó értékek becsléséhez.

Az egyensúlyi állapot elérését azzal ellenőrizhetjük, hogy megvizsgáljuk az ingadozó változók értékét a lépésszám függvényében. Az egyensúly elérése után ezek az átlag körül ingadoznak, a megfelelő szórással. Amíg ezek értéke szignifikáns változást (növekedést vagy csökkenést) mutat, addig az egyensúlyt nem értük el. Célszerű a fenti Q^* lépésenként kiszámítani az ingadozó változók értékét, és néhány (rögzített), egymást követő ilyen értékből átlagot számítani. Ha az így számított átlagok szignifikáns eltérést mutatnak, akkor még nem értük el az egyensúlyi állapotot. Tipikus ekvilibrálási görbét mutat a **(14.8 ábra)**.



14.8. ábra. Tipikus szimuláció-történet

15. fejezet

Monte Carlo szimuláció

15.1. Egyszerű *Metropolis*- MC szimuláció a kanonikus $[N, v, T]$ sokaságban

A MC szimuláció során az Ω^{kf} konfigurációs részösszeggel kapcsolatos térbeli eloszlás hatását számítjuk, a kinetikus részeket nem. Ezért az $e(\mathbf{r}, \mathbf{a}, \mathbf{r}')$ transzlációs energia helyett ($\mathbf{r}$: helyvektorok tömbje, $\mathbf{a}$: irányok tömbje, $\mathbf{r}'$: impulzusvektorok tömbje) elegendő az $u(\mathbf{r}, \mathbf{a})$ potenciális energia figyelembe vétele.

Példaképpen bemutatjuk a *Metropolis*-függvény alkalmazását abban az egyszerű esetben, amikor gömbszimmetrikus részecskék $[N, v, T]$ rendszerének számítjuk valamely tulajdonságát. Ekkor a potenciális energia nem függ irányoktól: $u(\mathbf{r})$.

A *Metropolis* algoritmus.

1. Először az összes N részecskét elhelyezzük a térben. Ez történhet egyenletes eloszlás szerint véletlenszerűen is, de akár egy szabályos rács pontjaiban is elhelyezhetjük őket. Így kapunk egy kezdeti $\mathbf{r}$ konfigurációt. Ez összesen $3N$ valós számot jelent, mert minden részecske tömegközéppontját 3 koordináta adja meg.
2. Számítjuk az $\mathbf{r}$ konfigurációhoz tartozó $u(\mathbf{r})$ potenciált. (Páronkénti additivitás esetén elegendő a részecskék páronkénti távolságait meghatározni, és az azokkal számolt párpotenciálokat összeadni.) Értékét tároljuk: u_0.
3. Beállítjuk egy n számláló értékét $n \Leftarrow 0$-ra (ez lesz a lépésszámláló), és egy m számláló értékét $m \Leftarrow 0$-ra (ennek a mintavétel során lesz szerepe). Beállítjuk nullára a mintaelem-számláló értékét: $sm \Leftarrow 0$.
4. Ezután generálunk egy k véletlen egész számot *egyenletes* eloszlás szerint 1 és N között, ezzel kiválasztjuk az egyik (vagyis a k.) részecskét.
5. Generálunk három, a [0,1] intervallumon egyenként, és egymástól függetlenül *egyenletes* eloszlás szerinti véletlen számot: ξ_1, ξ_2, ξ_3.

6. Egy előre meghatározott, tengelyenkénti maximális $\frac{1}{2}H$ lépéshosszon belül a $\boldsymbol{\xi}$ véletlen vektor irányában és mértékében elmozdítjuk a kiválasztott k. részecskét, de tároljuk az eredeti helyét ($\boldsymbol{rr}_k \Leftarrow \boldsymbol{r}_k$). Az új helyet (megint $\boldsymbol{r}_k$-val jelölve) így számítjuk:

$$\begin{aligned} r_{1k} &\Leftarrow r_{1k} + (\xi_1 - 0.5) \times H \\ r_{2k} &\Leftarrow r_{2k} + (\xi_2 - 0.5) \times H \\ r_{3k} &\Leftarrow r_{3k} + (\xi_3 - 0.5) \times H \end{aligned} \qquad \text{(léptetés)}$$

7. Számítjuk a módosított $\mathbf{r}$ konfigurációhoz tartozó $u(\mathbf{r})$ potenciált. (Páronkénti additivitás esetén elegendő az elmozdított részecske és a többi részecske közti párpotenciálokat újraszámítani.) Értékét tároljuk: u_{n+1}.
8. Ha $u_{n+1} < u_n$, akkor a k. récsecske elmozdítását elfogadjuk és áttérünk a *13. pontra.* (Ugyanis ekkor a *Metropolis*-függvény negatív tartományában vagyunk, ahol értéke 1.)
9. Ellenkező esetben, vagyis mikor a potenciál nő, kiszámítjuk az $eu = exp(u_n - u_{n+1})$ értéket.
10. Generálunk egy, a [0,1] intervallumon *egyenletes* eloszlás szerinti ξ véletlen számot.
11. Ha $\xi \geq eu$, akkor a k. récsecske elmozdítását elfogadjuk és áttérünk a *13. pontra.*
12. Ellenkező esetben a mozdítást elvetjük, és az eredeti konfigurációt tekintjük új konfigurációnak: $\boldsymbol{r}_k \Leftarrow \boldsymbol{rr}_k$
13. Léptetjük az n és az m számlálók értékét: $n \Leftarrow n+1$; $m \Leftarrow m+1$.
14. Ha n értéke kisebb, mint egy előre elhatározott n_{EQUIL} érték, akkor visszatérünk a *4. pontra.* (n_{EQUIL} értéke a feladattól függ.)
15. (Ellenkező esetben feltételezzük, hogy a rendszer állapota megközelítette a sokaság átlagos állapotát.) Ha m elért egy előre elhatározott m_{CYCL} értéket, akkor áttérünk a *17. pontra* (mintavétel).
16. (Ellenkező esetben:) Visszatérünk a *4. pontra.*
17. (Mintavétel:) Kiszámítjuk és tároljuk az adott $\mathbf{r}$ konfigurációhoz tartozó keresett q tulajdonságok aktuális értékét.
18. Megőrizzük (maradó tárra írjuk) a kiszámított q tulajdonságokat, későbbi feldolgozás céljából.
19. Léptetjük a mintaelem-számláló értékét: $sm \Leftarrow sm + 1$ és nullázzuk az m számláló értékét: $m \Leftarrow 0$.
20. Ha n értéke nem ért el egy előre megadott n_{STOP} értéket, akkor visszatérünk a *4. pontra.*
21. A szimulációs ciklus vége. Számítjuk a keresett átlagértékeket és eloszlásfüggvényeket.

Megjegyzések:

- A *4. lépésben* indul maga a ciklus. Itt véletlenszerűen kiválasztunk egy részecskét (molekulát). (Lehetséges olyan számítás is, hogy sorba vesszük az egyes molekulákat.) Az *5.-6.-7. lépésben* a kiválasztott részecskét véletlenszerűen elmozdítjuk, és számítjuk a próba-helyzet potenciális energiáját. Az alkalmazott H lépéstartomány megválasztása befolyásolhatja az algoritmus hatékonyságát. Ha H nagyon kicsi, akkor a konfigurációs teret nagyon lasssan járjuk be. Ha H nagyon nagy, akkor megnő annak valószínűsége, hogy a próba-helyen a kiválasztott molekula egy másik molekulával átfedve, azzal nagy taszító erőt fejt ki, ami ennek megfelelő potenciális-energia növekedést okoz. Ez csökkenti a lépés elfogadásának valószínűségét, és megint csak a konfigurációs tér nagyon lassú bejárásához vezet. A H lépéstartományt célszerű az átlagos molekulatávolsággal megegyező nagyságrendű értéknek választani.

- A *8.-12. lépésben* alkalmazzuk a *Metropolis*-függvényt. Ha a próba-helyzet és az eredeti helyzet közti potenciális-energia különbség negatív (az energia csökken), akkor a függvény értéke éppen 1, vagyis a próba-állapotot elfogadjuk (*8. lépés*). Egyébként a *9.-12. lépésben* a szűrés módszerével elfogadjuk vagy elvetjük a próba-állapotot. Akár efogadtuk, akár elvetettük a mozdítást, az eredményt (ami vagy az eredeti állapot, vagy a próba-állapot) új állapotnak tekintjük, és ennek megfelelően léptetjük a számlálókat (*13. lépés*).

- A bolyongás az *1. lépésben* meghatározott mesterséges mikroállapotból indul, ami nagyon messze lehet a legvalószínűbb mikroállapotoktól. Ezért egy bizonyos n_{EQUIL} számú új állapot generálásáig nem veszünk mintát a sokaságból. Ez legalább néhány ezer, de akár néhány tízezer vagy millió is lehet, a rendszer méretétől és a mozdítások jellegétől függően. Feltesszük, hogy ennyi új állapot generálása után az újabban generált állapotok sorozata már valóban véletlen bolyongásnak teinthető a konfigurációs térben. (Ezt majd a kiértékeléskor ellenőrizni kell.) A *14. lépésben* ellenőrizzük, hogy n értéke elérte-e n_{EQUIL} előírt értékét. Ha még nem, akkor visszalépünk a ciklus elejére.

- Ha elértük az előírt n_{EQUIL} számot, akkor kezdhetünk hozzá a mintavételhez. Mivel az egymást közvetlenül követő, vagy csak kevés lépésben különböző generált állapotok sem tekinthetők egymástól függetlennek, nem veszünk mintát minden állapotból. Ehelyett a fenti algoritmusban minden m_{CYCL} -edik állapotból (*15.-16. lépés*) veszünk mintát. (Ezek is lehetnek korreláltak. Szigorúan véve itt is véletlenül kiválasztott állapotokból kellene mintát venni.)

- A *17.-18. lépés* a tulajdonképpeni mintavétel. A *21. lépésben* az átlagok számítása már a szimuláció befejezése után történik.

15.2. MC szimuláció más sokaságokban

Az egyéb sokaságokban való MC szimuláció esetében más változók terében történik a véletlen bolyongás. Ennek megfelelően a véletlen bolyongást meghatározó valószínűségeket másképp kell megadni, hogy biztosítsuk az állapotok közti átmenetek szimmetriáját, és lehetőleg biztosítsuk a folyamat ergodicitását. A valószínűség-arányok kiszámításában nem a vizsgált állapotok energiája szerepel, hanem olyan mennyiség, amit az illető sokaság állapotösszegében szerepel. Az alábbiakban megadjuk néhány ilyen sokaság számításának fő tudnivalóit. Azonban az MC szimuláció fő előnye a fázisegyensúlyok számításában az, hogy a valóságban nem létező, vagyis csak képzeletbeli (virtuális) sokaságok számítására is alkalmas. E virtuális sokaságokat a későbbi fejezetekben tárgyaljuk.

15.2.1. Izoterm-izobar sokaság $[N, p, T]$

Izoterm-izobar sokaságban a nyomást tartjuk állandó értéken, és a rendszer térfogata változhat. Ennek megfelelően a molekulák véletlen helyváltoztatása mellett a rendszer térfogatának véletlenszerű változását is szimulálni kell. Gömbszimmetrikus merev molekulák esetében a szimulációban kétféle elemi lépés van: a helyváltoztatás és a térfogatváltoztatás. Mindkettőre külön-külön bizonyos mozdítási valószínűségek szerint kell próba-lépéseket generálni. (Bonyolultabb molekulák esetében a helyváltoztatás mellett az irányokat és esetleg a molekula belső alakváltozásának lépéseit is szimulálni kell.)

A térfogatváltozást legegyszerűbben úgy modellezhetjük, hogy a rendszert térfogat szerint skálázzuk, vagyis a rendszer alakja nem változik, hanem csak a kocka lineáris méretét változtatjuk, a *14.5.3. szakasz* szerint.

A kanonikus sokaság $[N, v, T]$ állapotainak valószínűség-arányait az energiák összehasonlításával nyerjük, a (14.3.10) összefüggés szerint. Ebből vezethető le a próbamozdítások elfogadására vagy elutasítására vonatkozóan akár a (14.3.11) *Fermi*-képlet, akár a (14.3.12) *Metropolis*-képlet. Az izoterm-izobar sokaság állapotainak valószínűségét ezzel szemben az $h = e + pv$ mennyiség határozza meg (valóban, ez szerepel az állapotösszegben). Ennek megfelelően a *Metropolis*-képlet *módosított* alakja a következő:

$$p_{kj}\left(h_k - h_j\right) = \min\left\{1\ ;\ \exp\left(-\frac{e_k - e_j}{kT} - \frac{pv_k - pv_j}{kT}\right)\left(\frac{v_k}{v_j}\right)^N\right\} \tag{15.2.1}$$

A képletben a térfogatok aránya a kocka mérete szerinti skálázás miatt szerepel. Ugyanis, bár a valamely q tulajdonság átlagának számítására szolgáló általános (14.2.14) képletben a rendszer valódi $v \sim L^3$ térfogata fölött integrálunk, a (14.5.8) skálázás miatt az integrálást valójában csak egy referencia $v_\circ \sim L_\circ^3$ térfogat fölött hajtjuk végre. Így minden molekula minden tér-koordinátája, vagyis N^3 térkoordináta szerint egy-egy arányos szorzószámmal kell módosítani a kapott integrál-becslést. A referencia-térfogatot az egyszerűség kedvéért egységnyinek választva éppen egy v^N módosító tényezőt kapunk. Ezért az egyes transzformált állapotok valószínűségei a

$$p_k = \exp\left(-\frac{e_k}{kT} - \frac{pv_k}{kT}\right) v_k^N \equiv \exp\left(-\frac{e_k}{kT} - \frac{pv_k}{kT} + N\ln(v_k)\right) \tag{15.2.2}$$

mennyiségekkel arányosak. Két ilyen valószínűség összehasonlításával kapjuk a (15.2.1) összefüggést.

Ha a (15.2.1) képlet helyett az eredeti *Metropolis*-képletet használnánk, akkor a véletlen bolyongás nem az egyensúlyi állapot környékén történne.

15.2.2. Nagykanonikus sokaság $[\mu, v, T]$, $[\boldsymbol{\mu}, v, T]$

Egykomponensű esetben (tiszta anyag) rögzítjük a térfogatot és a hőmérsékletet, és változtatjuk a molekulák számát, miközben a szabadentalpiát állandó értéken tartjuk. A szabadentalpia nem intenzív változó, és nem is olyan könnyen felfogható fogalom, mint az energia. Mégis, ha (adott referenciaállapothoz viszonyítva) ismerjük egy állapot szabadentalpiáját, akkor az adott szabadentalpia-érték fenntartása mellett vizsgálhatjuk a rendszer olyan mikroállapotait, melyek nem csak a molekulák helyzetében, hanem azok számában is különböznek.

E sokaság számításakor háromféle mozdítást kell szimulálni: egy-egy molekula hely-, irány-, vagy alakváltoztatását, egy molekula beillesztését a rendszerbe, és egy molekula eltávolítását a rendszerből. A beillesztést egyszerűbben beszúrásnak nevezzük. Ahogy egy-egy molekulát véletlenszerűen választunk ki mozdításhoz, ugyanígy véletlenszerűen választjuk ki, hogy melyik molekulamozdítás után próbálkozunk beszúrással, és véletlenszerűen választjuk ki azt is, hogy hova kerül az új molekula. Ha kicsi a sűrűség, akkor az új molekula nagy valószínűséggel üres helyre kerül, és a többi, már korábban a rendszerben levő molekulától való távolsága határozza meg a rendszer energiájának változását, ezzel együtt a beszúrás elfogadásának valószínűségét. Sűrű rendszerben a beszúrt molekula nagy valószínűséggel egy (vagy több) másik molekula közvetlen tasztó közlelébe kerül, esetleg teljesen átfed vele. Ilyenkor a beszúrás elutasításának nagy a valószínűsége. Ez azzal a hátrányos következménnyel jár, hogy sűrű rendszerek, pl. folyadékok ilyen szimulációja esetleg sokáig tart, mert csak nagyon sok próbabeszúrással kapunk statisztikaliag értékelhető számú elfogadott beszúrást. A véletlenszerűen kiválasztott molekula *eltávolítása* esetén ilyen gond nem lép fel.

A mozdítások elfogadásához vagy elutasításához a *Metropolis*-függvénybe nem az energiákat, hanem a sokaság állapotösszegében szereplő mennyiségeket kell helyettesíteni. Ennek alapján az átmenet valószínűsége a következő ***lenne***

$$p_{kj} \neq \min\left\{1\ ;\ \exp\left(-\frac{e_k - e_j}{kT} - \frac{\mu N_k - \mu N_j}{kT}\right)\right\} \tag{15.2.3}$$

ha nem vennénk figyelembe, hogy az elemszám változása miatt nem elég a konfigurációs állapotösszegben bekövetkező változásokat tekinteni, hanem a teljes állapotösszeg (4.4.1), illetve többkomponensű esetben (4.4.2) alakját is figyelembe kell venni az egyes állapotok valószínűségeinek meghatározásakor. Az egyes k mikroállapotok valószínűsége (4.4.1), (4.6.3) és (4.7.4) alapján:

$$p_k = \exp\left(-\frac{e_k}{kT} + \frac{\mu N_k}{kT}\right)\frac{v^{N_k}}{N_k!}\Lambda^{-3N_k} \tag{15.2.4}$$

Mivel beszúráskor és eltávolításkor a molekulák száma 1-gyel változik, az állapotátmenetek elfogadási valószínűségei a következők, ha a k. állapotban eggyel több molekula van, mint a j. állapotban:

$$p_{kj} = \min\left\{1; \exp\left(-\frac{e_k - e_j}{kT} + \frac{\mu}{kT}\right)\frac{v}{(N_j+1)\,\Lambda^3}\right\} \tag{15.2.5a}$$

$$p_{jk} = \min\left\{1; \exp\left(-\frac{e_j - e_k}{kT} - \frac{\mu}{kT}\right)\frac{N_k\Lambda^3}{v}\right\} \tag{15.2.5b}$$

avagy a λ abszolut aktivitással kifejezve:

$$p_{kj} = \min\left\{1; \exp\left(-\frac{e_k - e_j}{kT}\right)\frac{\lambda v}{(N_j+1)}\right\} \tag{15.2.5c}$$

$$p_{jk} = \min\left\{1; \exp\left(-\frac{e_j - e_k}{kT}\right)\frac{N_k}{\lambda v}\right\} \tag{15.2.5d}$$

Ha a beszúrási és eltávolítási kísérletek valószínűségei azonosak, akkor a (15.2.5a) – (15.2.5d) képletek alkalmazása biztosítja a rögzített szabadentalpiához tartozó egyensúlyi helyzet megközelítését, majd a körülötte bolyongást.

Elegyek esetében minden komponenshez meg kell adni a kémiai potenciált, és az egyes komponensek beszúrását és eltávolítását külön külön, egyszerű esetben egyenletes valószínűség szerint kell megpróbálni. (Ettől eltérő próba-valószínűségek is használhatók, azonban akkor az elfogadások valószínűségeit úgy kell módosítani, hogy a *14.3. alfejezetben* leírt szimmetria [a mikroállapotok állandó valószínűsége] teljesüljön.)

15.2.3. Fél-nagykanonikus sokaság $[\boldsymbol{N}/\boldsymbol{\mu}, v, T]$

Elegyek esetében alkalmazható a fél-nagykanonikus sokaság, melyben egyes komponensek molekulaszámát rögzítjük, a többi komponensnek pedig a kémiai potenciálját rögzítjük. Alkalmazható pl. ozmotikus egyensúlyok számítására,vagyis olyan esetekben, amikor csak egyes komponensek hatolnak át a rendszer falán. A fél-nagykanonikus sokaságról a **18 fejezetben** bővebben írunk.

15.3. A MC szimuláció előnyei és korlátai

A Monte Carlo szimuláció nem igényli a mozgásegyenletek megoldását, ezért nem merül fel azok stabilitásának problémája, és nem kell a mozgásállapotok jellemzőit számolni és tárolni. Ugyanezért viszont nem is alkalmas a kinetikus jelenségek modellezésére. A viszkozitás, diffúzió, hővezetés, hangsebesség, és hasonló tulajdonságok MC szimulációval nem vizsgálhatók. Természetesen csak egyensúlyi állapotok vizsgálhatók vele. (Ezzel szemben MD szimulációval nemegyensúlyi, tranziens jelenségek is vizsgálhatók.)

Míg a MD szimulációnál a diferenciálegyenletek stabilitása a probléma, a MC szimulációnál hasonló gondot okoz a véletlen számok generálása. Mivel nagyon sok véletlen számot kell előállítani, mindig fennáll a veszély, hogy a pszeudo-véletlenszám generátor rutinok által szolgáltatott, szükségszerűen determinisztikus sorozat periodikusan ismétlődő szakaszokból áll, illetve bizonyos ciklusokban erős korrelációt mutat, és ezzel meghamisítja az eredményt. A valódi (analog) véletlenszám-generátorok alkalmazása kiküszöbölhetné ezt a hibaforrást, de akkor a számítások nem lennének reprodukálhatók.

A MC szimuláció igazi előnye a MD szimulációval szemben a virtuális sokaságokban való számítás, illetve a virtuális elmozdítások alkalmazása. Ezekre a továbbiakban látunk majd példát. Míg a MD szimuláció a molekulák valódi mozgását igyekszik modellezni, a MC szimulációban egy-egy molekulát nem időben, hanem térben mozgatunk, sőt, azonosságát is megváltoztathatjuk (pl. metánból etánná változtatjuk valamilyen valószínűséggel). A differenciálisan kicsiny lépésekben mozgáshoz képest nagy léptékű elmozdítások csökkentik annak valószínűségét, hogy a rendszer szimulált állapotai csak egy lokális (vagyis nem a globális) egyensúlyi helyzet, metastabil állapot körül ingadozzanak. A metastabil állapot elkerülését azonban a MC szimuláció sem garantálja, és nem ismert olyan kritérium, amivel a metastabil állapot felismerhető lenne, ha a valódi stabil állapotot nem ismerjük.

16. fejezet

Fázisegyensúlyok közvetlen szimulációja Gibbs-sokaságokban

16.1. Fázisegyensúlyi szimuláció valódi sokaságokban

A fázisegyensúlyok szimulációjának triviális sokasága a kanonikus sokaság. Eszerint a molekulákat elhelyezzük az adott térfogatú edényben, megadjuk a hőmérsékletet, és ha a szimuláció eredményeképpen eltérő tulajdonságú fázisok alakulnak ki, akkor a kapott fázisok egyensúlyban vannak egymással. Ez a módszer azonban nagyon bizonytalan, a gyakorlatban nem használható. Ennek fő oka a különböző tulajdonságú fázisok érintkezési helyein kialakuló határfelületi feszültség, illetve pára vagy gázfázis jelenléte esetén a fázisok sűrűség-különbsége.

Alacsony tenziójú folyadékok esetén a pára fázisban nagyon kevés molekula található, hiába alkalmazunk nagyon nagy molekulaszámot a rendszer egészére. Így a pára fázis jellemzése nagyon bizonytalan.

Hacsak nem rendkívül kicsi a felületi feszültség (pl. habok esetében), a határfelület közelében elhelyezkedő molekulák, és azok potenciálja, a rájuk ható erők elhanyagolhatók a makroszkópikus rendszer fázisegyensúlyának meghatározásában. Sőt, a kémiai potenciálok egyenlősége, mint a fázisegyensúly ***szükséges*** feltétele, a fázisok ***belsejében*** uralkodó viszonyokra vonatkozik. Ezzel szemben a teljes rendszer a fázishatáron elhelyezkedő molekulákat is tartalmazza. A fázisegyensúly ***elégséges*** feltétele a ***teljes*** rendszer szabadentalpiájának minimuma, ami nem csak a két fázis, hanem a kialakuló határfelület molekuláinak hatását is figyelembe veszi.

A MC szimuláció (és a MD szimuláció is) azon alapul, hogy a térbeli elrendeződés meghatározásához közvetlenül a molekulák közti erőket és kölcsönhatási potenciálokat számítjuk, és elsősorban ezeket vesszük figyelembe. Azonban éppen ezen erők és potenciálok okozzák a határfelületi feszültséget, így a szimuláció a határfelületi feszültség kialakulásáról is számot ad. Hogy a szimuláció eredménye megbízható legyen, a határfelület kialakulásához elegendően nagy számú molekulából álló határfelületre, és ehhez mérten olyan nagy számú molekulából álló fázisokra lenne szükség, hogy a határfelületi molekulák számaránya az összes molekulához viszonyítva a valós rendszerekben tapasztalható arányt közelítse. Ez elfogadhatatlan mértékben növeli a szimuláció számításigényét.

Példaképpen tekintsünk elemi kockákból álló rendszert, melyben a kocka sarkain helyezkednek el a molekulák. Legyen egy összefüggő fázis kocka alakú, és csak a legszélső molekulákat számítsuk a határréteghez tartozónak. Ekkor egy 1000 molekulából álló rendszernek 48,8 %-a szélső molekula, egy 8000 molekulából álló rendszernél ez 27,1 %, és még 1 millió molekula esetében sem kisebb a határréteget alkotó molekulák aránya 5,88 %-nál.

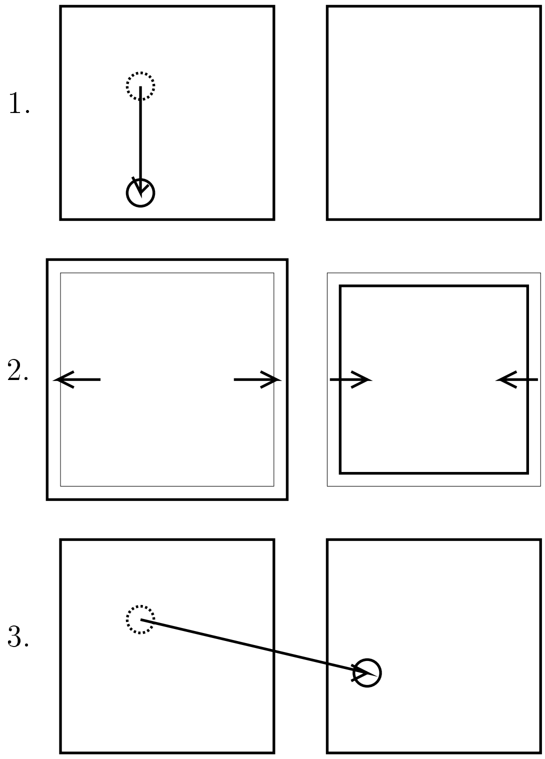
Minél nagyobb a felületi feszültség, annál nagyobb annak hatása, tehát annál inkább figyelembe kell venni. Másrész viszont minél kisebb a felületi feszültség, annál kevésbé valószínű, hogy a modellezett rendszerben észleljük a fázisok elkülönülését. A valóságban a fázisok vagy külső tér hatására (gravitáció, elektromos tér) összefüggő térrészeket foglalnak el, vagy diszperz rendszert alkotnak. E két megjelenési mód között azonban nincs éles átmenet. A szimulációtól nem várható, hogy a kialakuló fázisok összefüggő térrészeket foglaljanak el, hacsak mesterségesen be nem vezetünk egy erős külső teret, ami rontja az eredmény megbízhatóságát. Ha viszont diszperz rendszer alakul ki, akkor egyrészt nagy a fázishatár-felület, másrészt csak bizonytalanul lehet kijelölni a fázisok helyét, és összegyűjteni a fázisok tulajdonságaira vonatkozó adatokat.

Mindezek miatt a kanonikus sokaságot a fenti módon nem alkalmazzuk fázisegyensúlyok modellezésére. Azonban ugyanazon okok miatt az izoterm-izobar sokaság és a nagy-kanonikus vagy fél-nagykanonikus sokaság sem alkalmas erre. Ezek helyett a fázisegyensúly közvetlen szimulációjára a *Gibbs-sokaságok* alkalmazhatók. Ezeket a következő alfejezetekben ismertetjük.

16.2. Kanonikus Gibbs-sokaság $[\sum_j N_j, \sum_j v_j, T]$

A Gibbs-sokaság (*Panagiotopulos, 1987*; *Smit–de Smedt–Frenkel, 1989*; *Smit–Frenkel, 1989*) olyan **virtuális** sokaság, mely egynél több, fázishatárral nem érintkező részrendszerből áll, és az egyes részrendszerek között megengedett a molekulák cseréje. A szimulációban háromféle elemi mozdítás fordul elő **(16.1 ábra)**: 1. egy molekula helyzetének megváltozása az aktuális részrendszerben (fázisban), 2. egy részrendszer (fázis) térfogatának megváltozása legalább egy másik részrendszer térfogatának egyidejű megváltoztatásával, 3. egy molekula áthelyezése egyik részrendszerből (fázisból) egy másik részrendszerbe (fázisba).

Az egyes részrendszerek felelnek meg a lehetséges fázisoknak, és mivel mindegyik részrendszerben, egymástól függetlenül alkalmazhatjuk a periodikus határfeltételeket, nincs érintkezési határfelület. Az elemi mozdítások próba-valószínűségeinek és elfoga-



16.1. ábra. *Gibbs*-sokaság mozdításai

dási valószínűségeinek alkalmas megválasztásával a rendszer véletlen bolyongása megközelíti az egyensúlyi állapot körüli bolyongást, és az egyes részrendszerek egymással egyensúlyi részrendszerek lesznek. Ha az egyensúlyi rendszerben nincs fáziselkülönülés, akkor a részrendszerek egyenértékűek, egyforma átlagos tulajdonságúak. Ha van fáziselkülönülés, akkor az egyes részrendszerek az egyensúlyi fázisoknak megfelelő tulajdonságúak (pl. sűrűségűek) lesznek.

Ha (egykomponensű esetben) a teljes rendszer molekulaszámát, hőmérsékletét és térfogatát rögzítjük, akkor a teljes rendszer olyan kanonikus sokaságként tekinthető, melyből mesterségesen eltávolítottuk a fázishatárt. Az egyes részrendszerek viszont attól függően viselkednek kanonikus, izobar, vagy nagykanonikus sokaságként, hogy éppen milyen MC elemi lépést végzünk.

1. **Belső mozdítások.** Amikor az egyik (például az s) részrendszerben egy molekula helyzetét megváltoztatjuk (akár helyét, akár irányát, akár alakját), akkor az illető részrendszerben a molekulák száma, a hőmérséklet és a térfogat változatlan, tehát $[N^{(s)}, v^{(s)}, T]$ kanonikus sokaságként viselkedik. A próbamozgatás elfogadási valószínűségét tehát ennek megfelelően kell kiszámítani. *Metropolis* -függvényt alkalmazva:

$$p_{kj} = \min\left\{1 \ ; \ \exp\left(-\frac{\Delta e_{kj}^{(s)}}{kT}\right)\right\} \tag{16.2.1}$$

2. **Térfogatcserék.** Ha egy (s) részrendszer $v^{(s)}$ térfogatát változtatjuk, akkor a többi részrendszer térfogatát is vele kell változtatni, hogy a teljes rendszer térfogata változatlan maradjon:

$$\sum_s \Delta v^{(s)} = 0 \ ; \ \sum_s v^{(s)} = v \tag{16.2.2}$$

Mivel azonban az egyes részrendszerek egymással egyensúlyban vannak, a változtatás elfogadásának valószínűségét úgy kell megadni, hogy az egyes részrendszerekben azonos (bár előre ismeretlen) p nyomás alakuljon ki. Ennélfogva az egyes részrendszereket az ismeretlen p nyomáshoz tartozó $[N^{(s)}, p, T]$ izoterm-izobar sokaságoknak kell tekintenünk. Ha a rendszer az $s \in \{1, 2\}$ részrendszerekből áll, akkor a valószínűségek aránya:

$$P_{kj}^{(1)} = \exp\left(-\frac{e_k^{(1)} - e_j^{(1)}}{kT} - \frac{p\Delta v}{kT}\right)\left(\frac{v_j^{(1)} + \Delta v}{v_j^{(1)}}\right)^{N^{(1)}} \tag{16.2.3a}$$

$$P_{kj}^{(2)} = \exp\left(-\frac{e_k^{(2)} - e_j^{(2)}}{kT} + \frac{p\Delta v}{kT}\right)\left(\frac{v_j^{(2)} - \Delta v}{v_j^{(2)}}\right)^{N^{(2)}} \tag{16.2.3b}$$

Bár a két részrendszer térfogatváltozása egymástól nem független, föltesszük, hogy az egyes részrendszerek önmagukban vett bolyongását ez nem befolyásolja, így a valószínűségek szorzatával számolhajuk a lépés utáni és előtti valószínűségek arányát

$$P_{kj} = \exp\left(-\frac{\Delta e^{(1)} + \Delta e^{(1)}}{kT}\right)\left(\frac{v_j^{(1)} + \Delta v}{v_j^{(1)}}\right)^{N^{(1)}}\left(\frac{v_j^{(2)} - \Delta v}{v_j^{(2)}}\right)^{N^{(2)}} \tag{16.2.4a}$$

és ebből a lépés elfogadásának valószínűségét:

$$p_{kj} = \min\left\{1; \exp\left(-\frac{\Delta e^{(1)} + \Delta e^{(1)}}{kT}\right)\left(\frac{v_j^{(1)} + \Delta v}{v_j^{(1)}}\right)^{N^{(1)}}\left(\frac{v_j^{(2)} - \Delta v}{v_j^{(2)}}\right)^{N^{(2)}}\right\} \tag{16.2.4b}$$

Megfigyelhető, hogy az ismeretlen p egyensúlyi nyomás nem szerepel az elfogadási valószínűség kifejezésében.

3. **Áthelyezések.** Ha egy molekulát áthelyezünk a (2) részrendszerből az (1) részrendszerbe, akkor az egyes részrendszerekben változatlan a térfogat és a hőmérséklet, viszont az egyensúly csak akkor áll fenn a részrendszerek között, ha az egyelőre ismeretlen μ kémiai potenciálok azonosak. Ennek megfelelően az egyes részrendszerek $[\mu, v^{(s)}, T]$ nagykanonikus sokaságként kezelhetők, a megfelelő állapot-valószínűségi arányokkal:

$$P_{kj}^{(1)} = \exp\left(-\frac{\Delta e_{kj}^{(1)}}{kT} + \frac{\mu}{kT}\right)\frac{v^{(1)}}{\left(N_j^{(1)} + 1\right)\Lambda^3} \tag{16.2.5a}$$

$$P_{kj}^{(2)} = \exp\left(-\frac{\Delta e_{kj}^{(2)}}{kT} - \frac{\mu}{kT}\right)\frac{N_j^{(2)}\Lambda^3}{v^{(2)}} \tag{16.2.5b}$$

Bár a két részrendszer a molekulaszám-megmaradás miatt nem független egymástól, önmagukban a valószínűség-arányok függetlenek, és szorzatuk vehető:

$$p_{kj} = \min\left\{1; \exp\left(-\frac{\Delta e_{kj}^{(1)} + \Delta e_{kj}^{(2)}}{kT}\right)\frac{v^{(1)}}{v^{(2)}}\frac{N_j^{(2)}}{N_j^{(1)} + 1}\right\} \tag{16.2.6}$$

Megfigyelhető, hogy az ismeretlen μ kémiai potenciál nem (és a Λ *de Broglie* hullámhossz sem) szerepel az elfogadási valószínűség kifejezésében.

Az egyes részrendszereket egyenlő valószínűséggel kell kijelölni molekula-áthelyezéshez, hogy biztosítsuk a szimmetriát.

Elegyek esetében csak a 3. lépésfajta, vagyis a molekula-áthelyezés módosul. Mivel többféle molekula van jelen, az egyes molekulák bizonyos, célszerűen egyenlő valószínűséggel választandók ki áthelyezésre. Ettől eltérő valószínűségek is alkalmazhatók, de akkor a szimmetria biztosításához az elfogadási valószínűségeket is megfelelően módosítani kell.

Sűrű közegek esetében nagy valószínűséggel kerül a próbaképpen áthelyezett molekula egy már ott levő molekula közvetlen közelébe, vagy éppen vele átfedően. Így a beszúrási próba csak nagyon kis valószínűséggel vezet sikerre, vagyis ritkán fogadjuk el, és ezért ugyanolyan konvergencia-problémák léphetnek föl, mint a nagykanonikus sokaság szimulációjakor.

16.3. Izoterm-izobar Gibbs-sokaság $[\sum_j N_j, p, T]$

Ha nem a teljes térfogatot, hanem a közös nyomás írjuk elő, akkor az előző alfejezethez képest csak a 2. lépés, vagyis a térfogatváltozás kezelése módosul (*Panagiotopulos, 1988*; *Smit–de Smedt–Frenkel, 1989*; *Smit–Frenkel, 1989*). Mivel itt nem követelmény a térfogatok összegének állandósága, a $v^{(s)}$ térfogatváltozások egymástól függetlenek, és nem esnek ki algebrailag az egyes részrendszerekre vonatkozó izoterm-izobar változások valószínűségeinek szorzásakor. Ennek megfelelően az elfogadás valószínűsége a következő lehet:

$$p_{kj} = \min\left\{1; \exp\left(-\frac{\Delta e^{(1)} + \Delta e^{(1)}}{kT} - \frac{p\Delta v^{(1)} + p\Delta v^{(2)}}{kT}\right)\right.$$
$$\left.\left(\frac{v_j^{(1)} + \Delta v^{(1)}}{v_j^{(1)}}\right)^{N^{(1)}} \left(\frac{v_j^{(2)} + \Delta v^{(2)}}{v_j^{(2)}}\right)^{N^{(2)}}\right\} \tag{16.3.1}$$

A tapasztalat azt mutatja, hogy az egyes elemi lépések egyenkénti végrehajtása gyorsabb és biztosabb konvergenciát eredményez, mint ezek összekapcsolása. Ennek megfelelően célszerű egyszerre mindig csak az egyik részrendszer térfogatát változtatni.

A nyomás és a hőmérséklet rögzítése esetenként célszerűbb lehet a nyomás és a térfogat rögzítésénél, ha elegyek fázisegyensúlyát kívánjuk számítani. A tapasztalat azt mutatja, hogy a ***kondenzált*** fázisok egyensúlyát elsősorban adott nyomáson és a hőmérsékleten kereshetjük. A térfogat rögzítésével gáz (gőz) fázis jelenhet meg, vagy ellenkezőleg, irreálisan nagy, a vizsgált tartományon kívül eső nyomás tartozhat a rögzített térfogathoz.

16.4. Fél-nagykanonikus sokaság $[\boldsymbol{N}/\boldsymbol{\mu}, v, T]$

Ennek szimulációja során részben a kanonikus és a nagy-kanonikus sokaságok szimulációjából ismert lépéseket hajtjuk végre az ott megismert elfogadási arányokkal, azonban egy új lépéstípust is bevezetünk: az azonosság-váltást (*Kofke–Henning, 1999*; *Kofke, 1998*; *Kofke–Glandt, 1988*).

A molekulák teljes N számát rögzítjük, és az ingadozó egyensúlyi összetételt a szimuláció eredményeképpen átlagként nyerjük. A szimulációval egy olyan rendszer összetételét határozzuk meg, mely egy másik rendszerrel egyensúlyban van. Vagyis ismert egy fázis összetétele, ismertek a benne szereplő i komponensek μ_i kémiai potenciáljai (például közel tökéletes gázfázisban ismerjük ezeket, és keressük a folyadékfázis összetételét). Az újabb mozdításfajta a véletlenszerűen kiválasztott molekula fajtájának (típusának) megváltoztatása. Például egy vízmolekulát etanol-molekulává változtatunk, és újraszámítjuk az potenciálokat. A kémiai potenciál egyensúlyban megegyezik a másik fázisével, úgyhogy a kémiai potenciálnak az identitásváltás következtében fellépő változása könnyen számítható. A *Metropolis*-képletben szereplő potenciál alakja $exp(-\beta\Delta u + \sum_i N_i\beta\Delta\mu_i)$, ahol az i indexek az eredeti és az új típusra terjednek ki.

Ha egyéb egyensúlyi tulajdonságot keresünk, pl. adott folyadékösszetételhez keresünk egyensúlyi páraösszetételt és hőmérsékletet (buborékpont-számítás), akkor virtuális típusváltás is használható. Ez azt jelenti, hogy a rögzített összetételű fázisban megváltoztatjuk egy molekula típusát, számítjuk a megváltozott potenciálokat, majd visszaállítjuk az eredeti állapotot (soha nem fogadjuk el a mozdítást). Az így kapott potenciálváltozások parciális moláris entalpiák és térfogatok meghatározására használhatók föl.

16.5. Ozmotikus Gibbs-sokaság $[\Delta p, T, N_{i\in\beta,j}, \sum_j v_j, \sum_{ij} N_{i\in\alpha,j}]$

Ha elegyek esetében rögzítjük egyes komponensek molekulaszámát (egy β komponenshalmaz esetére) az egyes részrendszerekben, és csak a többi komponens cseréjét engedjük meg (egy α komponenshalmaz esetére), akkor ozmotikus (vagy membrán-) egyensúlyokat modellezhetünk (*Panagiotopulos, 1988*; *Smit–de Smedt–Frenkel, 1989*; *Smit–Frenkel, 1989*). Célszerű a feladatot úgy megfogalmazni, hogy a hőmérséklet és az össz-térfogat mellett a két részrendszer Δp nyomáskülönbségét rögzítjük. Ekkor csak a Δv térfogatcsere elfogadásának valószínűségét kell módosítani:

$$p_{kj} = \min\left\{1; \exp\left(-\frac{\Delta e^{(1)} + \Delta e^{(1)}}{kT} + \frac{\Delta p \Delta v}{kT}\right) \left(\frac{v_j^{(1)} + \Delta v}{v_j^{(1)}}\right)^{N^{(1)}} \left(\frac{v_j^{(2)} - \Delta v}{v_j^{(2)}}\right)^{N^{(2)}}\right\} \tag{16.5.1}$$

16.6. A Gibbs-sokaságok alkalmazásának korlátai

A kritikus pont közelében a Gibbs-sokaságok nem, vagy csak nagyon bizonytalanul alkalmazhatók (ami a gyakorlatban ugyanazt jelenti). A kritikus pont közelében (akár pára-folyadék, akár folyadék-folyadék kritikus pontjáról legyen szó) olyan közel kerülnek egymáshoz a fázisok tulajdonságai (pl. sűrűség, összetétel, vagy tetszőleges más, számított tulajdonság), hogy a fázishatár kialakulásának energia-többlete (illetve szabadenergia- vagy szabadentalpia-többblete a megfelelő sokaságokban) elhanyagolhatóan kis értékre csökken.

Ezért számottevő valószínűséggel képződnek fázishatár-kezdemények a vizsgált részrendszerek belsejében. Ezek ideiglenesen fennmaradnak, és az eredményeket kiértékelhetetlenné teszik. Ez megfelel annak a valódi jelenségnek, hogy a kritikus pont közveten közelében diszperz rendszert észlelünk. Ennek következtében gyakorlatilag két részrendszerben végzünk olyan közvetlen egyensúlyi szimulációt, amiről a *16.1. alfejezetben* írtunk.

Ugyanezért nagyon nagy valószínűséggel cserélődik szimuláció közben a vizsgált részrendszerek hovatartozása. Például pára-folyadék egyensúly modellezésekor egy A és egy B részrendszerről nem lehet előre tudni, hogy melyikük lesz a folyadék, és melyikük a pára fázis. Ha ezek szerepe szimuláció közben gyakran cserélődik, az nagyon megnehezíti az eredmények kiértékelését. Ha mesterséges korlátozásokkal előírjuk az egyes részrendszerek szerepét (pl. az egyikben legyen mindig kisebb a sűrűség, mint a másikban), akkor ezzel a korláttal a fázisteret mesterségesen szűkítjük (csonkítjuk), és így tovább csökken az eredmények megbízhatósága.

A Gibbs-sokaságok alkalmazhatók a kritikus pontok mindkét oldalán, ha a rendszer állapota elég távol van a kritikustól. Ha nincs fázismegoszlás, akkor a két részrendszerben azonos egyensúlyi állapot alakul ki.

A fázishatár-görbék felderítésére a kritikus pont közelében inkább a *termodinamikai integrálás* és a *kiterjesztett sokaságok* módszereit javasolhatjuk. Mindkét módszercsoportot a ***17. Fejezetben*** tárgyaljuk.

Nagy sűrűségű közegben nehezen, azaz csak nagyon kis valószínűséggel találunk olyan térrészt, ahová egy újabb molekula sikerrel szúrható be. Különösen nehéz a láncszerű molekulák (pl. n-alkánok, láncpolimerek) és még nehezebb a térhálós molekulák, globulumok, enzimek beszúrása. Ezekben az esetekben a próbabeszúrások túlnyomó többsége után a rendszer össz-potenciálja nagyobb, mint előtte, így a legtöbb próbabeszúrást nagy valószínűséggel elvetjük. Ennek az a káros következménye, hogy csak nagyon hosszú szimuláció után kapunk statisztikailag kiértékelhető számú molekulaáthelyezést (mint mozdítást), vagyis a szimuláció elfogadhatatlanul lassú lesz. Például, míg egy metán molekula vagy egy metilén "monomer" csoport beszúrása közönséges nyomású és hőmérsékletű szerves folyadékba kb. 0,005 valószínűséggel sikeres, addig annak valószínűsége, hogy egy véletlenül kiválasztott konfomációjú n-oktánt sikerrel szúrjunk be véletlenül kiválasztott helyre: kb. 10^{-18} (*Mooij et al, 1992*). Kisméretű molekulák esetében is hasonló problémát okozhat, és hasonlóan oldható meg az a jelenség, hogy egyes esetekben a molekulák térbeli elhelyezkedése erős rendeződést mutat. Például a víz kisméretű molekuláinak elhelyezkedése az erős polarizáció és a hidrogénkötések miatt folyadékállapotban is távol van a teljes rendezetlenségtől, és egy-egy molekula beszúrásának sikere jelentősen függ a molekula irányultságától. Többek között az ilyen molekulák mozgatásának és beszúrásának kezelésére fejlesztették ki a *konfigurációs torzítás* módszereit, melyeket a ***18. Fejezetben*** tárgyalunk.

17. fejezet

A kémiai potenciálok különbségének számítása

17.1. Többlet kémiai potenciál számítása a fantom-részecskék (*Widom*) módszerével

A fázisok egyensúlyának szükséges feltétele a kémiai potenciálok egyenlősége. Nem csak a közelítő modellek kereshetik ennek alapján a fázisegyensúlyt, hanem a szimulációs módszerek is alkalmazhátják ezt a feltételt. A kémiai potenciál, csakúgy mint az entrópia, az eloszlásra jellemző adat. Mint azt a *14.2. alfejezetben* rögzítettük, az állapotösszeg, és ennek megfelelően az olyan eloszlásjellemzők, mint szabadentalpia, a szabadenergia, vagy az entrópia MC szimulációval nem (és MD szimulációval sem) számíthatók ki.

Ez azonban nem akadálya annak, hogy két különböző állapot eloszlásjellemzőjének **különbségét** számítsuk szimulációval. Az állapotösszegek aránya és a belőlük képzett logaritmikus kifejezések különbsége becsülhető szimulációval. Ehhez nem kell mást tenni, mint a sokaság szimulációja közben időnként megpróbálni egy újabb részecske beszúrását, véletlenszerűen kiválasztott helyen (*Widom, 1963*). Az ilyen beszúrással kapott állapot energiája úgy számítható, mint a beszúrás előtti állapot energiája plusz a beszúrt részecske és az összes többi részecske közti kölcsönhatás energiája. A szimuláció során a beszúrási próbálkozásban kapott Δe energianövekedéshez tartozó $\exp(\Delta e/kT)$ *Boltzmann*-faktorok átlaga szoros kapcsolatban van a két állapotösszeg viszonyával. A beszúrást utáni új mikroállapotot ***nem fogadjuk el***, vagyis az eredeti részecskeszámot megőrizve, mindig az eredeti sokaságban mérjük a beszúrás hatását. Ezért nevezzük e módszert a ***fantom-részecskék*** módszerének.

17.1.1. Fantom részecskék a kanonikus sokaságban

A kanonikus sokaságban az állapotösszeg logaritmusa a *Helmholtz*-féle szabadenergiával áll szoros kapcsolatban:

$$a = -kT \ln \Omega \tag{17.1.1}$$

és innen származtatható a kémiai potenciál:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial a}{\partial N_i}\right)_{v,T,\widehat{N}} \tag{17.1.2}$$

Ennélfogva érdemes összehasonlítani az $[N, v, T]$ és az $[N+1, v, T]$ kanonikus sokaságok állapotösszegeit, hiszen

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \approx \frac{\ln \Omega_{N+1} - \ln \Omega_N}{(N+1) - N} = \ln \Omega_{N+1} - \ln \Omega_N = \ln \frac{\Omega_{N+1}}{\Omega_N} \tag{17.1.3}$$

Hogy világosan lássuk az összefüggéseket, nem elég csak a konfigurációs integrálok arányát tekinteni, hanem a teljes állapotösszeget kell felírni (4.4.1), (4.6.3) és (4.7.4) alapján:

$$\Omega_N^{kf} = v^N \iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N)})}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N)} \tag{17.1.4}$$

$$\Omega_N = \frac{\Omega_N^{kf}}{\Lambda^{3N} N!} = \frac{v^N}{\Lambda^{3N} N!} \iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N)})}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N)} \tag{17.1.5}$$

A konfigurációs integrálban és az állapotösszegben a térfogat hatványa a szimulációs doboz mérete szerinti skálázás miatt szerepel, ugyanúgy, mint a *15.2. alfejezetben.* Ugyanis, bár valamely q tulajdonság átlagának számítására szolgáló általános (14.2.14) képletben a rendszer valódi $v \sim L^3$ térfogata fölött integrálunk, a skálázás miatt az integrálást valójában csak egy referencia $v_\circ \sim L_\circ^3$ térfogat fölött hajtjuk végre. Így minden molekula minden tér-koordinátája szerint, vagyis N^3 térkoordináta szerint egy-egy arányos szorzószámmal kell módosítani a kapott integrál-becslést. A referencia-térfogatot az egyszerűség kedvéért egységnyinek választva éppen egy v^N módosító tényezőt kapunk. Ezt most azért tüntetjük föl, hogy az N molekulaszám szerepe világosan lássék. Hasonlítsuk össze az Ω_N állapotösszeget az Ω_{N+1} állapotösszeggel:

$$\Omega_{N+1} = \frac{v^{N+1}}{\Lambda^{3(N+1)}(N+1)!} \iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N+1)})}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N+1)} \tag{17.1.6}$$

A két állapotösszeg aránya, illetve a (17.1.3) értelmében képzett közelítő kémiai potenciál:

$$\frac{\Omega_{N+1}}{\Omega_N} = \left(\frac{v}{(N+1)\Lambda^3}\right) \frac{\iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N+1)})}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N+1)}}{\iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N)})}{kT}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N)}} \tag{17.1.7}$$

$$\mu = -kT \ln \frac{\Omega_{N+1}}{\Omega_N} =$$

$$-kT \ln \left(\frac{v}{(N+1)\Lambda^3} \right) - kT \ln \frac{\iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N+1)})}{kT} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N+1)}}{\iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N)})}{kT} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N)}} \tag{17.1.8}$$

A (17.1.8) összefüggésben világosan elkülönül egyrészről a tökéletes gáz kémiai potenciálja (v.ö. (4.9.7a)), ahol most az egyszerűség kedvéért belső szerkezet nélküli molekulákat tekintünk, tehát $K = 1$ és $\Omega_1^b = 1$

$$\mu^{\square} = -kT \ln \left(\frac{v}{N\Lambda^3} \right) \approx -kT \ln \left(\frac{v}{(N+1)\Lambda^3} \right) \tag{17.1.9}$$

és másrészről a kémiai potenciál többlete az adott térfogaton és hőmérsékleten, ami a kölcsönhatási energiák jelenlétének következménye:

$$\Delta_{VT}\mu = -kT \ln \frac{\iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N+1)})}{kT} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N+1)}}{\iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N)})}{kT} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N)}} \tag{17.1.10}$$

A logaritmus alatt szereplő arány úgy is felfogható, mint annak az energiaváltozásnak várható értéke, ami azzal jár, hogy az $[N, v, T]$ sokaságba egy újabb molekulát szúrunk be. Legyen

$$\Delta e_{N+1} \equiv e(\boldsymbol{x}^{(N+1)}) - e(\boldsymbol{x}^{(N)}) \tag{17.1.11}$$

akkor

$$\Delta_{VT}\mu = -kT \ln \int M_N \left[\exp\left(-\frac{\Delta e_{N+1}}{kT} \right) \right] \mathrm{d}\boldsymbol{x}_{N+1} \tag{17.1.12}$$

ahol $\boldsymbol{x}_{N+1}$ a beszúrt molekula helye, és $M_N[\dots]$ az N molekulát tartalmazó sokaság szerinti várható érték, mert ez épp az alábbi aránnyal azonos:

$$M_N \left[\exp\left(-\frac{\Delta e_{N+1}}{kT} \right) \right] = \frac{\iint \cdots \int \exp\left(-\frac{\Delta e_{N+1}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N)})}{kT} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N)}}{\iint \cdots \int \exp\left(-\frac{e(\boldsymbol{x}^{(N)})}{kT} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N)}} \tag{17.1.13}$$

Ennélfogva a (17.1.12) potenciál-többlet egyszerűen az N molekulát tartalmazó sokaság fölött vett átlagként számítható. Ez elvben úgy történne (de a gyakorlatban nem úgy történik), hogy az N-elemű kanonikus sokaság MC szimulációja közben mintákat veszünk a (17.1.12)-ben szereplő ***integrál*** értékeiről, majd ezeket átlagoljuk.

A (17.1.12)-ben szereplő integrált egyszerű (egyenletes eloszláson alapuló, súlyozatlan) MC átlaggal közelíthetjük. Ehhez több (sok) véletlen helyvektort generálunk a térben egyenletes eloszlás szerint, és a kapott helyekre egyenként (nem egyszerre) beszúrunk egy-egy molekulát. Minden egyes molekula beszúrása ideiglenes (fantom-molekula), és csak addig tart, míg kiszámítjuk a beszúráshoz tartozó energiatöbbletet. Vagyis minden egyes beszúrás számítása után visszaállítjuk a beszúrás előtti állapotot. Az így kapott értékek átlagát a (14.2.7) képlet szerint a rendszer térfogatával kellene szorozni, hogy megkapjuk az integrál értékét. Azonban a szimulációt nem a valódi térfogatban, valódi térkoordináták szerint, hanem skálázott koordináták szerint végezzük, aminek eredménye éppen kiküszöböli a térfogati szorzót.

Ezért a gyakorlatban nem kell minden egyes ilyen mintavételezéskor átlagot számítani és térfogattal szorozni, hanem ehelyett egyszerűen ***az egész szimuláció során kapott fantom-energiatöbbleteket átlagolva megkapjuk a kémiai potenciál többletét***.

17.1.2. Fantom részecskék az izoterm-izobar sokaságban

Az izoterm-izobar sokaságban az állapotösszeg logaritmusa a *Gibbs*-féle szabadentalpiával áll szoros kapcsolatban:

$$g = -kT \ln \Theta \tag{17.1.14}$$

és innen származtatható a kémiai potenciál:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial g}{\partial N_i} \right)_{p,T,\widehat{N}} \tag{17.1.15}$$

A kanonikus sokaságban alkalmazott levezetés analógiája az izoterm-izobar sokaságban a kémiai potenciál alábbi felbontásához vezet:

$$\mu = \mu^{\square} + \Delta_{PT}\mu \tag{17.1.16}$$

ahol (a tökéletes gáztörvényt is felhasználva)

$$\mu^{\square} = -kT \ln \left(\frac{kT}{p\Lambda^3} \right) \tag{17.1.17}$$

és

$$\Delta_{PT}\mu = -kT \ln \int M_N \left[\frac{pv}{(N+1)kT} \exp \left(-\frac{\Delta e_{N+1}}{kT} \right) \right] \mathrm{d}\boldsymbol{x}_{N+1} \tag{17.1.18}$$

A mintavétel és az átlagolás ugyanúgy történik, mint a kanonikus sokaságban, de most nem egyszerűen a Δe energianövekedést, hanem a $v\Delta e$ szorzatokat átlagoljuk, és ezt az átlagot szorozzuk a $p/((N+1)kT)$ konstans értékkel. További egyszerűsítésre ad módot, hogy ha nem vagyunk a kritikus pont közelében, akkor a v térfogat ingadozása kicsiny, és ezért az aktuális v érték helyettesíthető átlagával, w-vel. Ekkor ugyanúgy csak a Δe energianövekedést mérjük és átlagoljuk, mint a kanonikus sokaságban, és az így kapott átlagot szorozzuk a $pw/((N+1)kT)$ értékkel. Figyelem: a kritikus pont közelében nem használható v helyett w !

17.1.3. Beszúrás kontra eltávolítás

Kanonikus sokaságban a kémiai potenciál a (17.1.12) képlettel számítható, vagyis, mint azt a *17.1.1. szakaszban* említettük, az N-elemű sokaság fölött egyszerűen a fantom-molekulák beszúrásával kapcsolatban észlelt alábbi átlaggal becsülhető:

(!)
$$\Delta_{VT}\mu = -kT \ln \left[\left\langle \exp\left(-\frac{\Delta e_{N+1}}{kT} \right) \right\rangle_N \right] \qquad (17.1.19)$$

ahol most a $\langle\rangle_N$ zárójel és index jelöli a megfelelő átlagot. Látszólag ugyanilyen alkalmas lenne becslésre az eltávolítással kapcsolatos energiaváltozás átlaga is:

(?!)
$$\Delta_{VT}\mu = -kT \ln \left[\left\langle \exp\left(+\frac{\Delta e_{N-1}}{kT} \right) \right\rangle_N \right] \qquad (17.1.20)$$

A két számítási mód között azonban lényeges különbség van. Habár mindkét eset olyan energia-változással jár, ami alulról korlátos (egy minimális értéknél nem lehet kisebb), az exponenciális tényezőben szereplő negatív vagy pozitív előjel döntően megváltoztatja a módszer numerikus hatékonyságát.

Ha a **beszúrt** molekula kedvező helyre kerül, akkor az energiaváltozás negatív, annak ellentettje pozitív, de mint az előző bekezdésben írtuk, felülről korlátos. Ha a molekula kedvezőtlen helyre kerül, akkor az energiaváltozás pozitív, annak ellentettje negatív, ezért ekkor is felülről korlátos. Egészében véve a (17.1.19) összefüggés exponenciális tényezőjének argumentuma felülről korlátos.

Egy molekula **eltávolításakor** az energiaváltozás előjelváltás nélkül kerülne a (17.1.20) összefüggés exponenciális tényezőjének argumentumába. Ez az érték alulról korlátos ugyan, azonban tetszőlegesen nagy pozitív érték is lehet. Az egyensúlyi állapot környékén a nagy energiaváltozással járó esetek nagyon kis valószínűségűek, és ezért a legnagyobb (tehát meghatározó) értékek nagyon ritkán kerülnek a mintába, illetve gyakorlatilag szinte soha. Ugyanaz a numerikus probléma merül föl, mint a szűk, meredek csúcsokkal jellemezhető függvények MC integrálásánál általában: nagyon kis eséllyel találjuk el az integrálandó függvény nagy abszolut értékű helyeit, és ezért a módszer nem hatékony, illetve elfogadhatatlanul nagy számításigénnyel jár együtt.

Ezért a (17.1.20) képlettel jellemzett, a molekulák fantom-eltávolításán alapuló módszer nem használható.

17.2. Átfedő eloszlások potenciálkülönbségének számítása

17.2.1. Közeli sokaságok (perturbáció)

A (17.1.1) összefüggésből kiindulva felírhatjuk két különböző kanonikus sokaság hőmérséklettel skálázott (dimenziómentes) szabadenergiája közti különbséget az állapotösszegek viszonyával:

$$\Delta a^* \equiv a_2^* - a_1^* \equiv \frac{a_2}{kT_2} - \frac{a_1}{kT_1} = (-\ln \Omega_2) - (-\ln \Omega_1) = -\ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \tag{17.2.1}$$

(Más sokaságokban is hasonló összefüggések írhatók föl a megfelelő potenciálfüggvényre, például az izoterm-izobar sokaságban a szabadentapiára). Helyettesítsük be az állapotösszegeket:

$$\Delta a^* = -\ln \frac{\dfrac{v_2^{N_2}}{\Lambda^{3N_2} N_2!} \iint \cdots \int \exp\left(-\dfrac{e_2(\boldsymbol{x}^{(N_2)})}{kT_2}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N_2)}}{\dfrac{v_1^{N_1}}{\Lambda^{3N_1} N_1!} \iint \cdots \int \exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x}^{(N_1)})}{kT_1}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N_1)}} \tag{17.2.2}$$

A két különböző sokaság elvben különböző molekulákból is állhat, vagy eltérő kölcsönhatásokkal modellezhetjük őket, ezért szerepel a kölcsönhatási energia függvény, $e(\boldsymbol{x})$ is a megfelelő indexekkel.

Az alábbiakban az egyszerűség kedvéért feltételezzük, hogy a két vizsgált sokaságban N és v azonos, de ez általában nem követelmény. Általában megadható a fázistérnek olyan transzformációja, melyben a két sokaságot közös tartomány fölött lehet vizsgálni. Ez még akkor is igaz, ha N_1 és N_2 különbözik, mert a kisebb elemszámú sokaságot kiegészíthetjük olyan képzelt részecskékkel, melyeknek nincs kölcsönhatásuk a többi molekulával. A transzformáció eredményeképpen a problémát úgy tekinthetjük, mint az ugyanazon a fázistéren értelmezett két különböző kölcsönhatási potenciál esetét.

Mindenesetre ezzel az egyszerűsítéssel elegendő az integrálok arányát vizsgálni. (Ha az egyszerűsítést nem alkalmazzuk, akkor az alábbi összefüggésekben még egy konstans tag is megjelenik.) A számlálóban levő integrál magja felbontható két tényező szorzatára, annak megfelelően, hogy az adott konfiguráció energiája felbontható két rész összegére, melyben az egyik rész az 1. konfigurációban mért energia, a másik rész a maradék:

$$\Delta a^* = -\ln \frac{\iint \cdots \int \exp\left(-\dfrac{e_2(\boldsymbol{x})}{kT_2} + \dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right) \exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\iint \cdots \int \exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}} \tag{17.2.3}$$

Azonban a logaritmus mögötti tört nem más, mint az alábbi exponenciális kifejezés (*Boltzmann*-faktor) várható értéke az 1. sokaságban:

$$\exp(-\Delta e^*) \equiv \exp(-e_2^* + e_1^*) \equiv \exp\left(-\frac{e_2(\boldsymbol{x})}{kT_2} + \frac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right) \tag{17.2.4}$$

Ennélfogva írhatjuk, hogy:

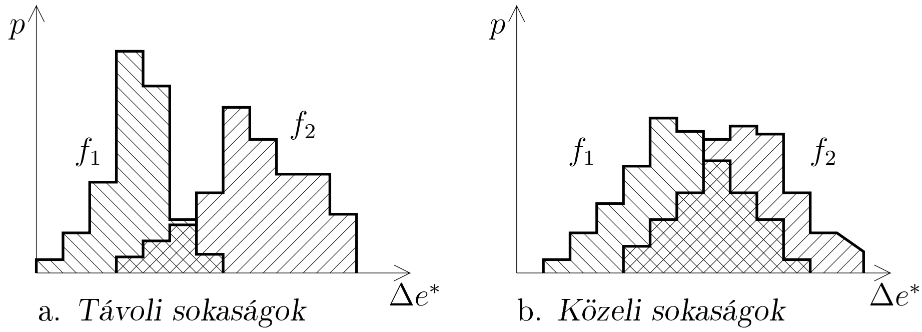
$$\Delta a^* = -\ln\{\langle\exp(-\Delta e^*)\rangle_1\} \tag{17.2.5}$$

vagyis a skálázott szabadenergiák különbsége az energiakülönbség *Boltzmann*-faktorának átlagából számítható. Ha nagyon sok, elvben végtelen sok korrelálatlan mintát tudnánk venni az 1. sokaságból, és ezekhez számítanánk a Δe^* különbségeket és azok negatívjának exponenciális függvényét, akkor azok átlagából ki tudnánk számítani a szabadenergiák eltérését a két sokaság között. A két sokaság szerepe természetesen felcserélhető.

E számításnak "csak" numerikus akadályai vannak. Ahhoz, hogy a (17.2.5)-ben jelzett mintátlag elegendően jó becslést szolgáltasson, szükséges, hogy az 1. sokaságban való véletlen bolyongás során nagy valószínűséggel érintsük azokat a mikroállapotokat ($\boldsymbol{x}$ értékeket), melyekben a (17.2.3) számlálójában szereplő szorzat értéke viszonylag nagy. Ez azokban a mikroállapotokban várható, melyekben az energia-eltérés kicsi, és egyidejűleg az 1. állapot energiája is kicsi, vagyis a mikroállapot valószínűsége az 1. sokaságban nagy.

Ebből az következik, hogy csak akkor használható hatékonyan a (17.2.5) összefüggés a potenciálkülönbség becslésére, ha a két sokaság, vagyis a két eloszlás nem nagyon különbözik egymástól. Két sokaságot akkor tekintünk egymáshoz közelinek vagy hasonlónak, ha sok olyan mikroállapot van, ami mindkét sokaságban számottevő valószínűséggel valósul meg. Ez fizikailag akkor várható, ha a makroszkópikus paraméterek nem nagyon különböznek. (Például két közeli T_1 és T_2 hőmérsékletű sokaság.) Akkor viszont e módszer jól alkalmazható.

A gyakorlatban könnyen ellenőrizhető, hogy a sokaságok hasonlósága teljesül-e. Ehhez nem kell mást tenni, mint mindkét sokaságban végrehajtani a szokásos szimulációt, és közben mintát venni a Δe^* energiaeltérésről. (Célszerű a megfelelő *Boltzmann*-faktort is számítani, ami hasznos lesz a kiértékeléskor.) Ezeket az eltéréseket szűk intervallumokba sorolva felvehetjük az eltérés hisztogramját, ami az eltérés $f(\Delta e^*)$ valószínűségi sűrűségfüggvényét közelíti. Ha a sokaságok hasonlóak (közeliek), akkor ez megnyilvánul abban is, hogy az $f_1(\Delta e^*)$ és $f_2(\Delta e^*)$ valószínűségi sűrűségfüggvények a Δe^* tengely számottevő szakaszán átfedést mutatnak: e szakaszon mindkét függvény értéke lényegesen nagyobb nullánál **(17.1.a ábra)**. Ha ellenben e sűrűségfüggvények átfedése kicsi, akkor a két sokasság messze van egymástól és a közelítés nagyon gyenge **(17.1.b ábra)**. Az átfedés matematikai mértékéül pl. a két sűrűségfüggvény szorza-



17.1. ábra. Távoli és közeli sokaságok

tának J integrálja szolgálhat:

$$J = \int\limits_{(\Delta e^*)_{\min}}^{(\Delta e^*)_{\max}} f_1(\Delta e^*) f_1(\Delta e^*) \; \mathrm{d}\Delta e^* \tag{17.2.6}$$

Ahol legalább az egyik függvény értéke nagyon közel van nullához (kicsi valószínűség), ott a szorzat is kicsi, tehát J csak akkor különbözik nullától, ha a két függvénynek van számottevő átfedése.

17.2.2. Elfogadási arányok módszere

Mint említettük, a két sokaság szerepe felcserélhető; ezért akár egyikből, akár a másikból kiindulva ugyanarra az eredményre kell jutnunk. Sőt, elvben egyszerre is bejárhatjuk a két sokaságot, ha bevezetünk *egy újabb elemi lépést*: **a sokaság-váltást** (*Bennett, 1976*). Ha a véletlen bolyongást a *Metropolis*-függvényre alapozzuk, akkor a megpróbált sokaságváltás elfogadására felírt valószínűségeknek a szimmetria követelménye miatt ki kell elégíteniük az alábbi egyenlőséget:

$$\min\{1; \exp(-\Delta e^*)\} \exp(-e_1^*) = \min\{1; \exp(+\Delta e^*)\} \exp(-e_2^*) \tag{17.2.7}$$

Ha integrálunk a mikroállapotok tere fölött, és a két oldalt az Ω_1/Ω_1 és Ω_2/Ω_2 egységekkel szorozzuk, akkor a következő azonossághoz jutunk:

$$\begin{gathered}\Omega_1 \frac{\int\int\cdots\int \min\{1; \exp(-\Delta e^*)\} \exp(-e_1^*)\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\Omega_1} = \\ \Omega_2 \frac{\int\int\cdots\int \min\{1; \exp(+\Delta e^*)\} \exp(-e_2^*)\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\Omega_2}\end{gathered} \tag{17.2.8}$$

A fenti egyenlőségben szereplő hányadosok éppen a megfelelő *Metropolis*-függvények várható értékei, melyek átlaggal közelíthetők. Ennélfogva az állapotösszegek aránya kifejezhető az átlagok arányával:

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{\langle \min\{1; \exp(e_1^* - e_2^*)\}\rangle_1}{\langle \min\{1; \exp(e_2^* - e_1^*)\}\rangle_2} \tag{17.2.9}$$

Ez az összefüggés azt fejezi ki, hogy a sokaságok közti "honnan" → "hova" átkapcsolás elfogadási valószínűségeinek a "honnan" sokaság fölötti várható értéke ugyanolyan arányban áll a két sokaságban, mint az állapotösszegek aránya. Ennek alapján az elfogadási arányok átlagainak viszonyából számíthatjuk a potenciálkülönbséget.

A (17.2.8) és a (17.2.9) egyenlőségek a *Metropolis*-függvényt tartalmazzák, azonban az összefüggés (mint MC integrál) ennél általánosabb. Tetszőleges (nemnegatív és véges) $W(\boldsymbol{x})$ súlyfüggvénnyel a $W(\boldsymbol{x})\exp(-e_1^*)\exp(-e_2^*)$ szorzatot integrálva a közös referencia fázistér fölött azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned}\Omega_1 \langle W(\boldsymbol{x}) \exp(-e_2^*)\rangle_1 &= \iint \cdots \int W(\boldsymbol{x}) \exp(-e_1^*) \exp(-e_2^*)\, \mathrm{d}\boldsymbol{x} \\ &= \Omega_2 \langle W(\boldsymbol{x}) \exp(-e_1^*)\rangle_2\end{aligned} \tag{17.2.10}$$

vagyis

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{\langle W(\boldsymbol{x}) \exp(-e_2^*)\rangle_1}{\langle W(\boldsymbol{x}) \exp(-e_1^*)\rangle_2} \tag{17.2.11}$$

A (17.2.9) összefüggés a $W(\boldsymbol{x}) = \exp(-e_1^*)\exp(-e_2^*)$ választásnak felel meg. Megmutatható, hogy a $W(\boldsymbol{x})$ súlyfüggvény optimális alakja a (14.3.13) $q(x) = 1/(1 + \exp(x))$ *Fermi*-függvénynek egy, a két sokaságban közös C állandóval torzított alakja:

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{\left\langle \dfrac{1}{1+\exp(e_2^* - e_1^* + C)} \exp(-e_2^*) \right\rangle_1}{\left\langle \dfrac{1}{1+\exp(e_1^* - e_2^* - C)} \exp(-e_1^*) \right\rangle_2} \exp(C) \tag{17.2.12}$$

A közös C állandó alkalmas megválasztásával a két átfedő eloszlás közös szakasza felé tolhatjuk el a mintavételezést, és ezzel javíthatjuk annak hatékonyságát.

17.3. Távoli sokaságok

17.3.1. Ernyőző mintavétel

Az elfogadási arányok módszere (*17.2.2. szakasz*) esetében véletlenszerűen váltakozva ugyan, de két különböző sokaságból veszünk mintát (az 1. sokaságból és a 2. sokaságból). A mintavételező eljárás statisztikai hatékonysága javítható, ha nem az egyes sokaságokat jellemző eloszlásnak megfelelően választjuk ki a konfigurációkat, hanem az átfedő (vagyis az egyes diszkrét sokaságoknak megfelelően nagyon kevéssé preferált) konfigurációkból is sűrűn választunk. Ezt úgy érhetjük el, hogy a (17.3.1) és a (17.3.2) állapoteloszlás-sűrűségfüggvények helyett egy (17.3.3) alakú eloszlás-sűrűségfüggvény szerint veszünk mintát, ahol az egyelőre ismeretlen $W(\boldsymbol{x})$ súlyfüggvényt úgy választjuk meg, hogy a véletlen bolyongás a nagy $\Delta e^*(\boldsymbol{x}) = e_2(\boldsymbol{x})/k_BT_2 - e_1(\boldsymbol{x})/k_BT_1$ értékeket a kívánt tartomány minden részéből elegendően nagy valószínűséggel válassza (*Torrie–Valleau, 1977)*:

$$f_1(x) = \frac{\exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right)}{\iint\cdots\int \exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}} \tag{17.3.1}$$

$$f_2(x) = \frac{\exp\left(-\dfrac{e_2(\boldsymbol{x})}{kT_2}\right)}{\iint\cdots\int \exp\left(-\dfrac{e_2(\boldsymbol{x})}{kT_2}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}} \tag{17.3.2}$$

$$f_{1w}(\boldsymbol{x}) = \frac{W(\boldsymbol{x})\exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right)}{\iint\cdots\int W(\boldsymbol{x})\exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}} \tag{17.3.3}$$

Ehhez az elfogadási valószínűségeket úgy módosítjuk, hogy a (14.3.4)-ben, illetve (14.3.10)-ben szereplő arányt

$$\frac{P_k}{P_j} = \frac{W_k\exp\left(-\dfrac{e_k}{kT}\right)}{W_j\exp\left(-\dfrac{e_j}{kT}\right)} \equiv \frac{W_k}{W_j}\exp\left(-\frac{e_k-e_j}{kT}\right) \tag{17.3.4}$$

alakúra változtatjuk. Ekkor a (14.3.12) ill. (14.3.13) *Metroplis*-formulát alkalmazva az elfogadási valószínűség is az alábbi módon változik meg:

$$p_{kj} = \min\left\{1,\ \frac{W_k}{W_j}\exp\left(-\frac{e_k-e_j}{kT}\right)\right\} \tag{17.3.5}$$

Tetszőleges q ingadozó változó torzítatlan becslése az f_1 eloszlás-sűrűség szerint (14.2.14):

$$\langle q\rangle_1 = \frac{\iint\cdots\int q(\boldsymbol{x})\exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\iint\cdots\int \exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}} \equiv \frac{\iint\cdots\int \left(\dfrac{q(\boldsymbol{x})}{W(\boldsymbol{x})}\right)W(\boldsymbol{x})\exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\iint\cdots\int \left(\dfrac{1}{W(\boldsymbol{x})}\right)W(\boldsymbol{x})\exp\left(-\dfrac{e_1(\boldsymbol{x})}{kT_1}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}} \tag{17.3.6}$$

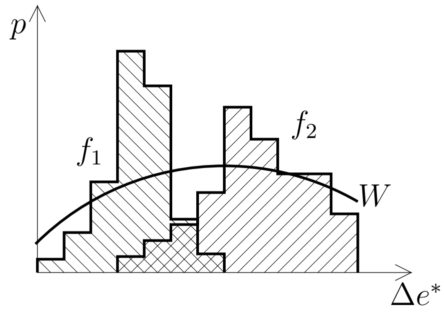
Ezért, feltéve hogy a (17.3.3) eloszlás is megfelelő mennyiségű mintát vesz azokról a területekről, melyek $\langle q \rangle_1$ számításában lényegesek, $\langle q \rangle_1$ a (17.3.3) – (17.3.5) eloszlás szerinti mintavételből is becsülhető:

$$\langle q \rangle_1 \approx \frac{\left\langle \dfrac{q(\boldsymbol{x})}{W(\boldsymbol{x})} \right\rangle_{1w}}{\left\langle \dfrac{1}{W(\boldsymbol{x})} \right\rangle_{1w}} \tag{17.3.7}$$

Ugyanígy, a $\Delta e^*(\boldsymbol{x}) = e_2(\boldsymbol{x})/k_B T_2 - e_1(\boldsymbol{x})/k_B T_1$ eltérés $f_1(\Delta e^*)$ eloszlás-sűrűsége is visszanyerhető az $f_{1w}(\Delta e^*)$ sűrűségből. A W súlyfüggvényt az egyszerűség kedvéért Δe^* egyváltozós függvényének tekintve:

$$f_1(\Delta e^*) \approx \frac{\dfrac{f_{1w}(\Delta e^*)}{W(\Delta e^*)}}{\left\langle \dfrac{1}{W} \right\rangle_{1w}} \tag{17.3.8}$$

A W súlyfüggvényt úgy célszerű megállapítani, hogy az $f_{1w}(\Delta e^*)$ sűrűségfüggvény minél szélesebb és egyenletesebb legyen, vagyis az $f_1(e)$ és $f_2(e)$ eloszlássűrűségekhez tartozó csúcsok helyett a két tartományból és a köztes részből is e eloszlása szerint egyenletesen vegyen mintát. Ez azt jelenti, hogy az együttes eloszlás minkét területre kiterjedjen, mindkettőt lefedje **(17.2 ábra)**. Ezért nevezzük a módszert ***ernyőző mintavételnek***. Kérdés, hogyan lehet W alkalmas értékét gyakorlatilag meghatározni. A



17.2. ábra. Ernyőző mintavétel súlyfüggvénye

(17.3.8) összefüggésből világos, hogy célszerű a Δe^* eltérés függvényében, $W(\Delta e^*)$ -ként meghatározni alakját. Ez iteratív úton történhet: Föltételezünk egy $W(\Delta e^*)$ függvényalakot, MC szimulációval meghatározzuk az $f_{1w}(\Delta e^*)$ sűrűségfüggvény alakját, majd módosítjuk a súlyfüggvényt, és ezt ismételjük, míg kellően egyenletes $f_{1w}(\Delta e^*)$ sűrűségfüggvényt nem kapunk. Az ideális $W(\Delta e^*)$ függvény meghatározása nagyon hosszadalmas lenne, de szerencsére ez nem szükséges, elegendő egy olyan súlyfüggvény, ami csak **közel** egyenletesen fedi le a kívánt tartományt. Ezt a függvényt egy rövid, közelítő szimuláció eredményéből is meghatározhatjuk.

17.3.2. Hisztogram-átsúlyozás

Távoli sokaságok esetében, például ha T° és T^* hőmérsékletek közötti eltérést akarunk számítani, és $T^* \gg T^\circ$, az előző szakasz módszerei nem használhatók, mert az egyik állapot körüli bolyongás során a másik állapotról nem kapunk elegendő információt. Az átkapcsolások (elfogadási arányok) módszere is csak akkor alkalmazható sikerrel, ha a közös eloszlás mindkét makroállapot mikro-sokasága fölött jó átfedést mutat. $T^* \gg T^\circ$ esetében ez a feltétel nem teljesül. Az ernyőző mintavétel kiterjeszti ugyan a mintavételezési terület nagyságát, de nagyon távoli sokaságok esetében az sem használható.

Ilyenkor úgy járhatunk el, hogy a makroszkópikus paraméterek közti távolságot sok kisebb részre osztjuk, és a sok közbenső makroállapot környékén is modellezünk. Például, ha a $T^* - T^\circ$ távolságot K részre osztjuk föl, akkor a $T^\circ = T_0 < T_1 < T_2 \cdots < T_{K-1} < T_K = T^*$ makroállapotokat kapjuk; ennek megfelelően sorra a $T_1 - T_0$, $T_2 - T_1$, $\ldots$, $T_K - T_{K-1}$ eltérések szerinti potenciálkülönbséget számíthatjuk az előző szakaszok módszerei szerint, végül pedig összeadhatjuk a számított különbségeket.

Ez az eljárás viszont egyrészt növeli a számítási bizonytalanságot, másrészt nagy számítás-igénnyel jár együtt, mert a vizsgált szakaszt nagyon sűrűn kell felosztani ahhoz, hogy a diszkrét makroállapot-értékek mikroállapot-eloszlásai között megfelelő átfedés legyen. A ***hisztogram-átsúlyozás*** módszerével a nagyon kevéssé átfedő eloszlások közötti területről is megfelelő mennyiségű információ nyerhető, és ezáltal ritkább felosztást lehet alkalmazni.

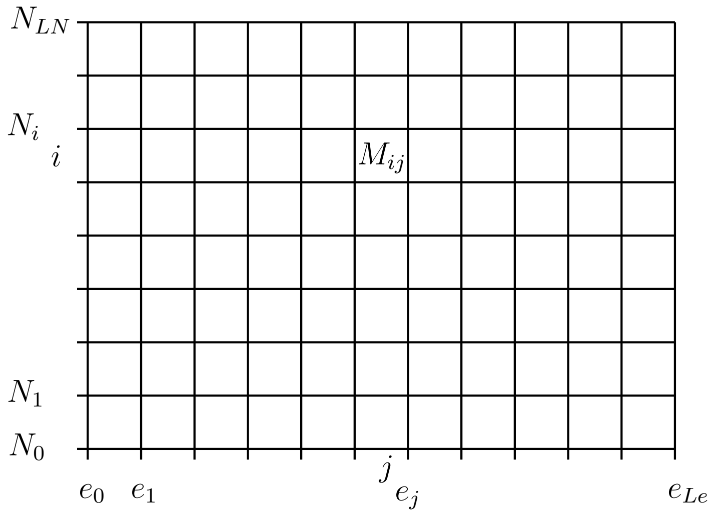
A hisztogram-átsúlyozás alkalmazásához a rögzített makroszkópikus változó több (pl. a fenti $K+1$), egymáshoz csak viszonylag közeli értéke mellett, egymástól függetlenül végzünk MC szimulációt, majd az egyes szimulációk eredményeit nem egymástól függetlenül, hanem összefüggésükben értékeljük ki. Ezáltal olyan többlet-információt nyerünk, amit független kiértékeléskor elveszítenénk.

A módszer lényegét viszonylag világosan mutatja be (*Potoff et al, 1999*; *Panagiotopoulos, 2000*) nagykanonikus sokaság $[\mu, v, T]$ alkalmazása esetén, ezért itt is nagyjából ezt az utat követjük. Ebben az esetben nem a kémiai potenciálok különbségét keressük két adott állapot között, hanem az adott kémiai potenciálú állapotok egyéb tulajdonságait határozzuk meg.

Ekkor N és e ingadozó változók, valamilyen (előre ismeretlen) $f(N, e)$ valószínűségi sűrűségfüggvénnyel. Ha a rögzítendő változókat különféle értékekhez rögzítjük, akkor különböző mikroállapot-eloszlásokat kapunk. Ezért, ahol egyébként nem egyértelmű, ott a valószínűségi sűrűség- és eloszlásfüggvényeknél kiegészítésképpen a rögzített változók értékét is feltüntetjük: $f(N, e; [\mu, v, T])$. A (3.4.1) összefüggés szerint tiszta anyag esetében az eloszlás-sűrűségfüggvény a következő:

$$f(N, e; [T, v, \mu]) = \frac{\Omega(N, v, e) \exp\left(-\frac{e}{kT} + \frac{\mu N}{kT}\right)}{\Xi([\mu, v, T])} \tag{17.3.9}$$

ahol $\Omega(N, v, e)$ az $[N, v, e]$ rögzítéshez tartozó kanonikus sokaság állapotösszege, Ξ $([\mu, v, T])$ pedig a $[\mu, v, T]$ rögzítéshez tartozó nagykanonikus sokaság állapotösszege. A megfelelő $F(N, e; [\mu, v, T])$ valószínűség-eloszlásfüggvényt a $[\mu, v, T]$ rögzítéshez tartozó MC szimuláció mintáiból képzett hisztogrammal közelíthetjük: A lehetséges N és



17.3. ábra. Változó-tartomány felosztása hisztogramhoz

e értékintervallumokat részekre osztjuk **(17.3 ábra)**: $N_0 < N_1 < \cdots < N_{LN-1} < N_{LN}$; $e_0 < e_1 < \cdots < e_{Le-1} < e_{Le}$. A mintavételezés során kapott (N, e) párok az így kapott $LN \times Le$ területek valamelyikére esnek. Az adott $[N_{i-1}, N_i) \times [e_{j-1}, e_j)$ területre eső mintaelemeket megszámláljuk, legyen az M_{ij}. Az egyes ij párokhoz tartozó közepes N és e értékeket jelöljük (N_{ij}, e_{ij})-vel. Ha az M_{ij} számokat elosztjuk a mintaelemek teljes számával, akkor az $f(N, e)$ sűrűségfüggvény közelítését kapjuk:

$$f(N, e;\ [\mu, v, T]) \approx p([\mu, v, T]) \equiv p(N_{ij}, e_{ij};\ [\mu, v, T]) = \frac{M_{ij}}{\sum\limits_{n=1}^{LN} \sum\limits_{m=1}^{Le} M_{nm}} \tag{17.3.10}$$

Az egyes $[\mu, v, T]$ rögzítések mellett kapott p_{ij} valószínűségek a teljes $LN \times Le$ tartománynak csak kis részén különböznek lényegesen nullától, és mindegyik más-más területen mutat maximumot. Ahhoz, hogy az egyes rögzítések közti megfelelő különbségeket vagy arányokat számíthassuk, minden rögzítés mellett a teljes tartományra kiterjedően megbízhatóan kellene ismerni az eloszlás- vagy sűrűségfüggvényeket. Azonban azokon a területeken, ahol az adott rögzítés mellett kicsi a valószínűség, az illető rögzítéshez tartozó szimuláció viszonylag kevés mintát vett, így az ottani értékek nagyon bizonytalanok. A feladat az adott rögzítés melletti közelítő sűrűségfüggvény vagy hisztogram megbízható kiterjesztése a teljes tartományra.

Ehhez a (17.1.3) összefüggésből fejezzük ki a kanonikus állapotösszeg logaritmusát, ami mellesleg arányos az illető $[N, v, e]_k$ $(k = 0, 1, 2, \dots, K)$ rögzítéshez tartozó kanonikus sokaság entrópiájával:

$$\ln \Omega\left(N, v, e\right) = \ln f\left(N, e;\, [\mu, v, T]_k\right) + \frac{e}{kT} - \frac{\mu N}{kT} + \ln \Xi\left[\mu, v, T\right]_k \qquad (17.3.11)$$

Ha a rögzített változók közül csak μ és T értékeit változtatjuk az egyes szimulációk között, akkor Ω csak N és e függvénye. Mint ilyen függvény, független a konkrét μ és T rögzítésektől, vagyis az egyes MC szimulációkban közös. Az egyes rögzítésekhez tartozó $\Xi([\mu, v, T])$ állapotösszegek ismeretlenek, logaritmusaik helyébe egyelőre ismeretlen C_k súlyok (számok) írhatók:

$$\ln \Omega\left(N, v, e\right) = \ln f_k\left(N, e\right) + \frac{e}{kT} - \frac{\mu N}{kT} + C_k \quad (k = 0, 1, 2, \dots, K) \qquad (17.3.12)$$

Vagyis az a kérdés, hogy mekkorák legyenek a C_k súlyok, hogy közös $\Omega(N, v, e)$ függvényt kapjunk, illetve, hogy $\Omega(N, v, e)$ közelítései a (17.3.12) képlet szerint az egyes C_k súlyokkal minél közelebb legyenek egymáshoz.

Az $f_k(N,\ e)$ függvények (17.3.10) szerint $p_k(N_{ij},\ e_{ij})$-vel közelíthetők, ahol a k index az aktuális $[\mu, v, T]$ rögzítésre utal. A tetszőleges T és μ melletti közös sűrűségfüggvény közelítése a következő, feltéve, hogy az egyes szimulációk azonos statisztikai súllyal vehetők figyelembe:

$$f\left(N, e;\, T, \mu\right) \approx p\left(N_{ij}, e_{ij};\, T, \mu\right) = \frac{\sum\limits_{k=0}^{K} p_k\left(N_{ij}, e_{ij}\right) \exp\left(-\dfrac{e_{ij}}{k_B T} + \dfrac{\mu N_{ij}}{k_B T}\right)}{\sum\limits_{k=0}^{K} Z_k \exp\left(-\dfrac{e_{ij}}{k_B T_k} + \dfrac{\mu_k N_{ij}}{k_B T_k} - C_k\right)} \qquad (17.3.13a)$$

ahol Z_k az egyes ij tartományokban észlelt valószínűségek összege:

$$Z_k = \sum_{i=1}^{LN} \sum_{j=1}^{Le} p_k\left(N_i, e_j\right) \qquad (17.3.13b)$$

Másrészt az egyes C_k súlyoknak ki kell elégíteniük az alábbi összefüggéseket:

$$C_k = \sum_{i=1}^{LN} \sum_{j=1}^{Le} p_k \left(N_i, e_j;\, T_k, \mu_k\right) \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots, K) \tag{17.3.14}$$

A C_k súlyok a (17.3.13a)–(17.3.13b)–(17.3.14) egyenletrendszer numerikus megoldásával kaphatók meg. Ennek legegyszerűbb módja az iteráció: Feltételezünk valamely súlyokat, azokkal kiszámítjuk a (17.3.13a) szerinti közelítő sűrűségfüggvényt, majd azt a (17.3.14) egyenletekbe helyettesítve felújítjuk a súlyokat. Ezt addig ismételjük, míg a súlyok változása elegendően kicsiny számhoz nem konvergál.

Ezen átsúlyozási eljárás végrehajtása után a (17.3.13a) sűrűségfüggvénnyel minden termodinamikai változó számítható, és azoknak egyes konkrét $[\mu, v, T]$-beli értékei összehasonlíthatók. Más sokaságokban az átsúlyozás hasonlóképpen működik.

17.3.3. Termodinamikai integrálás, *Gibbs-Duhem* integrálás

Az *5.3. alfejezet* módszereit elvi változtatás nélkül alkalmazhatjuk, ha a MC szimulációt az állapotfelület egy-egy pontjának közelítő kiszámításaként fogjuk föl. Ekkor a szimuláció eredménye a nem-rögzített mechanikus változók átlagértéke (pl. kanonikus sokaság esetében egyensúlyi nyomás, belső energia, entalpia) és a nemrögzített eloszlásváltozók értéke (pl. kanonikus sokaság esetében entrópia, szabadenergia, szabadentalpia).

Azonban a fenti változók értékeit a szimuláció gyakran nem elég pontosan határozza meg, míg két viszonylag közeli eloszlás említett változói közti különbséget lényegesen pontossabban lehet vele számítani. Jó példák erre épp ebben a fejezetben a kémiai potenciál különbségét szolgáltató módszerek. Ezek viszont felhasználhatók arra, hogy az egyensúlyi állapotfelületen egy-egy differenciál-egyenlettel meghatározott, speciális útvonal menti irányt határozzunk meg, s azt a differenciálegyenlet integrálásával kövessük (*Koffke, 1999*; *Lamm–Hall, 2001*). Ilyen irány például az izoterm, izobar, vagy adiabatikus expanzió és kompresszió, az izochor melegítés és hűtés. A MC számítások esetében még fontosabb utak a fizikailag megvalósíthatatlan állapotokon keresztül való integrálások. Ilyen például az az eset, melyben a sokaság rögzítendő változói állandók, ellenben a kölcsönhatási potenciál alakját változtatjuk valamely könnyen számítható alakról a reális alak irányában. Ilyen jellegű számításokról a ***18. fejezetben*** írunk.

A jelen fejezetben maradjunk a fázisegyensúlyi megoszlások mentén végzett mozgásoknál. Például a fázisegyensúlyi nyomás (tenzió) változását a hőmérséklet függvényében a jól ismert *Clausius-Clapeyron* differenciálegyenlet írja le. Az integráláshoz célszerű a logaritmizált alakot használni:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,\ln p}{\mathrm{d}\,T}\right)_{eq} = \frac{\Delta H}{pT\Delta V} \tag{17.3.15}$$

Itt ΔH a két fázis közti fajlagos entalpiakülönbség, ΔV a megfelelő fajtérfogatkülönbség. Az $_{eq}$ index az fázisegyensúlyra utal. Ennek alapján, ha ismert egy tiszta anyag szublimációs vagy párolgási egyensúlyi nyomása (a szilárd anyag vagy folyadék tenziója) adott hőmérsékleten, akkor a (17.3.15) differenciálegyenlet integrálásával a tenziógörbe kiszámítható. A *Clausius-Clapeyron* egyenlet csak a legismertebb ilyen összefüggés. Számos más hasonló összefüggés megkapható a *Gibbs-Duhem* egyenletekből (*1.12. alfejezet*).

A módszer alkalmazásához először ismerni kell egy fázismegoszlási állapotot, a két fázis tulajdonságait, és a közös (azonos) tulajdonságokat. Ezeket megkaphatjuk pl. *Gibbs*-sokaságbeli szimulációval, de kiindulhatunk idealizált állapotból is (pl. végtelen hígításból). Az integrálás végrehajtásához *Kofke, 1999*) prediktor-korrektor módszert javasol, melynek egy-egy felújítási lépése a következő részekből áll a tenziógörbe számításának esetében:

1. Léptetjük a hőmérsékletet, majd a korábban ismert ismert egyensúlyi pontokban számított ΔH, ΔV, T (illetve a megfelelő meredekségek) és p felhasználásával egy prediktor formulával becsüljük az új nyomást.
2. Végrehajtunk egy izoterm-izobar $[N, p, T]$ *Gibbs*-sokaságbeli szimulációt az új hőfokon és nyomáson. Kiértékeljük a szimuláció eredményét, és megkapjuk az új hőfokon és nyomáson érvényes ΔH és ΔV értékeket, és ezekkel számítjuk az új meredekséget.
3. Egy korrektor formulával módosítjuk a nyomást.
4. A számítást az 2. lépéstől ismételjük, míg konvergenciát nem érünk el.

(A prediktor-korrektor módszerek a kezdetiérték-problémák megoldási módszereinek egy csoportját alkotják. Prediktor-korrektor formulák a numerikus matematika kézikönyveiben találhatók.)

Az idézett források (*Lamm* és *Kofke*) megmutatják, hogy egész fázisdiagramokat lehet felderíteni ezzel az integrálási módszerrel.

18. fejezet

Virtuális mozdítások, bonyolult feladatok

18.1. Instabil állapotok és reverzibilis utak

A MC szimuláció eredménye egy egyensúlyi állapotot közelít. Ilyen állapotok kétváltozós sokasága az állapotfelületet közelíti, egyváltozós folytonos sokasága pedig reverzibilis utat jelöl ki ezen az állapotfelületen. Ennek alapján, mint korábban említettük, a MC szimulációt állapotegyenlet kiszámításának is tekinthetjük. Állapotegyenlet birtokában a fázisegyensúlyokat a **II. Rész** módszereivel is számíthatjuk. Az egyszerűség kedvéért az alábbiakban csak a tiszta anyagokkal (egykomponensű rendszerekkel) foglalkozunk, de a módszerek általánosak.

A kémiai potenciál azonosságának ellenőrzéséhez ismernünk kell az egyensúlyi fázisok tuladonságait. Például a folyadék kémiai potenciálját vagy fugacitását a tökéletes gázhoz, vagy valamely kristályos anyag tulajdonságait az ideális kristályhoz kellene viszonyítanunk, az (5.3.12)-(5.3.31) összefüggések felhasználásával. Ehhez az integrálást valamely reverzibilis úton kell végigszámítanunk. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy elég sűrűn (pl. adott hőmérsékleten a moltérfogat vagy sűrűség kicsiny léptetésével, vagy adott sűrűségen a hőmérséklet kicsiny léptetésével) változó értékek mellett sok MC szimulációt végzünk el, s a kapott eredményeket folytonos vonallal összekötve annak mentén integrálunk.

Gáz és folyadék fázisok egyensúlyának számításakor a két fázis összeköthető olyan reverzibilis úttal, ami megkerüli a gáz-folyadék szétválás kritikus pontját. Ezt valóban alkalmazhatjuk is, sőt, az ernyőző mintavétellel és a hisztogram átsúlyozás módszereivel (***17. fejezet***) a megoszlási görbe (pl. a pára-folyadék haranggörbe) mentén lehet összekötni a vizsgált pontokat. Mégis hasznos lehet egy olyan módszer, ami a kétfázisú területen keresztül vezeti a reverzibilis utat.

Szilárd-folyadék és szilárd-szilárd egyensúlyok esetén nem lehet olyan reverzibilis utat kijelölni, ami csupa egyfázisú területet érint. A szilárd-folyadék megoszlásnak nincs olyan kritikus pontja, mint a gáz-folyadék megoszlásnak, így a nem létező pont nem is kerülhető meg. Vagy olyan reverzibilis utat kell keresni, ami kétfázisú állapotokon megy keresztül, vagy más módon kell meghatározni a kémiai potenciált. A szilárd-szilárd fázisváltozás vizsgálata ugyanezen és más okok miatt is még nehezebb feladat.

18.1.1. Homogén fázis mesterséges fenntartása

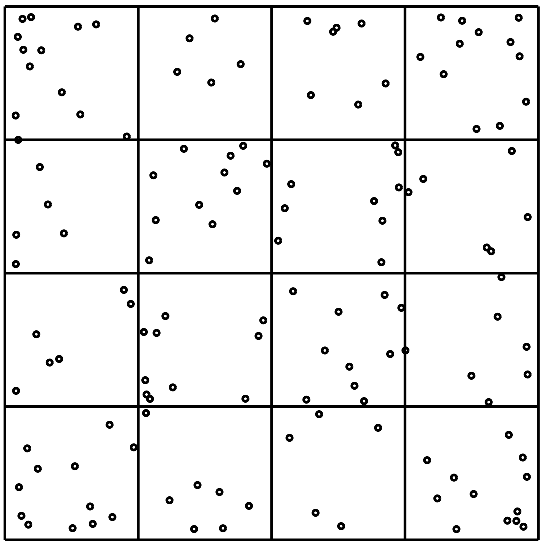
A fluid állapotegyenletek (akár a *van der Waals* típusú köbös, akár a más típusú egyenletek) a szerkezet nélküli homogén egyfázisra vonatkoznak, amit a sűrűségtől függően gáznak vagy folyadéknak mondhatunk, illetve a kritikus hőmérséklet fölött szuperkritikus anyagnak is nevezhetünk. A kétfázisú területen az állapotegyenlet instabil állapotokat ír le. Ezek közül a metastabil állapotok a gyakorlatban megvalósíthatók, például a folyadék túlhevülése olyannyira lehetséges, hogy a folyadék forralásakor, desztilláláskor forrkővel védekezünk ellene.

A makroszkópikus állapotváltozók kétfázisú területen érvényes értékeinél a MC szimuláció eredménye nagyon bizonytalan. A viszonylag kicsiny molekulaszám és a periodikus peremfeltételek miatt a két fázis kialakulása nagyon kis valószínűséggel következik be, és ha kialakul is valamilyen határfelület-csíra, akkor a felületi feszültség túl nagy arányt képvisel a vizsgált rendszer energiájában. Másrészt a vizsgált rendszer homogénnek sem tekinthető, mert bizonyos, számottevő valószínűséggel határfelület-csírák alakulnak ki, a vizsgált rendszer egyes, véletlenszerűen elhelyezkedő részeiben nagy sűrűségingadozások vagy egyéb tulajdonságok heves ingadozása tapasztalható.

Hansen és Verlet (1969) olyan módszert dolgozott ki, mellyel szimuláció közben mesterségesen fönntartható a fázis-szétválás nélküli, homogén fázis az egyébként kétfázisú területen is. Eszerint a rendszer (a vizsgált központi kocka) térfogatát K db, egyforma méretű kisebb kockára osztjuk (K célszerűen köbszám, pl. $K = 27$ vagy $K = 64$. Ha a rendszerben vizsgált molekulák száma N, akkor egy-egy kiskockába átlagosan $\langle n \rangle = N/K$ molekula jut. Homogén egyfázisú rendszerben az egyes kiskockákban található molekulaszám e szám körül ingadozik (**18.1 ábra**). Ennek megfelelően, a szimuláció során korlátozzuk a kiskockára jutó molekulák aktuális számát: $\langle n \rangle - \delta n \leq n \leq \langle n \rangle + \delta n$, ahol δn egy abszolut értékben előre rögzített maximális eltérés. Ha valamely mozdítás eredményeként e korlátot megsértenénk, akkor az illető mozdítást elvetjük.

A δn értéket úgy kell megállapítani, hogy az a folyadéksűrűség mellett várható szórásnál lényegesen nagyobb legyen; ekkor e korlátozás nem befolyásolja a folyadékállapot tulajdonságainak számított értékét. A gázfázisban a korlátozás hatására bizonyos sűrűségeloszlásokat elkerül a véletlen bolyongás, azonban ennek numerikus hatása elhanyagolható.

A sűrűséget fokozatosan növelve, vagyis adott N molekulaszám mellett a térfoga-



18.1. ábra. Homogén fázis mesterséges fenntartása

tot fokozatosan csökkentve az adott korlátozással fokozatosan felderíthető a homogén fázisú rendszer egy-egy izotermája, melyeknek közbenső szakasza instabil állapotokat ír le. Ezzel a módszerrel a köbös állapotegyenletek izotermáihoz hasonló izotermák is kiszámíthatók.

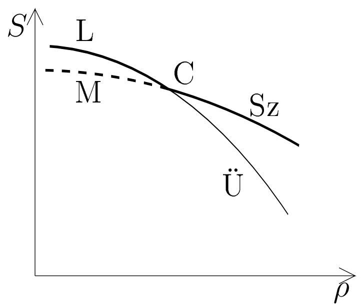
Az instabil állapotokat szimulálja még pl. *Vorontsov-Velyaminov, 1996* és *Watson et al, 1996*.

18.1.2. Magáncellás modell

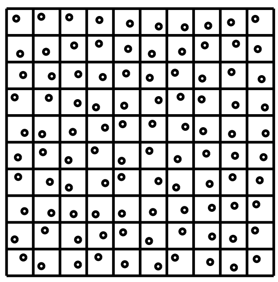
Kristályos állapotból kiindulva a hőmérséklet növelésével az olvadáspont vagy a szublimációs pont viszonylag szűk környezetében bekövetkezik az átalakulás, a fluid fázis kialakulása. Visszafelé haladva azonban a fluidum könnyen aláhűthető, a kristályos fázis csak bizonyos, nem túl nagy valószínűséggel alakul ki, illetve az átalakulási hőmérsékletnek viszonylag széles környezetében várható (véletlenszerűen) a kristályos alak kialakulása. Folyadék lehűtésekor előfordul, hogy a folyadékszerkezet "befagy", és üvegszerű, metastabil állapot alakul ki.

Folyadékfázisból kiindulva a hőmérsékletet apró lépésekben csökkentve, és minden lépésben egy-egy MC szimuláció végrehajtásával a folyadék és az üvegállapot folytonos görbéje határozható meg. A kristályos állapotból kiindulva a hőmérsékletet apró lépésekben növelve, és minden lépésben egy-egy MC szimuláció végrehajtásával először a kristályos anyag tulajdonságainak görbéjét kapjuk meg, majd az olvadáspont környékén a görbe megtörik, és onnan kezve a folyadékállapot tulajdonságait szimuláljuk.

Az olvadáspont vagy szublimációs hőmérséklet pontos meghatározásához célszerű mind a folyadék (és üvegszerű) állapot, mind a kristályos állapot teljes görbéjét kiszámítani, azaz mindkét folytonos görbének stabil és instabil szakaszait is kiszámítani (**18.2 ábra**). Az ábrán adott energia mellett látható az anyag entrópiájának változása a sűrűséggel. L jelzi a folyadék, Sz a szilárd anyag vonalát; ezek a C pontban találkoznak. A folyadék aláhűthető, ekkor az Ü-vel jelzett instabil üvegszerű állapot vonalát kapjuk. Ha a szilárd anyag strukturája is megmaradna, akkor a szaggatott vonallal és M ("Mesterséges") betűvel jelzett instabil állapotok görbéjében folytatódna az Sz görbe. Mindkét halmazformában a nagyobb entrópiájú állapot a stabil.



18.2. ábra. Szilárd és folyékony állapotok entrópiája adott energia mellett



18.3. ábra. Magáncellás modell

Az istabil állapotok görbéjének kiszámítását teszi lehetővé *Hoover és Ree (1967)* "magáncellás" modellje. A "magáncella" pontosabban olyan cellát jelent, melyben egyetlen molekula található. A modell szerint a v térfogatú és N molekulát tartalmazó rendszert N db, egyenként v/N térfogatú cellára osztjuk, melyeknek középpontjában található az egyes molekulák tömegközéppontjának várható értéke (**18.3 ábra**). Sűrű, kristályos állapotban az egyes molekulákat a szomszédos molekulák gyakorlatilag (igen nagy valószínűséggel) egy-egy ilyen cella belsejében tartják. Sőt, alacsony hőmérsékleten az egyes molekulák az így képzeletben kijelölt cellák falát csak igen-igen kicsiny valószínűséggel közelítik meg rezgő mozgásuk közben.

A térfogat és/vagy a hőmérséklet növelésével egyre nő annak valószínűsége, hogy a molekula áthalad a képzeletbeli cella falán. Ha valamely mozdítás eredményeképp a molekula elhagyná kijelölt celláját, akkor vagy úgy számítjuk a molekula új tömegközéppontját, mintha abszolut rugalmas falon ütközne, vagy elvetjük a mozdítást. Ennek hatására a rendszer kis sűrűségen és nagyobb hőmérsékleten is megtartja kristályos szerkezetét, és az ábrán szaggatott vonallal jelölt instabil kristályos állapot tulajdonságai szimulációval számíthatók.

Végtelen térfogaton nem csak a tökéletes gáz, hanem a fenti módon konstruált magáncellás rendszer konfigurációs integrálja is egzaktul meghatározható.

18.1.3. Virtuális potenciál

A magáncellás modell egy módosított változata virtuális állapotokon keresztül haladó reverzibilis utat jelöl ki a szilárd és fluid (folyadék vagy gáz) állapotok között. Ennek érdekében a molekulák között ható potenciált mesterségesen kiegészítjük egy olyan résszel, ami a molekulákat a képzeletbeli cellákon belül tartja. A kiegészítő potenciálrész erősségét egy λ tényezővel arányosan írjuk föl.

A reverzibilis út két szakaszból áll. Az első szakaszban a λ tényezőt olyan nagy értéken tartjuk, hogy a magáncellás szerkezet nagy térfogatok mellett is megmaradjon, és az ismert kristályos állapotból kiindulva fokozatosan növeljük a térfogatot, míg el nem érjük a fluid állapot kívánt térfogatát (vagyis az instabil kristályos állapotot modellezzük). A kiindulási állapotban a mesterségesen bevezetett kiegészítő potenciál nem befolyásolja a molekulák mozgását és a kölcsönhatást, mert ebben az állapotban a molekulák amúgy is főleg a várható érték kis környezetében rezegnek. A második szakaszban fokozatosan csökkentjük a λ tényező értékét, míg végül a nulla értéket közelítve a valódi fluid állapotot kapjuk vissza, az érvényes kölcsönhatási potenciállal.

A fent vázolt úton végighaladva a keresett tulajdonságok integrálással számíthatók. Az eljárás érdekessége, hogy a reverzibilis út közbenső pontjain nem a vizsgált valódi rendszer közelítő potenciáljával számolunk, azt csak a végponton kapjuk vissza. Vagyis a valódi rendszer tulajdonságait csak képzeletben lézető anyagi tulajdonságok számításával kapjuk meg. Ahelyett, hogy az adott kölcsönhatási potenciál mellett az állapotjezőket változtatnánk, a második szakaszban adott állapotjezők mellett a kölcsönhatási potenciált változtatjuk, amire a valóságban nem lenne lehetőségünk.

Például *Frenkel és Ladd (1984)* szintén a virtuális pontencál módszerét alkalmazza, és ezzel határozza meg kristályos anyag kémiai potenciálját az *Einstein*-féle kristályhoz viszonyítva. Az *Einstein*-kristály a kristályos anyagoknak ugyanolyan ideális állapota, mint a tökéletes gáz ideális állapot a fluidumok esetében. Az *Einstein*-kristályban a molekulák harmonikus rezgőmozgást végeznek tömegközéppontjuk körül, és a konfigurációs integrál egzaktul számítható.

A módszer szerint a kölcsönhatási potenciált kiegészítjük egy $\lambda \sum_i (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{w}_i)^2$ taggal, ahol $\boldsymbol{r}_i$ az i. molekula aktuális tömegközéppontja, és $\boldsymbol{w}_i$ az i. molekula tömegközéppontjának várható értéke (a cella középpontja). A λ paraméter tetszőleges pozitív érték. Ha λ elég nagy, akkor mellette a valódi potenciál elhanyagolható, és a rendszer ideális kristálynak tekinthető. A λ paraméter értékét fokozatosan csökkentve határesetben visszakapjuk az eredeti kölcsönhatási potenciált, vagyis a keresett rendszer adatait. Az így vázolt út mentén integrálva megkapjuk a kémiai potenciálok eltérését is.

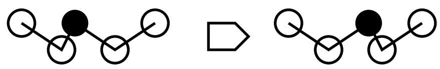
18.2. Makromolekulák halmazának vizsgálata

Polimerek, elsősorban hosszú láncok, polipeptidek, láncpolimerek, de rövidebb láncok is (pl. oktán), vagy bonyolultabb szerkezetű fehérjék, enzimek vizsgálatakor mind a nagy molekulaméret, mind a konformációs változatok sokasága megnehezíti szimulációt. A sokszegmensű, hajlékony molekulák kiegyenesedhetnek és összegömbölyodhetnek, eközben nem csak a szomszédos molekulákkal változik kölcsönhatási energiájuk, hanem a molekula egyes részei között fellépő belső szegmensközi kölcsönhatási energia is lényegesen megváltozhat. A kötések kicsiny hajlása és nyúlása az egész molekula alakjának és méretének nagymértékű megváltozását okozhatja. Hosszú molekulák belső (nem láncvégi) kötéseinek kis elfordulása a láncvégek nagymértékű elmozdulását okozhatja. Nagyméretű molekulák tömegközéppontjának eltolása (mozdítása) csak olyan mértékben lehetséges számottevő valószínűséggel, ami a molekula méretéhez viszonyítva elhanyagolható. A bonyolultan tekerőző molekulák egymásba gabalyodhatnak (összeakadhatnak), ami szinte lehetetlenné teszik egymástól független mozdításaikat. Mindez szükségessé teszi, hogy ilyen molekulákat tartalmazó rendszerek szimulációjakor különleges mozdítási, bolyongási eljárásokat alkalmazzunk.

18.2.1. Minimális mozdítások

Az egész molekula, mint merev test mozdításai, valamint a molekula közepén egy-egy kötés tengelye körüli elfordítás, miközben a molekula többi része merev testként fordul, sűrű közegben nagyon nagy valószínűséggel vezet más molekulával való átfedéshez, ütközéshez, illetve esetenként a mozdított molekula különböző részeinek ütközéséhez. Ezek az ütközések a kölcsönhatási energia hirtelen növekedését, és ezáltal a mozdítás elvetését eredményezik. Ennélfogva a szimuláció nagyon lassú, hosszadalmas lesz. Ennek elkerülésére szokásos olyan mozdításokat alkalmazni, melyek a molekula egészének alakját nem változtatják meg, és csak kis térrészt érintenek a molekula körül. Ezeket jól foglalja össze *de Pablo és Escobedo, 1999.*

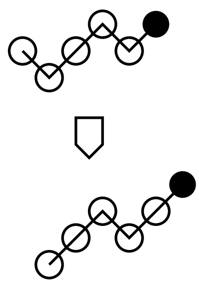
Szegmens-mozdítások (*site displacement*): Míg a molekulák tömegközéppontjá-



18.4. ábra. Szegmens-mozdítás

nak mozdítása sűrű közegben nagy nehézségekbe ütközik, a hosszú lánc egyes belső szegmenseit a szomszédos szegmensekhez viszonyítva könnyebben elmozdíthatjuk. Ez a szomszédos szegmensekhez tartozó kötések nyújtásával-összehúzásával, illetve a megfelelő kötések ellentétes hajlításával jár (**18.4 ábra**). Nyilván csak akkor alkalmazható, ha e kötések nyújthatók és hajlíthatók. Több ilyen mozdítás egymásutáni alkalmazása a molekula alakjának és helyének megváltozásához vezet.

Sikló-mozdítás (*reptation*): A hosszú lánc egyik vége ("eleje") kb. egy szeg-



18.5. ábra. Sikló-mozdítás

mensnyi távolsággal elmozdul, a többi szegmens pedig egyenként a megelőző szegmens helyére lép. A lánc másik végén elhelyezkedő szegmens helye felszabadul. Vagyis a lánc saját nyomvonalán mozdul tovább (**18.5 ábra**).

Táncoltatás (*jiggling*): Az összes szegmens véletlen mozdítása, amit a kötéstávolságok és szögek normálása követ, az előre ismert átlagos távolságok és szögek figyelembe vételével. Ennek egy változata a forgatásokat is kezeli (*irányítási torzítás*, az alább tárgyalt *konfigurációs torzítás* mintájára).

Nagyobb belső átrendezések, nevezetesen "bütykös tengely" (*krankshaft*) mozdítás (*extended continuum configurational bias*) és összehangolt belső alakváltoztatás (*concerted rotation*): A két mozdításfajta annyiban közös, hogy mindkettőnél kijelölünk egy belső részláncot. Az első esetben a részlánc végein úgy forgatjuk el a kötés tengelyét, hogy a részlánc merev testként fordul. Természetesen, ha a két érintett forgó kötés nincs egy tengelyben, akkor kiegészítő korrekciókra is szükség van, melyeket mind a részláncon, mind az eredeti lánc végein alkalmazhatunk. A második esetben a belső részlánc szabad átrendezése a mozdítás, vagyis nem tekintjük merev testnek a kijelölt belső láncot. Mindkét esetben a kijelölt részlánc viszonylagos rövidsége miatt megnő az elfogadás valószínűsége a teljes lánc elmozdításához tartozó elfogadási valószínűséghez viszonyítva. E belső átrendezéseket célszerű az alább tárgyalt *konfigurációs torzítás* technikájával együtt alkalmazni.

Kollektív mozdítások: Erősen ionos rendszerekben, vagy micellás rendszerekben érdemes egy-egy összefüggő molekulahalmazt együtt mozdítani. Például egy-egy nagyjából gömbszimmetrikus micella, mint egység mozdítható (odébb helyezhető vagy forgatható), a zárványként benne nyugvó egyéb molekulákkal együtt. Véletlenszerűen vagy valamely értelmes szempont szerint kiválasztott középpont körül bizonyos távolságban (egy képzeletbeli gömb belsejében) elhelyezkedő molekulák, mint mesterségesen kiválasztott csoportosulás elemeinek a többinél gyakoribb mozgatása (*preferential sampling*) is hasznosnak bizonyulhat.

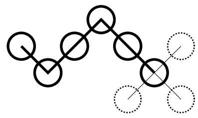
18.2.2. Konfigurációs torzítás

A konfigurációs torzítás azt jelenti, hogy a nagyméretű, sokszegmensű molekulát nem egyenletes eloszlás szerint kiválasztott konfigurációval, nem egyenletes eloszlás szerint kiválasztott helyre próbáljuk meg beszúrni a sűrű közegbe (ami szinte mindig a próba elvetésével jár), hanem előnyben részesítjük a közegben található hézagok alakjához alkalmazkodó molekula-konformációkat. Ennélfogva a naiv eljáráshoz képest torzított valószínűségeloszlású molekulakonformációkat és -elhelyezéseket generálunk, innen származik a módszer neve.

A torzítás hatását figyelembe kell venni a mozdítási és elfogadási valószínűségek meghatározásánál, a mintavételezésnél. A kollektív mozdításoknál említett *preferential sampling*, és az összehangolt belső mozdítás (*concerted rotation*) esetében is hasonló módszert kell alkalmazni.

Egyszerű elképzelés szerint a konfigurációs torzítást egy-egy molekula beszúrásánál alkalmazzuk, a kémiai potenciál *Widom*-féle meghatározásakor. Eszerint a molekulát nem egyszerre, nem valamilyen előre meghatározott konformációban próbáljuk meg beszúrni, hanem először csak egy szegmenst szúrunk be (ennek elfogadása nagy valószínűségű), majd ehhez próbálunk hozzátenni egy másik szegmenst, majd ilyen lépésekkel fokozatosan építjük föl a molekulát. Azonban ugyanez az elv használható a *Gibbs*-sokaságok szimulációjakor is. Az egyik rész-sokaságban kiválasztunk egy molekulát, véletlenszerűen kiválasztjuk annak egyik végét, onnan leválasztjuk a vég-szegmenst, és azt próbáljuk beszúrni a másik rész-sokaságba. Siker esetén folytatjuk az eljárást, melynek során az egyik molekula fogy, a másik nő, végül pedig az egyik sokaságból a teljes molekulát új konformációval áthelyeztük a másikba.

A molekula növesztése közben sajátságos kiválasztási, elfogadási és elutasítási módszert kell alkalmaznunk, amit először a *Rosenbluth* páros (*1954*) írt le egyszerű esetben (rácsponokon felépülő molekulákat tekintve), és eredetileg arra alkalmazott, hogy önmagát elkerülő láncot generáljon. A módszer folytonos térben hasonlóképpen alkalmazható. A *Rosenbluth*-súlyok módszerének világos leírását adja *Frenkel et al, 1992.* További részletek: *Siepmann–Frenkel, 1992*; *de Pablo et al, 1993*; *Laso et al, 1992*; *Wilding–Müller, 1994*; *Mooij et al, 1992.*



18.6. ábra. A 7. szegmens 3-féle elhelyezése

Az itt következő leírás azt az esetet feltételezi, hogy a sűrű közegben létezik egy láncmolekula adott N lánchosszal, és e lánc $K+1., K+2., \ldots, N.$ szegmenseinek elhelyezkedését szeretnénk módosítani, miközben az első K szegmens elhelyezkedésén nem változtatunk. Az említett K. szegmens véletlenszerű kiválasztása az első lépés, tehát van esélye annak is, hogy a teljes láncot újraépítjük.

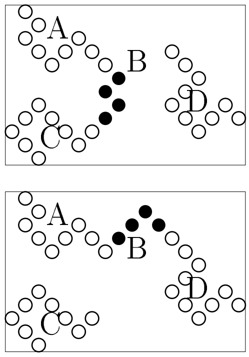
Miután véletlenszerűen kiválasztottunk egy szegmenst (ez a K. szegmens), a K-nál nagyobb sorszámú szegmenseket képzeletben eltüntetjük, majd az alábbiakban leírt lépésenként egyenként hozzánövesztjük a megmaradó láncrészhez. Az eljárás kezdetén egy W_0 változóhoz (a kezdeti *Rosenbluth*-súlyhoz) a $W_0 = 1.0$ értéket rendeljük. Ezután először a $K+1$. szegmenst illesztjük a K hosszúságú lánchoz, majd a $K+2$. szegmenst illesztjük a $K+1$ elemű lánchoz, stb., miközben minden j. lépésben egy W_j súly értékét kiszámítjuk. Az alábbiakban e sorozat tetszőleges, $K+j$. lépését írjuk le, ahol $1 \leq j \leq N-K$, és vagy föltételezzük, hogy az egyes szegmensek valamilyen, előre meghatározott rácspontokra kerülhetnek, vagy a folytonos térben tetszőleges ponthoz rendelhetjük őket. Az első esetben jelöljük a $K+j-1$. szegmens mellett az új szegmens beszúrása előtti szabad (betöltetlen) rácspontok számát F-fel (a **18.6 ábrán** $F=3$). A második esetben rögzítsünk egy F számot, és egy-egy szegmens illesztéséhez generáljunk F helyet az alábbi második pontban.

1. Ha a $K+j-1$. szegmens mellett nincs szabad (betöltetlen) rácspont ($F=0$), akkor a láncnövesztés nem folytatható, a mozdítást elvetjük ($W_j = 0.0$). Ha van szabad rácspont, akkor folytatjuk a lépést. (Folytonos esetben ez az 1. pont kimarad.)

2. Sorra mindegyik $i = 1, 2, \ldots, F$ szabad rácspontra megpróbáljuk ráültetni a $K + j$. szegmenst, kiszámítjuk az így kapott rendszer u_i konfigurációs energiáját, és abból a megfelelő *Boltzmann*-faktort: $B_i = \exp(-u_i/kT)$. Ezután a $K + j$. szegmenst arra a szabad rácspontra helyezzük, amit a
$$P_i = \frac{B_i}{\sum\limits_{n=1}^{F} B_n} \tag{18.2.1}$$
valószínűségeloszlás szerint véletlenszerűen választunk ki. Folytonos esetben F véletlen pontot generálunk a $K + j - 1$. szegmens környékén, és ezekhez számítjuk a B_i faktorokat.
3. Ezután a j. lépésben számított *Rosenbluth*-súlyt a
$$W_j = \frac{\sum\limits_{n=1}^{F} B_n}{F} W_{j-1} \tag{18.2.2}$$
képlettel számítjuk.

Miután az összes hiányzó szegmenst a lánchoz illesztettük, és kiszámítottuk a $W = W_{N-K}$ *Rosenbluth*-súlyt, megismételjük az eljárást úgy is, hogy minden lépésben az *eredeti* helyére illesztjük vissza a j. szegmenst, de közben számítjuk a megfelelő w_j *Rosenbluth*-súlyokat. Ennek az eljárásnak a végén megkapjuk az eredeti molekula-elhelyezkedéshez tartozó $w = w_{N-K}$ *Rosenbluth*-súlyt. Végül pedig a molekula elhelyezkedésének megváltoztatását, mint mozdítást
$$P = \min\left\{\frac{W}{w} \;\; ; \;\; 1.0\right\} \tag{18.2.3}$$
valószínűséggel fogadjuk el. Megmutatható (*Siepmann–Frenkel, 1992*), hogy ez az eljárás megfelel a MC számítások követelményeinek. Az eredeti molekula-alakhoz tartozó súly számítása és felhasználása az elfogadási valószínűségben biztosítja a reciprocitást.

Gibbs-sokaságok szimulációjakor a *Boltzmann*-faktor számítását kell értelemszerűen módosítani. Diszperz polimerek szimulációjakor hasonló eljárás alkalmazható (*Escobedo–de Pablo, 1996*; *de Pablo–Escobedo, 1999*) úgy, hogy egy hosszú láncot három részre osztunk, legyenek ezek sorra A, B, és C, ahol B egy viszonylag rövid összekötő szakasz (**18.7 ábra**). Tegyük fel, hogy az ABC molekula szomszédságában található egy D láncmolekula, úgy, hogy annak egyik vége nincs messze vagy az AB szakaszhatártól, vagy a BC szakaszhatártól. Ekkor az ABC molekula a megfelelő határon elvágható, és az ABC+D párból egy ABD+C vagy egy A+DBC molekulapár konstruálható. Egy hosszú lánc belső B szakaszát véletlenszerűen kiválasztva, a BC határon elmetszve a C láncot magára hagyjuk, majd a B részt levágva a hordozó A



18.7. ábra. Hídáthelyezés (*end-bridge move*)

láncra úgy növeszthetjük visssza, hogy a növesztés végén a B szakasz vége máshol, egy D molekula végénél helyezkedjen el (hídáthelyezés, *end-bridge move*). Ilymódon a lánchosszak eloszlása kissé ingadozik, a láncok elhelyezkedése pedig erősen változik, és a szimuláció felgyorsul.

18.2.3. Entrópia szerinti bolyongás

Polipeptidek és fehérjék szimulációjakor központi kérdés az élő anyag konformációja. Az élő konformáció minden bizonnyal valamilyen energia-minimumnak felel meg. E minimumot azonban nagyon nehéz megtalálni, mert a (sokdimenziós) konformációs térben rengeteg lokális minimum van, melyek között sok nagyon hasonló energiaértékű, és ezeket energiagátak választják el egymástól. Ebben az esetben az ergodicitási feltétel nem teljesül, hanem a szimulált bolyongás nagy valószínűséggel egy lokális minimum környékére korlátozódik. Ez a lokális minimum egy metastabil állapot; a rendszer szerkezete a szimuláció szerint ugyanúgy befagy, mint amikor a folyadék hűtésekor kristályos szerkezet kialakulása helyett üvegszerű szilárd anyag képződik.

Az energia minimumának, illetve a megfelelő szerkezetnek megkereséséhez a teljes energiatartományt kellene bejárni. Ha a mozdítások elfogadásakor a kanonikus sokaságban szokásos $\exp(-e/kT)$, illetve az egyéb sokaságokban a megfelelő alakú *Boltzmann*-faktorok szerinti valószínűségeket alkalmazzuk, akkor a bolyongás mindenképpen szűk tartományban tartja a bejárt mikroállapotok energiáit. Ha ellenben az energia olyan függvénye szerinti bolyongást hajtunk végre, aminek hatására a kapott (bejárt) mikroállapotok energiái egyenletes eloszlást mutatnak, akkor nagy valószínűséggel megtaláljuk az energia minimumát.

Ezt úgy érhetjük el, hogy végtelenül nagy hőmérsékletű ($T = \infty$) **kanonikus** sokaságot szimulálunk, de az egyes mikroállapotok energiáit az illető energiájú **mikroka-**

nonikus sokaság entrópiája szerint részesítjük előnyben (*Lee, 1993*). Ugyanis, adott $[N,v,T]$ kanonikus sokaság állapotösszege kétféleképpen is felírható (v.ö. (1.12.19)):

$$\Omega\left[N,v,T\right]=\sum_{\substack{i\\ (\text{m.á.})}}\exp\left(-\frac{e_i}{kT}\right)=\sum_{\substack{j\\ (\text{e.sz.})}}\omega\left[N,v,\varepsilon_j\right]\exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \qquad (18.2.4)$$

Az első alak a mikroállapotok szerinti összegzés, a második alak az energiaszintek szerinti összegzés. A második alakban szereplő ω tényező az ε_j energiájú állapotok száma, vagyis az $[N,v,\varepsilon_j]$ mikrokanonikus sokaság állapotösszege. A mikrokanonikus sokaság entrópiája éppen $s=k\ln\omega$, ezért a kanonikus állapotösszeg így írható:

$$\Omega\left[N,v,T\right]\equiv\sum_{\substack{i\\ (\text{m.á.})}}\exp\left(\frac{s\left[N,v,\varepsilon_j\right]}{k}\right)\exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)\equiv\sum_{\substack{j\\ (\text{e.sz.})}}\exp\left(\frac{s\left(\varepsilon_j\right)}{k}-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \qquad (18.2.5)$$

Adott N és v mellett a mikrokanonikus sokaság entrópiája az energia függvénye: $s(\varepsilon)$.

A kanonikus sokaságban való bolyongás során az e energia eloszlását az elfogadási valószínűségekben felhasznált *Boltzmann*-faktor határozza meg. Legyen ez a faktor $\exp(-e/kT)$ helyett $\exp[s(e)/k-e/kT]$ alakú. Hogy a bolyongást milyen mértékben befolyásolja az e/kT tag, és milyen mértékben az s/k tag, azt T alkalmas megválasztásával befolyásolhatjuk. Ahogy T minden határon túl nő (azaz végtelenül nagy hőmérsékletnél) a bejárt mikroállapotok energiáinak gyakorisága $\exp[s(e)/k]$-val, vagyis $\omega(e)$-vel, tehát az illető energiájú mikroállapotok számával lesz arányos. Ez pontosan azt jelenti, hogy a bejárt energiák valószínűségeloszlása egyenletes.

Az így tervezett MC szimuláció megvalósításához ismerni kellene az $s(e)$ függvényt, amit viszont előre nem ismerünk. Szerencsére durván becsült $s(e)$ mellett is közel egyenletes energiaeloszlást kapunk. A szimuláció végrehajtása előtt kicsiny N elemszámú rendszeren rövid szimulációkkal jó $s(e)$ becslést nyerhetünk az alábbi eljárással.

Elvégzünk egy rövid szimulációt $s(e)=0$ konstans entrópiafüggvény mellett. A kapott energiákat rendezve felvesszük annak $H(e)$ hisztogramját. Mivel adott e mellett $H(e)$ éppen az illető energia valószínűségének közelítése, és mivel ez az illető energiájú mikroállapotok számával, vagyis $\omega(e)$-vel, tehát $\exp(s(e))$-vel arányos, az $s(e)$ függvény is arányos $\ln H(e)$-vel. Módosítsuk ezért az $s(e)$ függvényt így:

$$s\left(e\right)_{\text{új}}\Leftarrow\begin{cases} s\left(e\right) & \text{ha}\quad H\left(e\right)=0\\ s\left(e\right)+\ln H\left(e\right) & \text{ha}\quad H\left(e\right)>0\end{cases} \qquad (18.2.6)$$

Ezt az eljárást néhányszor megismételve olyan $s(e)$ függvényt kapunk, ami már felhasználható egyenletes energiaeloszlást eredményező MC szimulációhoz.

A polipeptitek és proteinek konformációinak felderítéséhez entrópia szerinti bolyongást alkalmazott pl. (*Scheraga–Hao, 1999*).

Irodalomjegyzék a IV. Részhez

[1] Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids.* Oxford Science Publ., Oxford, 1986.

[2] Bennett, C. H. Efficient estimation of free energy differenes from Monte Carlo data. *J. Comp. Phys. 22*, (1976), 245-268.

[3] Potoff, J.; Errington, J.; Panagiotopoulos, A. Molecular simulation of phase equilibria for mixtures of polar and non-polar components. *Molecular Physics 97*, 10 (1999), 1073–1083.

[4] Ciccotti, G.; Frenkel, D.; McDonald, I., Eds. *Simulation of Liquids and Solids (Molecular Dynamics and Monte-Carlo Methods in Statistical Mechanics).* North-Holland Phys. Publ., Amsterdam, 1987.

[5] de Pablo, J.; Laso, M., Siepmann, J.; Suter, U. Continuum-configurational-bias Monte Carlo simulation of long-chain alkanes. *Mol. Phys 80* (1993), 55–63.

[6] de Pablo, J. J.; Escobedo, F. A. Monte Carlo methods for polymeric systems. In *Monte Carlo Methods in Chemical Physics*, D. M. Ferguson,; J. I. Siepmann; D. G. Truhlar, Eds., vol. 105 of *Advances in Chemical Physics.* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999, pp. 337-367.

[7] Escobedo, F.; de Pablo, J. Expanded Grand Canonical and Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of polymers. *J. Chem. Phys. 105* (1996), 4391–4394.

[8] Ewald, P. P. *Ann. Phys. 64* 2 (1921) 235.

[9] Ferguson, D.; Siepmann, J.; Truhlar, D., Eds. *Monte Carlo Methods in Chemical Physics.* No. 105 in Advances in Chemical Physics. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.

[10] Fermeglia, M.; Pricl, S. Equation-of-state parameters for pure polymers by Molecular Dinamic simulations. *AIChE Journal, 45*, (1999), 2619-2627.

[11] Frenkel, D.; Ladd, A. J. C. New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres. *J. Chem. Phys. 81*, (1984), 3188-3193.

[12] Frenkel, D.; Mooij, G.; Smit, B. Novel scheme to study structural and thermal properties of continuously deformable molecules. *J. Phys. Condens. Matter 4* (1992), 3053–3076.

[13] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithm to Applications*. Academic Press, London, 1996.

[14] Hansen, J-P.; Verlet, L. Phase transition of the Lennard-Jones system. *Phys. Review 184* (1969) 151-161.

[15] Hoover, W. G.; Ree, F. H. Use of computer experiments to locate the melting transitions and calculate the entropy in the solid phase. *J. Chem. Phys. 47*, (1967), 4873-4878.

[16] Kofke, D. Semigrand Canonical Monte Carlo Simulation: Interaction along Coexistence Lines. In *Monte Carlo Methods in Chemical Physics*, D. M. Ferguson,; J. I. Siepmann; D. G. Truhlar, Eds., vol. 105 of *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999, pp. 405–441.

[17] Kofke, D.; Glandt, E. Nearly monodisperse fluids. I. Monte Carlo simulations of Lennard-Jones particles in a semigrand ensemble. *J. Chem. Phys. 87*, 8 (1987), 4881–4890.

[18] Kofke, D.; Henning, J. Thermodynamic integration along coexistence lines. In *Molecular Dynamics. From Classical to Quantum Methods*, P. Balbuena; J. Seminario, Eds., vol. 7 of *Theoretical and Computational Chemistry*. Elsevier Sci. B. V., 1999, ch. 4.

[19] Korn, G. A.; Korn, T. M. *Matematikai Kézikönyv Műszakiaknak*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975.

[20] Lamm, M. H.; Hall, C. K. Molecular simulation of complete phase diagrams for binary mixtures. *AIChE Journal 47* (2001) 1664-1675.

[21] Laso, M.; de Pablo, J.; Suter, U. Simulation of phase equilibria for chain molecules. *J. Chem. Phys. 97* (1992), 2817–2819.

[22] Lee, J. New Monte Carlo algorithm: Entropic sampling. *Phys. Review Lett. 71* (1993) 211-214.

[23] Lyubartsev, A.; Martsinovski, A.; Shevkunov, S. New approach to Monte Carlo calculation of the free energy: Method of expanded ensembles. *J. Chem. Phys. 96* (1992), 1776–1783.

[24] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of state calculations by fast computer machines. *J. Chem. Phys. 21*, (1953), 1087-1092.

[25] Mooij, G. C. A. M.; Frenkel, D.; Smit, B. Direct simulation of phase equilibria of chain molecules. *J. Phys. Condens. Matter 4* (1992), L255–L259.

[26] Panagiotopoulos, A. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Molecular Physics 61*, (4) (1987), 813–826.

[27] Panagiotopoulos, A. Monte Carlo methods for phase equilibria of fluids. *J. Phys.: Condens. Matter 12* (2000), R25–R52.

[28] Panagiotopoulos, A.; Quirke, N.; Sapleton, M.; Tildesley, D. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble. Alternative derivation, application to mixture and membrane equilibria. *Molecular Physics 63*, 4 (1988), 527–545.

[29] Pandit, S.; Kofke, D. Evaluation of a locus of azeotropes by molecular simulation. *AIChE Journal 45*, 10 (1999), 2237–2244.

[30] Potoff, J.; Errington, J.; Panagiotopoulos, A. Molecular simulation of phase equilibria for mixtures of polar and non-polar components. *Molecular Physics 97*, 10 (1999), 1073–1083.

[31] Press, W.; Flannery, B.; Teukolsky, S.; Vetterling, W. *Numerical Receipts in C. The art of scientific computing*. Cambridge Univ. Press, 1988.

[32] Rosenbluth, M.; Rosenbluth, A. Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains. *J. Chem. Phys. 23* (1955), 356–359.

[33] Sadus, R. J. *Molecular Simulation of Fluids. Theory, Algorithms and Object-Orientation*. Elsevier Sci. B.V., Amsterdam, 1999.

[34] Scheraga, H. A.; Hao, M-H. Entropy sampling Monte Carlo for polypeptides and proyeins. In *Monte Carlo Methods in Chemical Physics*, D. M. Ferguson,; J. I. Siepmann; D. G. Truhlar, Eds., vol. 105 of *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999, pp. 243-272.

[35] Siepmann, J. I.; Frenkel, D. Configurational bias Monte Carlo: a new sampling scheme for flexible chains. *Mol. Phys. 75* (1992) 59-70.

[36] Smit, B.,; de Smedt, P.; Frenkel, D. Computer simulation in the Gibbs ensemble. *Molecular Physics 68*, 4 (1989), 931–950.

[37] Smit, B.; Frenkel, D. Calculation of the chemical potential in the Gibbs ensemble. *Molecular Physics 68*, 4 (1989), 951–958.

[38] Torrie, G. M.; Valleau, J. P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. *J. Comp. Phys. 23*, (1977), 187-199.

[39] Valleau, J.; Whittington, S. A guide to Monte Carlo for statistical mechanics: 1. Highways. In *Statistical Mechanics. Part A: Equilibrium Techniques*, B. Berne, Ed., vol. 5 of *Modern Theoretical Chemistry*. Plenum Press, New York, 1977, ch. 4, pp. 137–168.

[40] Valleau, J.; Torrie, G. A guide to Monte Carlo for statistical mechanics: 2. Byways. In *Statistical Mechanics. Part A: Equilibrium Techniques*, B. Berne, Ed., vol. 5 of *Modern Theoretical Chemistry*. Plenum Press, New York, 1977, ch. 5, pp. 169–194.

[41] Vorontsov-Velyaminov, P.; Broukhno, A.; Kuznetsova, T. Metastable and unstable fluid states by molecular simulation *J. Chem. Phys. 100* (1996), 1153–1158.

[42] Watson, B.; Greenkorn, R.; Chao, K. Metastabile and unstabile fluid states by molecular simulation. *Ind. Eng. Chem. Res. 35*, 11 (1996), 4336–4341.

[43] Widom, B. Some topics in the theory of fluids. *J. Chem. Phys. 39* (1963) 2808-2812.

[44] Wilding, N.; Müller, M. Accurate measurements of the chemical potential of polymeric systems by Monte Carlo simulation, *J. Chem. Phys. 101* (1994), 4324–4330.

[45] Wood, W. *Monte Carlo Studies of Simple Liquid Models*. North-Holland Publ., Amsterdam, 1968, ch. 6.

[46] Wood, W.; Jacobson, J. Monte Carlo calculations in statistical mechanics. In *Proc. of the Western Joint Computer Conference* (San Francisco, 1959), pp. 261–269. March 3-5.

Tárgymutató