

# Równowagi w układach termodynamicznych

3.1. 1

Równowagi fazowe w układach  
jedno- i wieloskładnikowych  
jedno- lub wielofazowych

**3.1. Równowagi fazowe układach jednoskładnikowych**

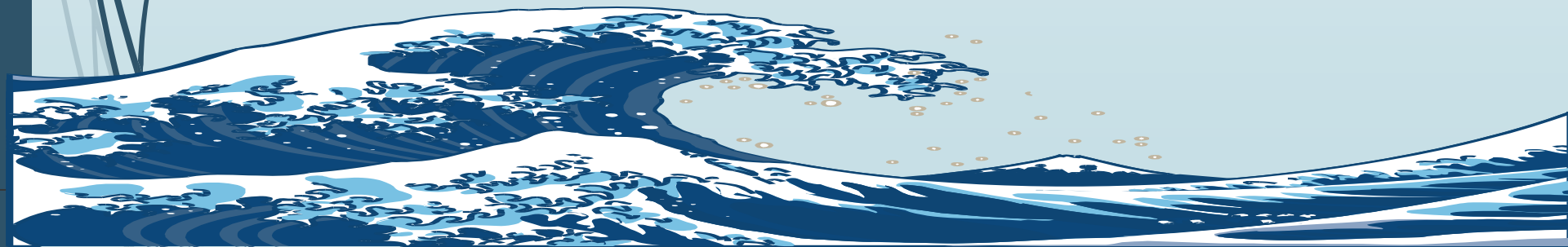
3.2. Termodynamika równowag fazowych

3.3. Równowagi fazowe układach dwuskładnikowych

3.4. Równowagi fazowe układach trójskładnikowych

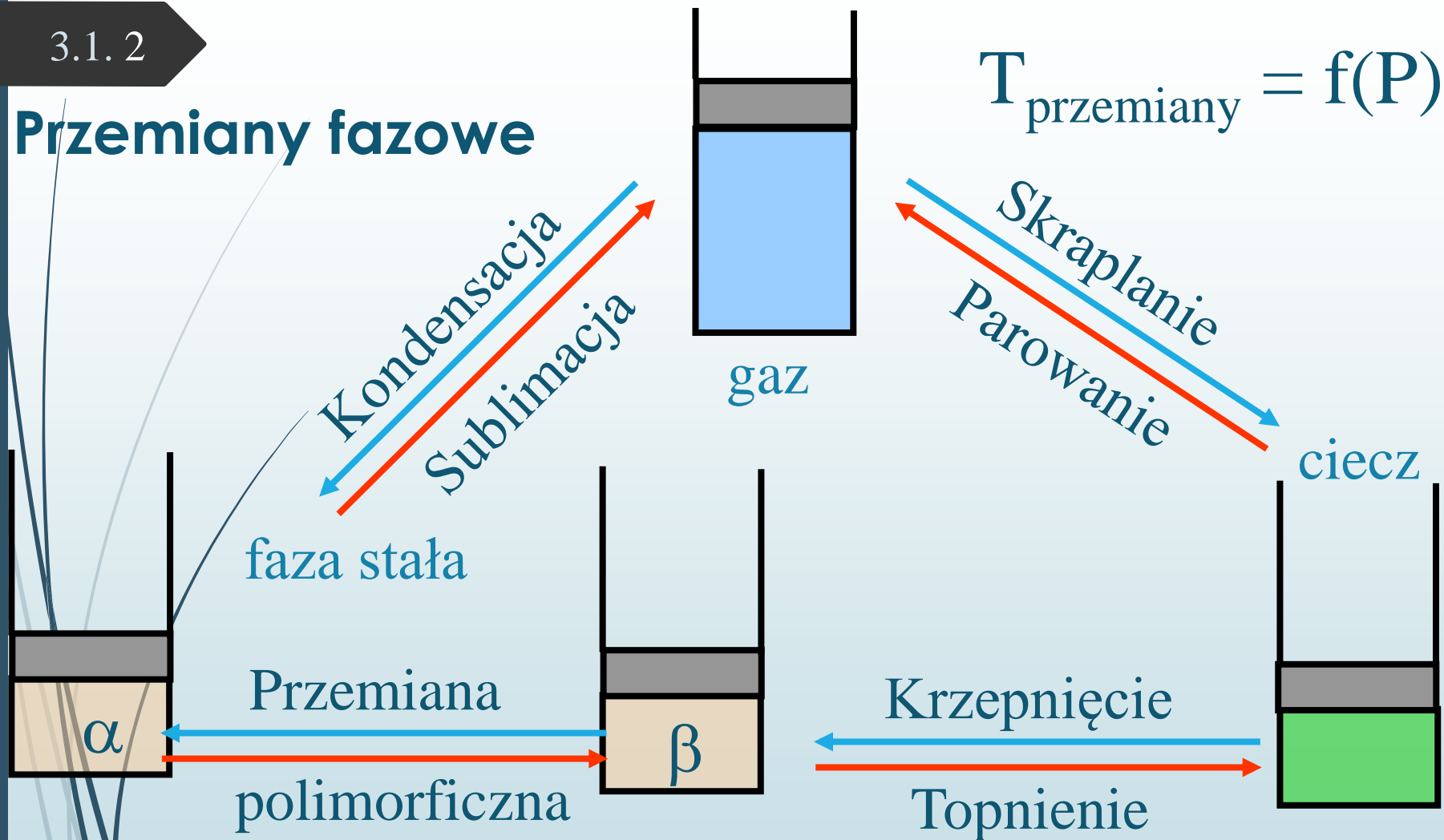
3.5. Właściwości koligatywne

3.6. Zjawiska powierzchniowe



3.1.2

## Przemiany fazowe



# Termodynamika równowag w układach jednoskładnikowych: opis gazów doskonałych

## Przemiany i prawa gazowe:

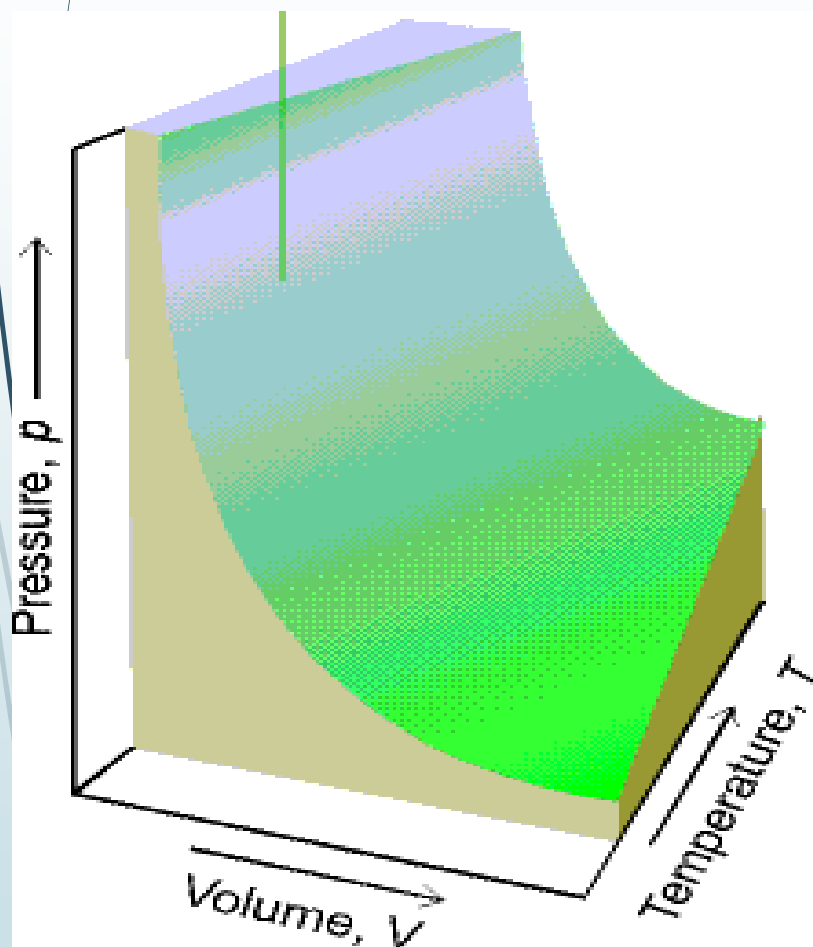
Przemiana izotermiczna	(prawo Boyle'a – Mariotte'a)
Przemiana izobaryczna	(prawo Charlesa.)
Przemiana izochoryczna	(prawo Gay – Lussaca)
Przemiana adiabatyczna	(prawo Poissona)
Ciśnienie parcjalne	(prawo Daltona)

Równanie Clapeyrona  
Model gazu doskonałego

$$pV=nRT$$

## Prawo Clapeyrona – równanie stanu

3.1.4



$$pV = nRT$$

Stała gazowa – wartości  
i jednostki

$$8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$0.08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

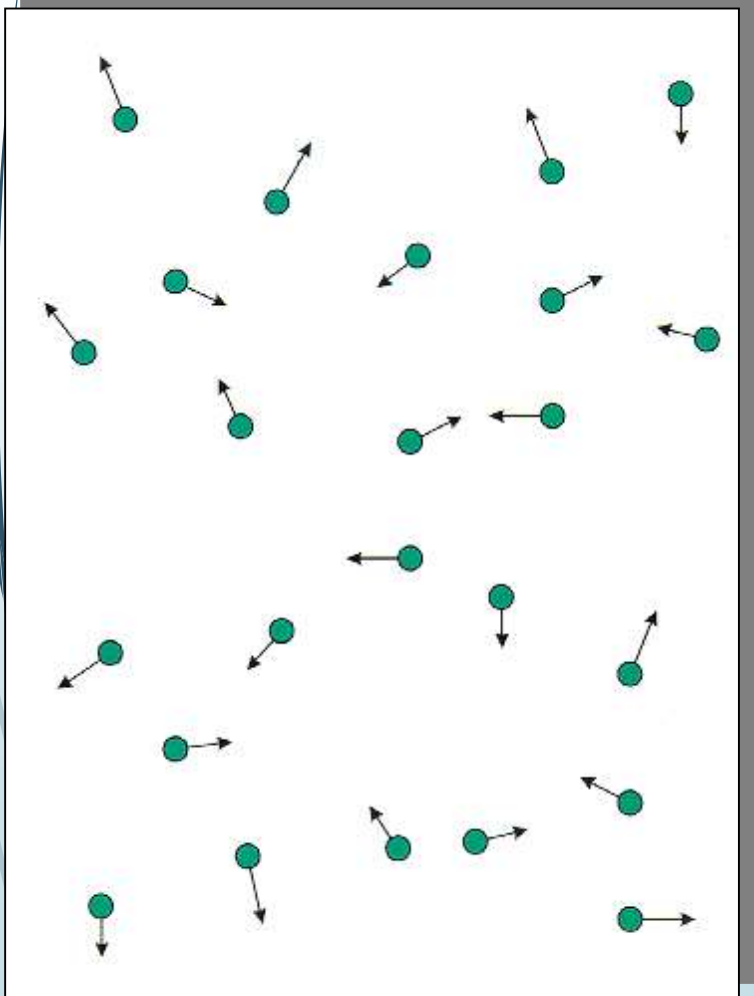
**Warunki standardowe:**

0°C (273.15K) and 1 atm

**Warunki pokojowe:**

298.15K (25°C) and 1 bar

### Model kinetyczno cząsteczkowy



Założenia:

- Punkty materialne
- Poruszające się pod wpływem sił termicznych (kinetycznych)  
np. O<sub>2</sub>: 300m/s w temp. pokojowej
- Zderzające się sprężyście
- Nie oddziałujący z wyjątkiem chwil zderzeń, ruch opisywany przez prawa dynamiki klasycznej Newtona

$$\overline{E_K} \propto T$$

$$\overline{E_K} = \frac{1}{2} m u^2$$

$$\frac{1}{2} m u^2 = CT$$

## 3.1.6

W jakich warunkach dojdzie do kondensacji gazy doskonałego?  
Co o tym stwierdza równanie Clapeyroiina?

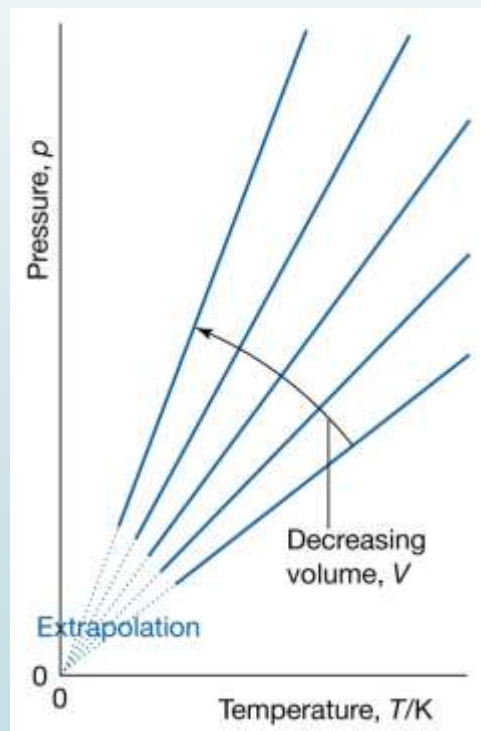
# Termodynamika równowag w układach jednoskładnikowych: opis gazów rzeczywistych

## Gazy rzeczywiste

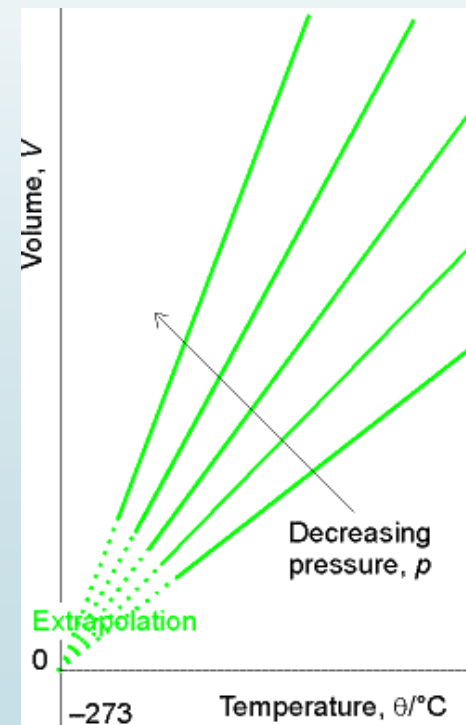
$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Jaka jest objętość gazu w  $T=0\text{K}$ ?  
Jakie jest ciśnienie gazu w  $T=0\text{K}$ ?

izochora  
Prawo Gay-Lussac'a

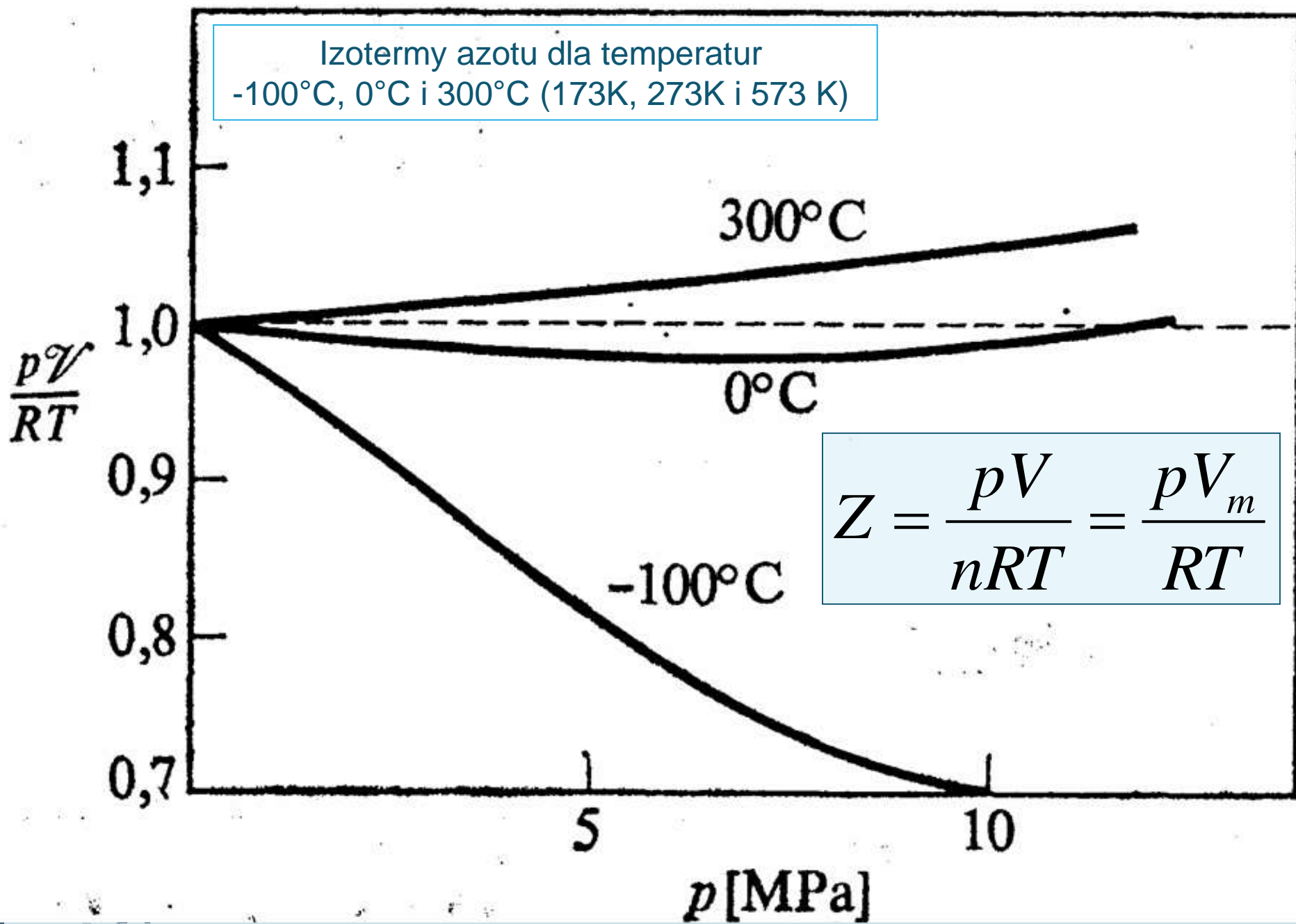


izoterma  
prawoBoyle'a i Mariotta



# Równowagi w układach termodynamicznych

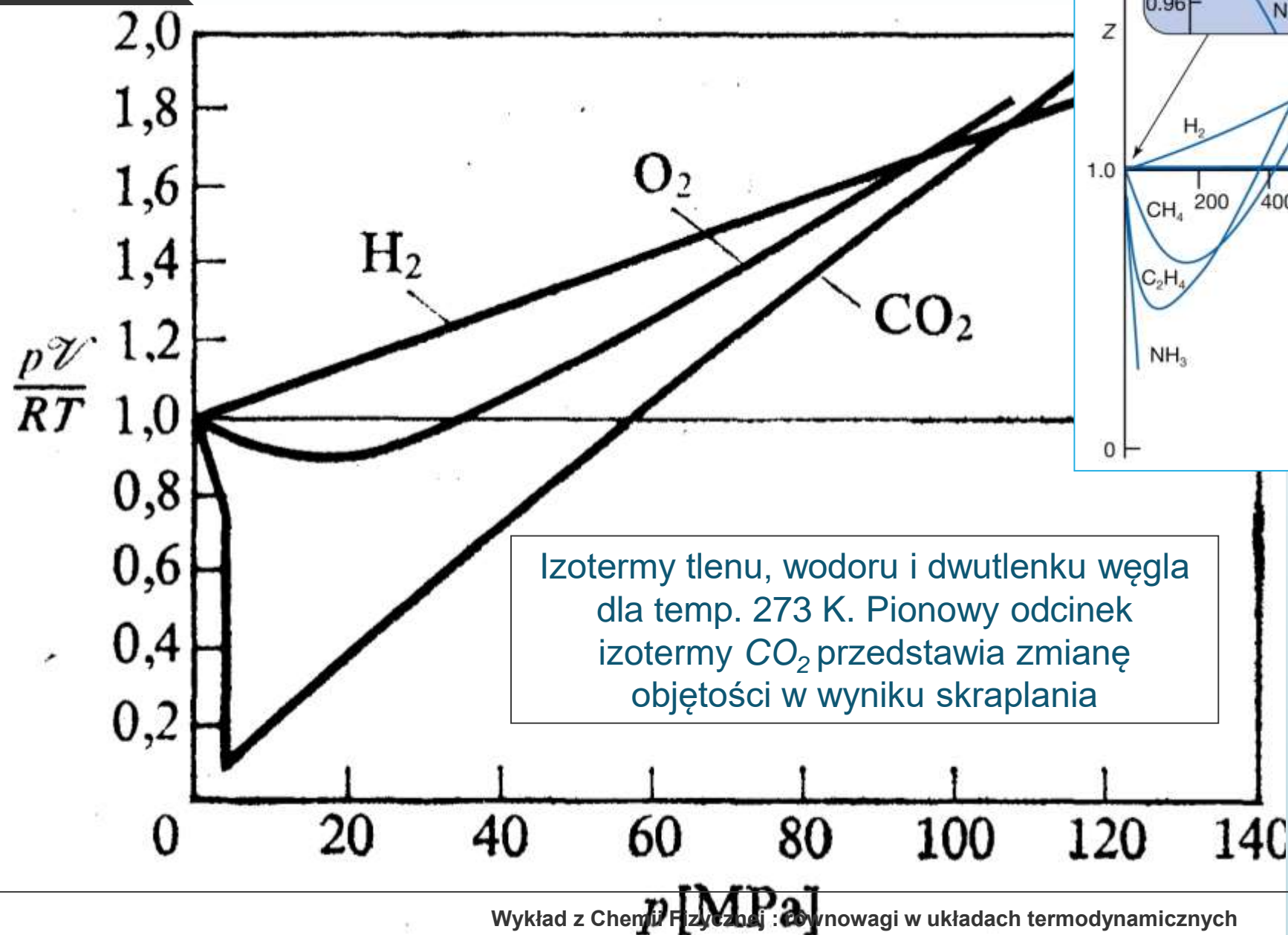
Izotermy azotu dla temperatur  
-100°C, 0°C i 300°C (173K, 273K i 573 K)



$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

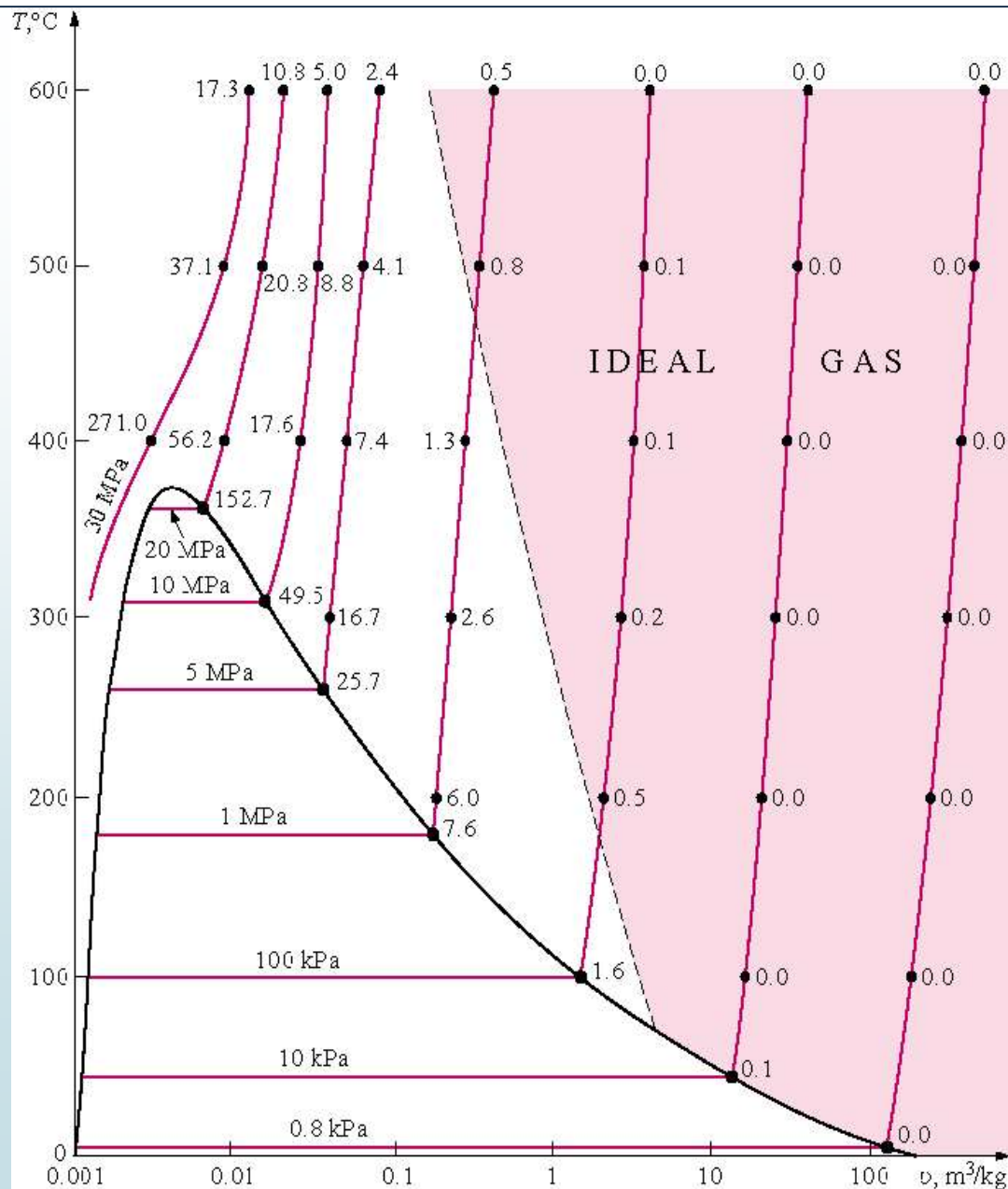


# Równowagi w układach termodynamicznych



## 3.1. 10

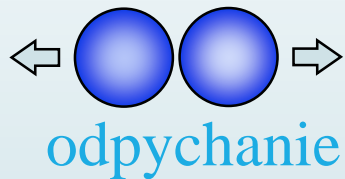
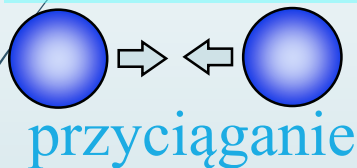
### Odchylenia od doskonałości gazów rzeczywistych



## Równanie van der Waalsa (1873)

$$p^{(ideal)} V_m^{(ideal)} = RT$$

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$



- $V_m \rightarrow \infty, a/V_m^2 \rightarrow 0, p \rightarrow p(id)$
- $V_m \rightarrow \infty, V_m \gg b, V_m \rightarrow V_m(id)$
- Wniosek: dla  $V_m \rightarrow \infty$ ,  
równanie van der Waalsa  $\rightarrow$  równanie Clapeyrona

## 3.1. 12

Jaka jest wartość objętości molowej etanu w temperaturze 350K oraz ciśnieniem 70 barów (a) w myśl równania Clapeyrona (b) zgodnie z równaniem van der Waalsa?

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(8.314 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar} / \text{K} \cdot \text{mol})(350 \text{ K})}{70 \text{ bar}} = 0.416 \text{ L} / \text{mol}$$

$$70 \text{ bar} = \frac{(8.314 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar} / \text{K} \cdot \text{mol})(350 \text{ K})}{\bar{V} - 0.0638} - \frac{5.562}{\bar{V}^2}$$

$$\bar{V}^3 - \bar{V}^2 \left( \frac{b - RT}{P} \right) + \bar{V} \left( \frac{a}{P} \right) + \frac{ab}{P} = 0 \quad \bar{V} = 0.23 \text{ L} / \text{mol}$$

# Równowagi w układach termodynamicznych

## Równanie stanu

3.1. 13

Równanie Clapeyrona

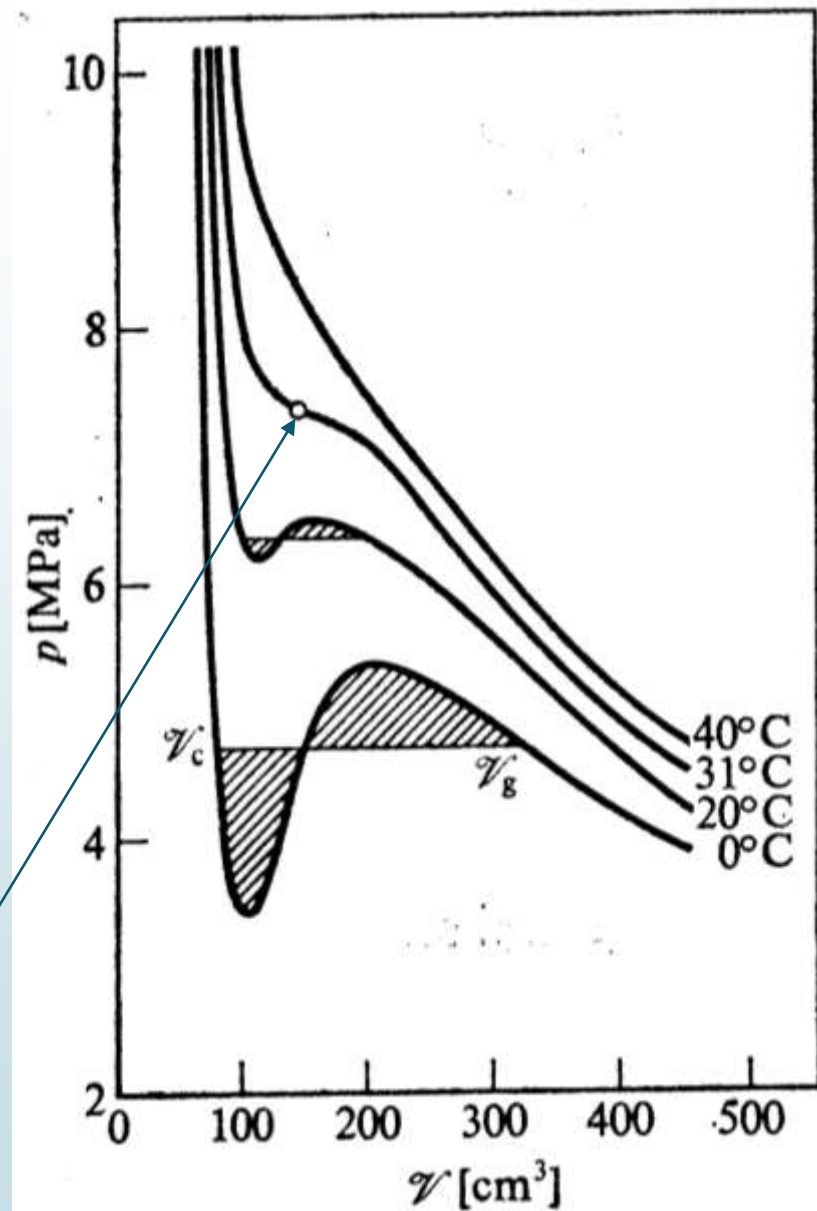
$$pv = nRT$$

Równanie *van der Waalsa* (1873)

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

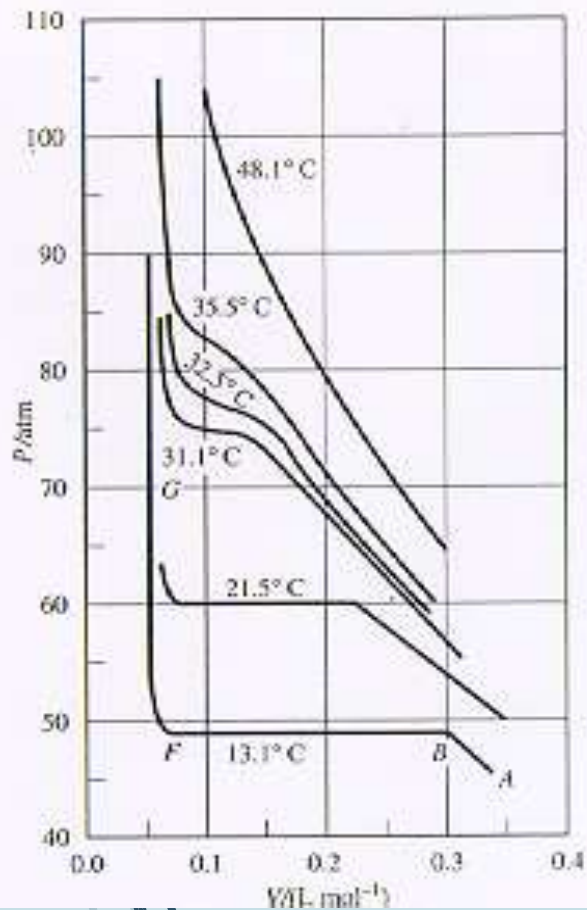
Izotermy *van der Waalsa* obliczone dla wartości  $a = 0,365 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$  i  $b = 4,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (wartości stałych *van der Waalsa* dla  $\text{CO}_2$ );

○ — punkt krytyczny

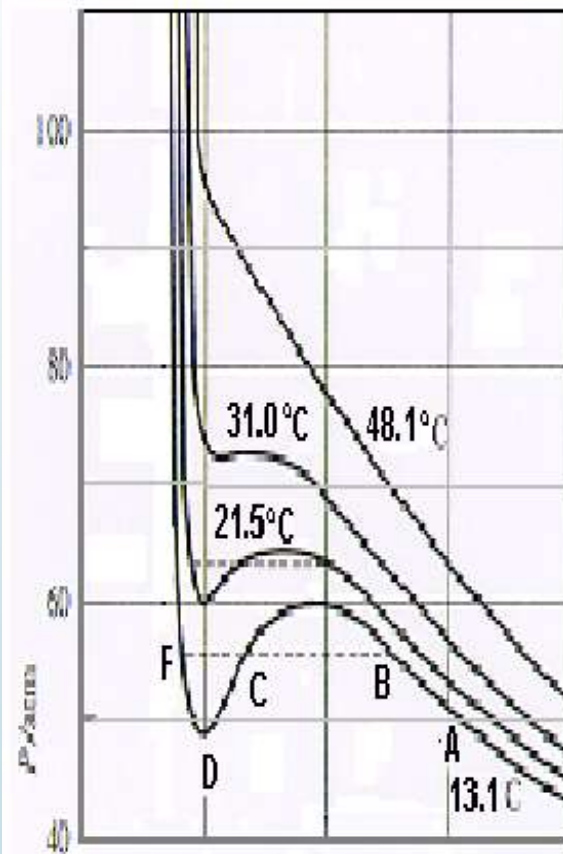


## 3.1. 14

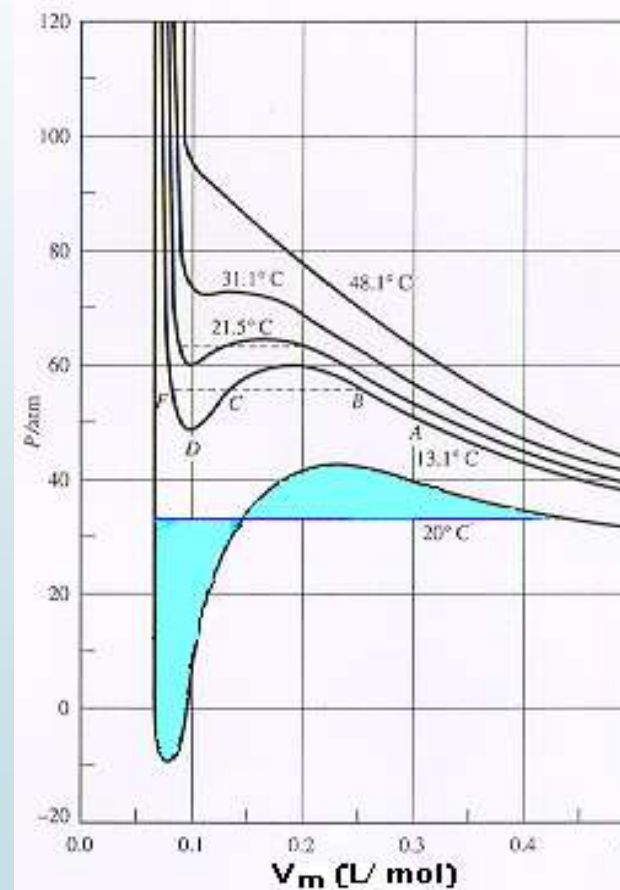
### Doświadczalna izoterma



### Izoterma van der Waalsa



### Konstrukcja Maxwella



### 3.1. 15

## Skraplanie (kondensacja) gazów rzeczywistych

### Parametry krytyczne

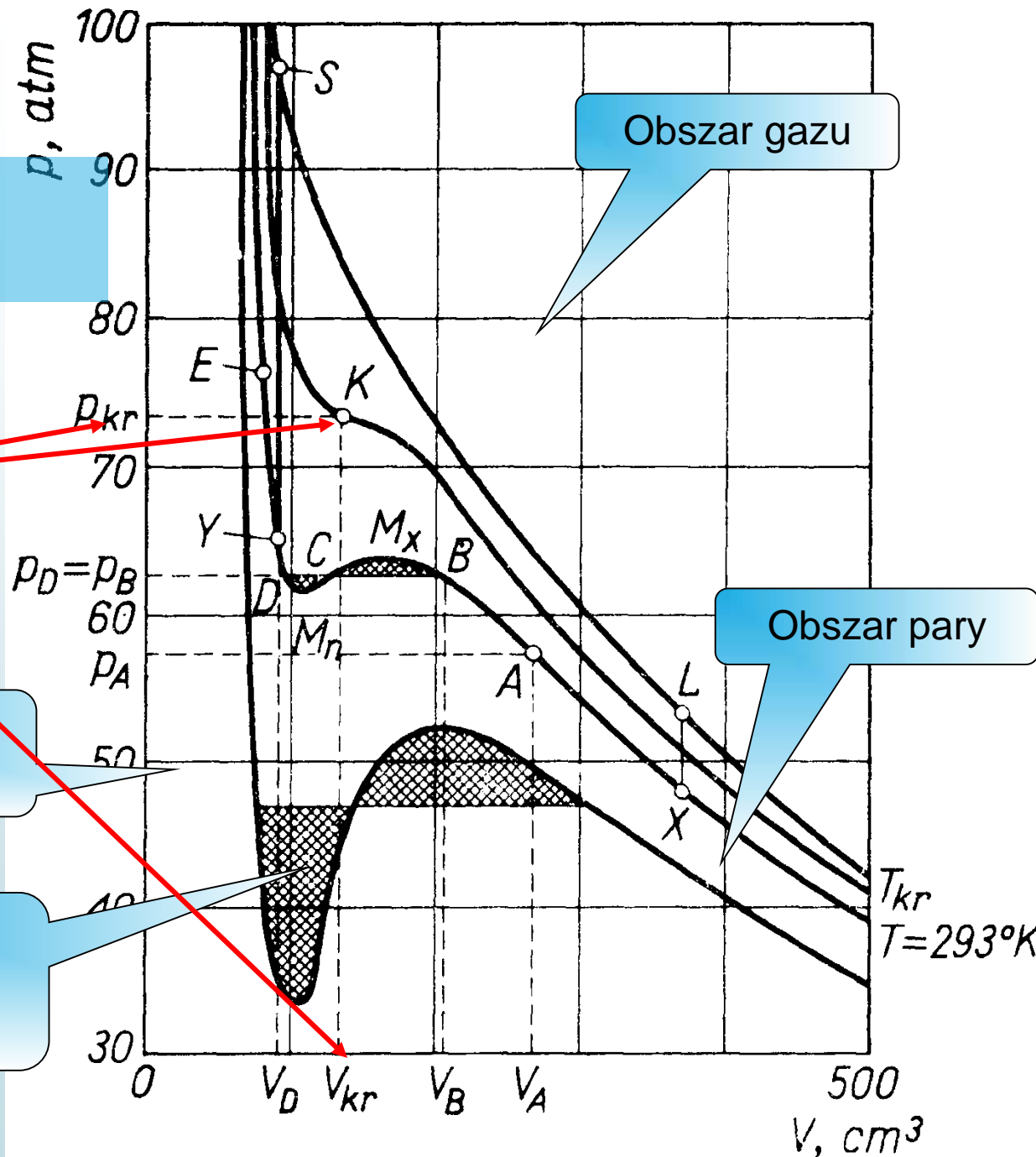
- $T_k$  - Temperatura krytyczna
- $V_k$  - Objętość krytyczna
- $P_k$  - Ciśnienie krytyczne

Obszar cieczy

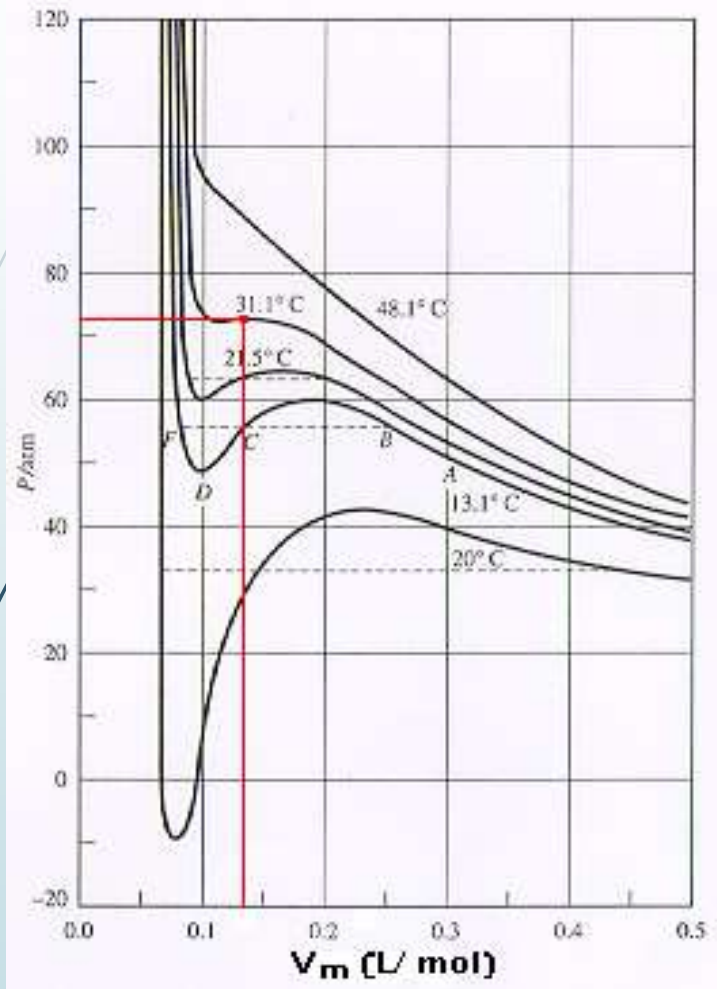
Obszar przejścia fazowego

Obszar gazu

Obszar pary



### Parametry krytyczne



$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{kr} = 0$$

bo styczna jest równoległa do osi objętości

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{kr} = 0$$

bo jest to punkt przegięcia



# Równowagi w układach termodynamicznych

## Parametry krytyczne

3.1. 17

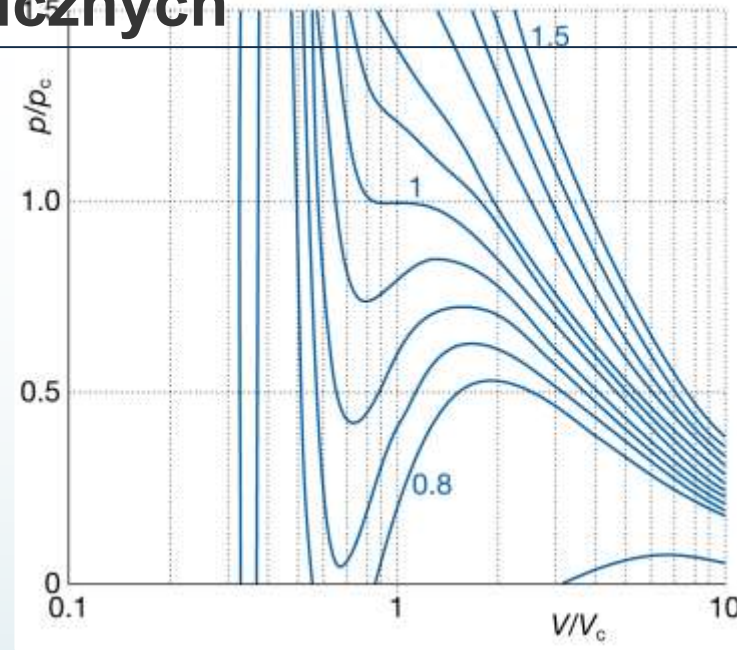
W punkcie krytycznym:

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$
$$\frac{d^2 p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

Związek parametrów krytycznych z równaniem van der Waalsa:

$$a = 3p_{kr} V_{kr}^{M,2} = \frac{27 R^2 T_{kr}^2}{64 p_{kr}} \quad b = \frac{V_{kr}}{3} = \frac{RT_{kr}}{8 p_{kr}}$$

$$V_{kr} = 3b \quad T_{kr} = \frac{8a}{27 Rb} \quad p_{kr} = \frac{a}{27 b^2}$$



$T_k$  - Temperatura krytyczna  
 $V_k$  - Objętość krytyczna  
 $P_k$  - Ciśnienie krytyczne

Wartość krytycznego współczynnika kompresji

$$Z_{kr} = \frac{p_{kr} V_{kr}}{RT_{kr}} = \frac{a}{27b^2} \cdot \frac{3b}{R} \cdot \frac{27Rb}{8a} = \frac{3}{8}$$

- $Z_{kr}$  na tę samą wartość dla każdego gazy (nie zależy od parametrów  $a$ ,  $b$ )

	$p_c/\text{atm}$	$V_c(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$T_c/\text{K}$	$Z_c$	$T_B/\text{K}$		$p_c/\text{atm}$	$V_c(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$T_c/\text{K}$	$Z_c$	$T_B/\text{K}$
Ar	48.00	75.25	150.72	0.292	411.5	HCl	81.5	81.0	324.7	0.248	
Br <sub>2</sub>	102	135	584	0.287		He	2.26	57.76	5.21	0.305	22.64
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50.50	124	283.1	0.270		HI	80.8	423.2			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	48.20	148	305.4	0.285		Kr	54.27	92.24	209.39	0.291	575.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	48.6	260	562.7	0.274		N <sub>2</sub>	33.54	90.10	126.3	0.292	327.2

### Zredukowane równanie stanu

$$\left( \frac{p}{p_{kr}} + \frac{3V_{kr}^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{V_{kr}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \left( \frac{T}{T_{kr}} \right)$$

po wprowadzeniu tzw. *zmiennych zredukowanych*

$$\pi = \frac{p}{p_{kr}} \quad \varphi = \frac{V}{V_{kr}} \quad \mathcal{G} = \frac{T}{T_{kr}}$$

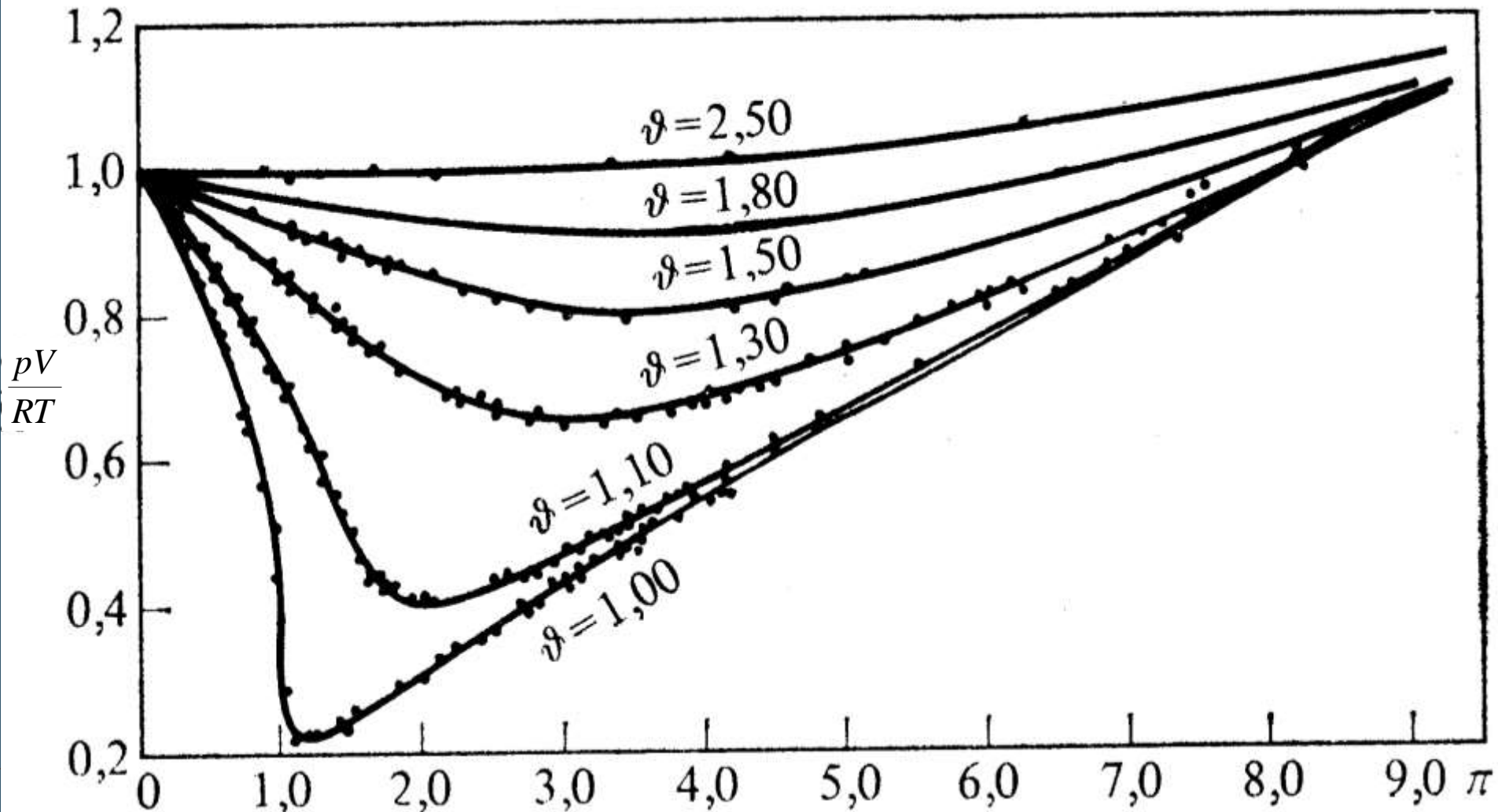
$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left( \varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \mathcal{G}$$

# Równowagi w układach termodynamicznych

3.1. 20

## Zredukowane równanie stanu

Wartości ilorazu  $pV/RT$  dla kilkunastu różnych gazów we współrzędnych zredukowanych. Punkty przedstawiają wartości doświadczalne

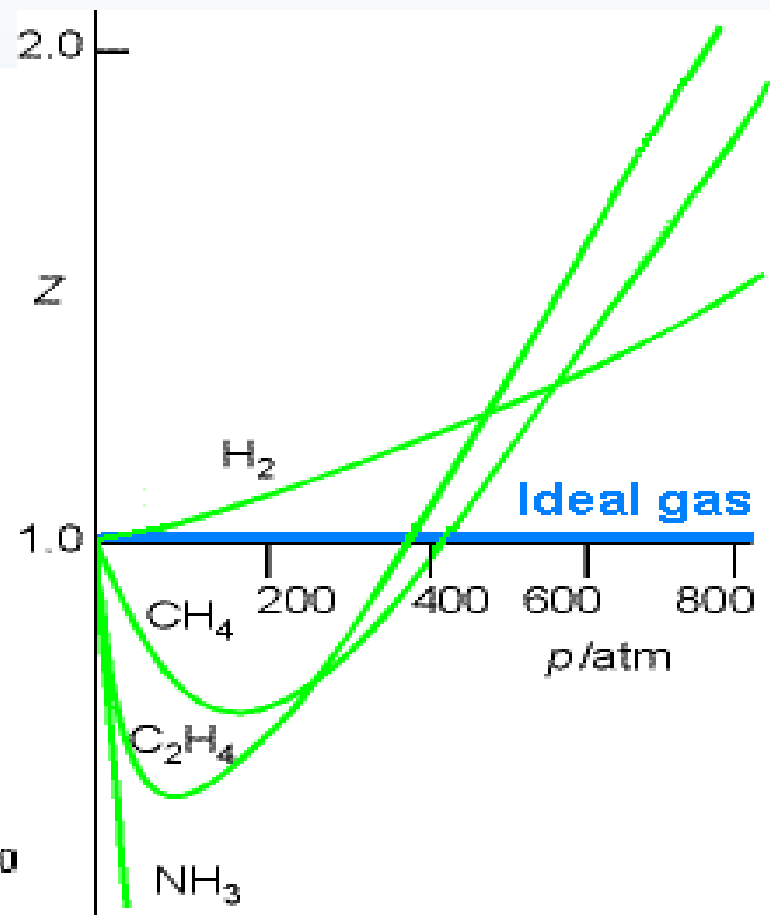
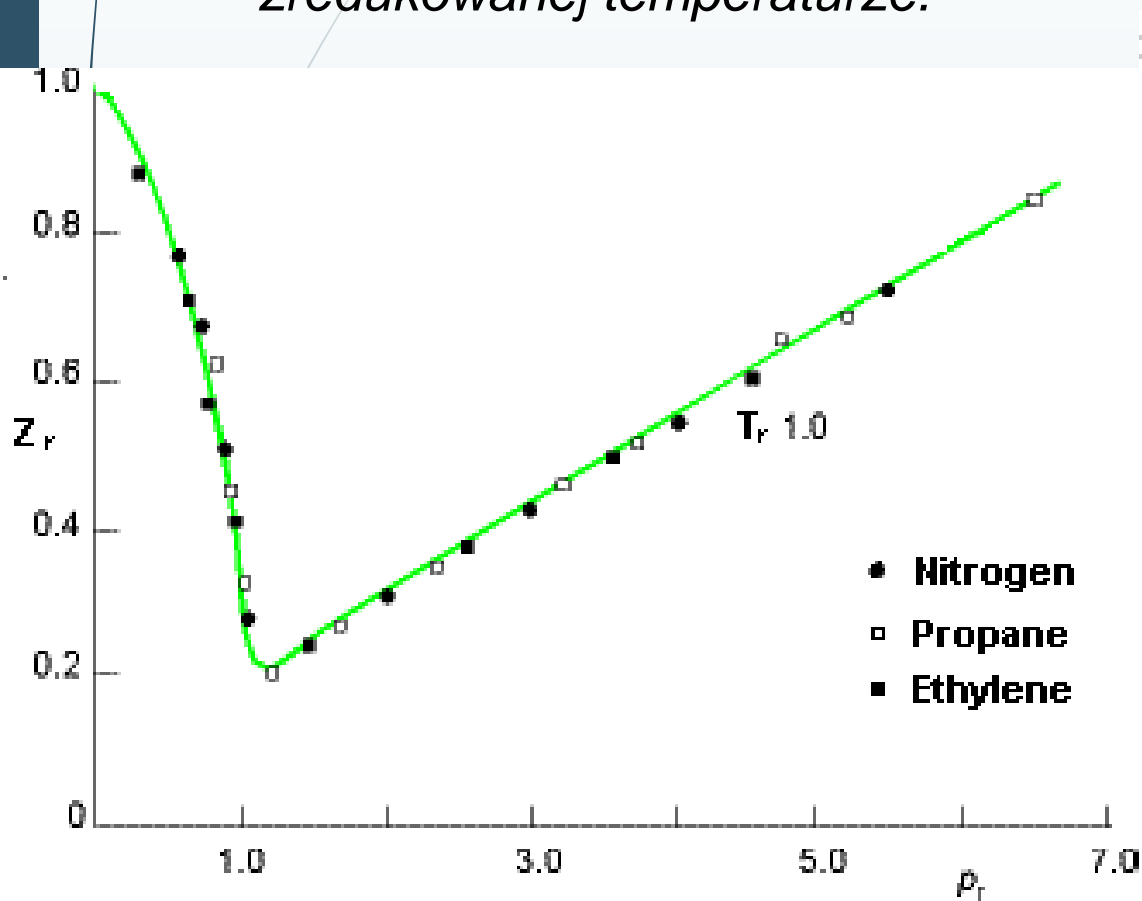


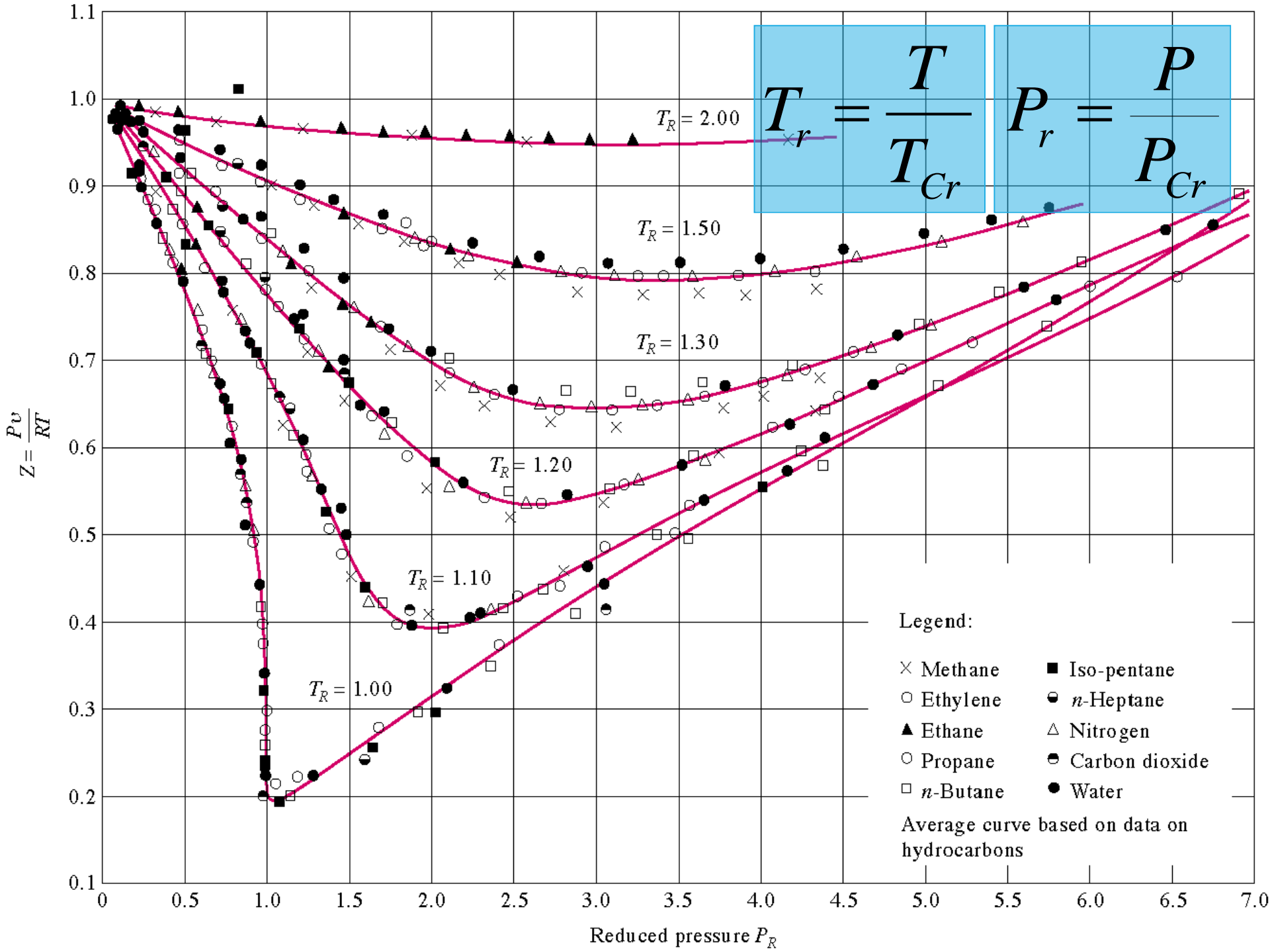
# Równowagi w układach termodynamicznych

3.1. 21

Twierdzenie o stanach odpowiadających sobie:

*dwa gazy wykazują zbliżone własności fizyczne, gdy znajdują się pod tym samym zredukowanym ciśnieniem i w tej samej zredukowanej temperaturze.*





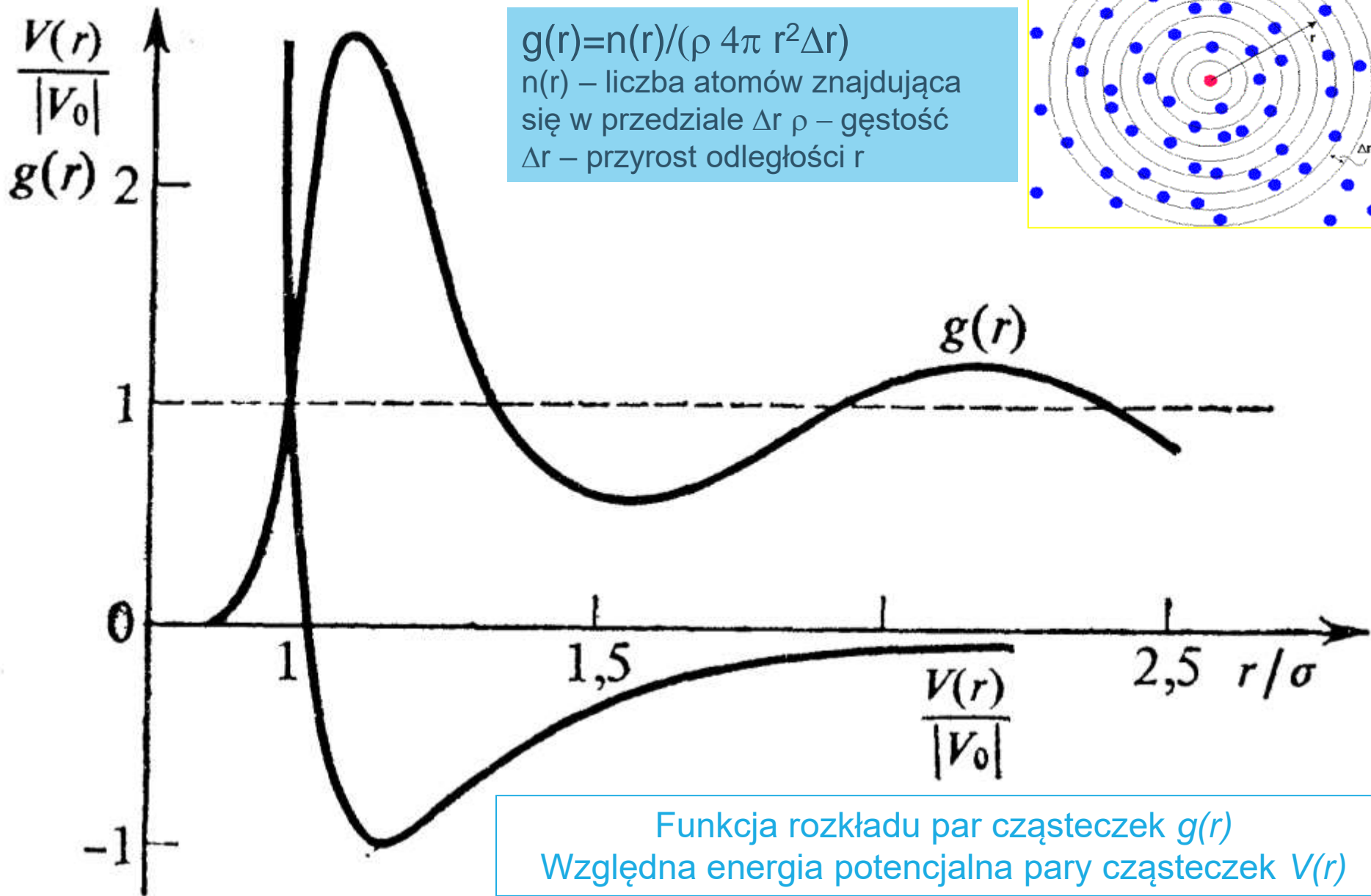
## Fenomenologiczne cechy faz skondensowanych

## Fazy skondensowane – nowa jakość właściwości





# Równowagi w układach termodynamicznych

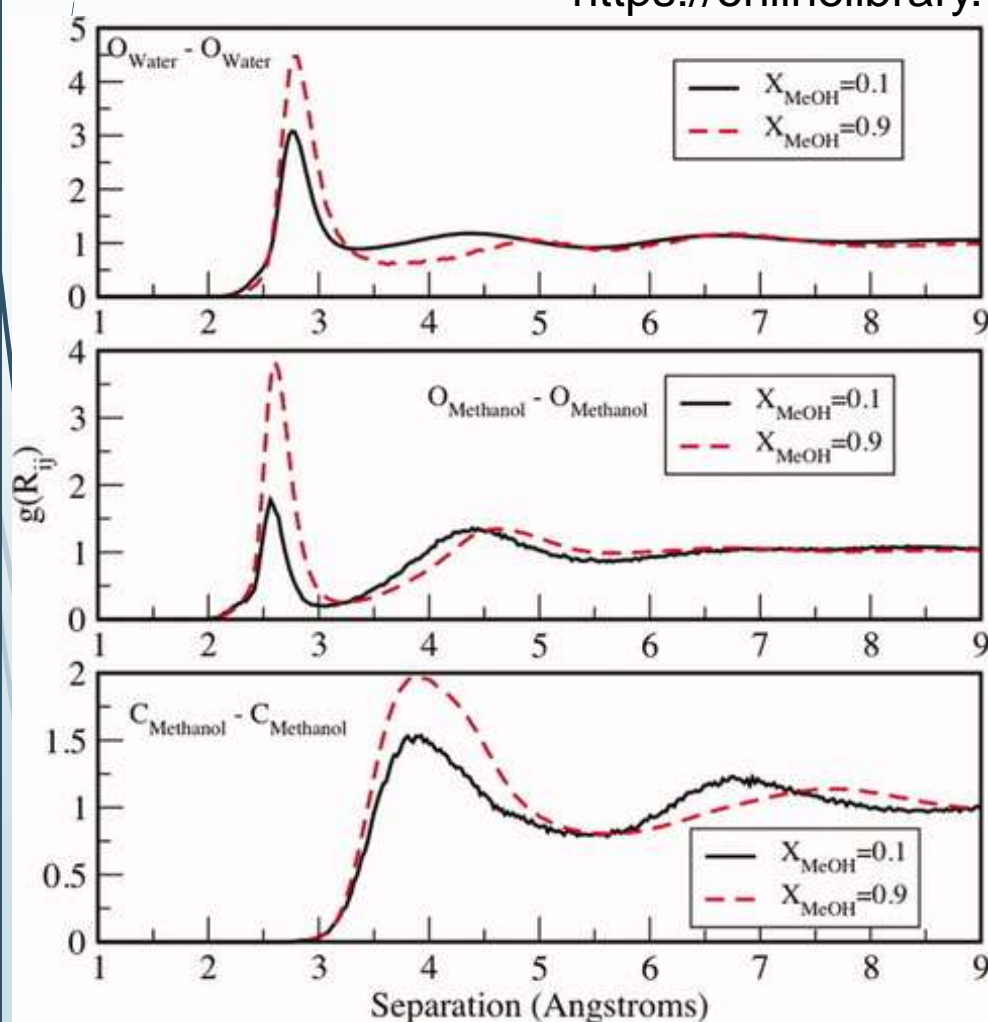


# Równowagi w układach termodynamicznych

Thermodynamic and structural properties of methanol–water solutions using non-additive interaction models

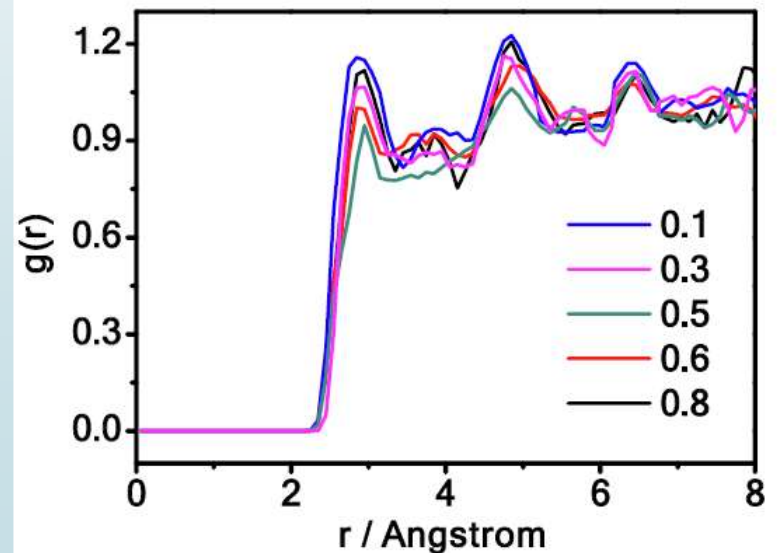
3.1. 26

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20877>

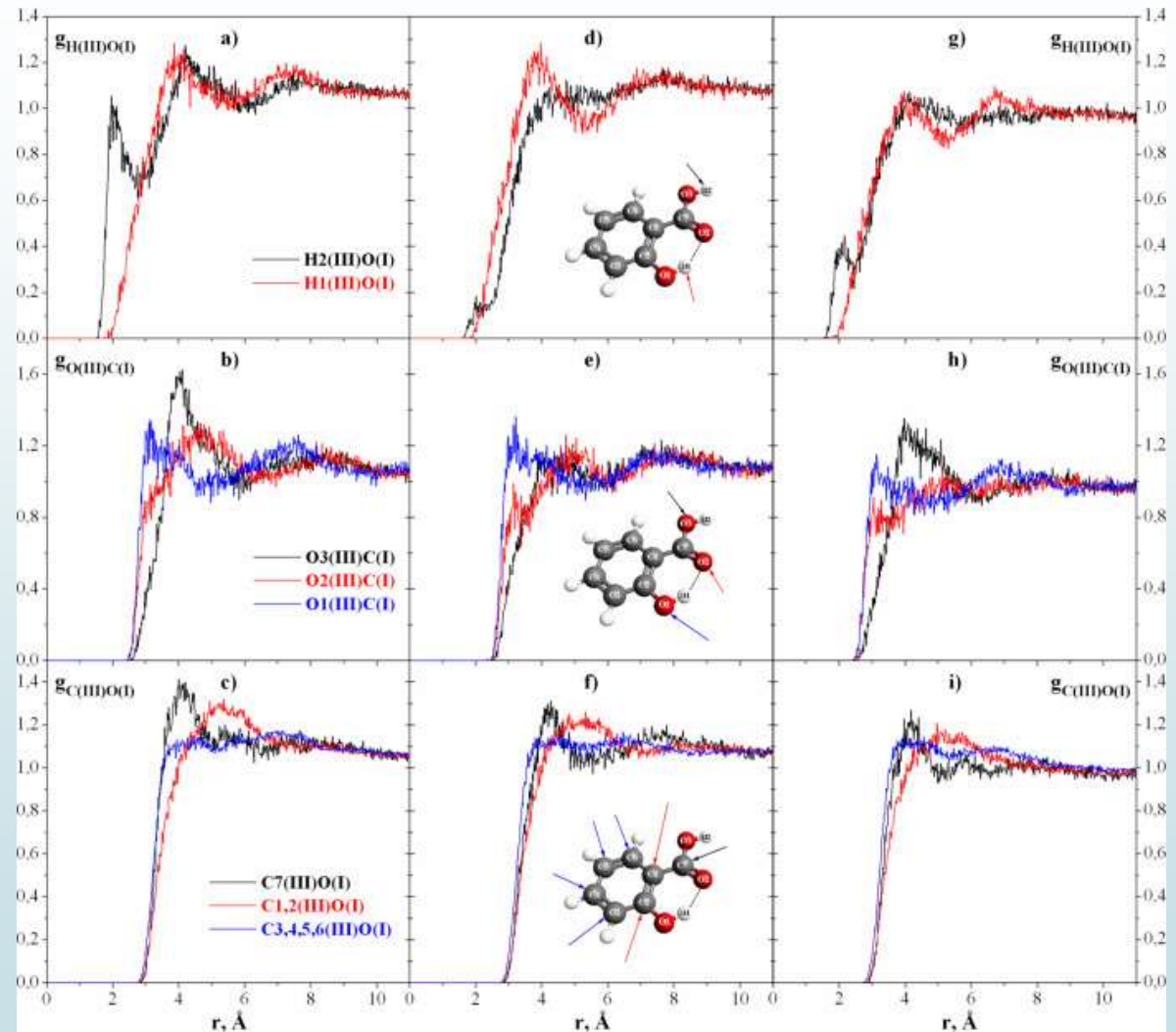
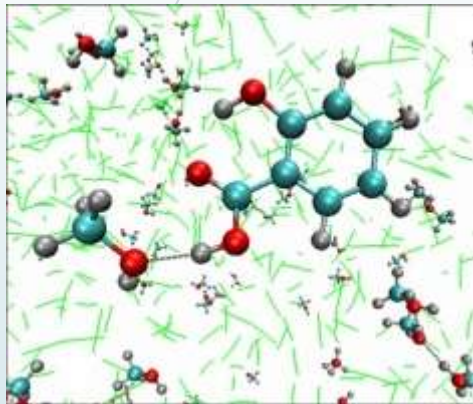


Thermodynamic analysis and molecular dynamic simulation of the solubility of saccharin in three binary solvent mixtures

Yao Tong<sup>a,\*</sup>, Hongsheng Li<sup>a</sup>, Shangru Zhai<sup>a</sup>, Kai Wang<sup>b</sup>, Qingda An<sup>a,b</sup>

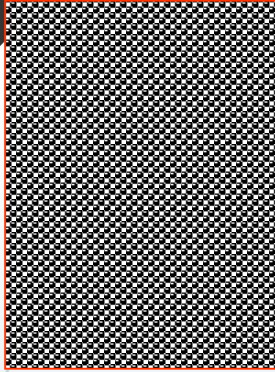


## Solvation of salicylic acid in pure, methanol-modified and water-modified supercritical carbon dioxide: Molecular dynamics simulation



## Stany skupienia materii

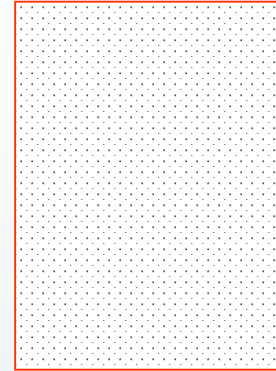
3.1. 28



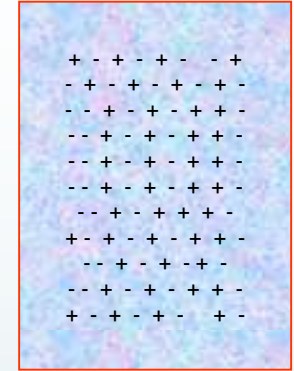
Ciało stałe



ciecz



Gaz lub para



Plazma

Wzrost temperatury

Gazy nie posiadają sztywności postaci ani sztywności objętości

Ciecze nie posiadają sztywności postaci posiadają sztywność objętości

Ciała stałe posiadają sztywność postaci sztywność objętości

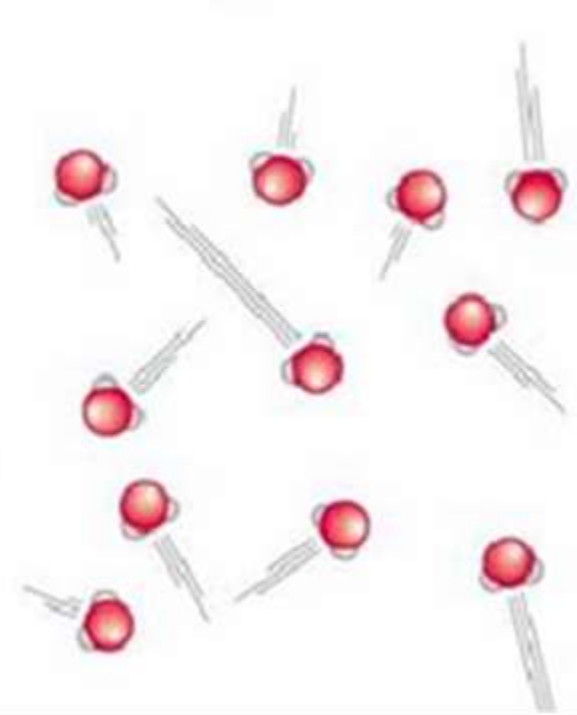
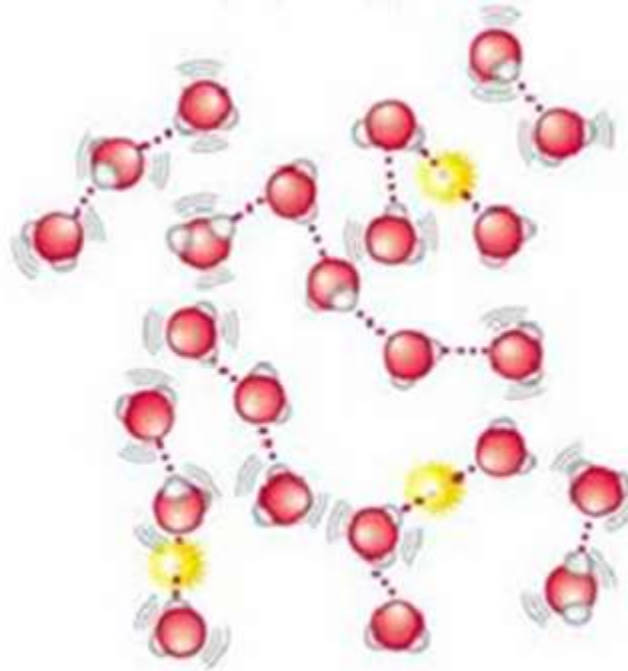
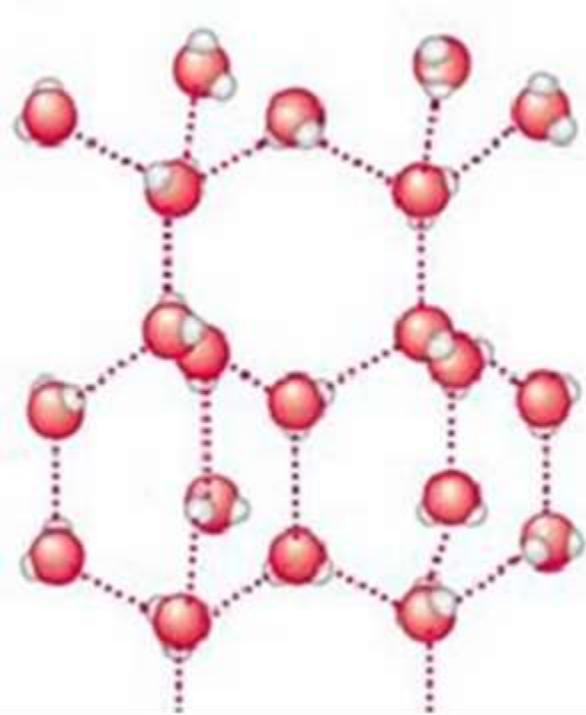


## Molekularna interpretacja funkcji rozkładu

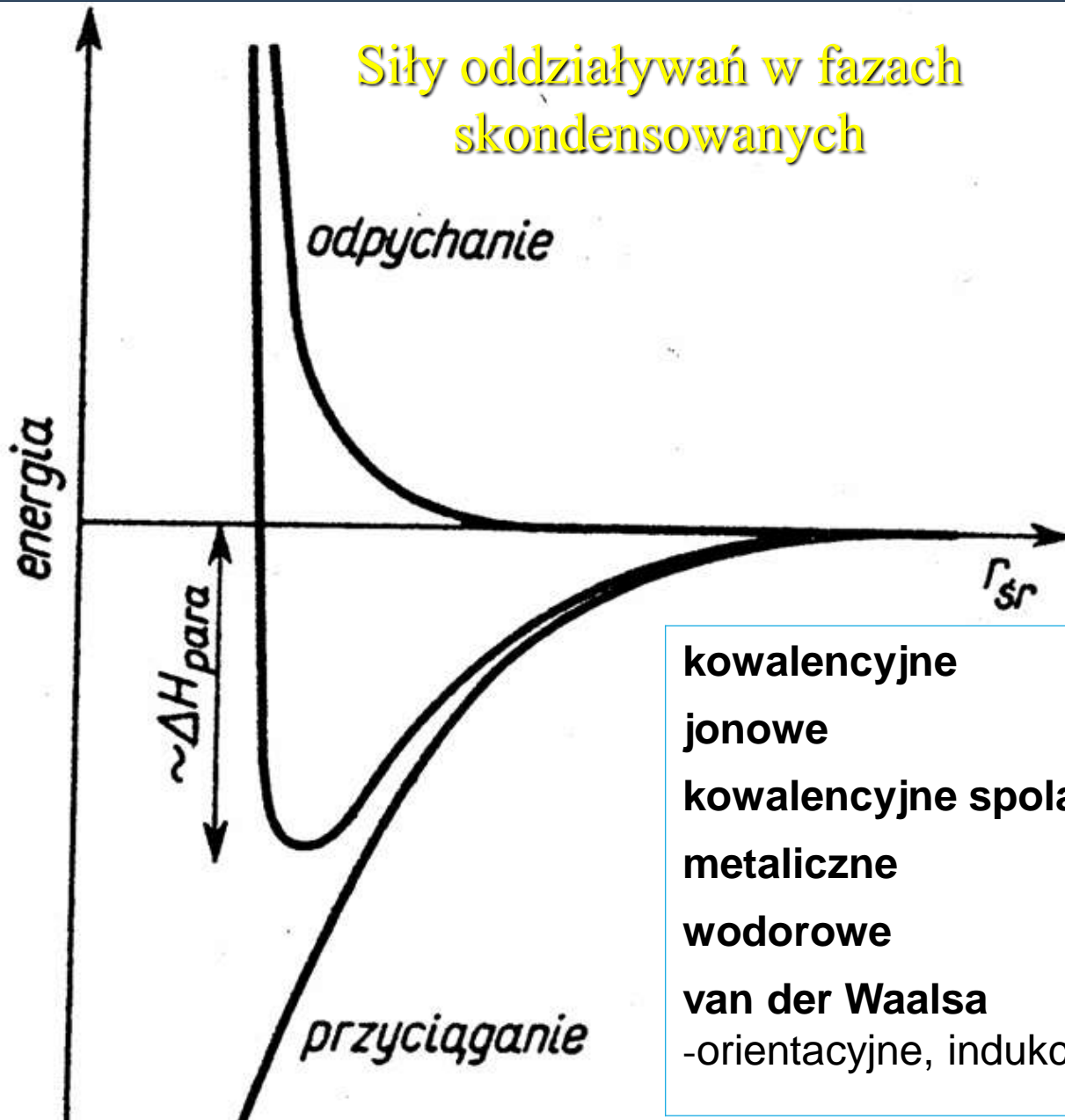
struktura lodu

ciekłej wody

pary wodnej



# Równowagi w układach termodynamicznych



kowalencyjne

jonowe

kowalencyjne spolaryzowane

metaliczne

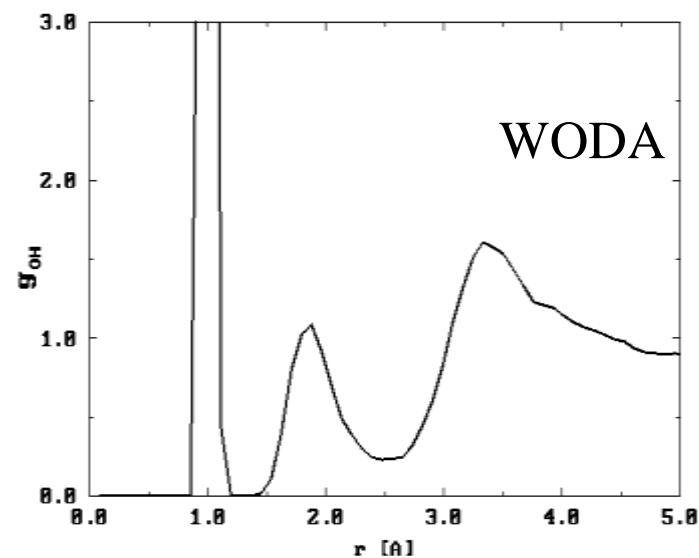
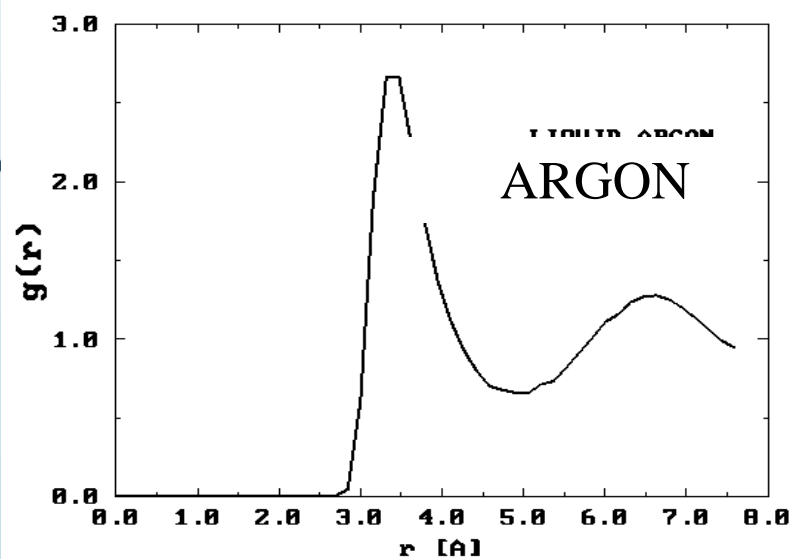
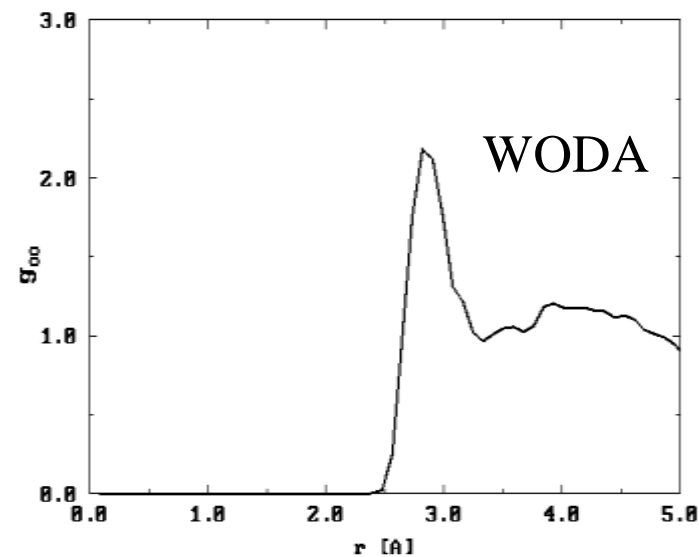
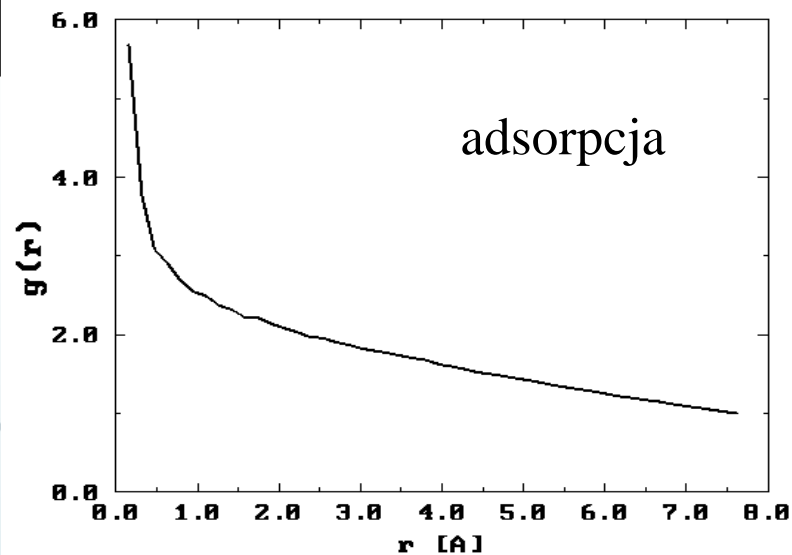
wodorowe

van der Waalsa

-orientacyjne, indukcyjne, dyspersyjne

## Przykłady RDF dla rzeczywistych układów

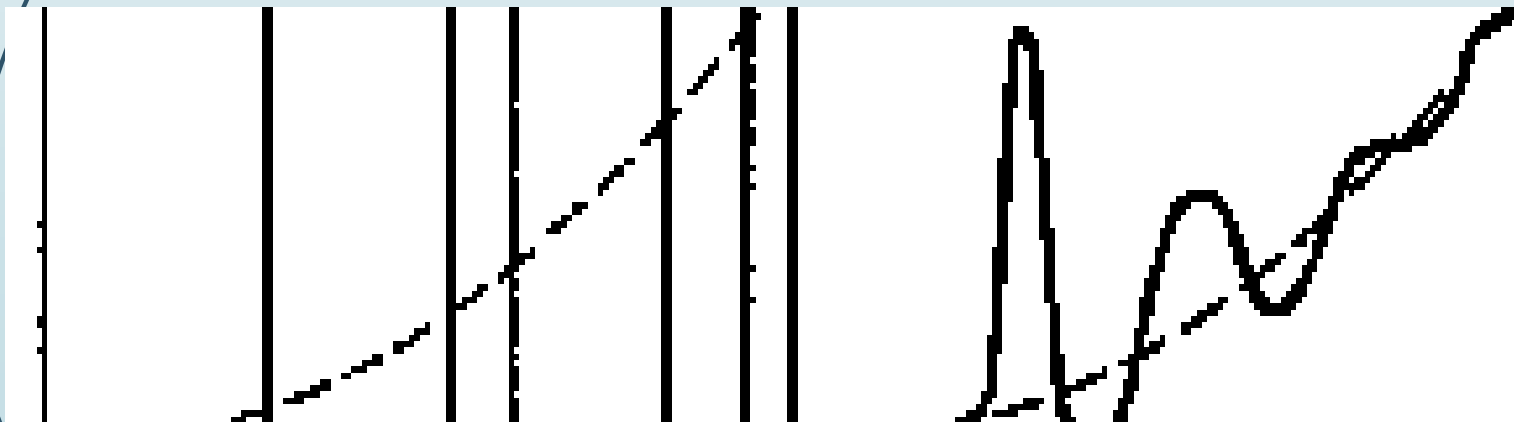
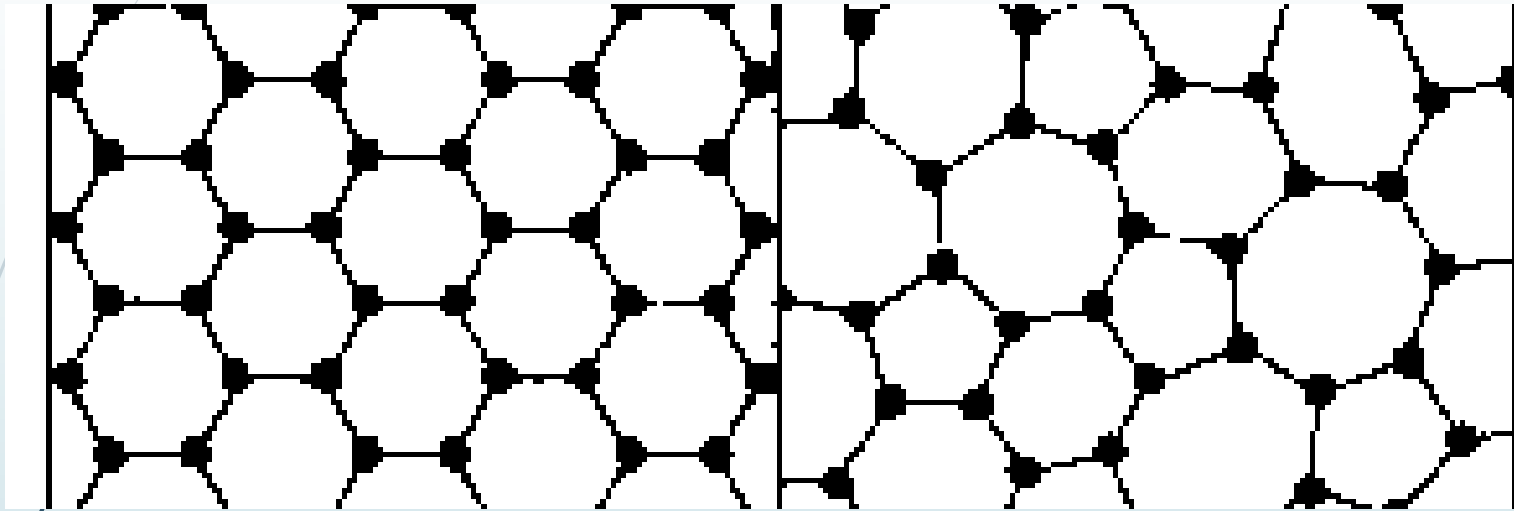
3.1. 31



## Przykłady RDF dla rzeczywistych układów

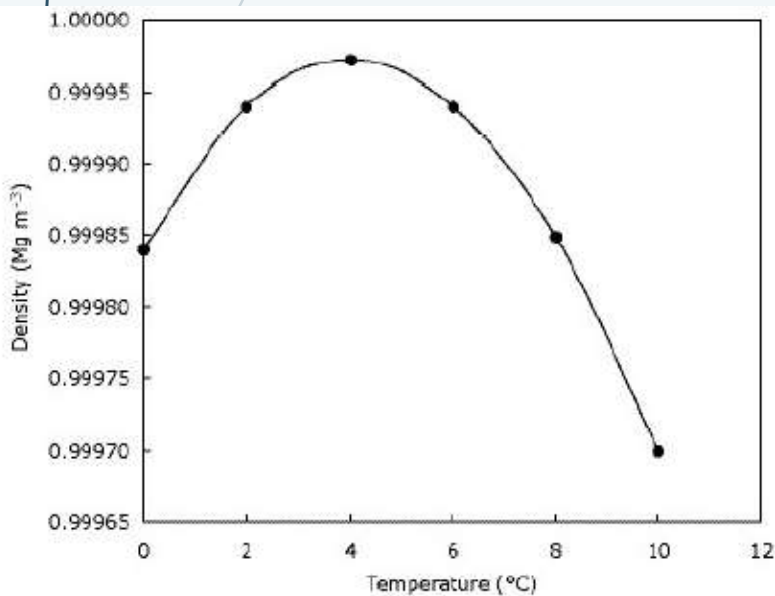
KRYSTAŁ

SZKŁO





### Niezwykłe własności wody



- Woda ulega kontrakcji podczas ogrzewanie w zakresie od  $0^{\circ}\text{C}$  do  $4^{\circ}\text{C}$ , oraz ekspansji podczas ogrzewania od  $4^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}$ . Woda tuż powyżej punktu zamarzania wypływa na powierzchnie z uwagi na najmniejszą gęstość
- wysoka temperatura wrzenia
- wysoka temperatura krzepnięcia
- wysoka gęstość
- wysoki stopień organizacji cząsteczek w fazie ciekłej
- wysoka wartość współczynnika lepkości
- wysoka wartość napięcia powierzchniowego
- ujemny współczynniki zmian gęstości podczas krzepnięcia
- ujemny współczynnik gęstości dla zakresu od zera do czterech stopni Celsjusza
- wysoka polarność – duża wartości stałej dielektrycznej
- wysoki współczynnik pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV oraz podczerwieni

# Równowagi w układach termodynamicznych

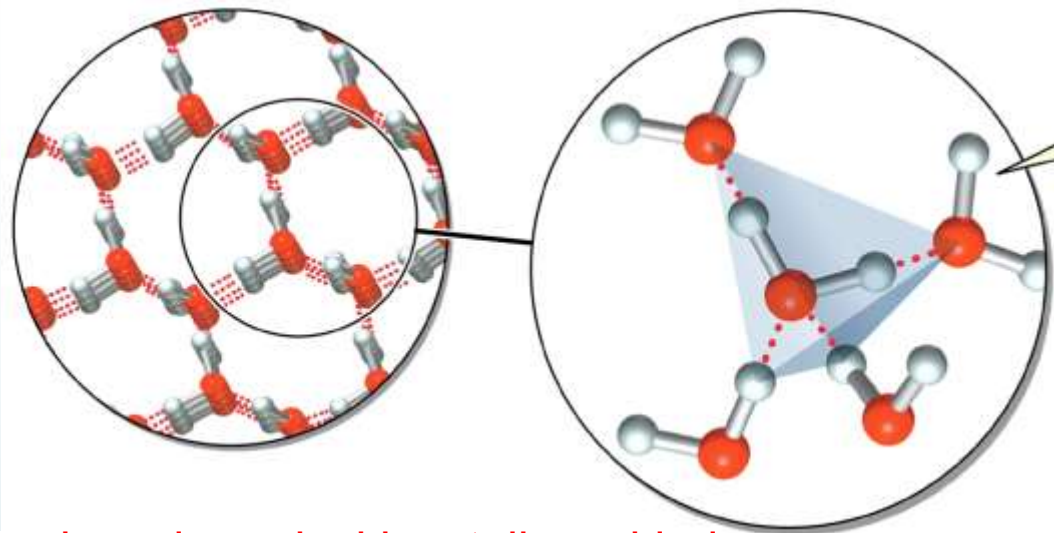
## 3.1. 34

wiązania wodorowe w ciekłej wodzie są odpowiedzialne za niezwykle właściwości.

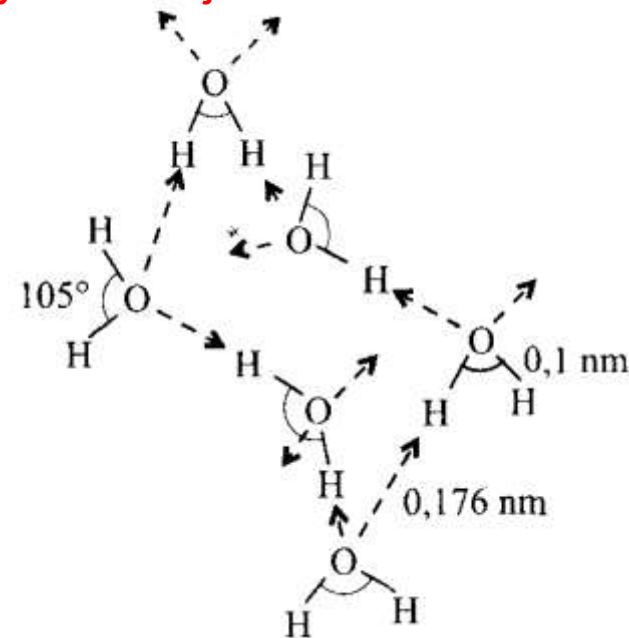
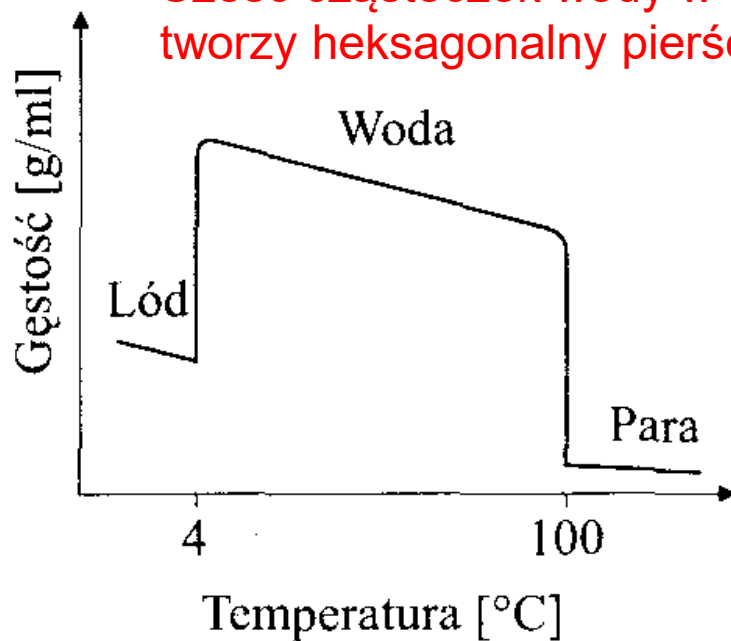
$d(\text{g/ml})$  w  $0^\circ\text{C}$ :

lód = 0.917

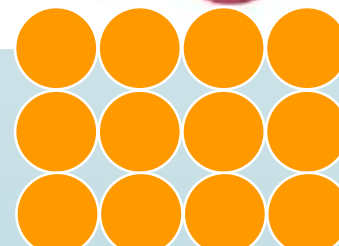
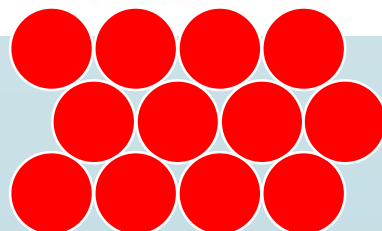
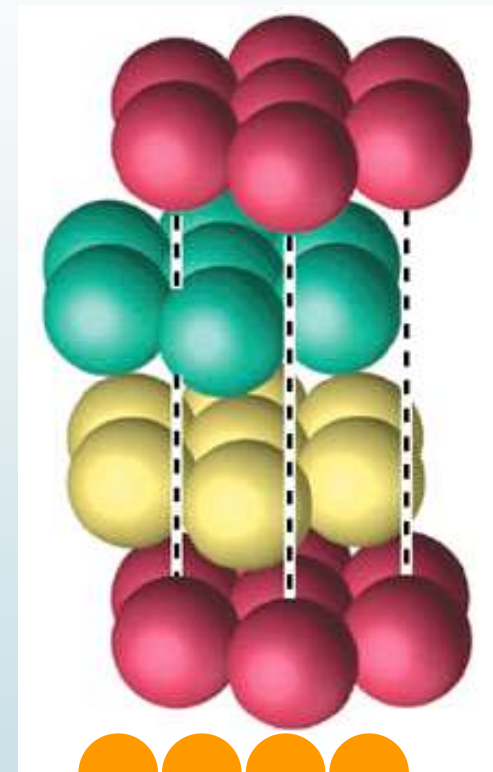
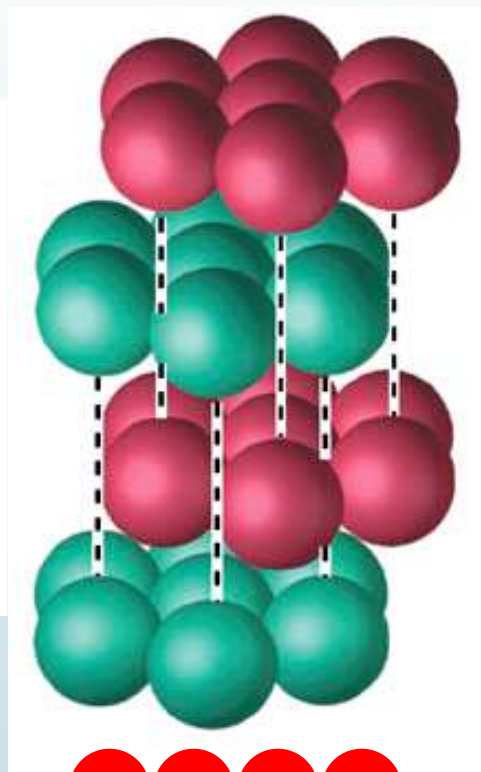
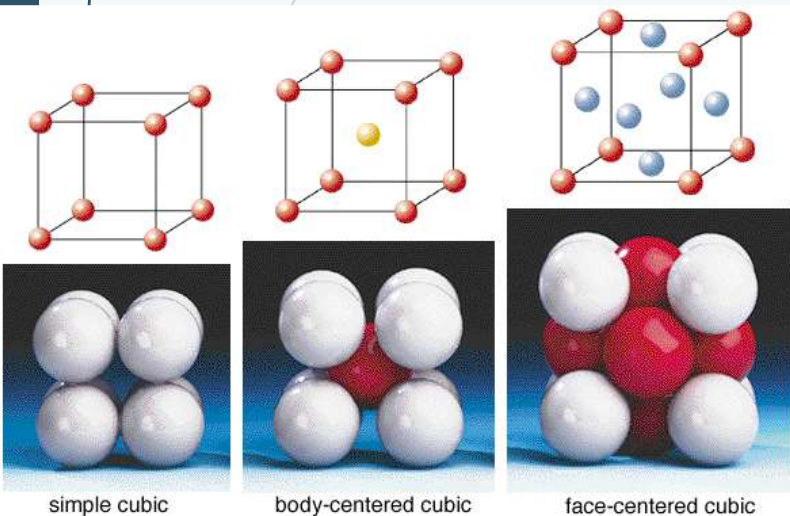
woda = 0.998



Sześć cząsteczek wody w sieci krystalicznej lodu tworzy heksagonalny pierścień.



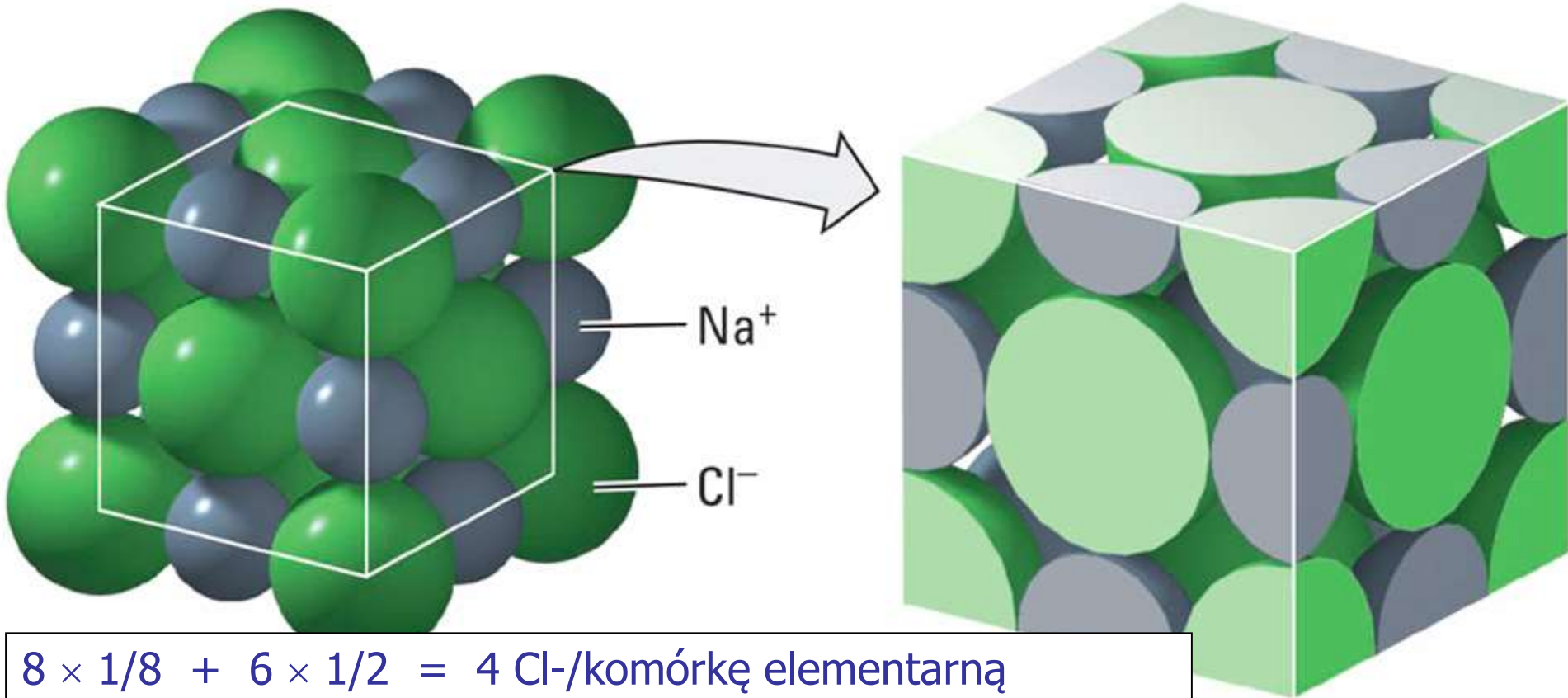
Modele struktur o najgęstszym wypełnieniu przestrzeni:  
heksagonalne                      kwadratowe



## Przykłady kryształów

3.1. 36

Kryształ chlorku sodowego

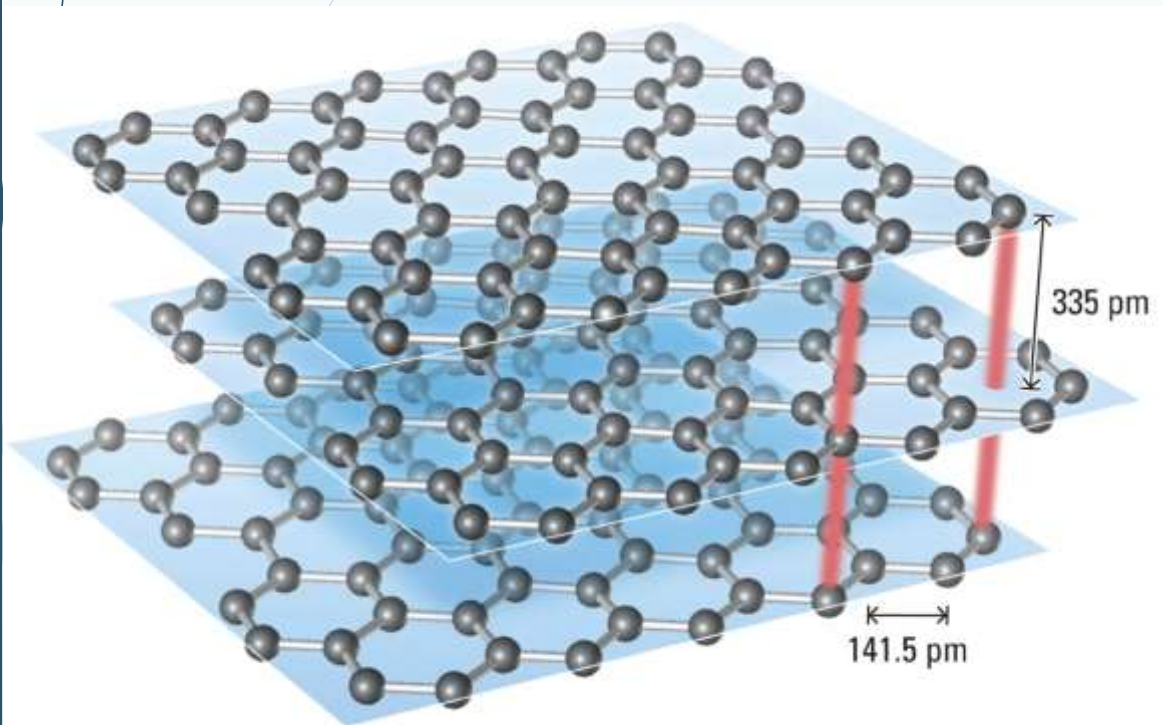


$$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Cl}^-/\text{komórkę elementarną}$$
$$12 \times 1/4 + 1 \times 1 = 4 \text{ Na}^+/\text{komórkę elementarną}$$

## Przykłady kryształów

3.1. 37

### Grafit



### Diament

