

Równowagi w układach termodynamicznych

3.2. 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

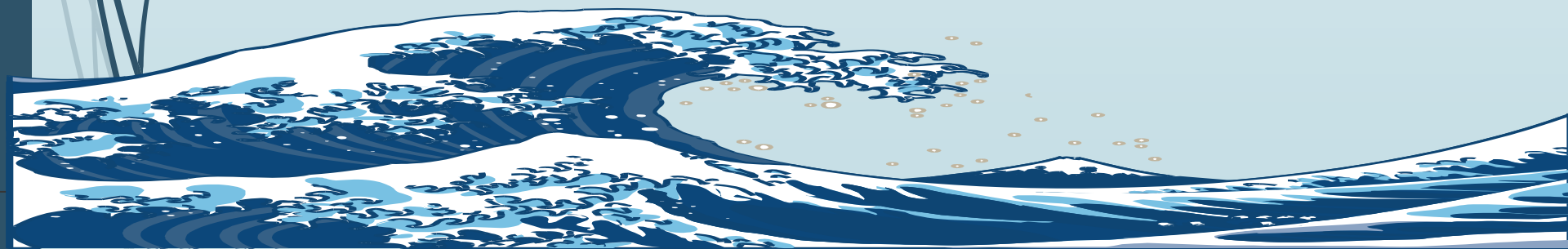
3.6. Zjawiska powierzchniowe

3.2.1. Pojęcia podstawowe

3.2.2. Termodynamika równowag fazowych – reguła faz Gibbsa

3.2.3. Równanie Clausiusa-Clapeyrona

3.2.4. Przemiany fazowe I i II rodzaju



RÓWNOWAGI W UKŁADACH WIELOFAZOWYCH

Podstawowe pojęcia

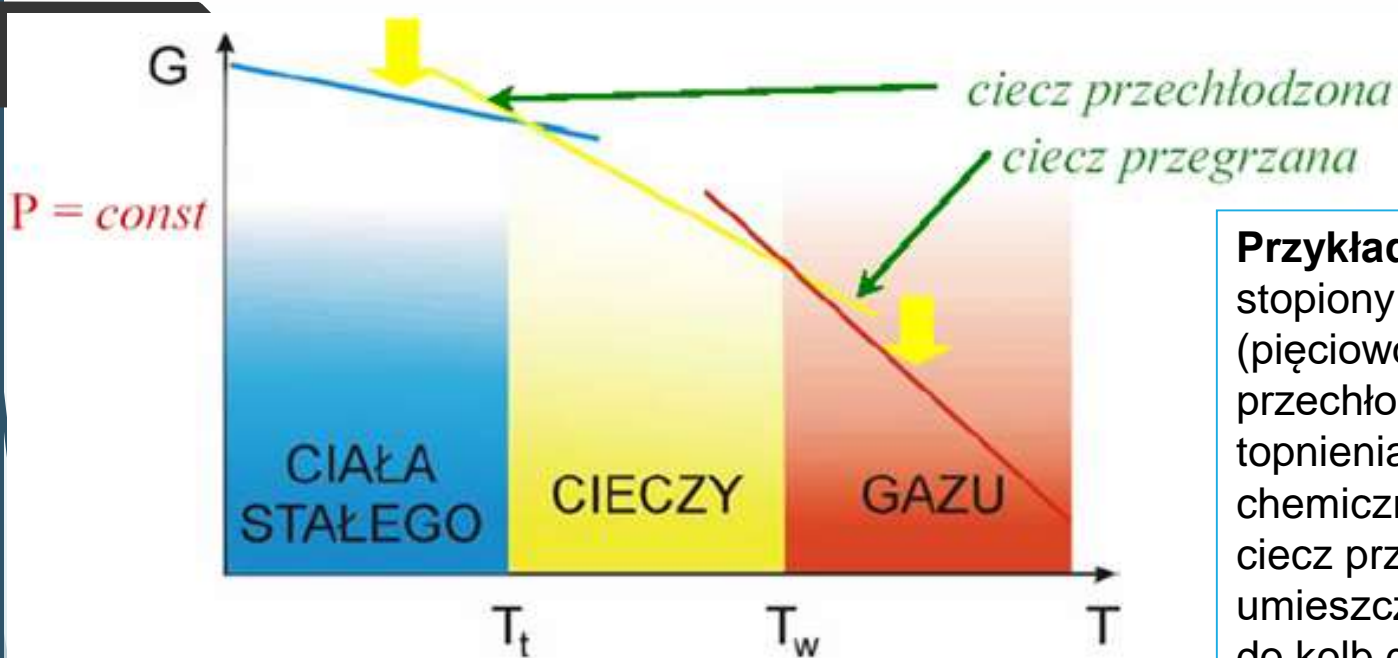
- **Faza** – dla danej substancji – jej postać charakteryzująca się jednorodnym składem chemicznym i stanem fizycznym. W obrębie fazy niektóre intensywne funkcje stanu (np. gęstość) mają jednakową wartość.
- **Przemiana fazowa** – przemiana jednej fazy w drugą – zachodzi w charakterystycznej temperaturze przejścia fazowego (przemiany fazowej) przy danym ciśnieniu.
- **Granica faz** – powierzchnia rozdzielająca dwie fazy, równocześnie będąca powierzchnią ich kontaktu.
- **Diagram fazowy** – wykres pokazujący obszary trwałości faz w zależności od ciśnienia i temperatury (dla układów jednoskładnikowych), linie i punkty równowag międzyfazowych.

Obszary trwałości faz, fazy metastabilne

<https://youtu.be/kEHdyiBMgAg>

Równowagi w układach termodynamicznych

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$
$$S_g > S_l > S_s$$



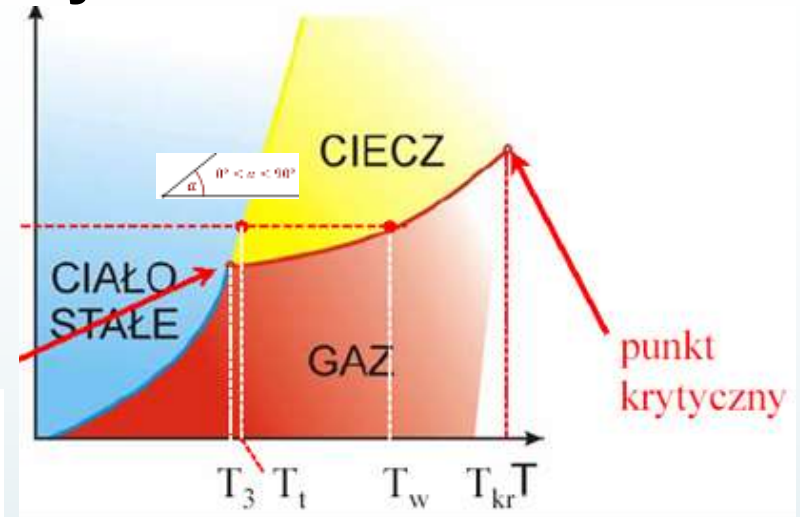
Przykłady faz metastabilnych:
stopiony tiosiarczan sodu (pięciowodny) – ciecz przechłodzona (temperatura topnienia ok. 50°C) – grzałka chemiczna,
ciecz przegrzana – w jakim celu umieszcza się kawałki porcelany do kolb destylacyjnych?

- Odcinki pošte na wykresie są w rzeczywistości krzywymi, gdyż G przy stałym P nie zmienia się liniowo z temperaturą.
- Ponadto temperatury topnienia i wrzenia zależą od ciśnienia.
- Fazy metastabilne są fazami, w których przemiana została zablokowana kinetycznie. Np. diament, który jest metastabilną fazą (odmianą alotropową) węgla, powinien samorzutnie zamieniać się w grafit.
- Spontaniczna tendencja do obniżenia potencjału chemicznego (entalpii swobodnej) powoduje przejście fazy metastabilnej w fazę trwałą w danych warunkach (żółte strzałki na wykresie).

Równowagi w układach termodynamicznych

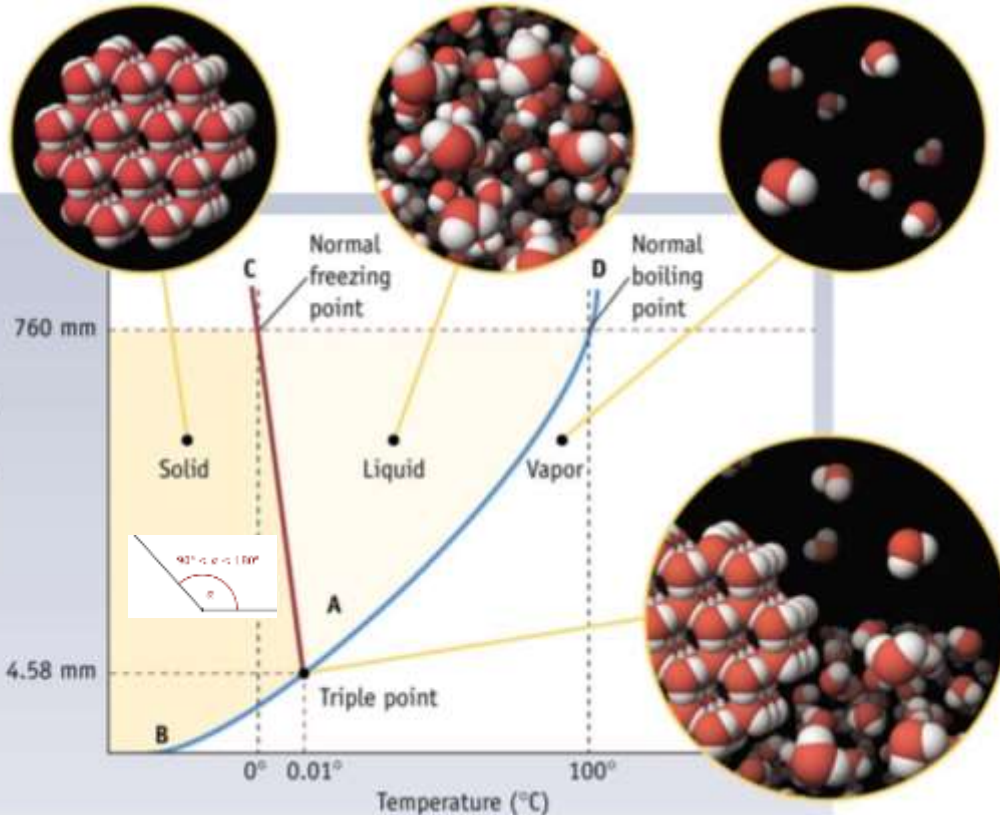
Przykładowy diagram fazowy

3.2.5

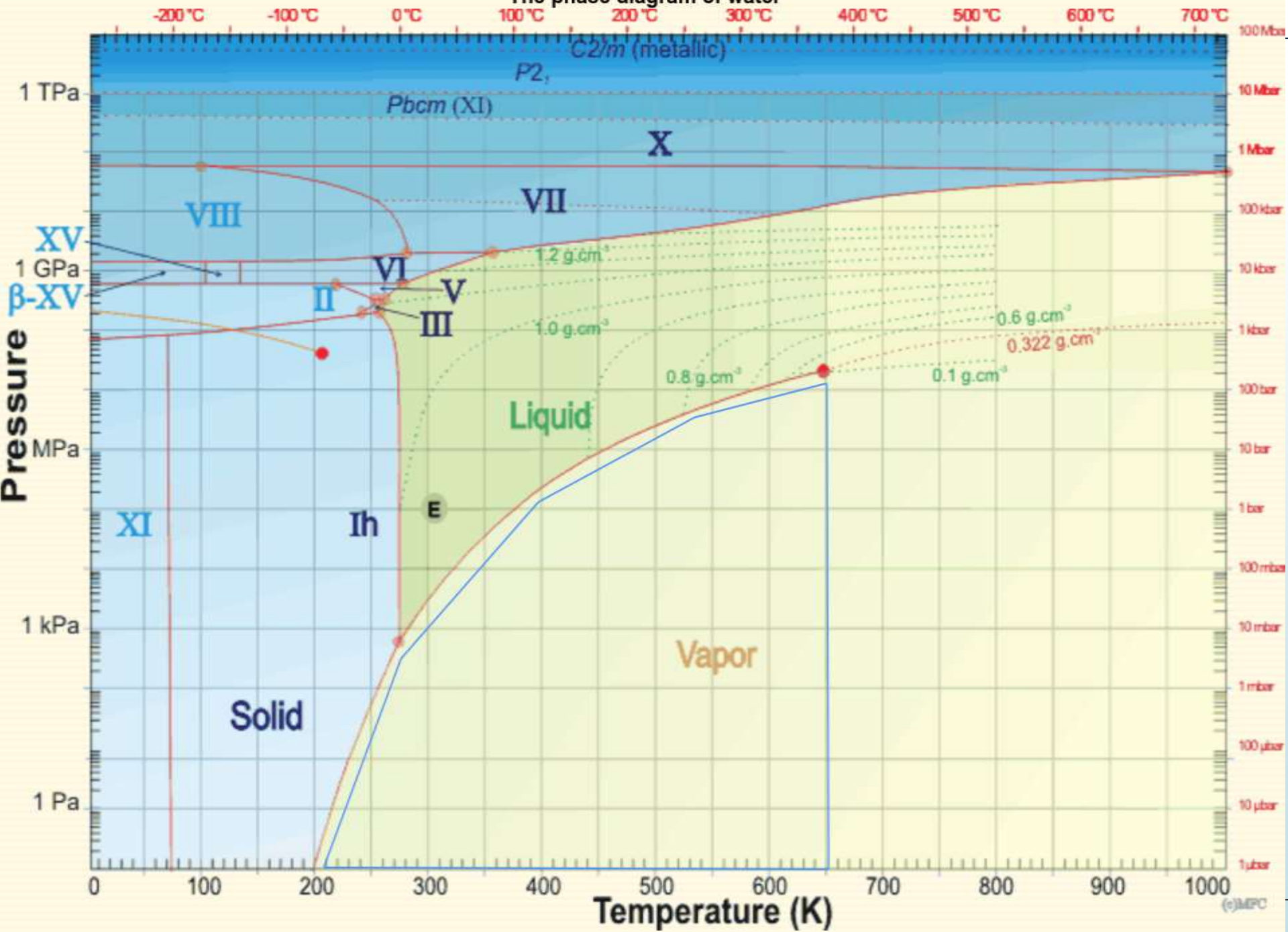


$T_t > T_3$ jest dla większości substancji (poza wodą i bizmutem).

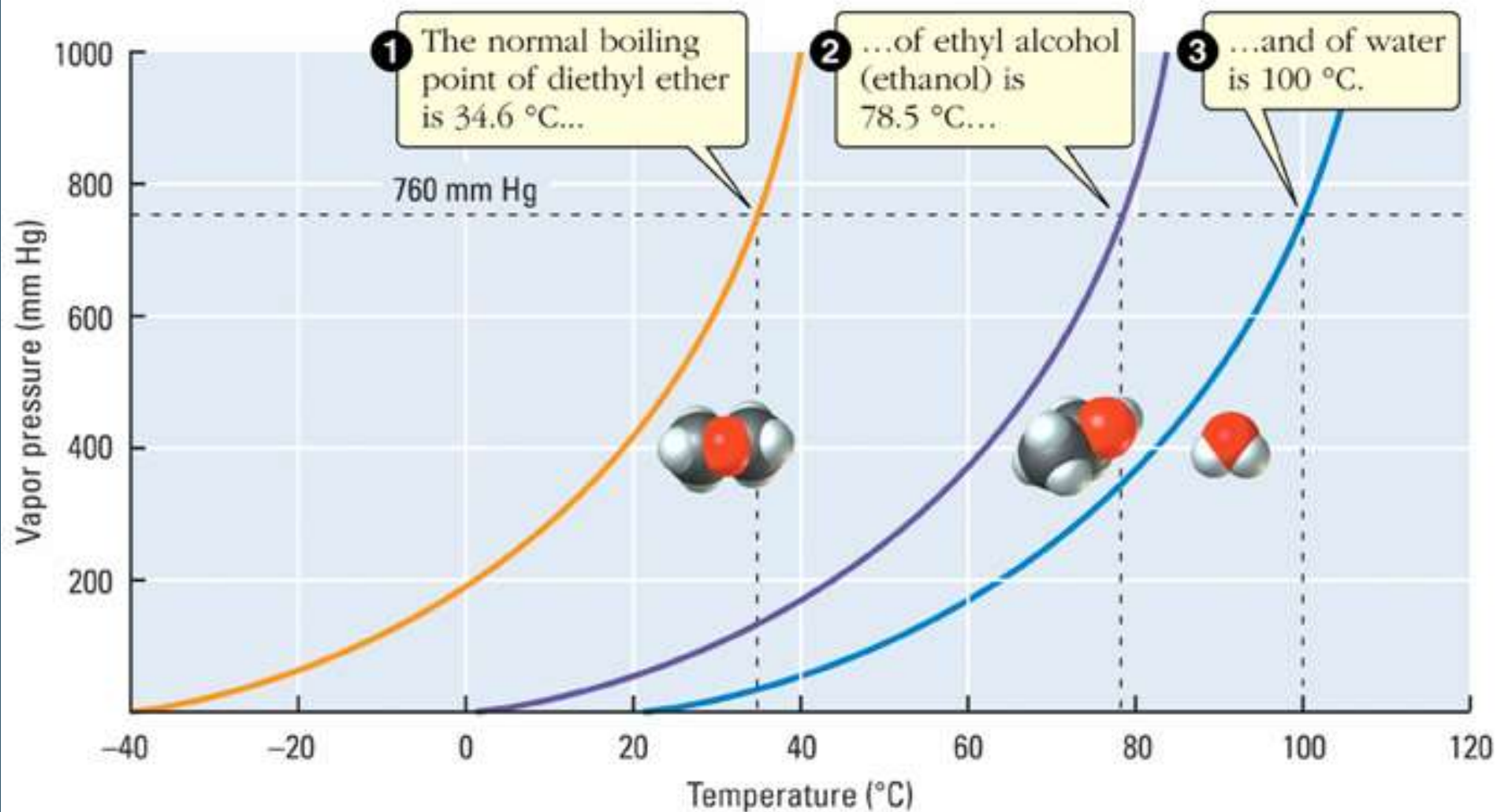
Jakie jest znaczenie wartości zaznaczonych kątów?



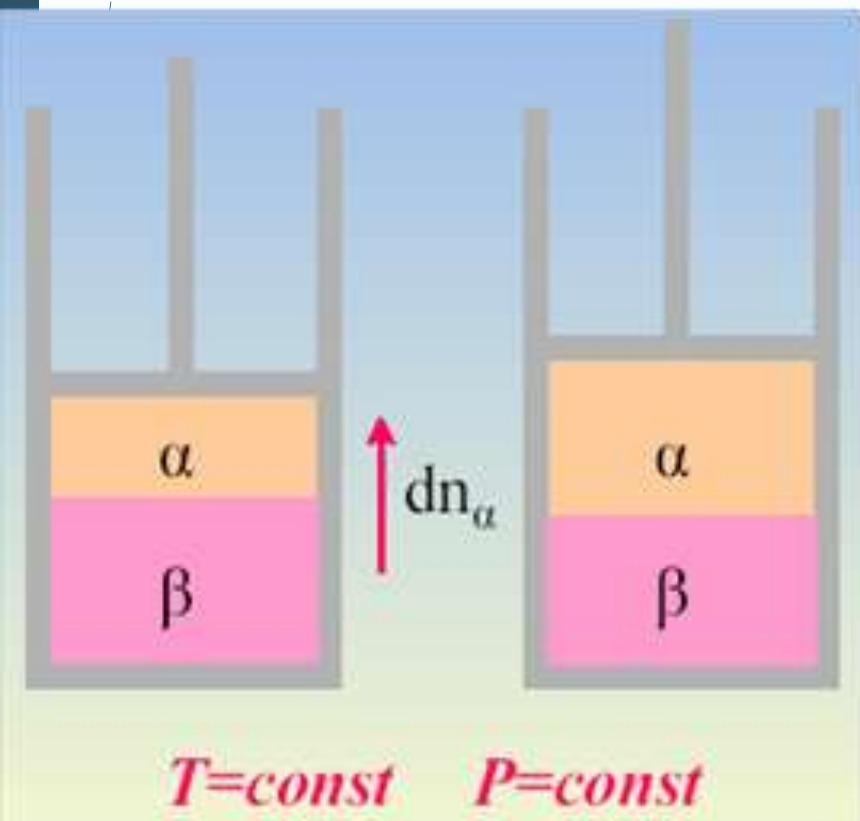
The phase diagram of water



Sens temperatury wrzenia



Równowaga fazowa w układzie dwufazowym i jednoskładnikowym.



$$dn_\alpha = dn; \quad dn_\beta = -dn$$

$$d\mu_\alpha = G_\alpha dn; \quad d\mu_\beta = -G_\beta dn;$$

$$d\mu = d\mu_\alpha + d\mu_\beta = (G_\alpha - G_\beta)dn$$

$$(d\mu)_{P,T} = 0$$

$$dn \neq 0$$

kryterium równowagi fazowej:

$$G_\alpha = G_\beta$$

Po zwiększeniu objętości pewna ilość substancji dn została zmuszona do przejścia z fazy β do α , z uwagi na konieczność zachowania ciśnienia (prężności par) (ze względu na zachowane stanu równowagi przez układ - proces prowadzony quasistatycznie).

Równowagi w układach wielofazowych

$$dG = 0$$

Warunek izotermiczno-izobarycznej równowagi układu wielofazowego wynika z ogólnego warunku:

$$dG = \sum_j \sum_i \mu_i^j dn_i^j$$

Ponieważ równowaga musi zachodzić dla każdego składnika i oraz dla każdej pary faz j, k , dla spełnienia warunku

$$\sum_j \sum_i \mu_i^j dn_i^j = 0$$

konieczne jest, by dla dowolnych dwóch faz i dla każdego składnika z osobna zachodziła równość

$$\mu_i^j dn_i^j + \mu_i^k dn_i^k = 0$$

Zmiany liczby moli składnika w obu fazach różnią się jednak tylko znakiem:

$$dn_i^j = -dn_i^k$$

$$\mu_i^j = \mu_i^k$$

Jeśli układ zbudowany jest z α składników niezależnych występujących w β fazach to warunek powyższy jest równoważny układowi:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\beta \\ \mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\beta \\ \dots \\ \mu_\alpha^1 = \mu_\alpha^2 = \dots = \mu_\alpha^\beta \end{array} \right.$$

Reguła faz Gibbsa

3.2. 11

$$s = \alpha - \beta + 2$$

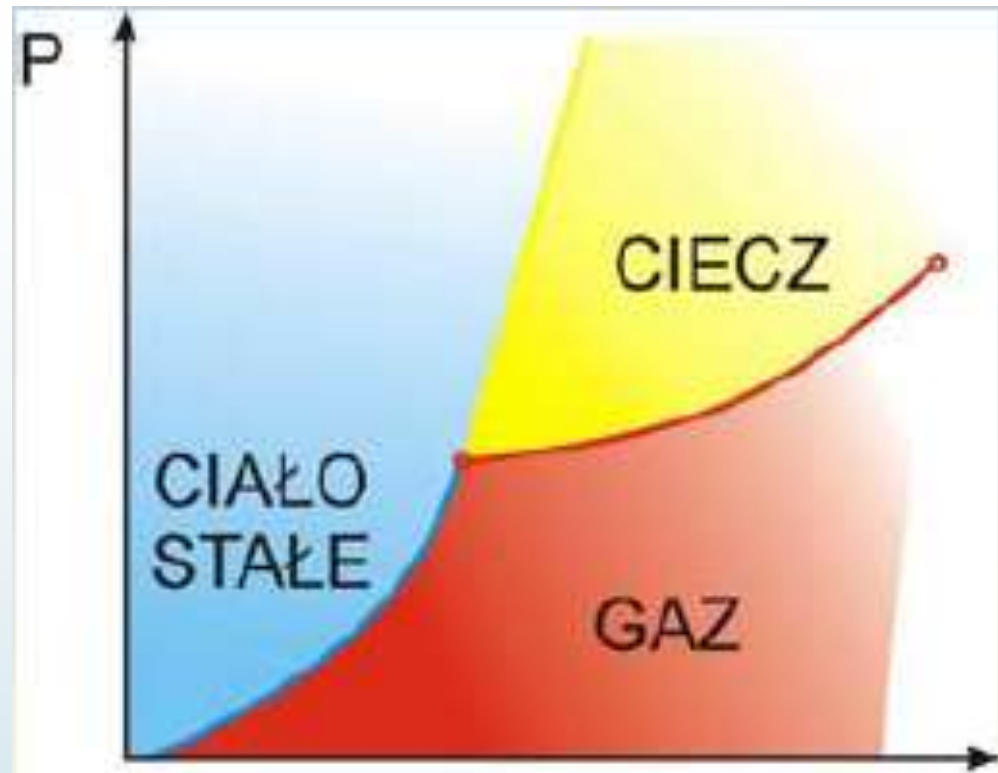
s - liczba stopni swobody układu

α - liczba składników niezależnych

β - liczba faz

s - liczba stopni swobody układu

liczba parametrów intensywnych, jakie można zmieniać w układzie, przynajmniej w pewnym zakresie, bez zmiany liczby istniejących w nim faz. Inaczej – najmniejsza liczba parametrów wystarczająca do jednoznacznego zdefiniowania stanu układu. W obszarach (płaszczyznach) istnienia jednej fazy mamy dwa stopnie swobody – można zmieniać P i T. Wzdłuż linii (dwie fazy współistnieją) – tylko jeden parametr – drugi jest narzucony. Punkt potrójny nie ma w ogóle stopni swobody – jest to tzw. stan inwariantny.



Reguła faz Gibbsa

α - liczba składników niezależnych

czyli takich, których stężenia w układzie można, przynajmniej w pewnym zakresie, zmieniać dowolnie. Ich liczbę można wyznaczyć odejmując od liczby składników (bez przymiotnika) liczbę możliwych reakcji chemicznych, zachodzących między nimi w danych warunkach. Składnikiem niezależnym nie są np. jony w roztworach elektrolitów, bowiem zawsze trzeba razem z nimi dodać towarzyszący im jon o przeciwnym znaku.

$$\alpha = n - r - w$$

n – liczba wszystkich składników

r – liczba niezależnych reakcji

w – liczba dodatkowych warunków wiążących stężenia

Reguła faz Gibbsa

Maksymalna liczba faz mogących trwale współistnieć w układzie o α składnikach niezależnych:

$$\beta_{\max} = \alpha + 2$$

wówczas $s = 0$, a układ nazywamy *inwariantnym*.

spośród $2+(\alpha-1)\beta$ zmiennych intensywnych określających stan układu, tj. temperatury, ciśnienia i $\alpha-1$ stężeń w każdej z faz, tylko s zmiennych jest niezależnych, natomiast wartości pozostałych $\alpha(\beta-1)$ zmiennych powiązane są określonymi relacjami, np. prawem Raoult'a, prawem podziału Nernsta itp..

Przykład: Wodny roztwór NaCl

W roztworze tym istnieją: $H_2O, H_3O^+, OH^-, Na^+, Cl^-$

spełnione jest równanie: $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$

warunek elektroobojętności: $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$

warunek stechiometryczności: $[Na^+] = [Cl^-]$

$$\alpha = 5 - 1 - 2 = 2$$

Układ jest dwuskładnikowy

Przykład

Przypadek 1

Układ złożony ze stałego NH_4Cl w równowadze z gazowymi NH_3 i HCl .
Jeśli układ będzie tworzony z gazowych składników lub też stan równowagi zostanie zakłócony przez dodanie gazowych składników.

Obowiązuje równanie zgodne z prawem działania mas, zatem:

$$\alpha = 3 - 1 = 2$$

Spośród trzech zmiennych: T , p , stężenie np. amoniaku tylko dwie wartości mogą być w pewnych granicach dowolne, a trzecia przybierze wartość odpowiadającą stanowi równowagi, tak aby układ pozostał dwufazowy:

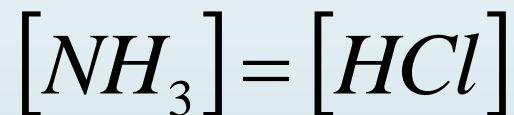
$$s = \alpha - \beta + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Przykład

Przypadek 2

Układ złożony ze stałego NH_4Cl w równowadze z gazowymi NH_3 i HCl .
Jeśli układ będzie tworzony ze stałego składnika lub też stan równowagi zostanie zakłócony przez dodanie stałego składnika:

Poza równaniem na stała równowagi obowiązuje relacja:



$$\alpha = 3 - 2 = 1$$

Układ jest jednoskładnikowy o liczbie stopni swobody:

$$s = \alpha - \beta + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

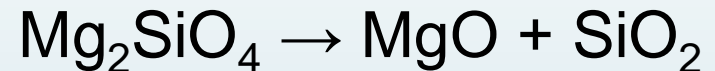
Przykład

Rozważ układ zawierający:

forsteryt (Mg_2SiO_4), enstatyl ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) i kwarc (SiO_2).

Określ liczbę składników niezależnych.

Układ jest dwuskładnikowy mimo, że możliwych jest wiele reakcji:



Poprawny wybór pary składników niezależnych:

- 1) Mg_2SiO_4 , SiO_2 ;
- 2) Mg_2SiO_4 , $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$;
- 3) MgO , SiO_2 ;
- 4) Si_2O_4 , MgO ;
- 5) $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, SiO_2 ;

$$\alpha = 3 - 1 = 2$$

$$\alpha = 4 - 2 = 2$$

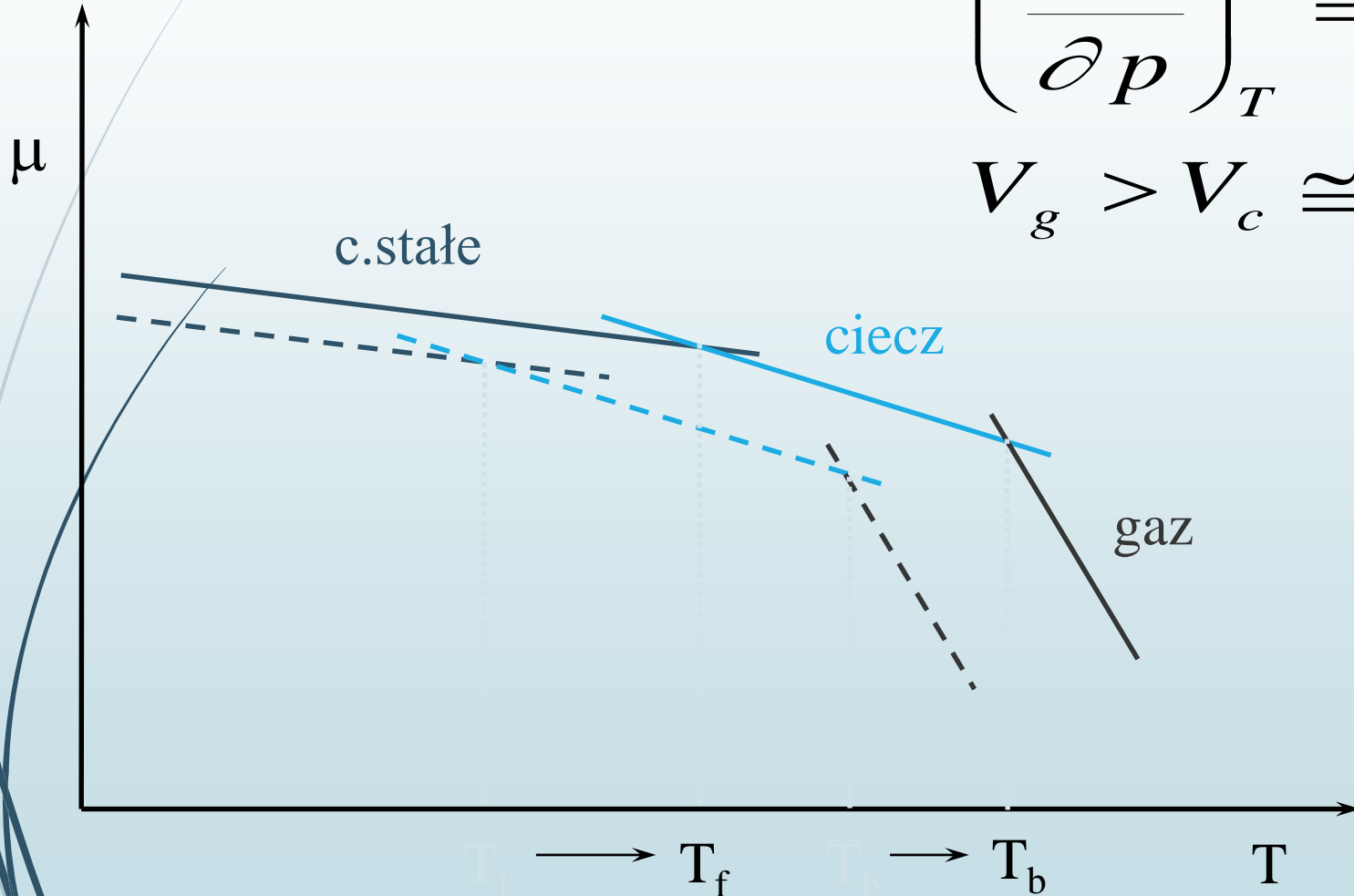
...

Wpływ ciśnienia na przejścia fazowe

3.2. 18

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$V_g > V_c \cong V_s$$



Równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\alpha} - S_{\beta}}{V_{\alpha} - V_{\beta}} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}} = \frac{L}{T(V_{\beta} - V_{\alpha})}$$

gdzie $L = \Delta H$ - jest ciepłem przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_G = \frac{\Delta H_{pf}}{T \cdot \Delta V_{pf}}$$

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_G = \frac{T \cdot \Delta V_{pf}}{\Delta H_{pf}}$$

Równoważne postaci równania Clausiusa – Clapeyrona.
Wiąże ono wartości ciśnienia i temperatury w układzie jednoskładnikowym, w którym w stanie równowagi współistnieją dwie fazy.

Przemiany fazowe pierwszego rodzaju

praca przejścia fazowego pomiędzy fazą j i k,

$$W_{p.f.} = -p(V^{m,j} - V^{m,k}) = -p\Delta V_{p.f.}^m$$

molowe ciepło przemiany fazowej – efekt cieplny przemiany jednego mola substancji $\Delta H_{p.f.}^m$

Znając pracę i efekt cieplny przemiany można wyznaczyć zmianę energii wewnętrznej przemiany:

$$\Delta U_{p.f.}^m = \Delta H_{p.f.}^m + W_{p.f.}$$

Mając efekt cieplny przemiany zachodzące w sposób quasi-statyczny można wyznaczyć entropię molową przemiany fazowej:

$$\Delta S_{p.f.}^m = \frac{\Delta H_{p.f.}^m}{T_{p.f.}}$$

Przemiany fazowe pierwszego rodzaju

3.2. 21

pozostałe funkcje termodynamiczne:

$$\Delta F_{p.f.}^m = \Delta U_{p.f.}^m - T_{p.f.} \Delta S_{p.f.}^m = \Delta U_{p.f.}^m - \Delta H_{p.f.}^m = W_{p.f.}$$

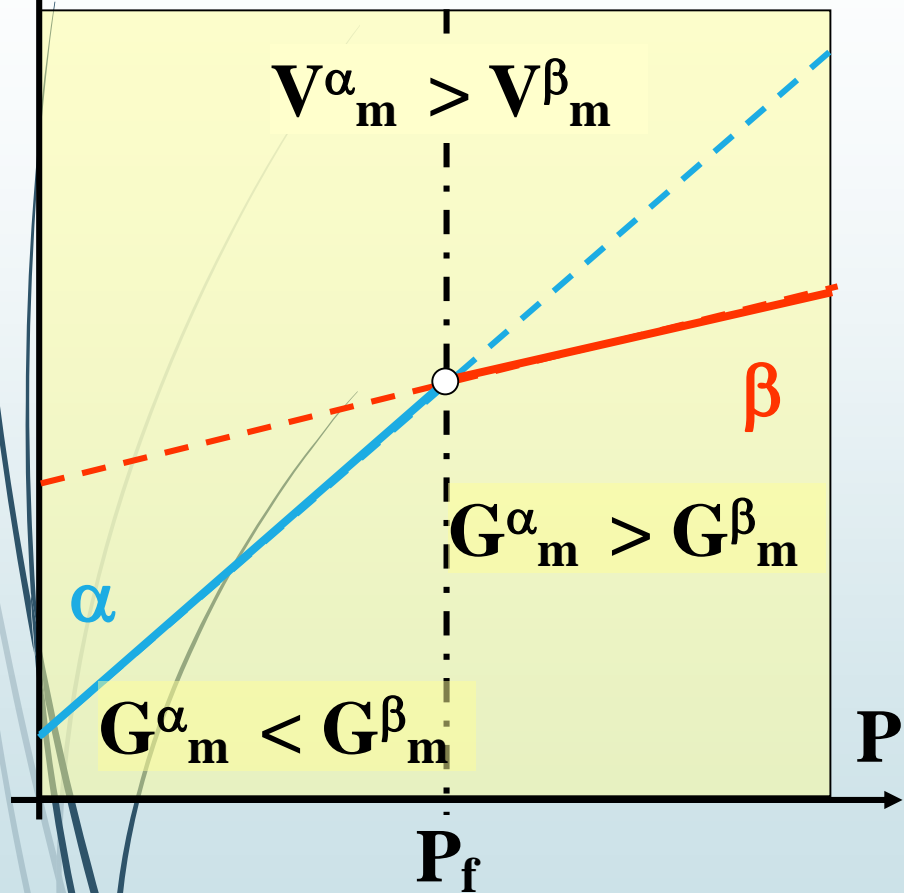
$$\Delta G_{p.f.}^m = \Delta H_{p.f.}^m - T_{p.f.} \Delta S_{p.f.}^m = \Delta H_{p.f.}^m - \Delta H_{p.f.}^m = 0$$

Stąd warunek izotermiczno-izobarycznej równowagi fazowej

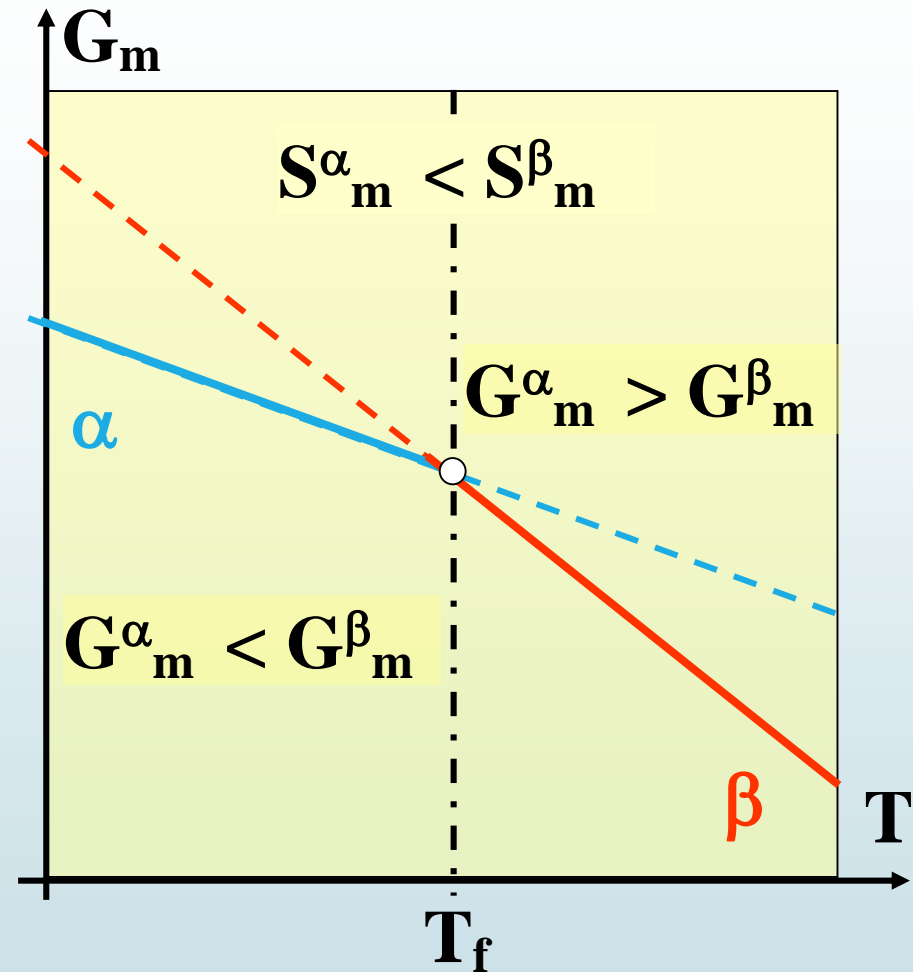
$$\mu_i^j = \mu_i^k$$

Stabilność termodynamiczna...

3.2.22
 G_m



względem ciśnienia
($T = \text{const}$)

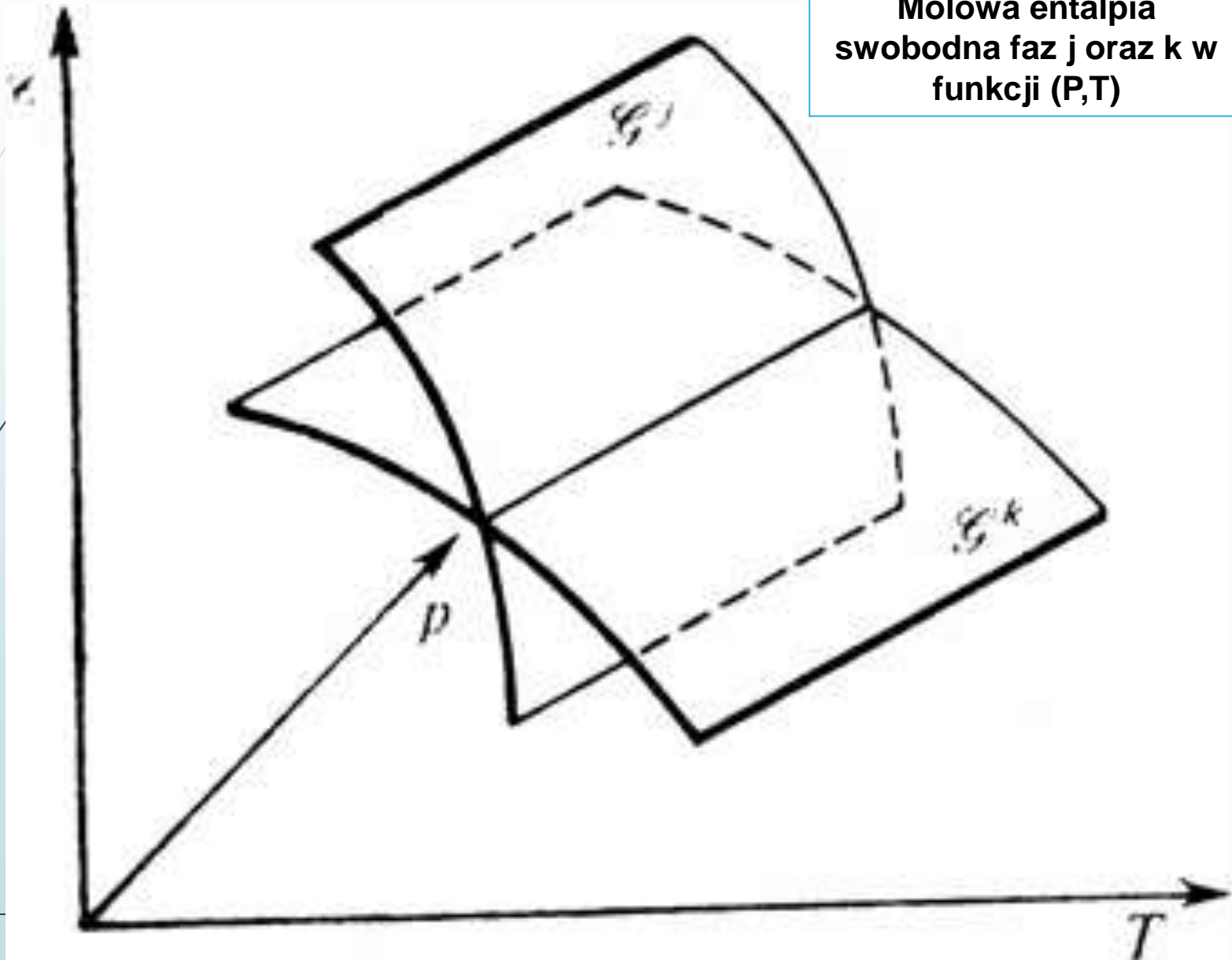


względem temperatury
($P = \text{const}$)

Przemiany fazowe pierwszego rodzaju

3.2. 23

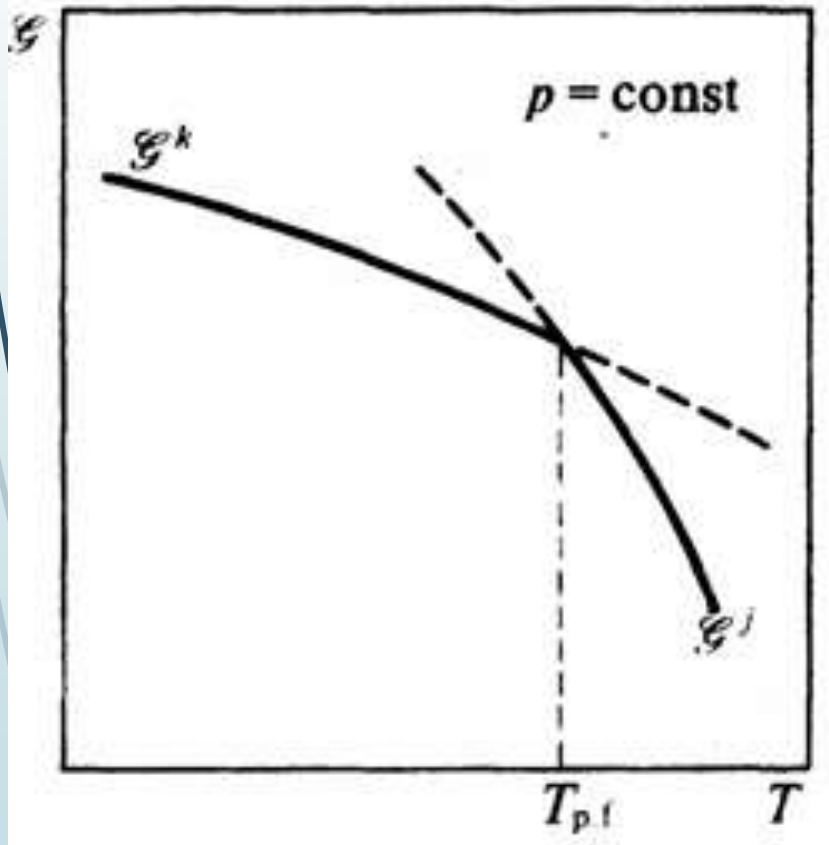
Molowa entalpia swobodna faz j oraz k w funkcji (P,T)



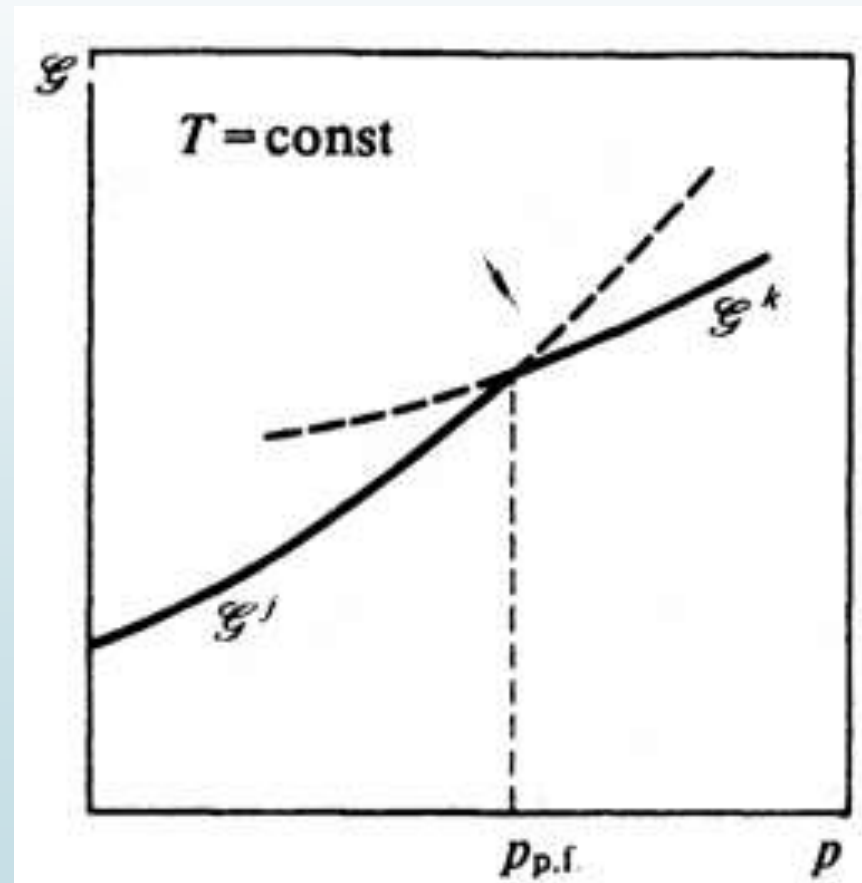
Przemiany fazowe pierwszego rodzaju

3.2. 24

a) temperatury ($p = \text{const}$)

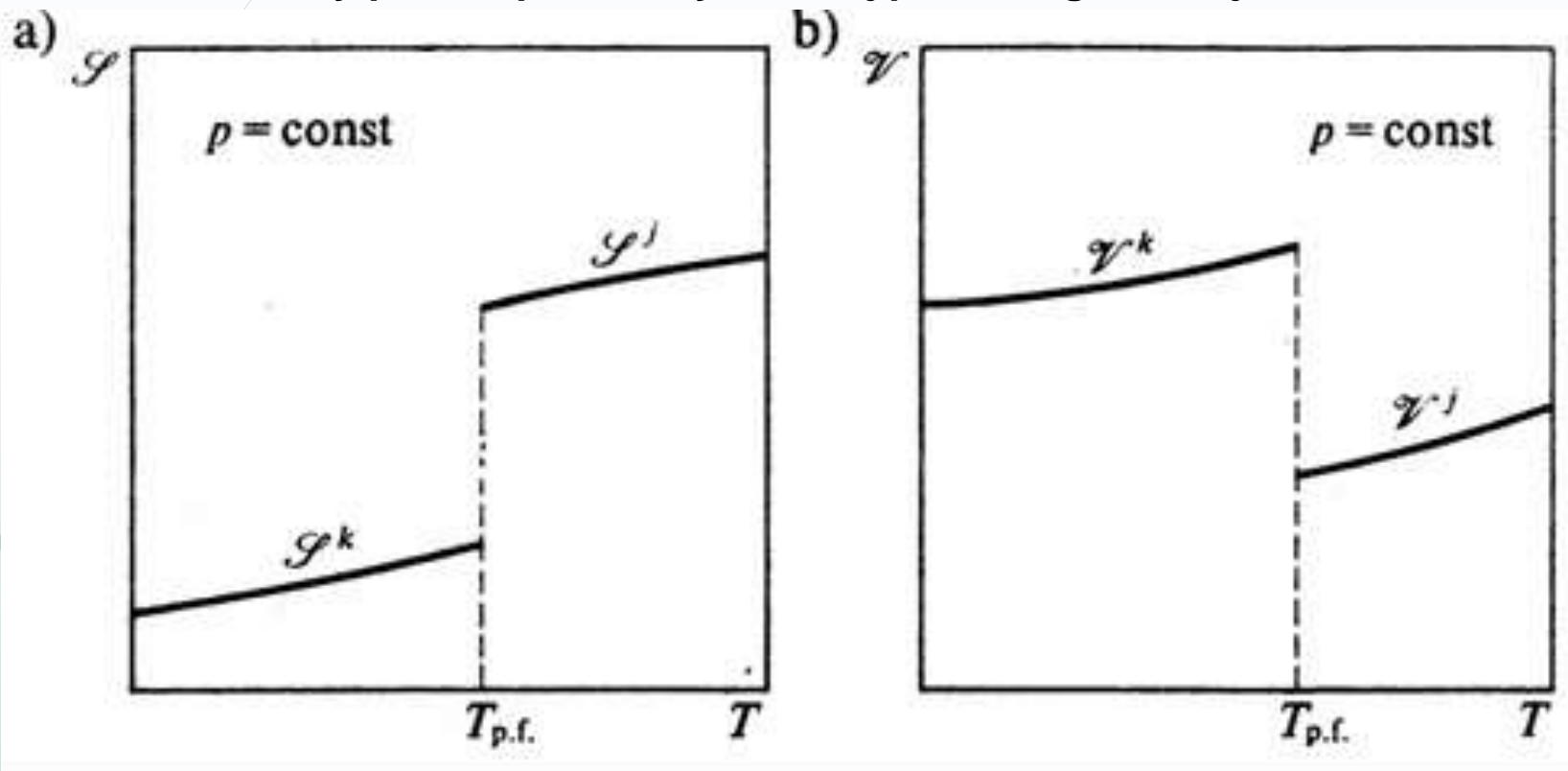


b) ciśnienia ($T = \text{const}$)



Przemiany fazowe pierwszego rodzaju

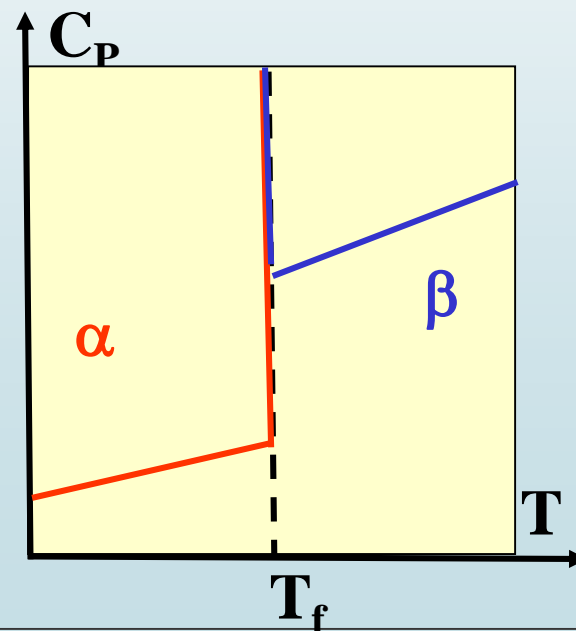
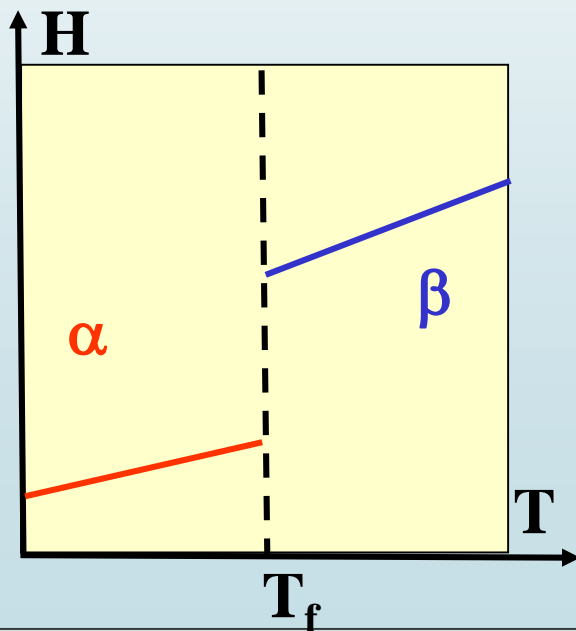
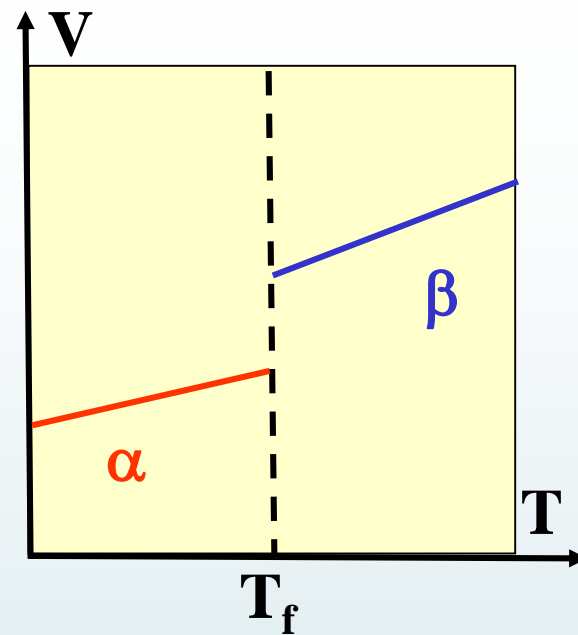
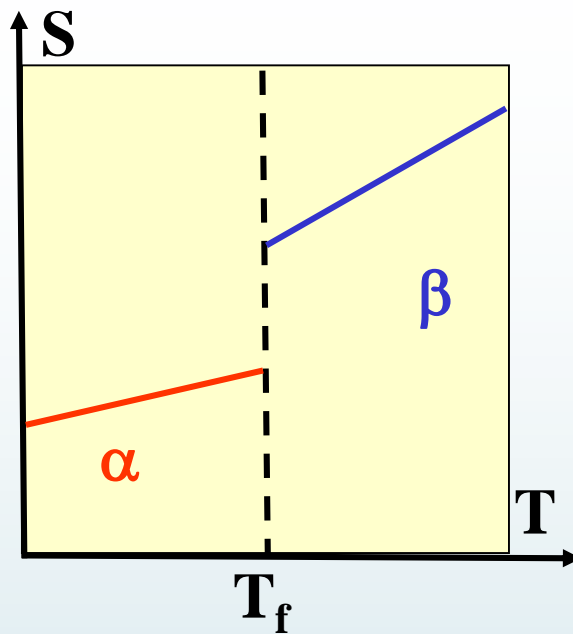
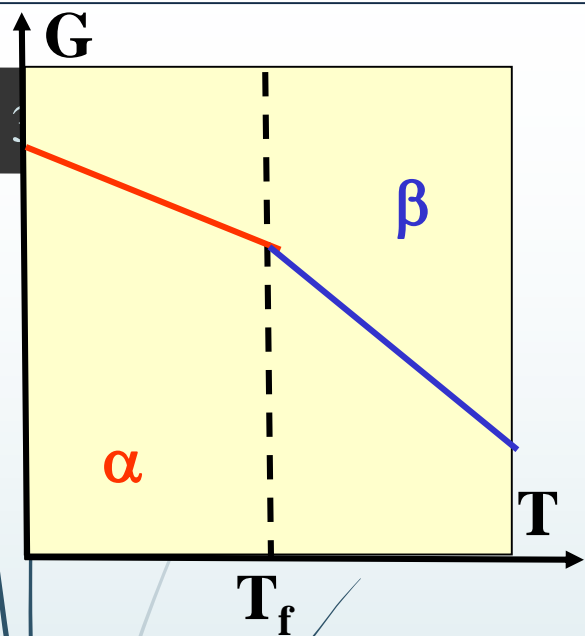
Zależność od temperatury: a) molowej entropii, b) molowej objętości, w okolicy punktu przemiany fazowej pierwszego rodzaju



$T_{p.f.}$ - temperatura, w jakiej zachodzi przemiana fazowa pod ciśnieniem

Z wykresów wynika, że pochodne cząstkowe oraz wyznaczone przez wartości tangensa kąt nachylenia stycznej wykazują nieciągłość w punkcie przejścia fazowego. Podobnie jest dla wyższych pochodnych temperatury i ciśnienia. (parowanie, sublimacja, topnienie, itp.)

Równowagi w układach termodynamicznych



Przemiany fazowe drugiego rodzaju

3.2. 27

Analogiczne nieciągłości w punkcie przemiany fazowej wykazują wyższe pochodne molowej entalpii swobodnej względem zmiennych p i T . Obserwuje się więc nieciągłość molowej pojemności cieplnej (C_p), współczynnika rozszerzalności (α), współczynnika ściśliwości (κ) itd.

Zależność od temperatury:

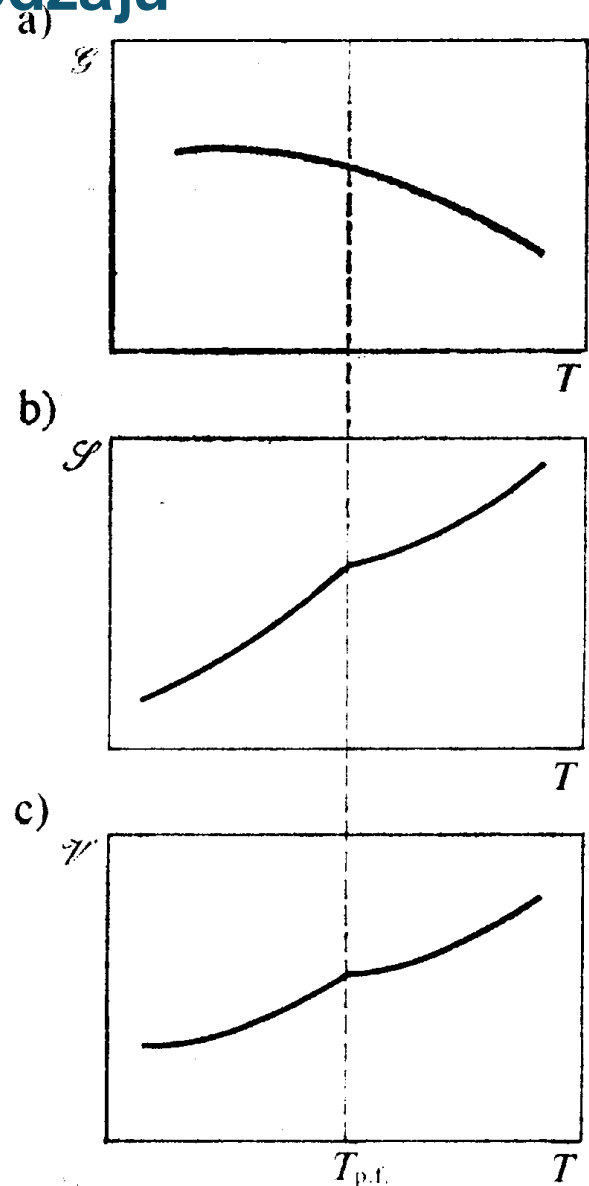
a) molowej entalpii swobodnej,

b) molowej entropii,

c) molowej objętości,

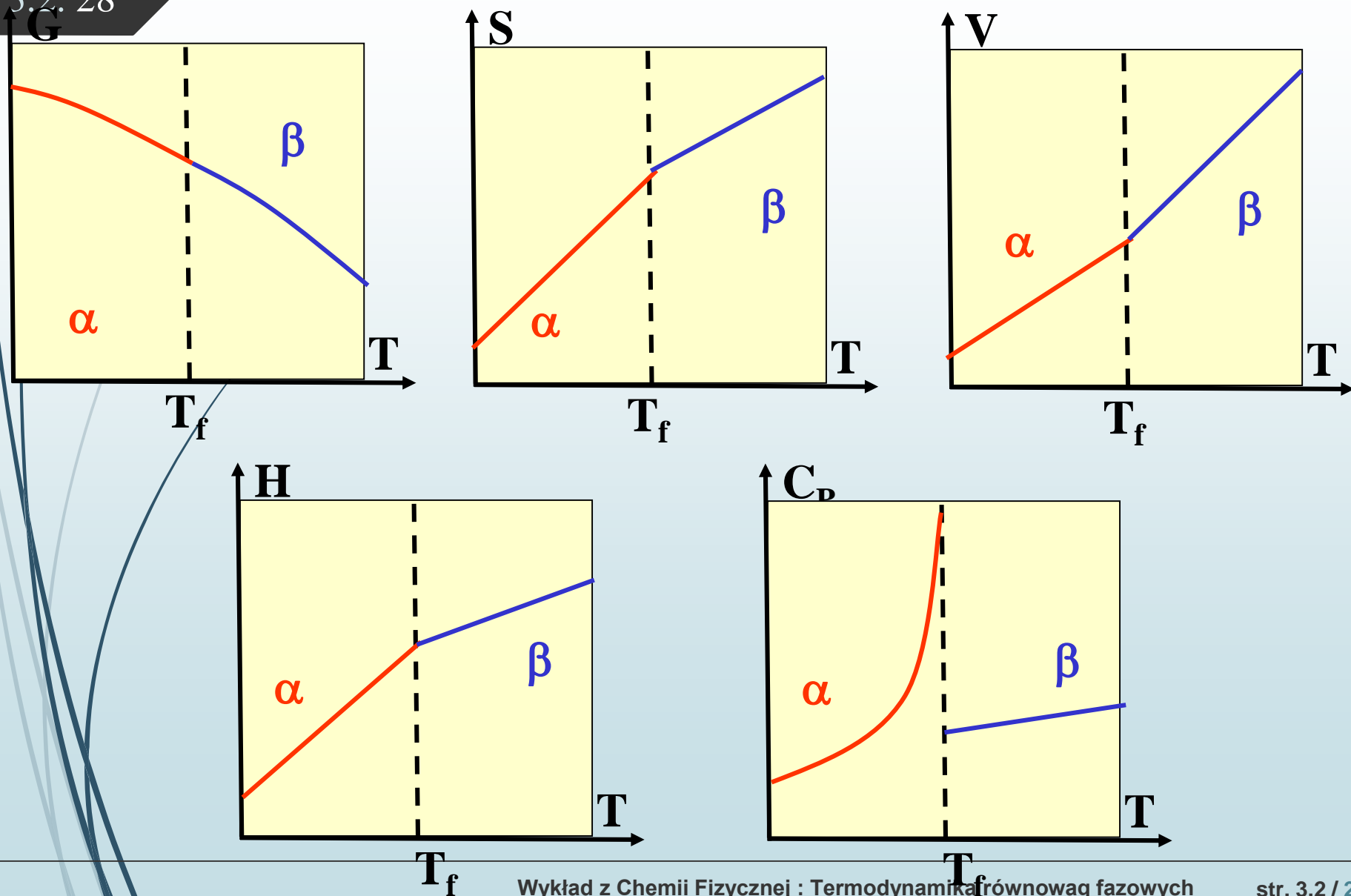
w okolicy punktu przemiany fazowej drugiego rodzaju

W przemianach tych pierwsze pochodne względem ciśnienia i temperatury podlegają zmianom ciągłym. Do tych przemian reguła faz Gibbsa nie stosuje się.



Przemiany fazowe drugiego rodzaju

3.2.28



Klasyfikacja przemian fazowych (P. Ehrenfest) - przykłady:



Pierwszego rodzaju:

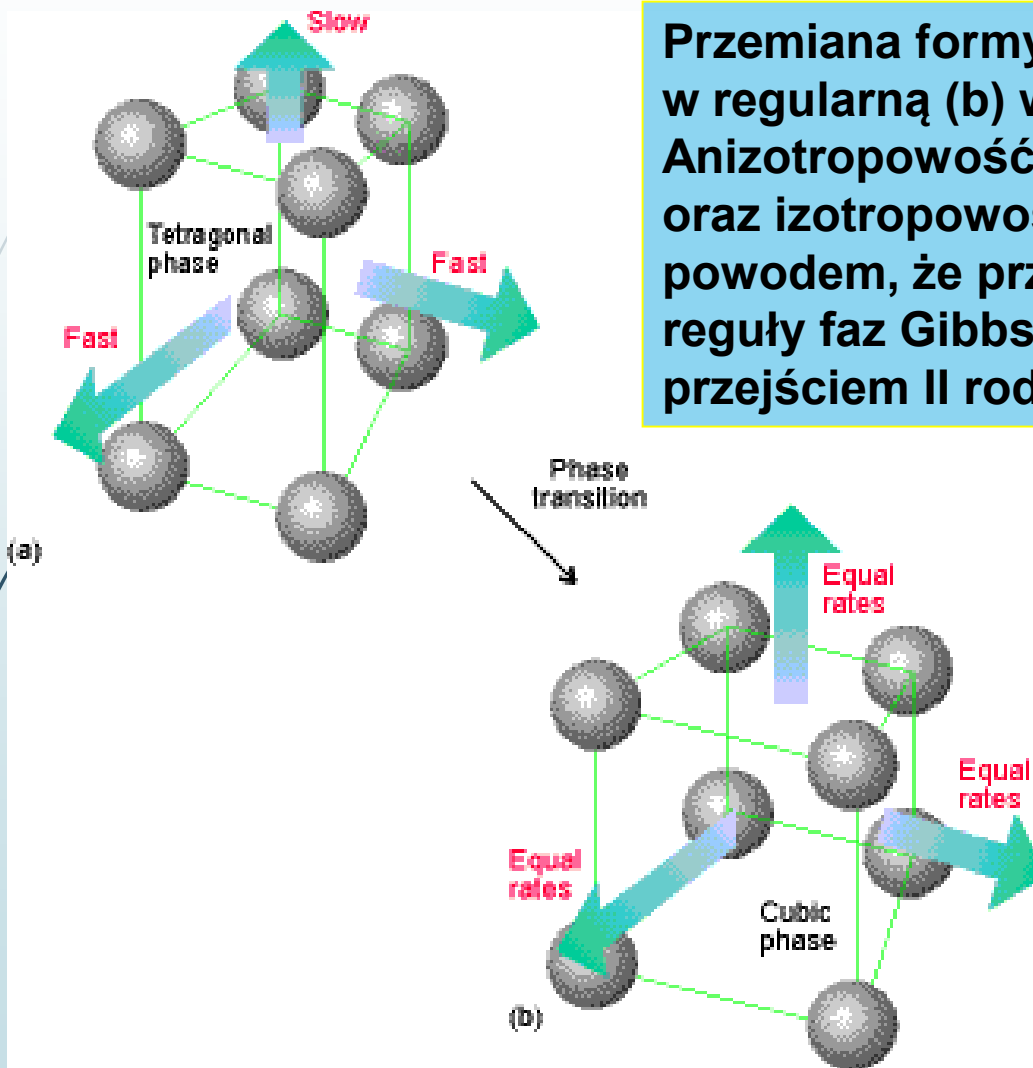
- Topienie - krzepnięcie
- Parowanie - skraplanie
- Sublimacja - kondensacja
- Przemiany polimorficzne

Drugiego rodzaju:

- Przewodnik - nadprzewodnik
- Ferromagnetyk - para magnetyk
- Hel ciekły - hel nadciekły

Przemiany fazowe drugiego rodzaju

3.2. 30



Przemiana formy tetragonalnej (a) w regularną (b) w trakcie ogrzewania. Anizotropowość fazy tetragonalnej oraz izotropowość fazy regularnej są powodem, że przejście nie spełnia reguły faz Gibbsa i jest nazywane przejściem II rodzaju.