

Równowagi w układach termodynamicznych

3.1. 1

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

3.1. Równowagi fazowe w układach jednoskładnikowych

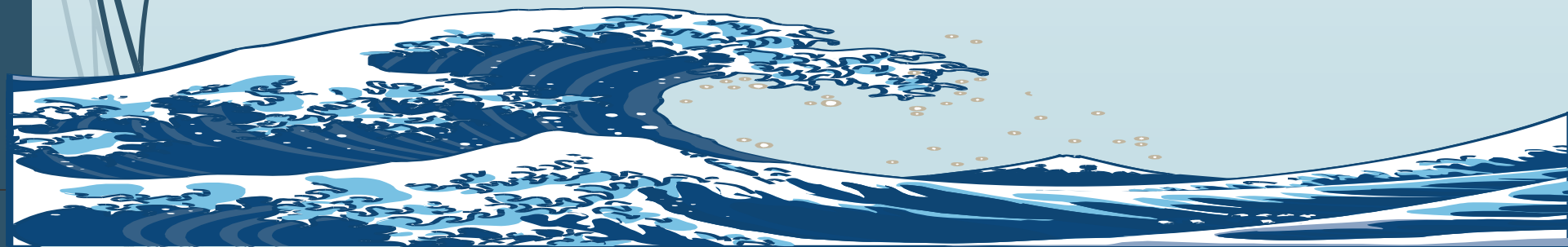
3.2. Termodynamika równowag fazowych

3.3. Równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych

3.4. Równowagi fazowe w układach trójskładnikowych

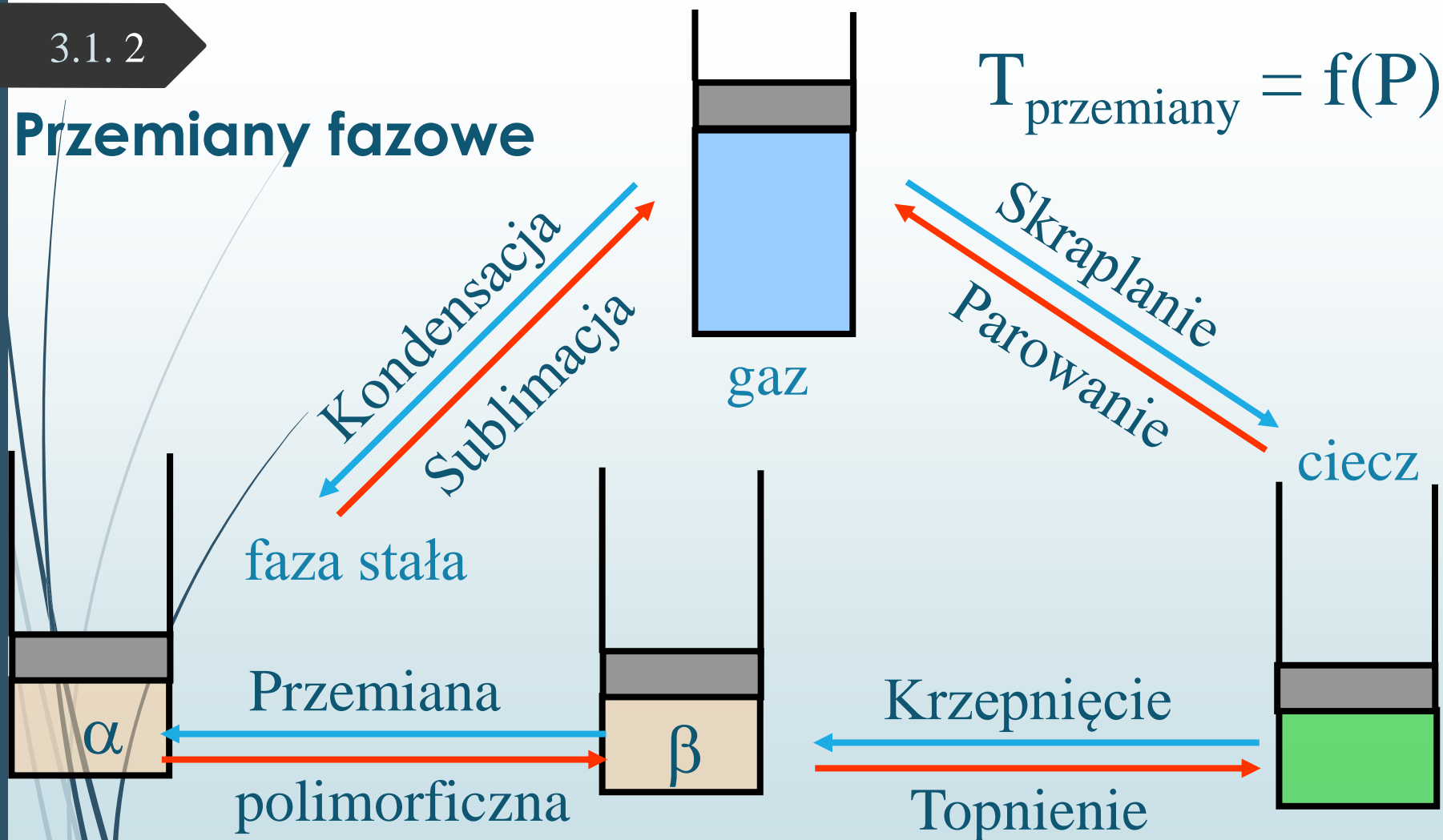
3.5. Właściwości koligatywne

3.6. Zjawiska powierzchniowe



3.1.2

Przemiany fazowe



Termodynamika równowag w układach jednoskładnikowych: opis gazów doskonałych

Przemiany i prawa gazowe:

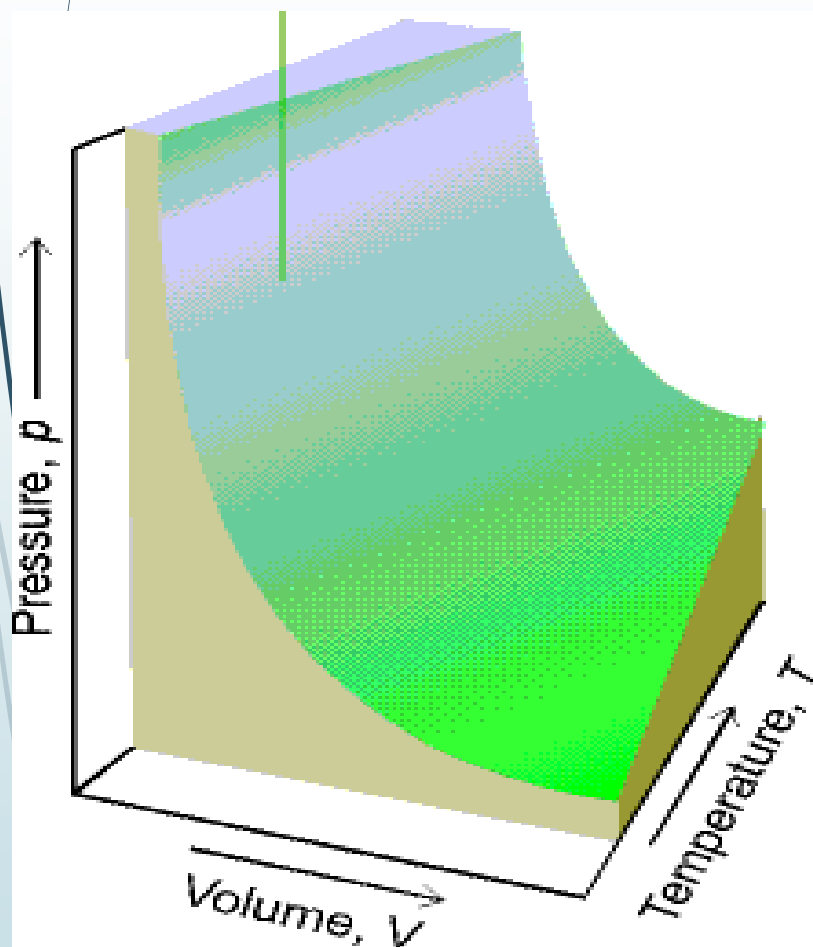
Przemiana izotermiczna	(prawo Boyle'a – Mariotte'a)
Przemiana izobaryczna	(prawo Charlesa.)
Przemiana izochoryczna	(prawo Gay – Lussaca)
Przemiana adiabatyczna	(prawo Poissona)
Ciśnienie parcjalne	(prawo Daltona)

Równanie Clapeyrona
Model gazu doskonałego

$$pV=nRT$$

Prawo Clapeyrona – równanie stanu

3.1.4



$$pV = nRT$$

Stała gazowa – wartości
i jednostki

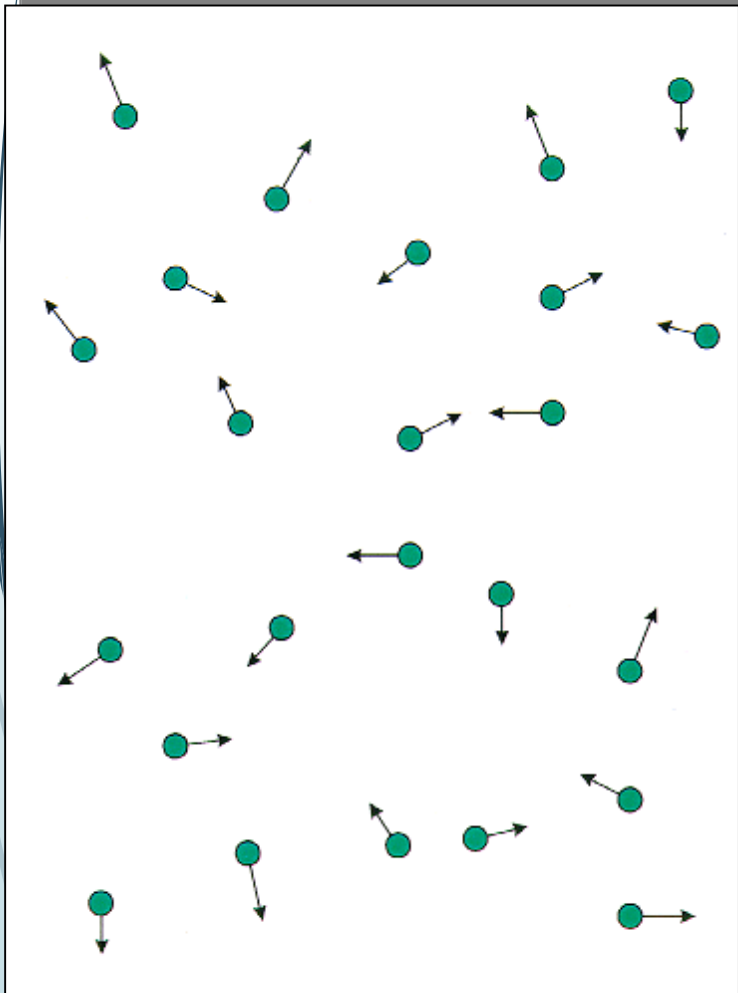
$$8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$0.08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

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. O₂: 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 gazu doskonałego?
Co o tym stwierdza równanie Clapeyron'a?

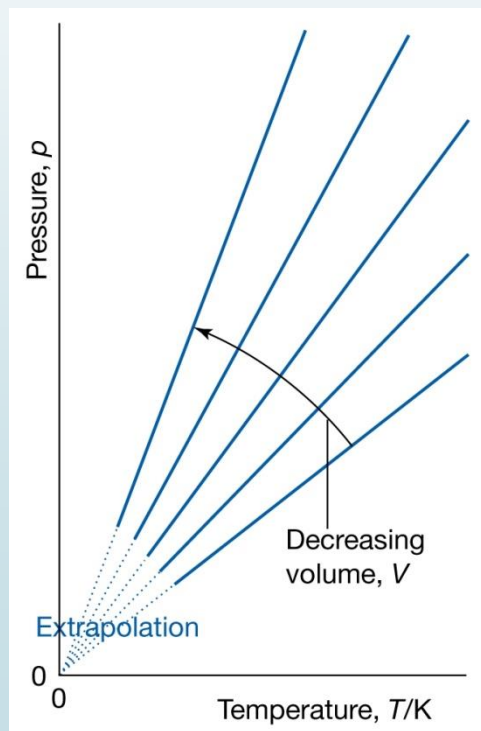
Termodynamika równowag w układach jednoskładnikowych: opis gazów rzeczywistych

Gazy rzeczywiste

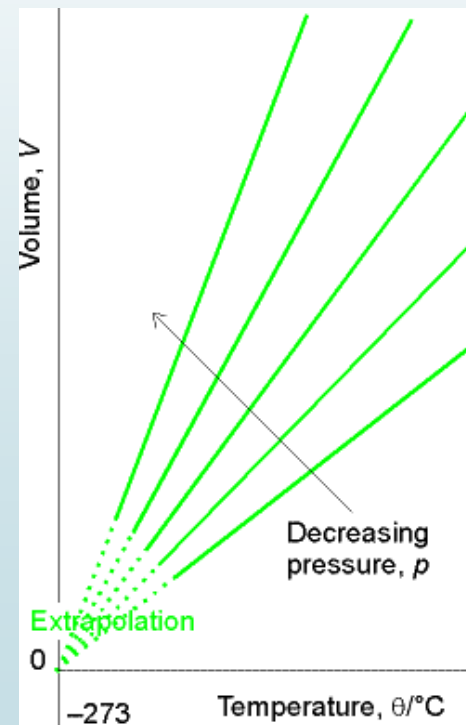
$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

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

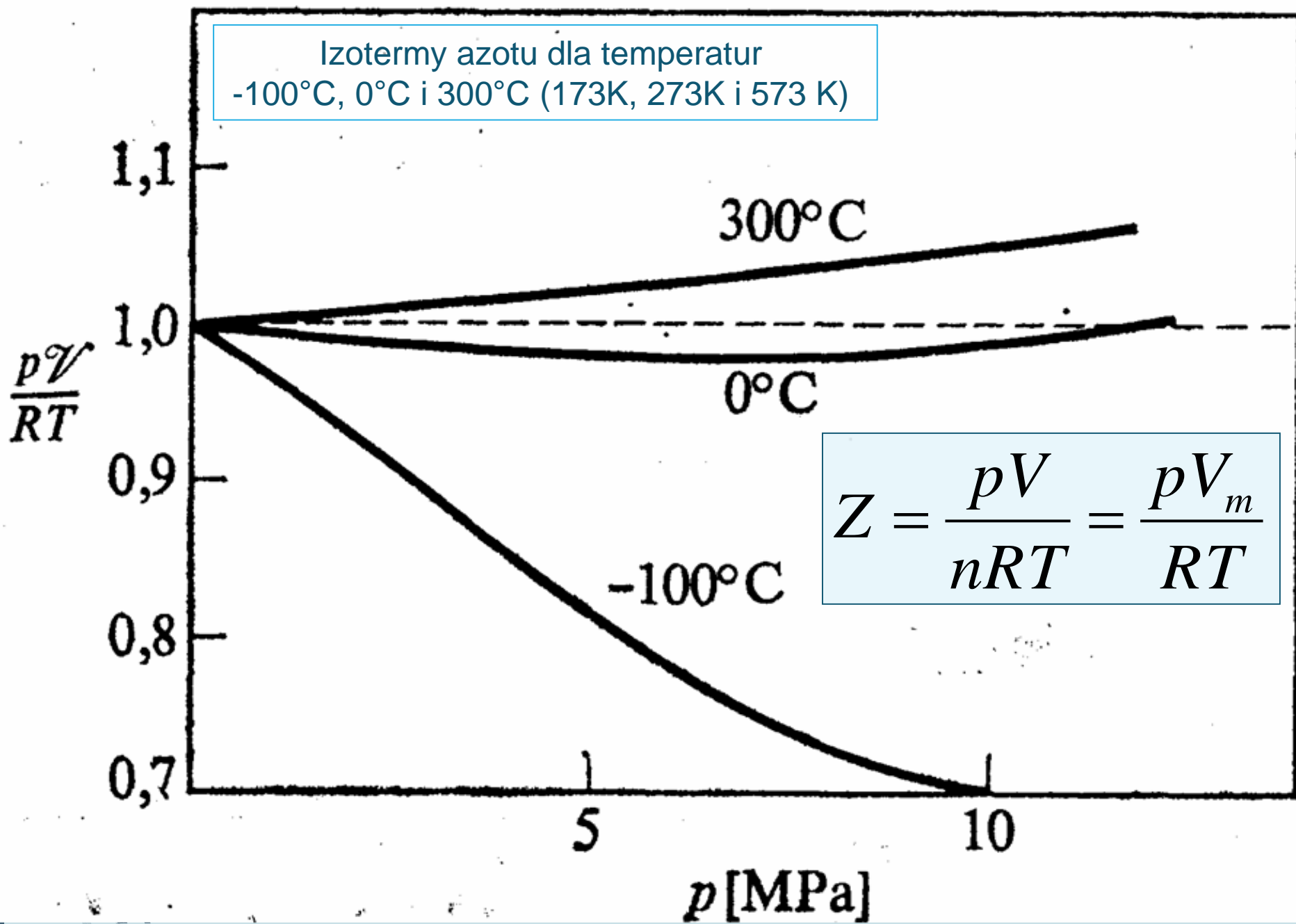
izochora
Prawo Gay-Lussac'a



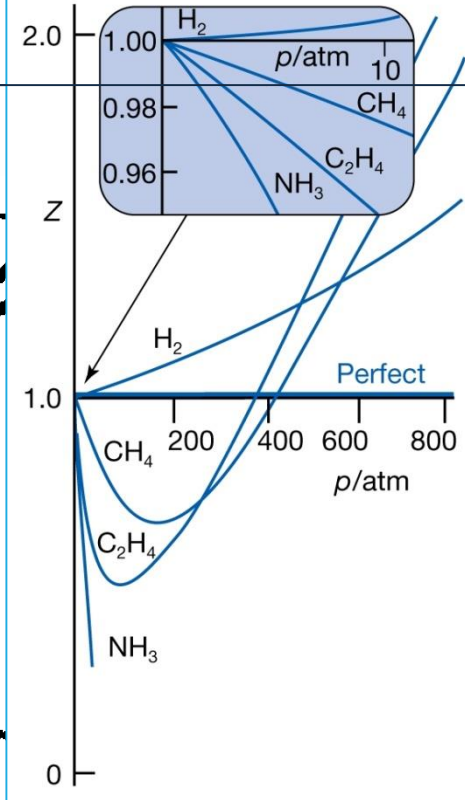
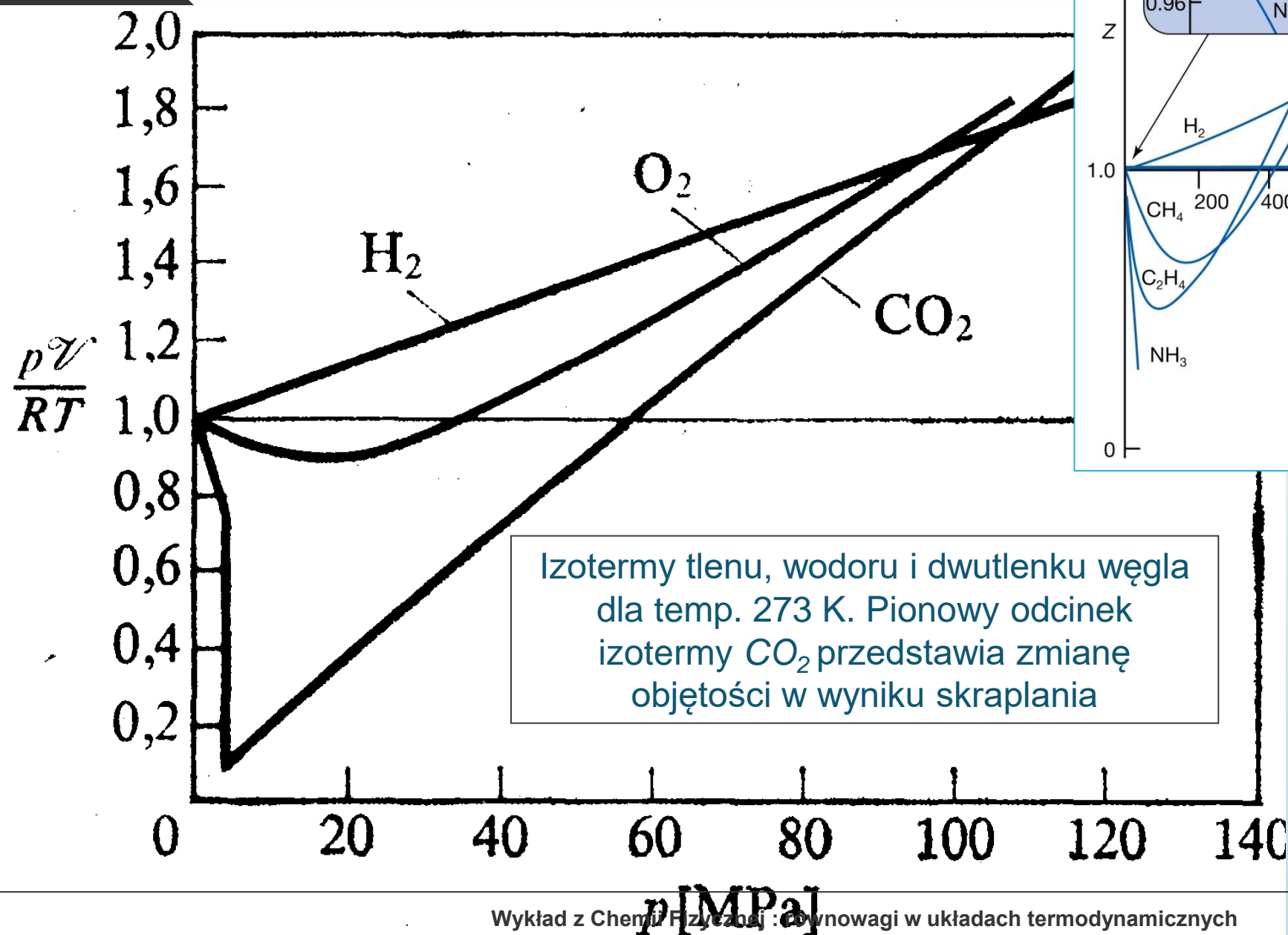
izoterma
prawoBoyle'a i Mariotta



Równowagi w układach termodynamicznych

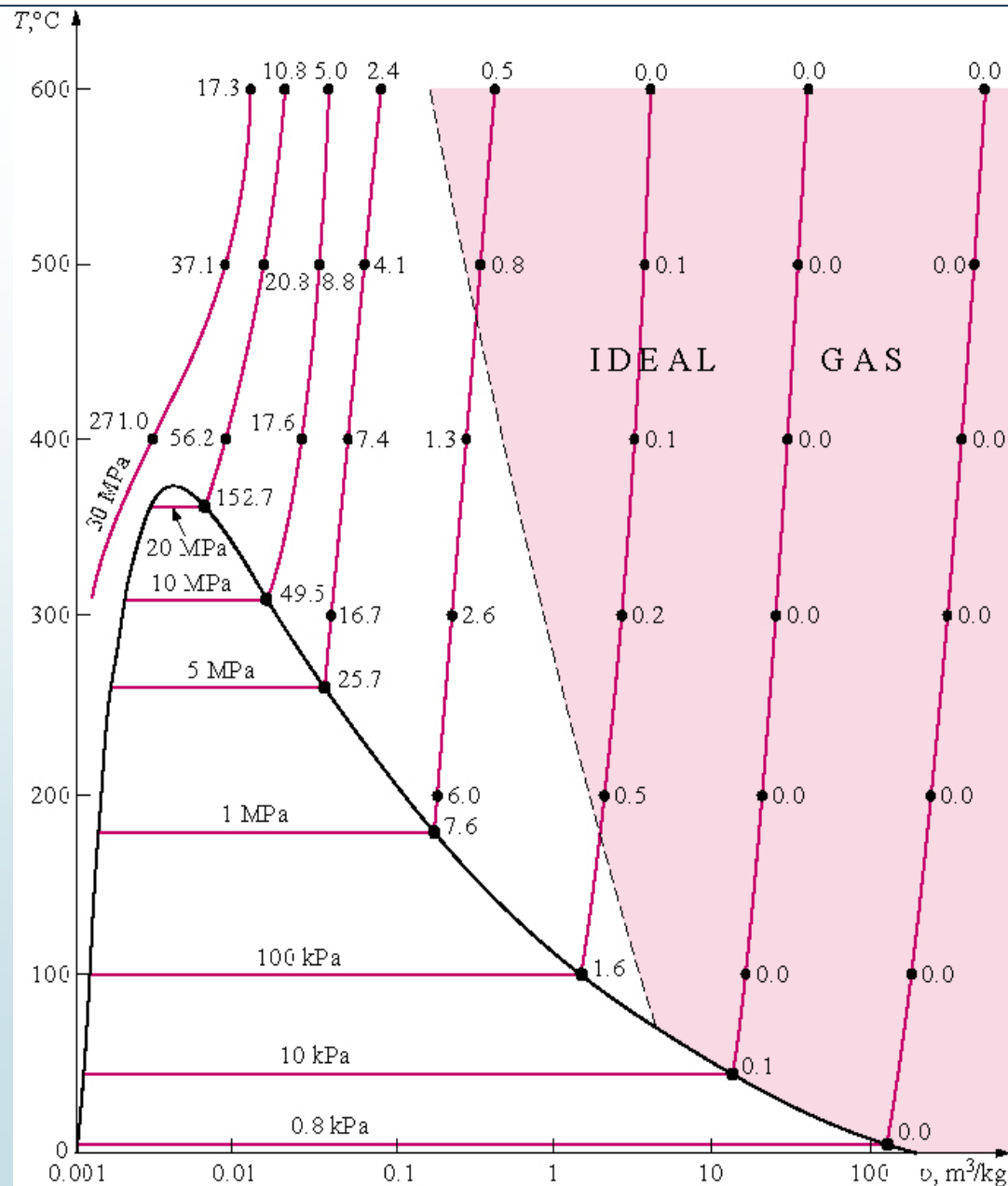


Równowagi w układach termodynamicznych



3.1. 10

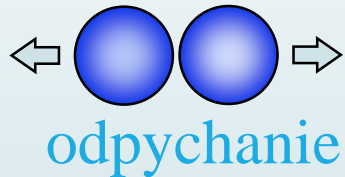
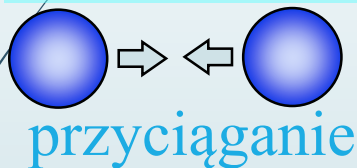
Odchylenia od doskonałości gazów rzeczywistych



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

3.1. 13

Równanie Clapeyrona

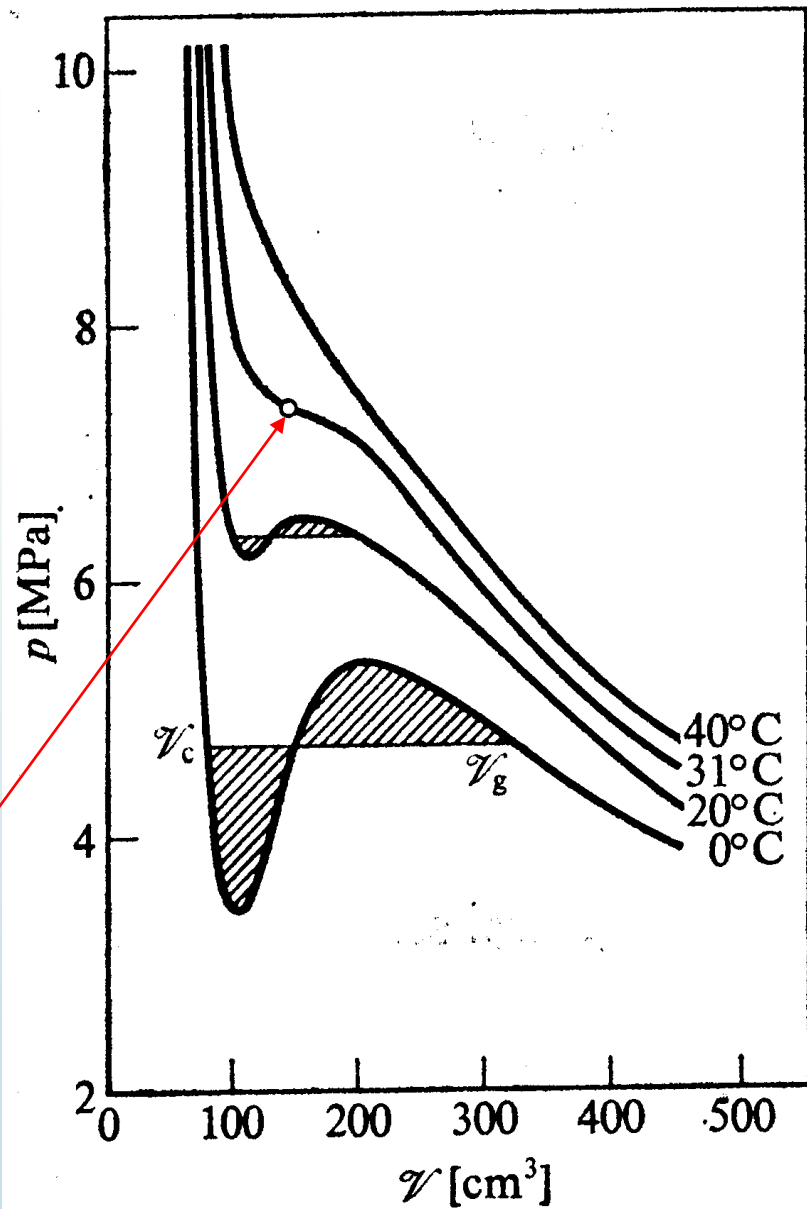
$$pv = nRT$$

Równanie *van der Waalsa* (1873)

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

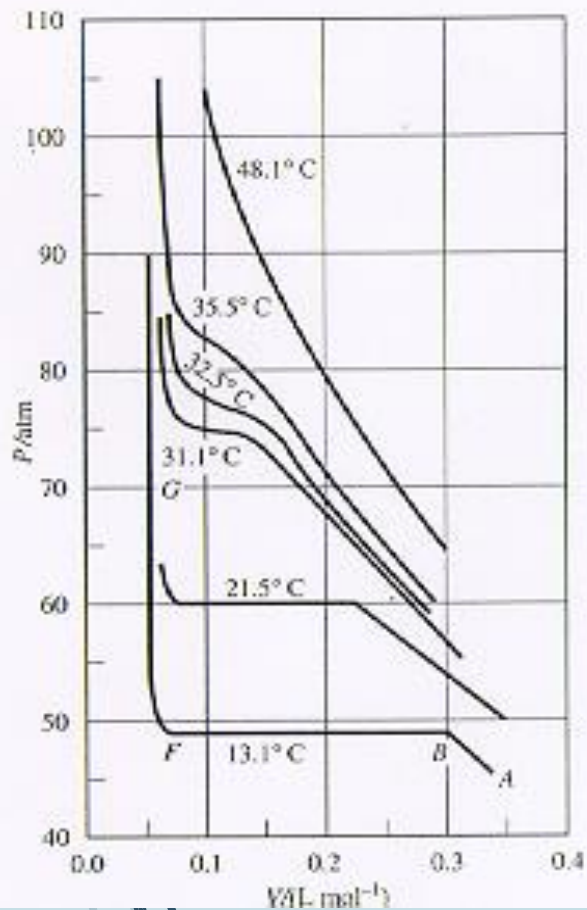
Izotermy *van der Waalsa* obliczone dla wartości $a = 0,365 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$ i $b = 4,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (wartości stałych *van der Waalsa* dla CO_2);

○ —punkt krytyczny

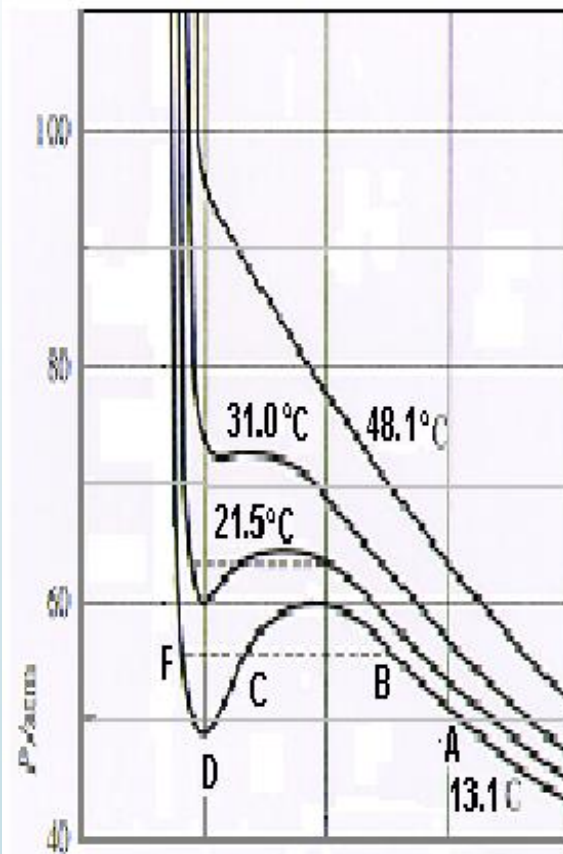


3.1. 14

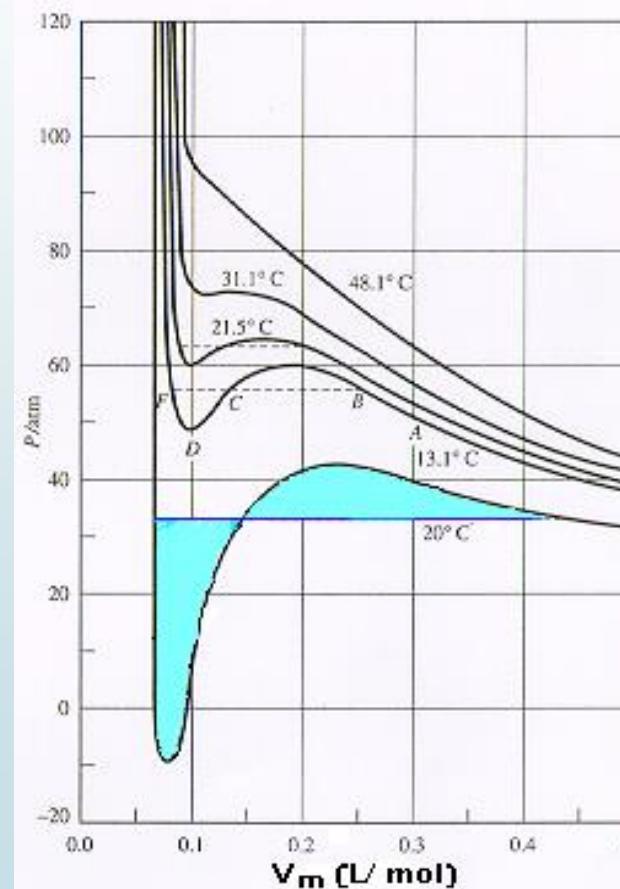
Doświadczalna izoterma



Izoterma van der Waalsa



Konstrukcja Maxwella



3.1. 15

Skraplanie (kondensacja) gazów rzeczywistych

Parametry krytyczne

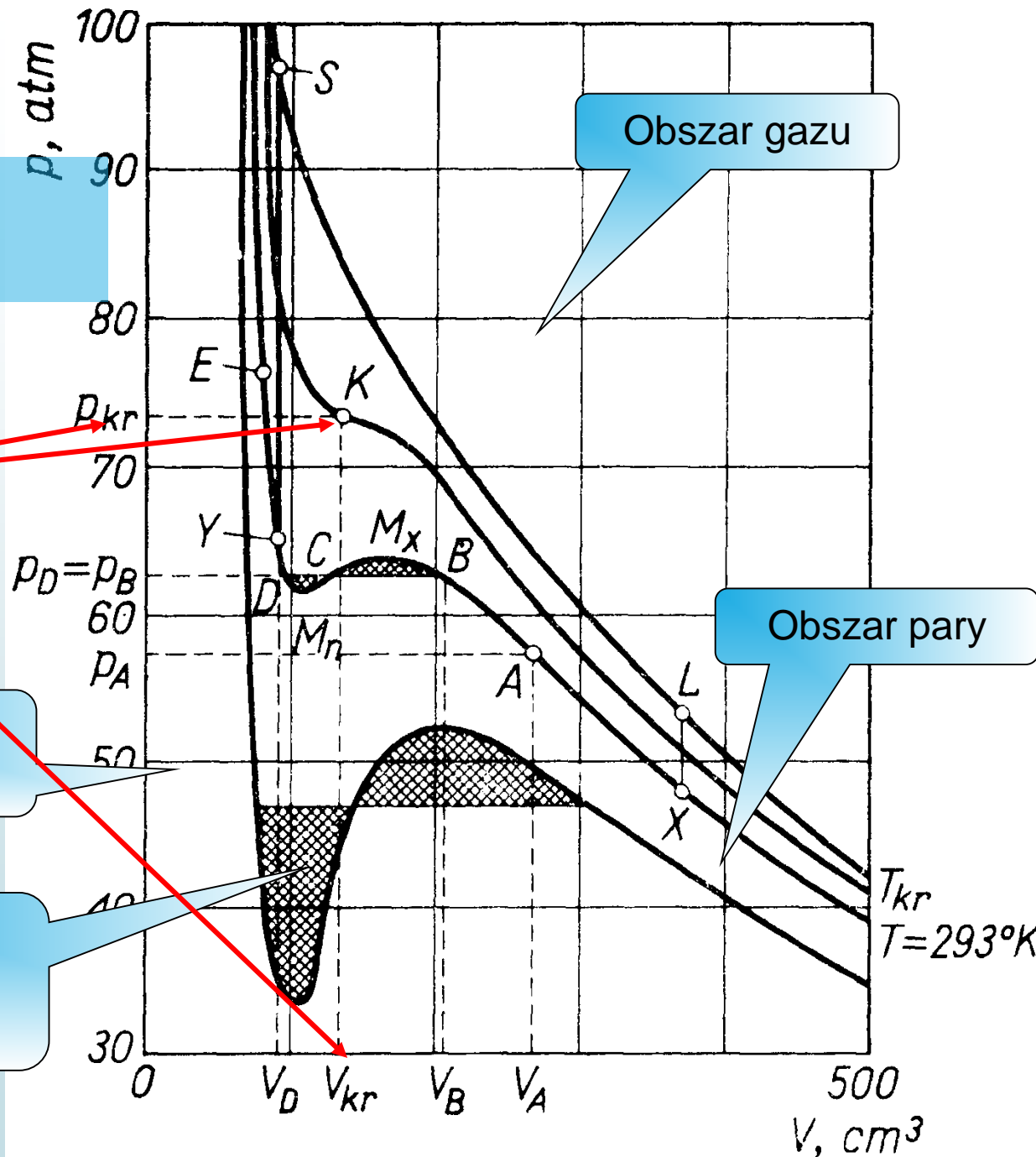
- T_k - Temperatura krytyczna
- V_k - Objętość krytyczna
- P_k - Ciśnienie krytyczne

Obszar cieczy

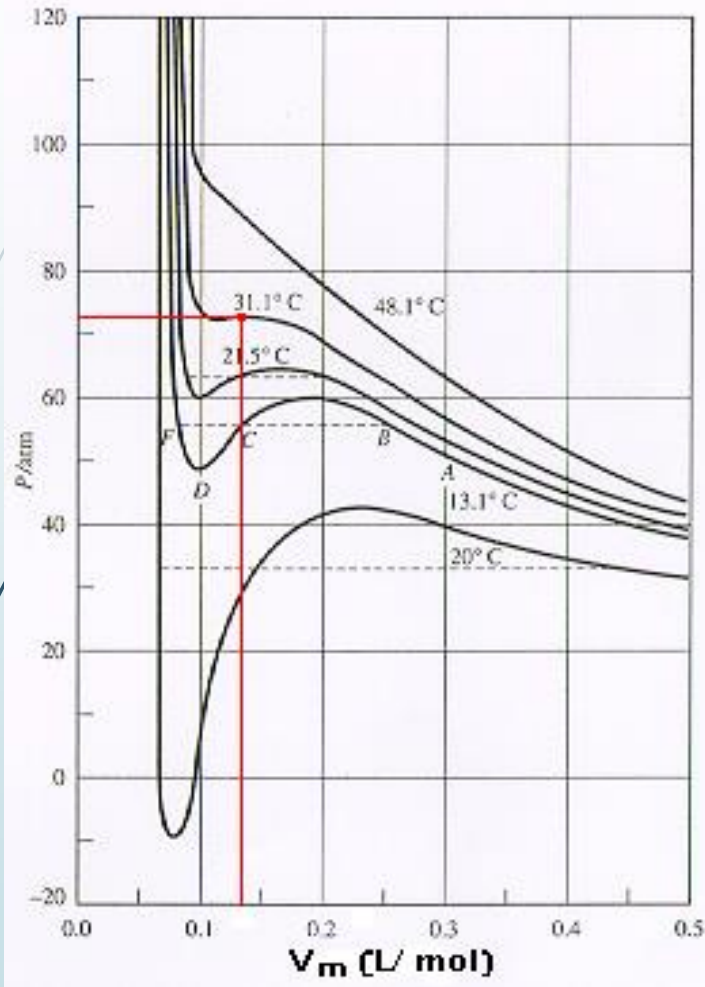
Obszar przejścia fazowego

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

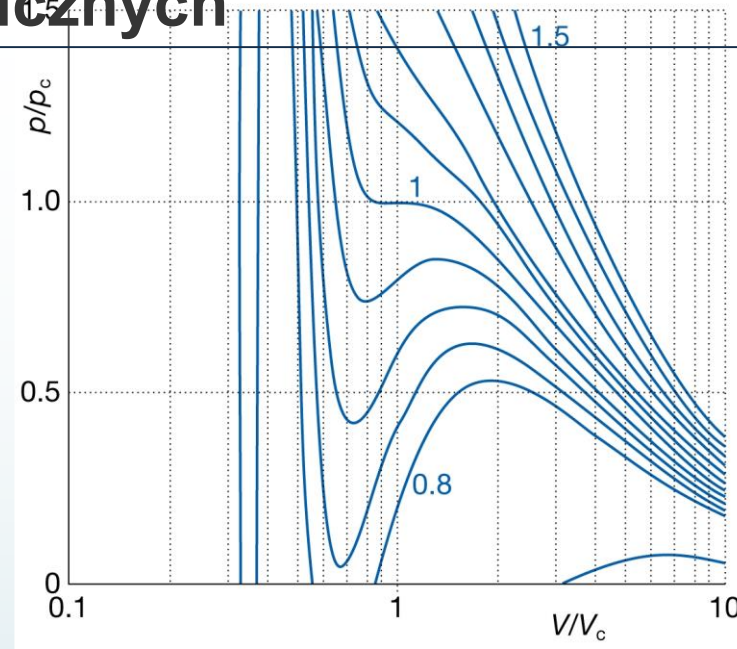
W punkcie krytycznym:

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

Związek parametrów krytycznych z równaniem van der Waalsa:

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

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



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

Wartość krytycznego współczynnika kompresji

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

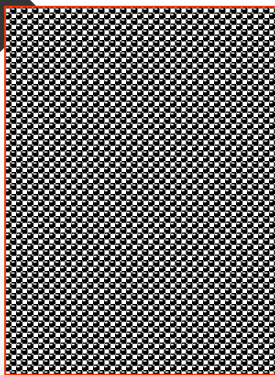
- Z_{kr} na tę samą wartość dla każdego gazy (nie zależy od parametrów a , b)

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

Fenomenologiczne cechy faz skondensowanych

Stany skupienia materii

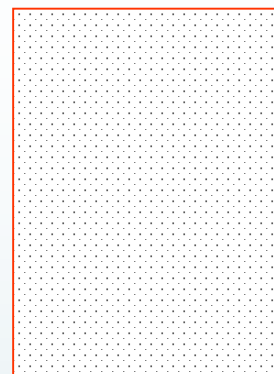
3.1. 20



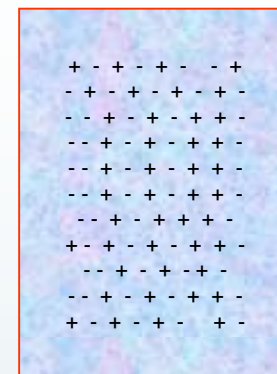
Ciało stałe



ciecz



Gaz lub para



Plazma

Wzrost temperatury

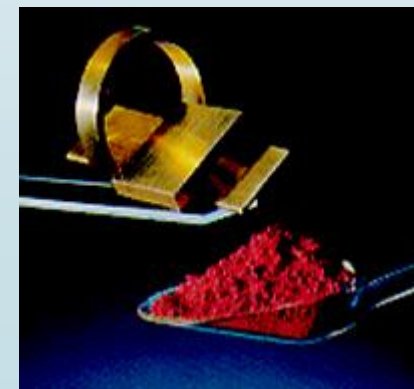
Gazy nie posiadają sztywności postaci ani sztywności objętości



Ciecze nie posiadają sztywności postaci posiadają sztywność objętości



Ciała stałe posiadają sztywność postaci sztywność objętości

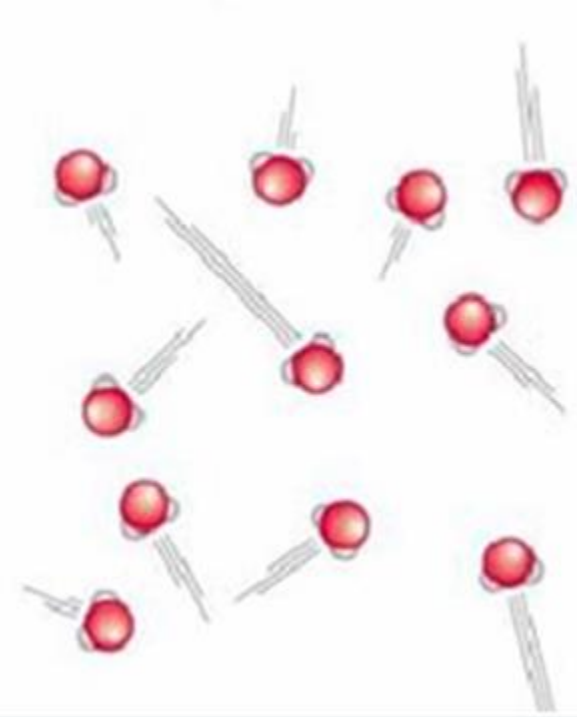
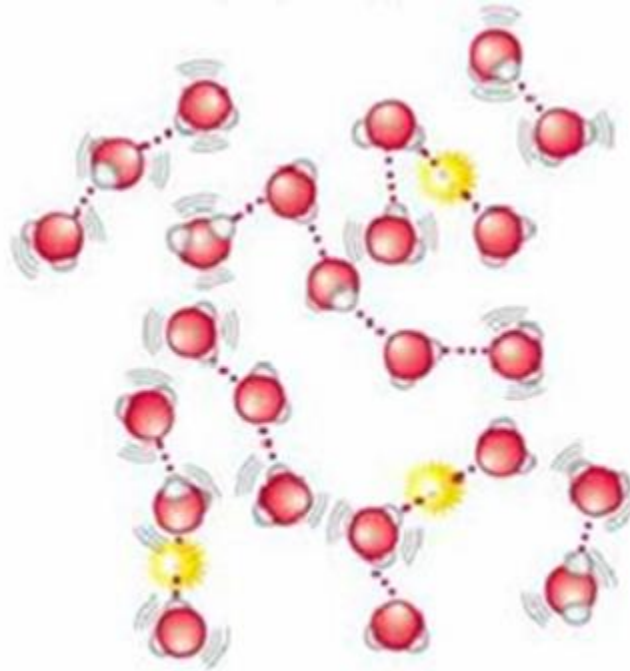
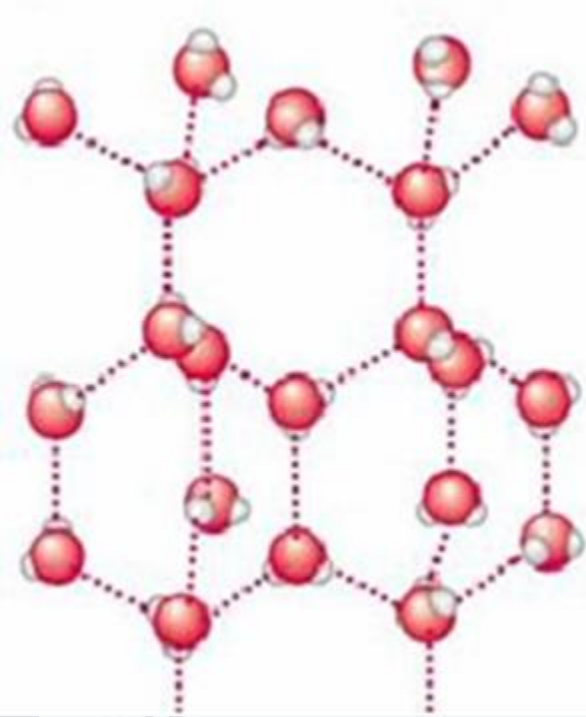


Molekularna interpretacja funkcji rozkładu

struktura lodu

ciekłej wody

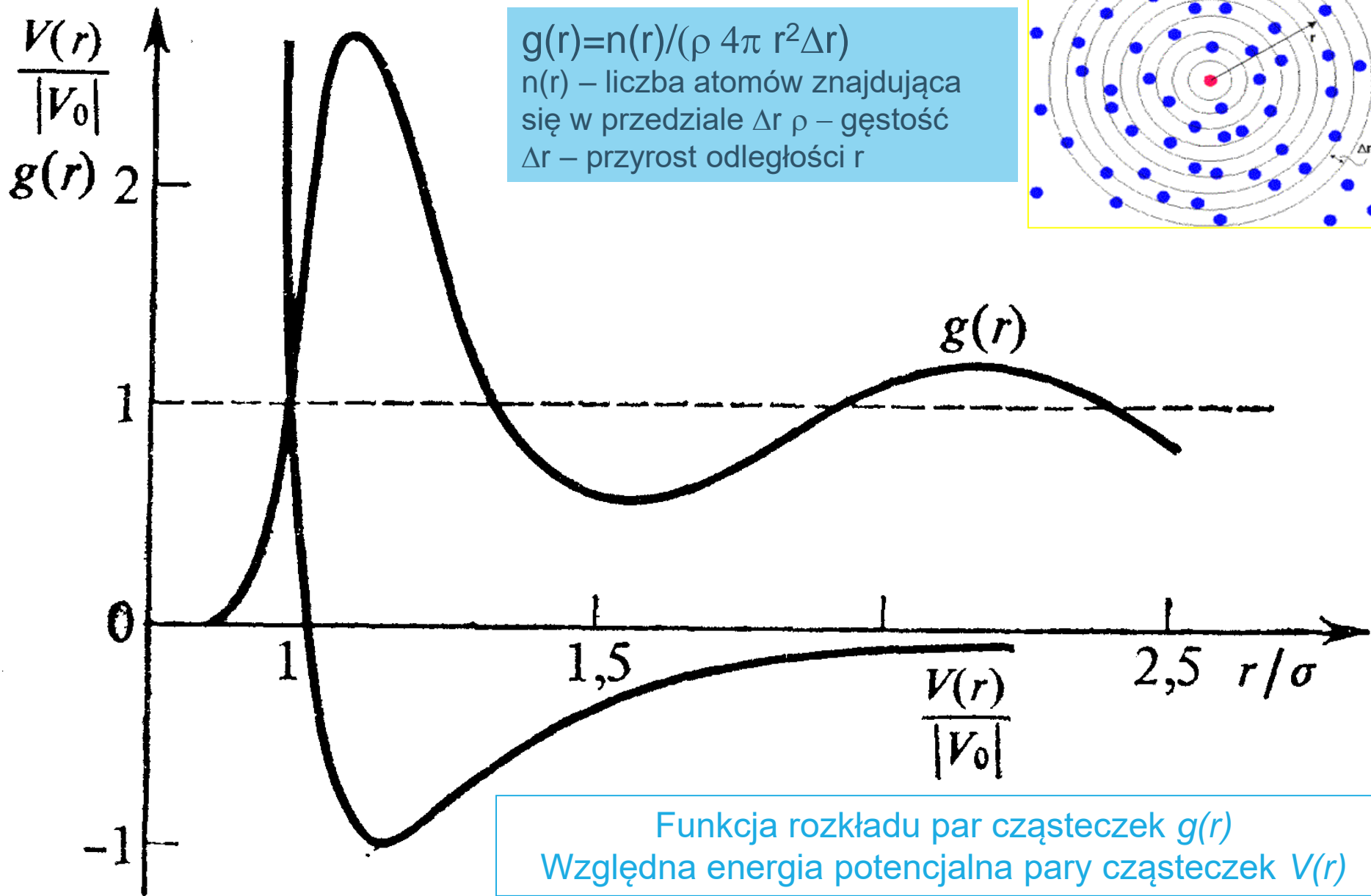
pary wodnej



Fazy skondensowane – nowa jakość właściwości



Równowagi w układach termodynamicznych

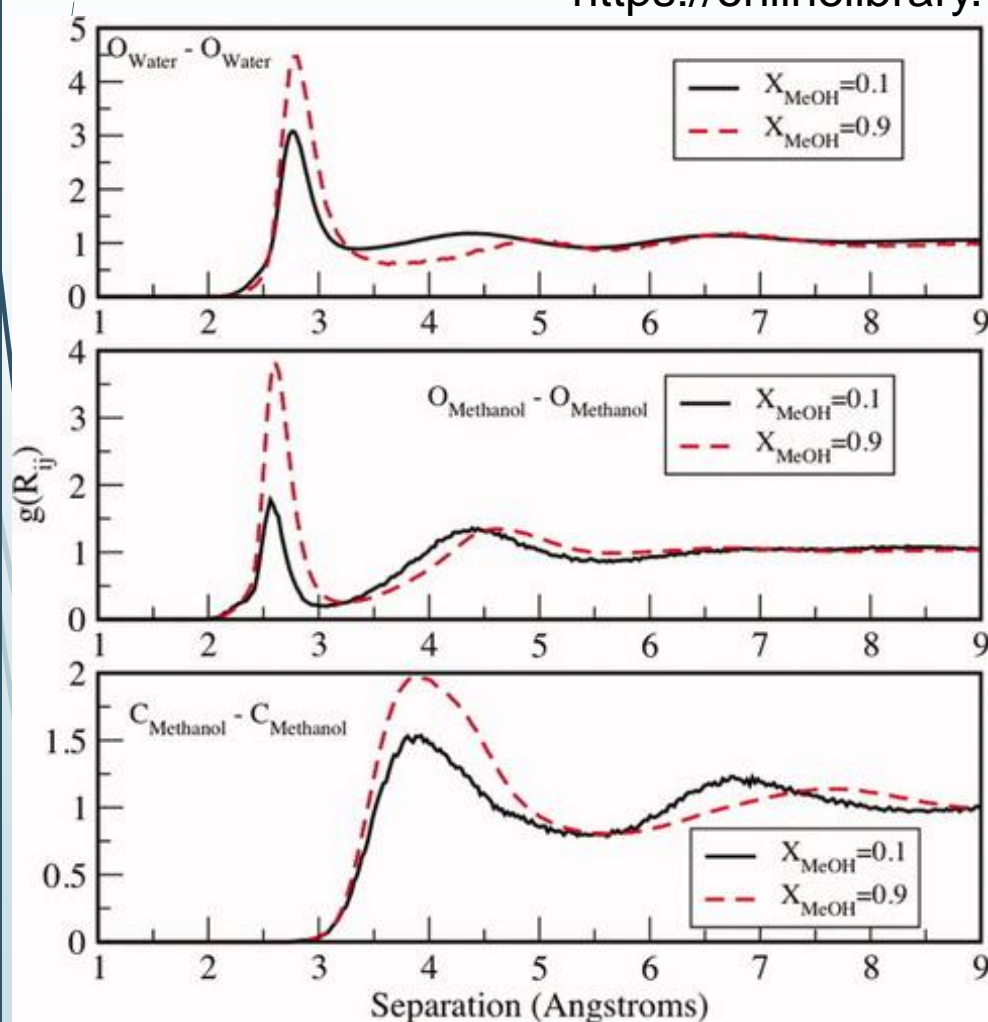


Równowagi w układach termodynamicznych

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

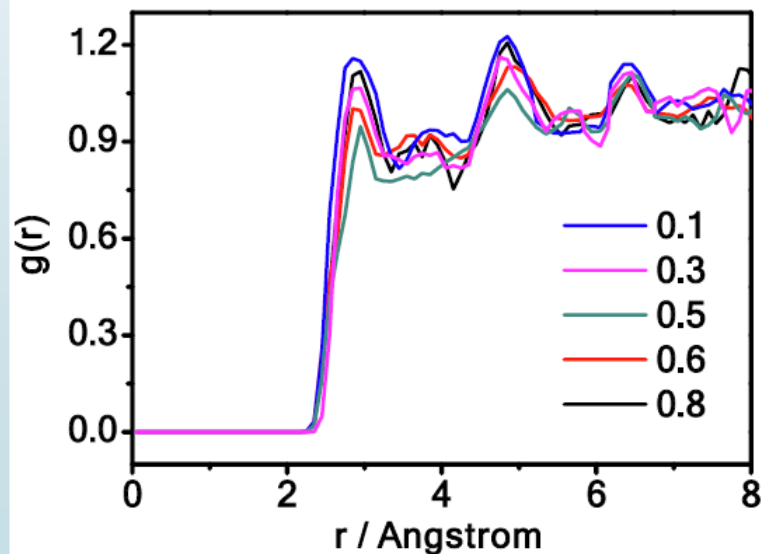
3.1. 24

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

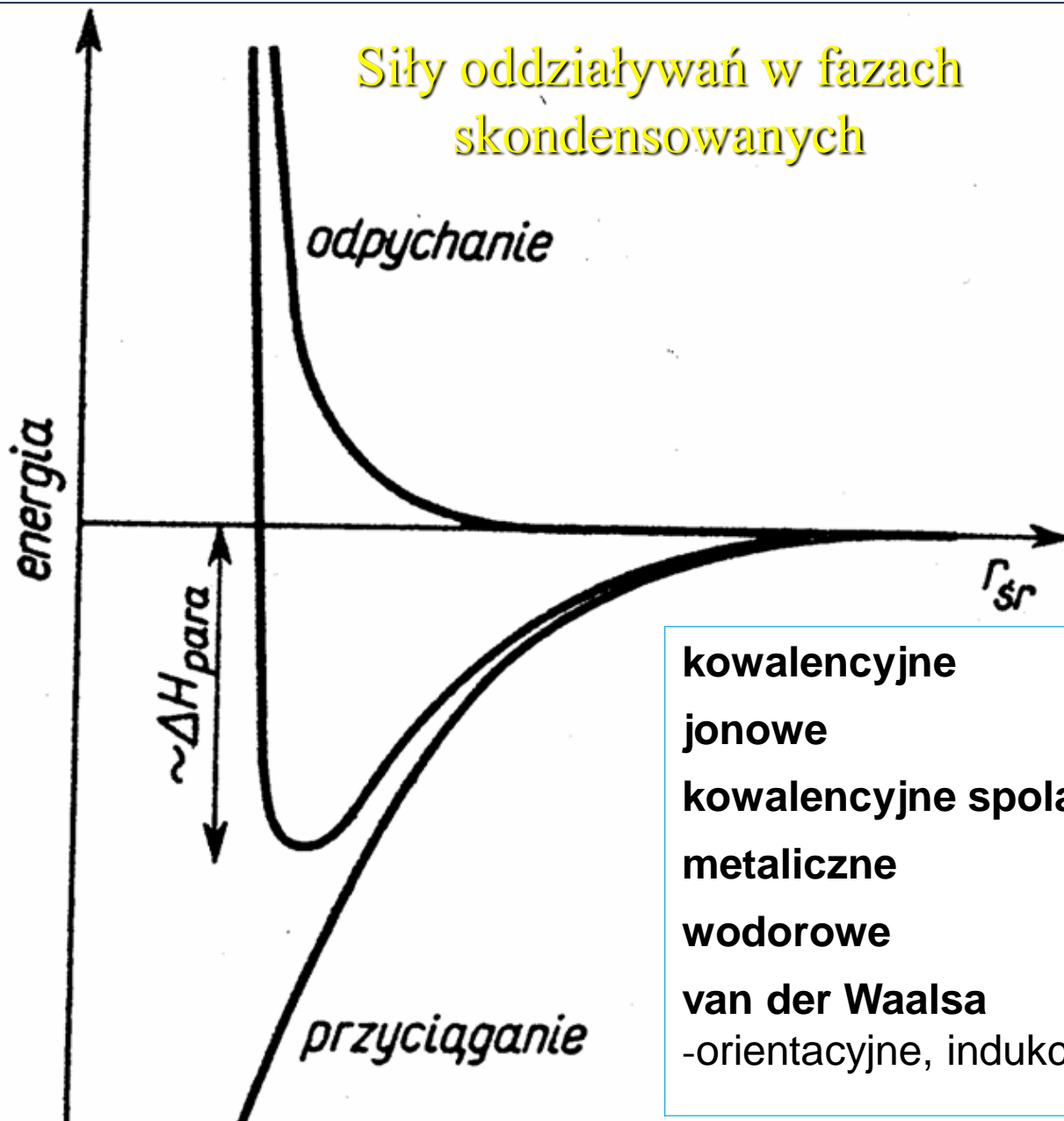


Thermodynamic analysis and molecular dynamic simulation of the solubility of saccharin in three binary solvent mixtures

Yao Tong^{a,*}, Hongsheng Li^a, Shangru Zhai^a, Kai Wang^b, Qingda An^{a,*}



Równowagi w układach termodynamicznych



kowalencyjne

jonowe

kowalencyjne spolaryzowane

metaliczne

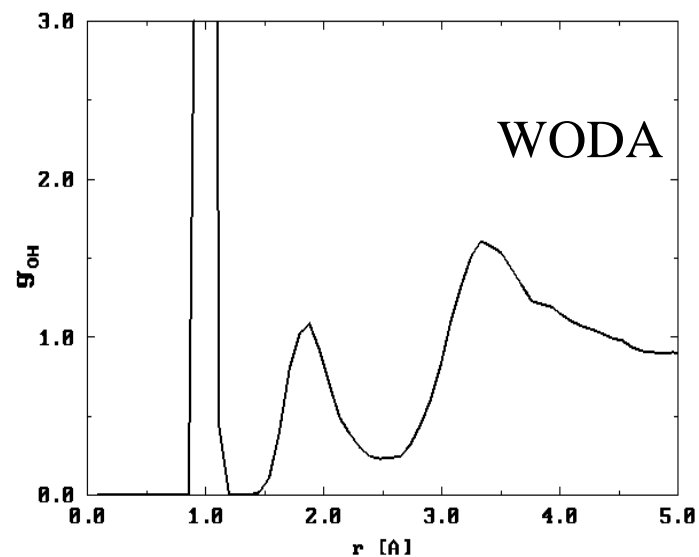
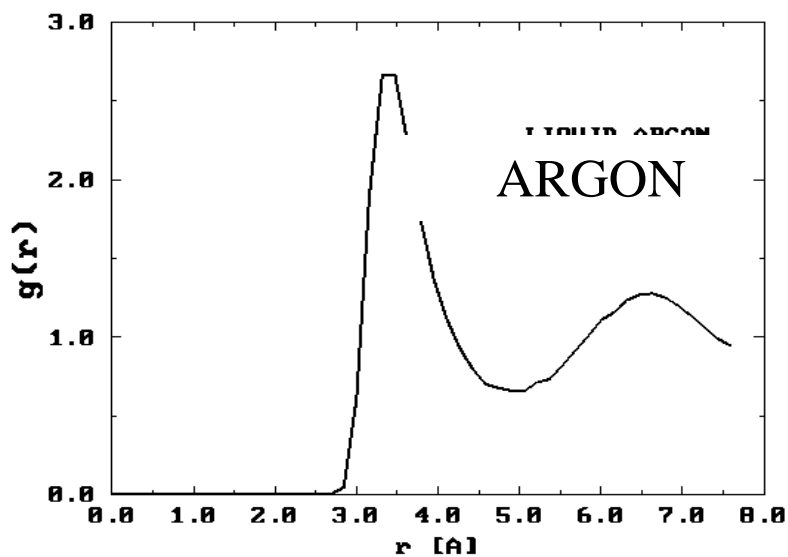
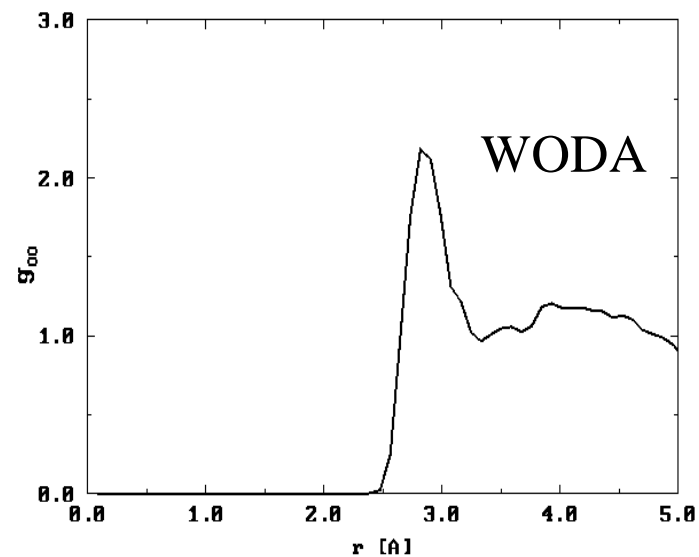
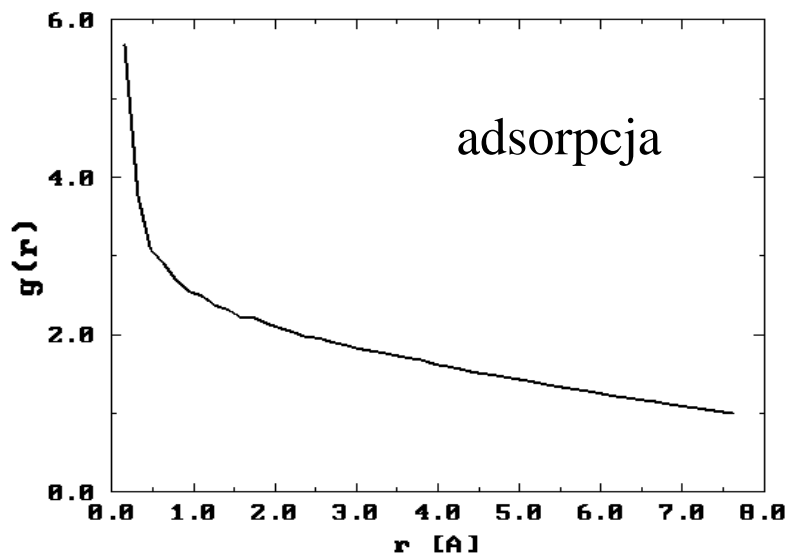
wodorowe

van der Waalsa

-orientacyjne, indukcyjne, dyspersyjne

Przykłady RDF dla rzeczywistych układów

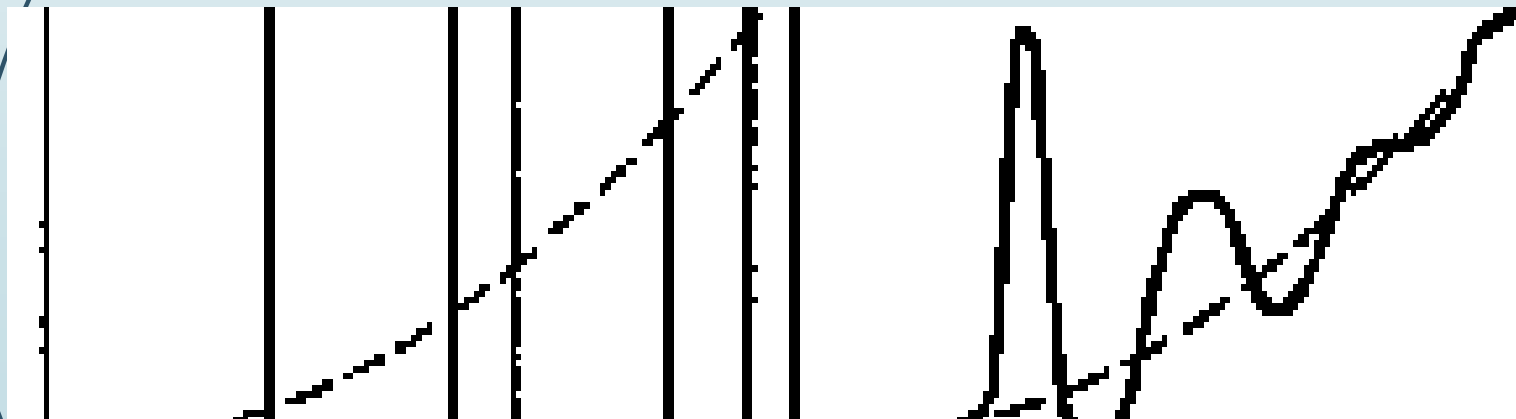
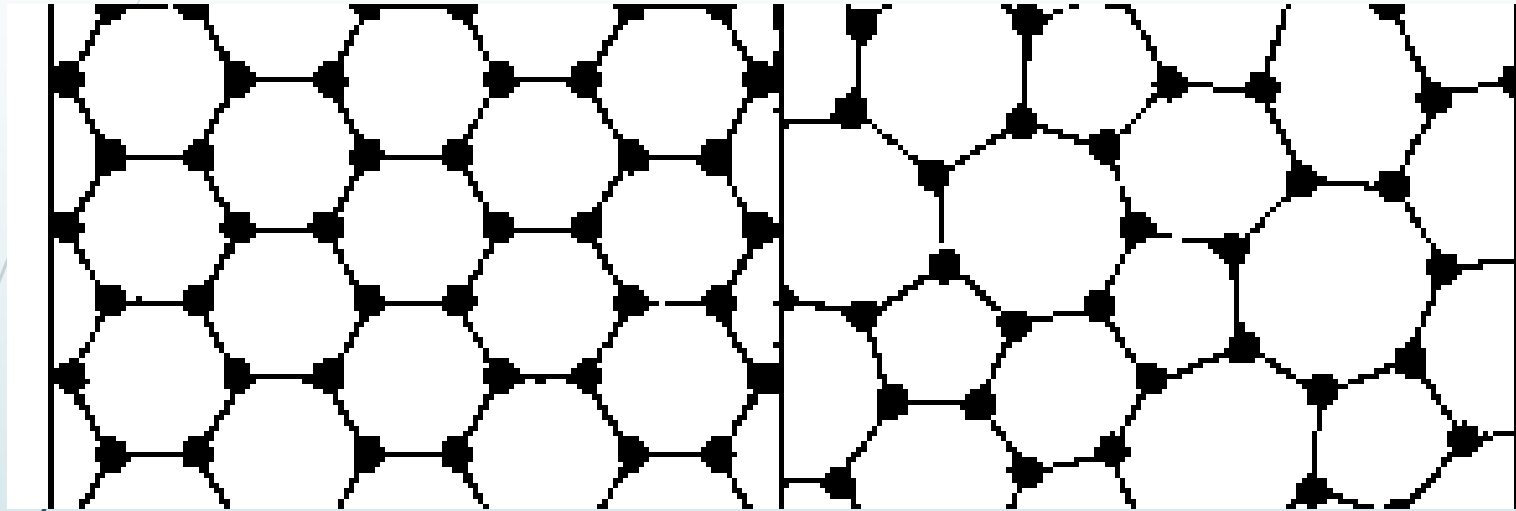
3.1. 26



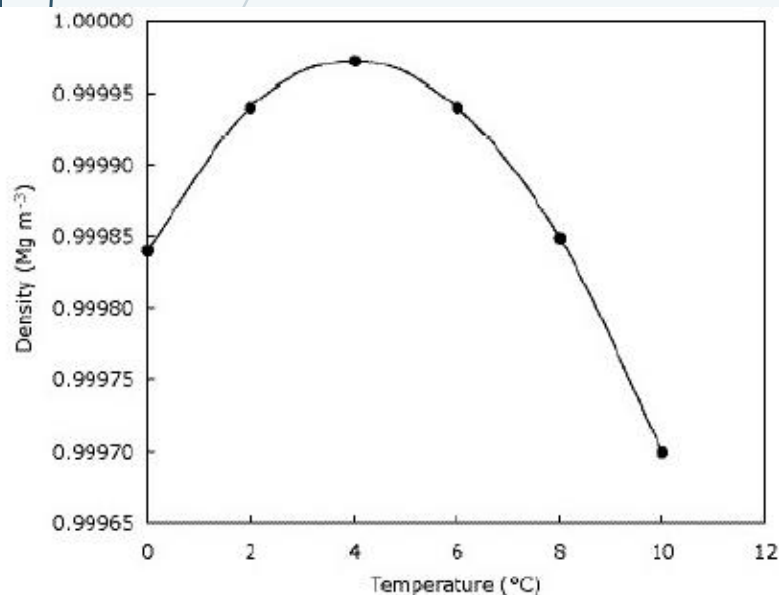
Przykłady RDF dla rzeczywistych układów

KRYSTAŁ

SZKŁO



Niezwykłe własności wody



- Woda ulega kontrakcji podczas ogrzewanie w zakresie od 0°C do 4°C , oraz ekspansji podczas ogrzewania od 4°C do 100°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

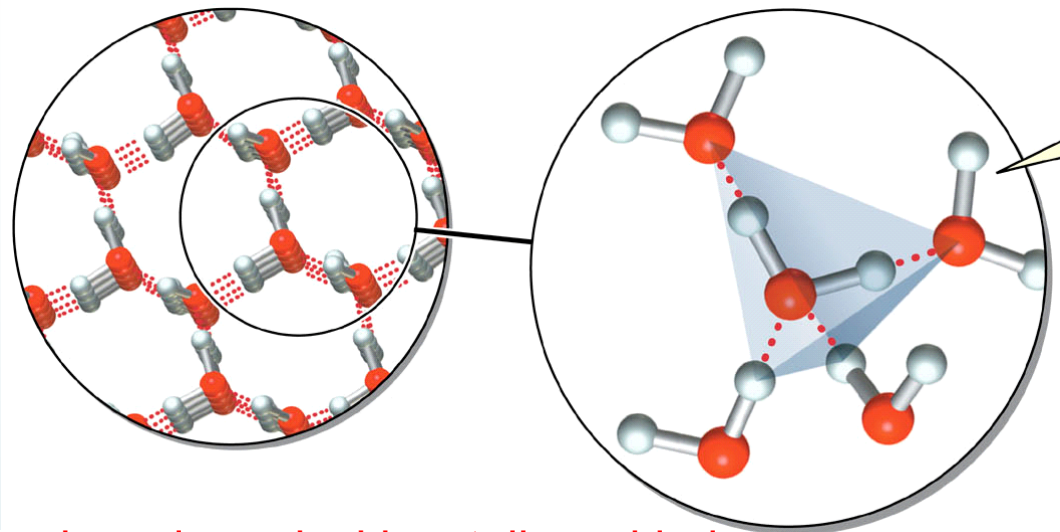
3.1. 29

wiązania wodorowe w ciekłej wodzie są odpowiedzialne za niezwykle właściwości.

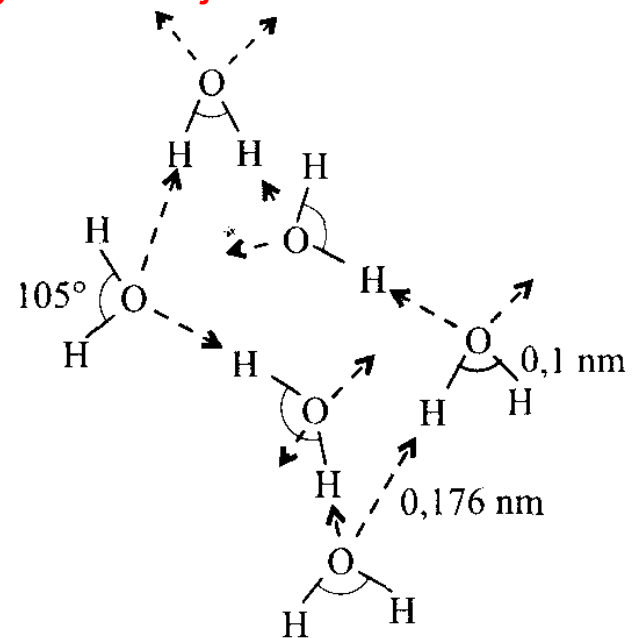
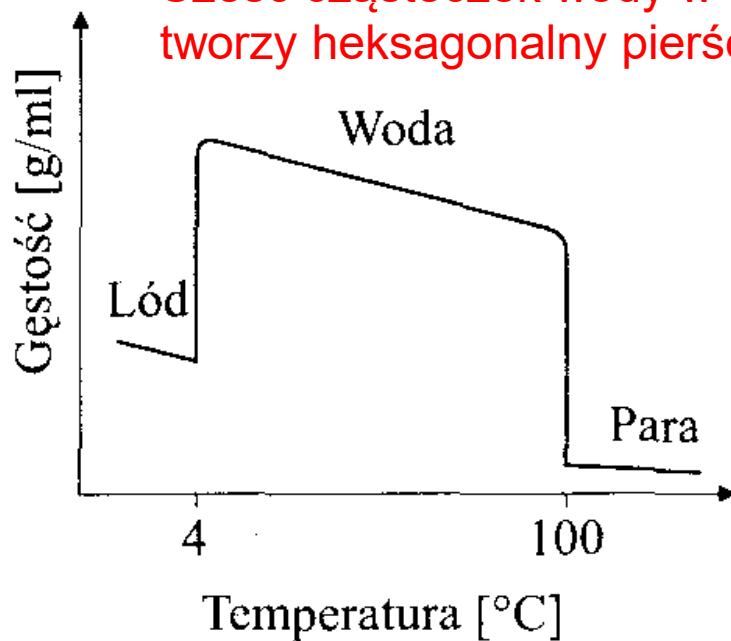
$d(\text{g/ml})$ w 0°C :

lód = 0.917

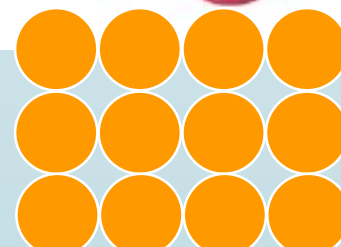
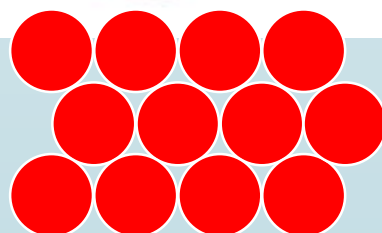
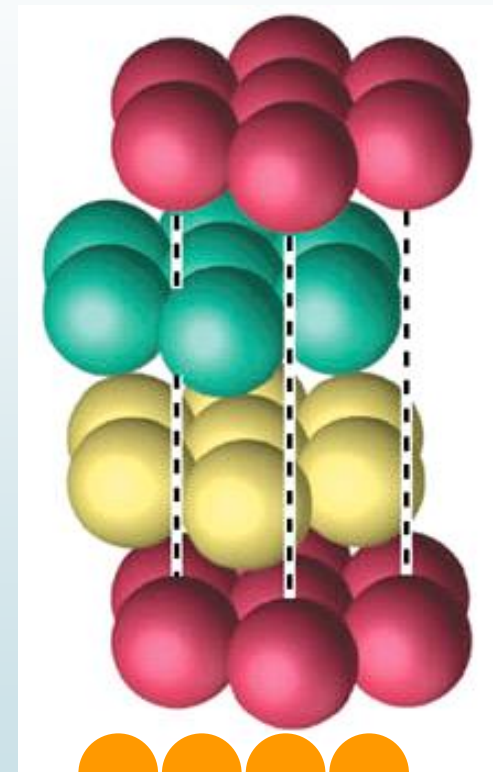
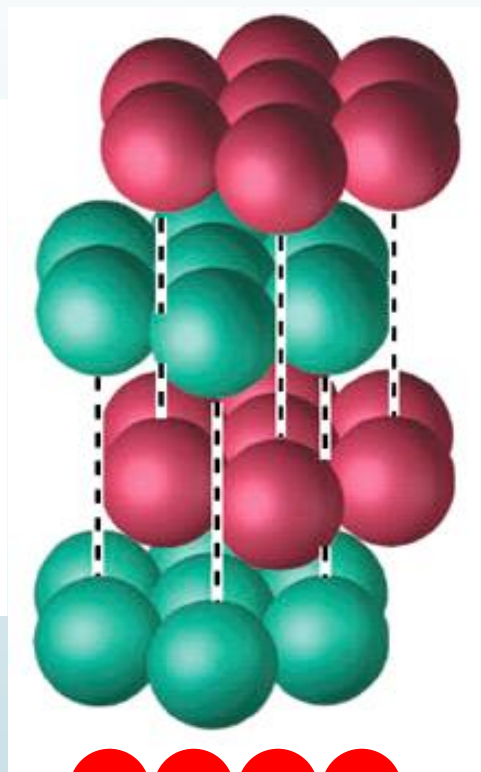
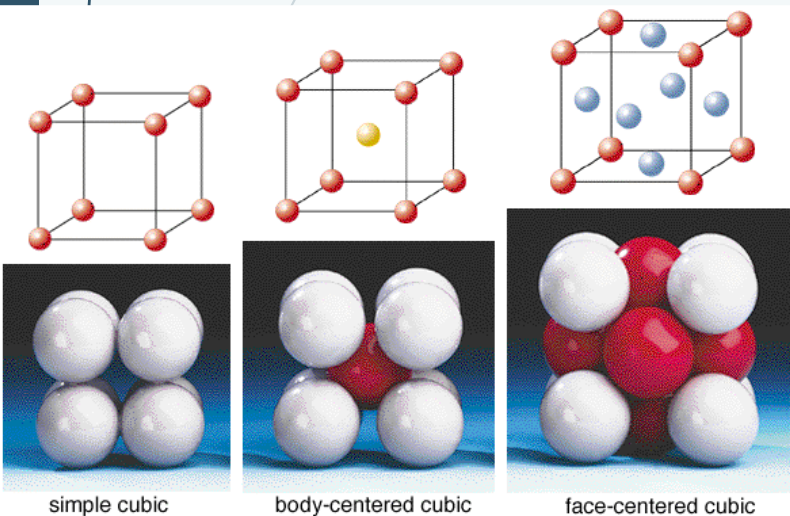
woda = 0.998



Sześć cząsteczek wody w sieci krystalicznej lodu tworzy heksagonalny pierścień.



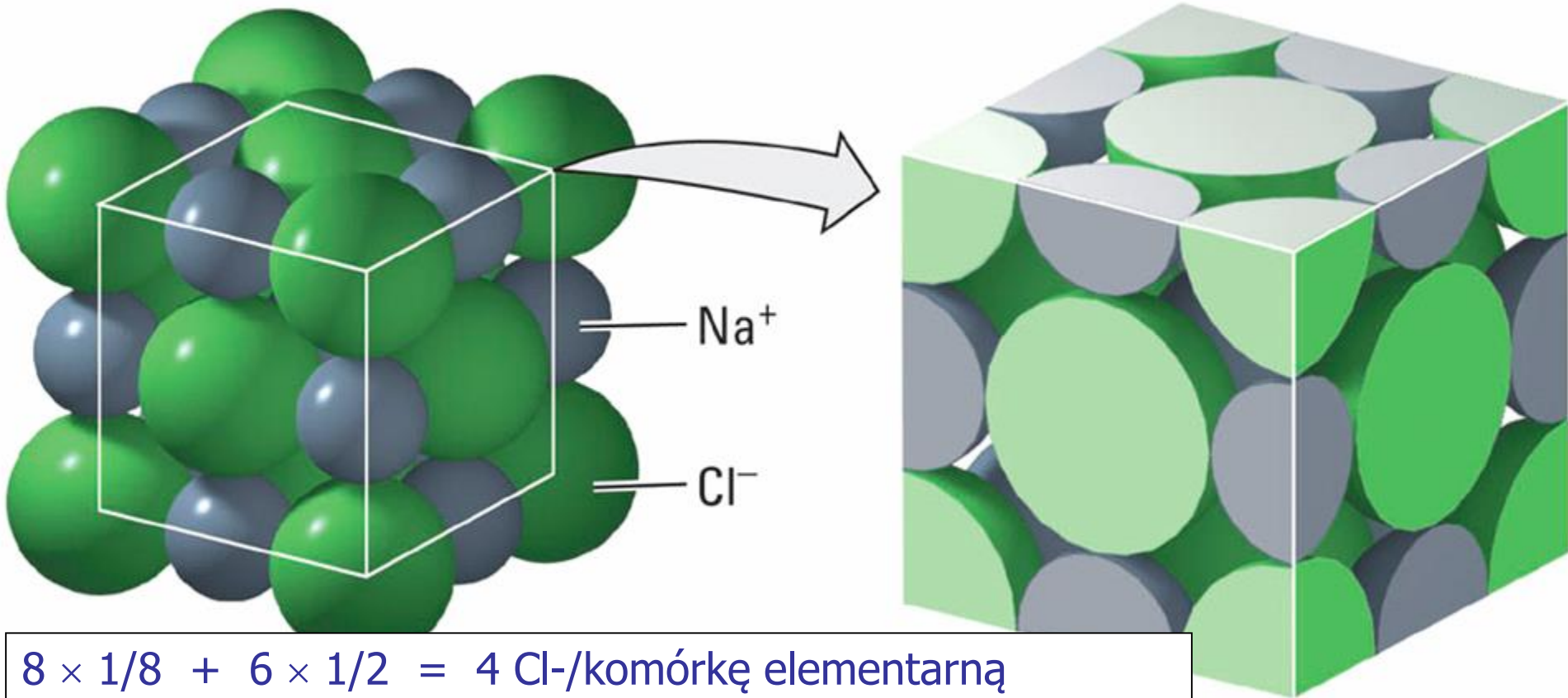
Modele struktur o najgęstszym wypełnieniu przestrzeni:
heksagonalne kwadratowe



Przykłady kryształów

3.1. 31

Kryształ chlorku sodowego

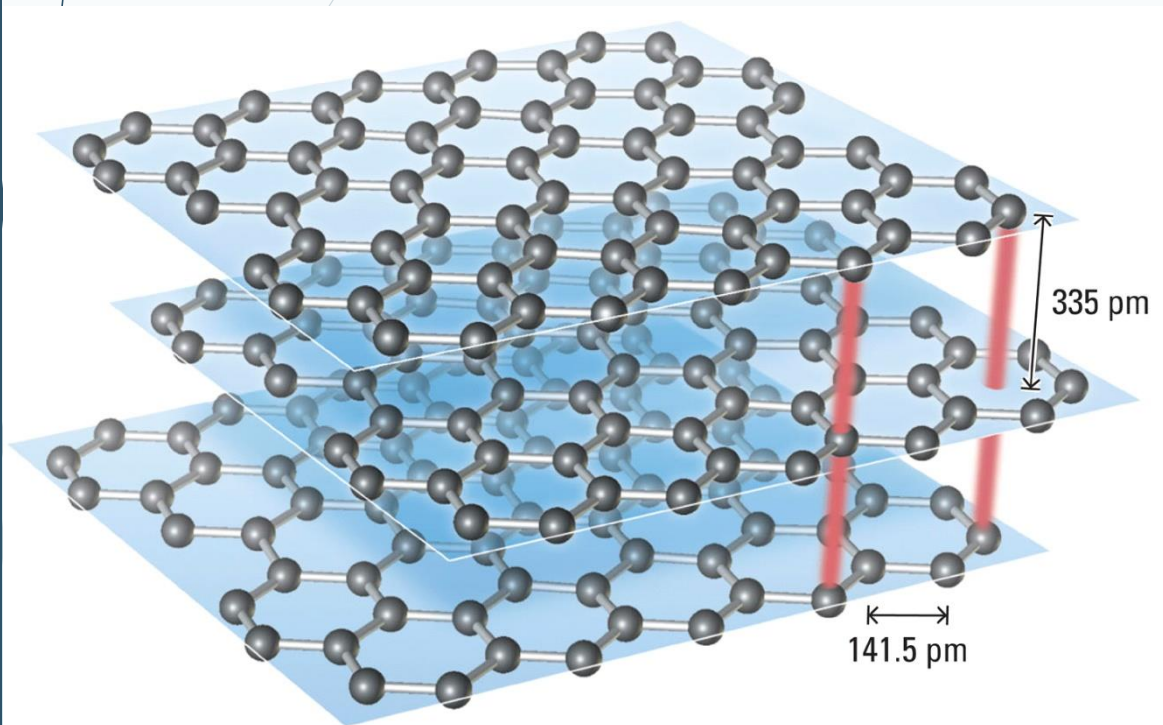


$$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Cl- /komórkę elementarną}$$
$$12 \times 1/4 + 1 \times 1 = 4 \text{ Na+ / komórkę elementarną}$$

Przykłady kryształów

3.1. 32

Grafit



Diament

