

# 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

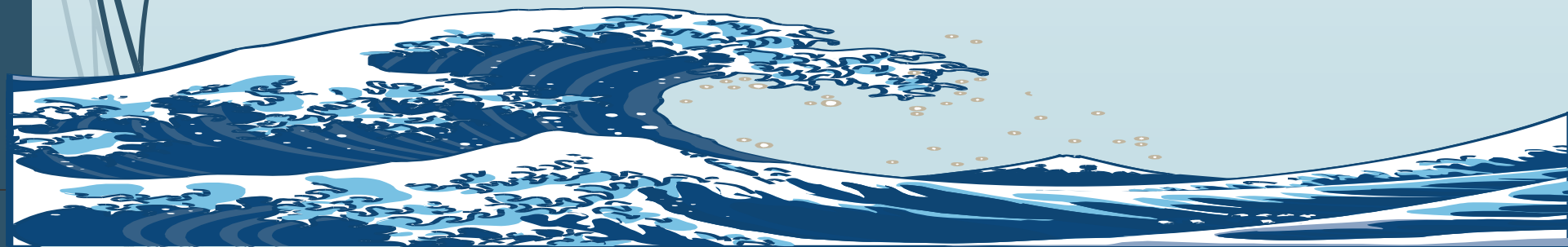
3.6. Zjawiska powierzchniowe

**3.2.1. 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

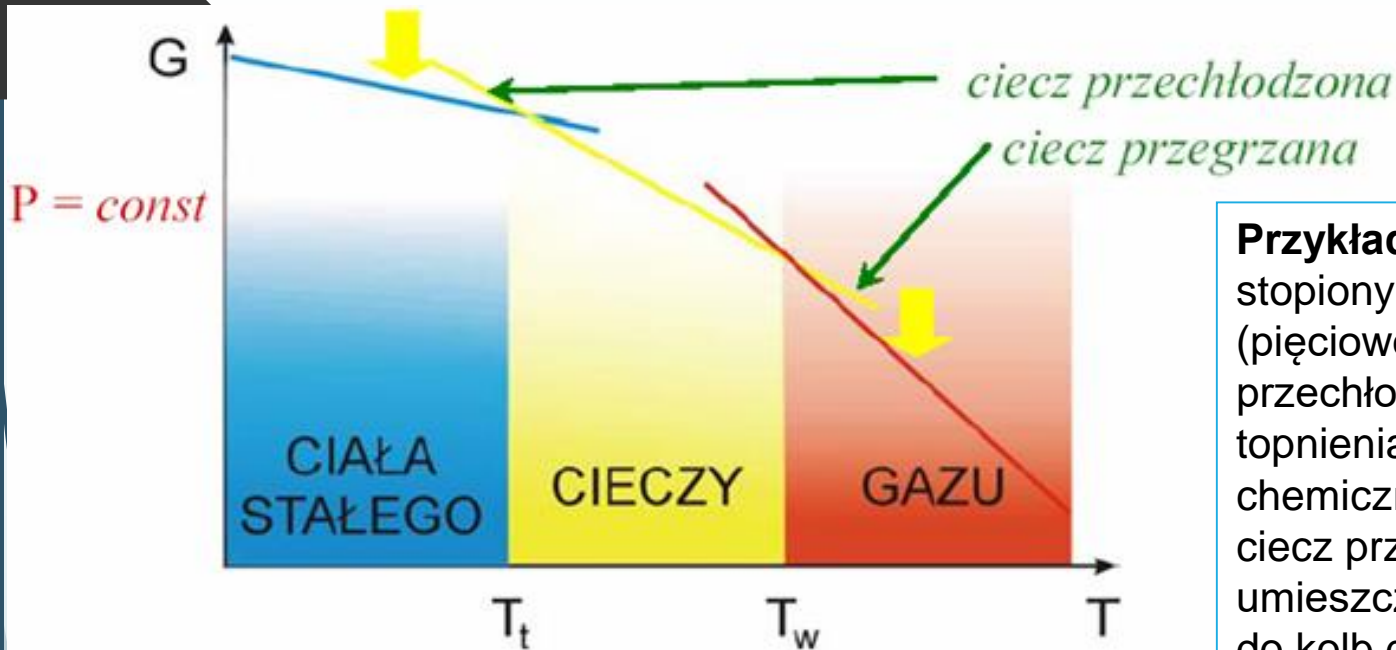
- **Faza** – dla danej substancji – jej postać charakteryzująca się jednorodnym składem chemicznym i stanem fizycznym. W obrębie fazy niektóre intensywne funkcje stanu (np. gęstość) mają jednakową wartość.
- **Przemiana fazowa** – przemiana jednej fazy w drugą – zachodzi w charakterystycznej temperaturze 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>



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



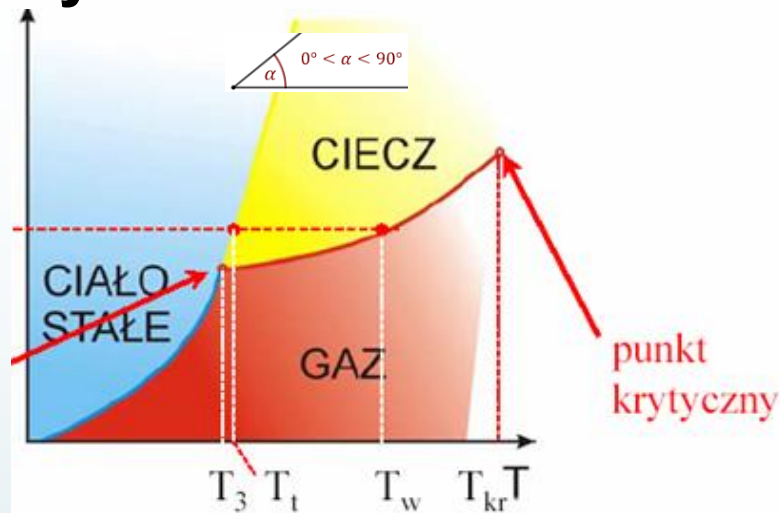
**Przykłady faz metastabilnych:**  
stopiony tiosiarczan sodu (pięciowodny) – ciecz przechłodzona (temperatura topnienia ok. 50oC) – grzałka chemiczna,  
ciecz przegrzana – w jakim celu umieszcza się kawałki porcelany do kolb destylacyjnych?

- Odcinki proste 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

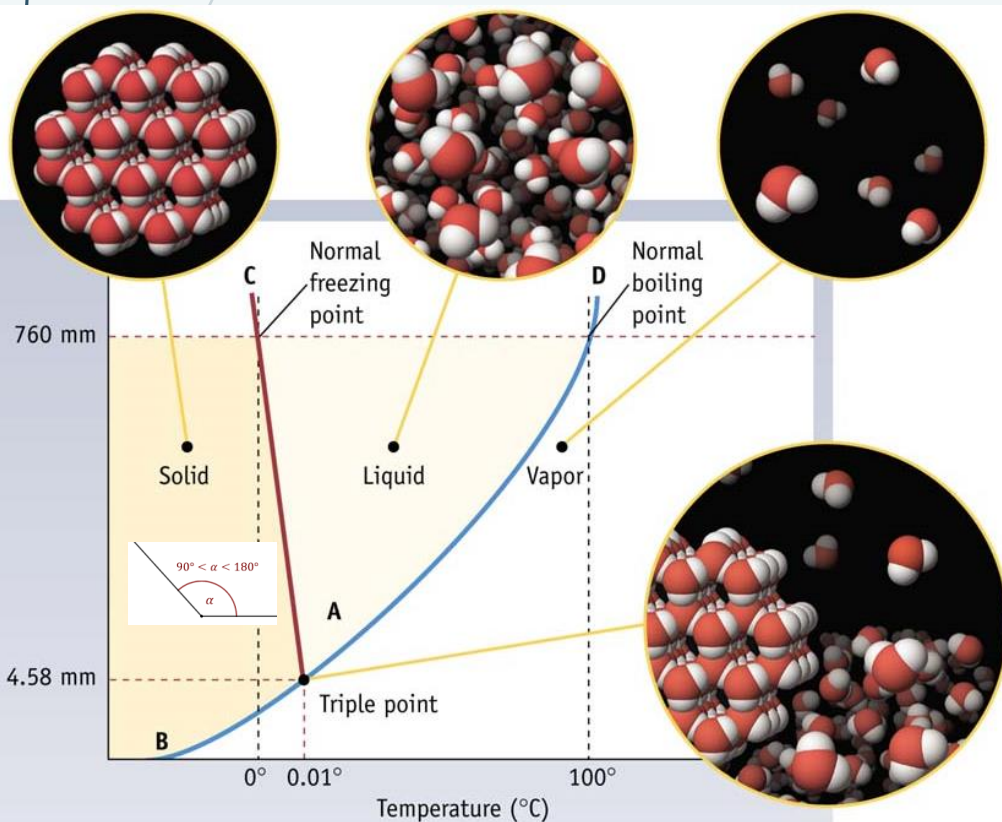
## Przykładowy diagram fazowy

3.2.5



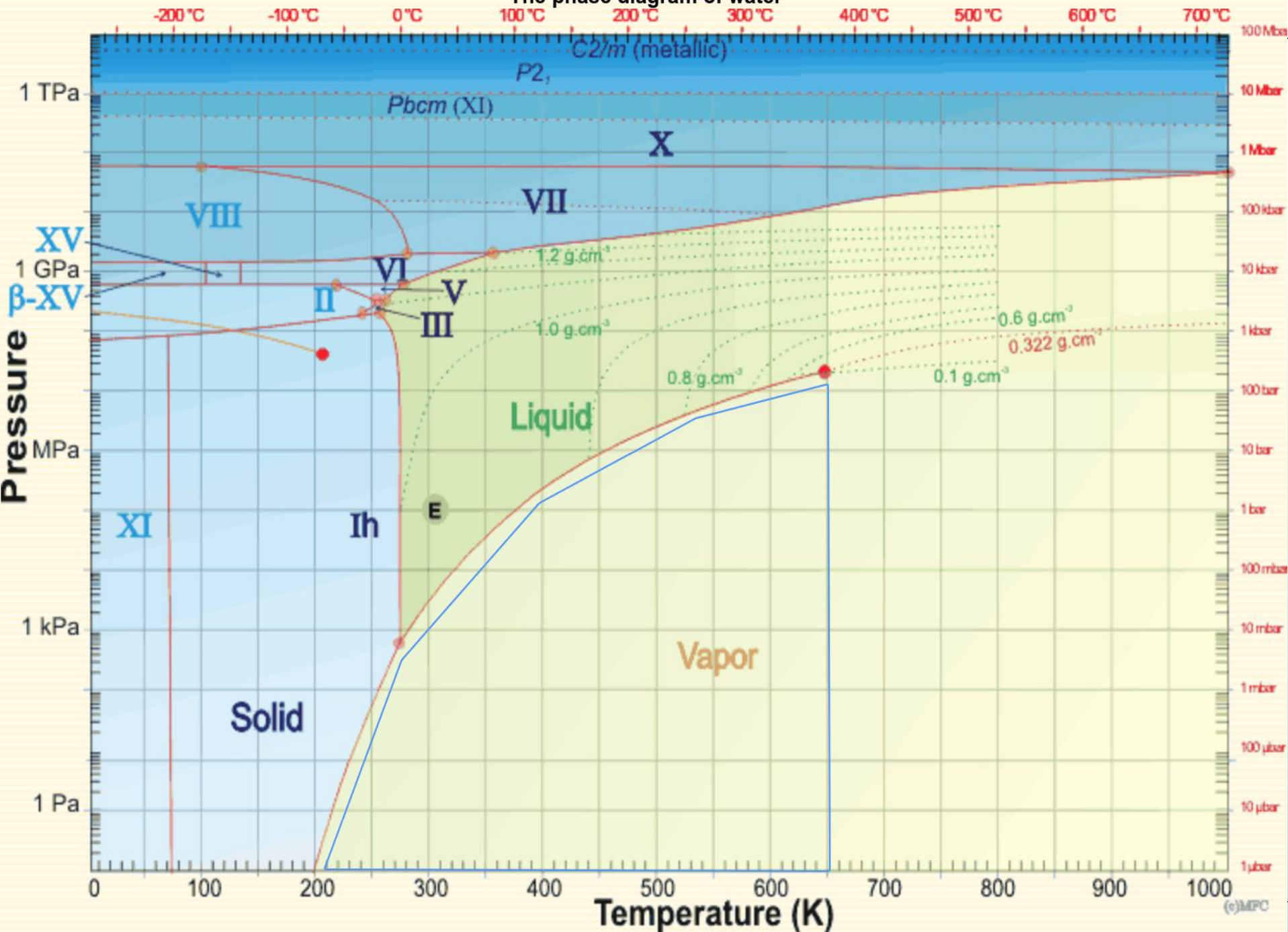
$T_t > T_3$  jest dla większości substancji (poza wodą i bizmutem).

Jakie jest znaczenie wartości zaznaczonych kątów?

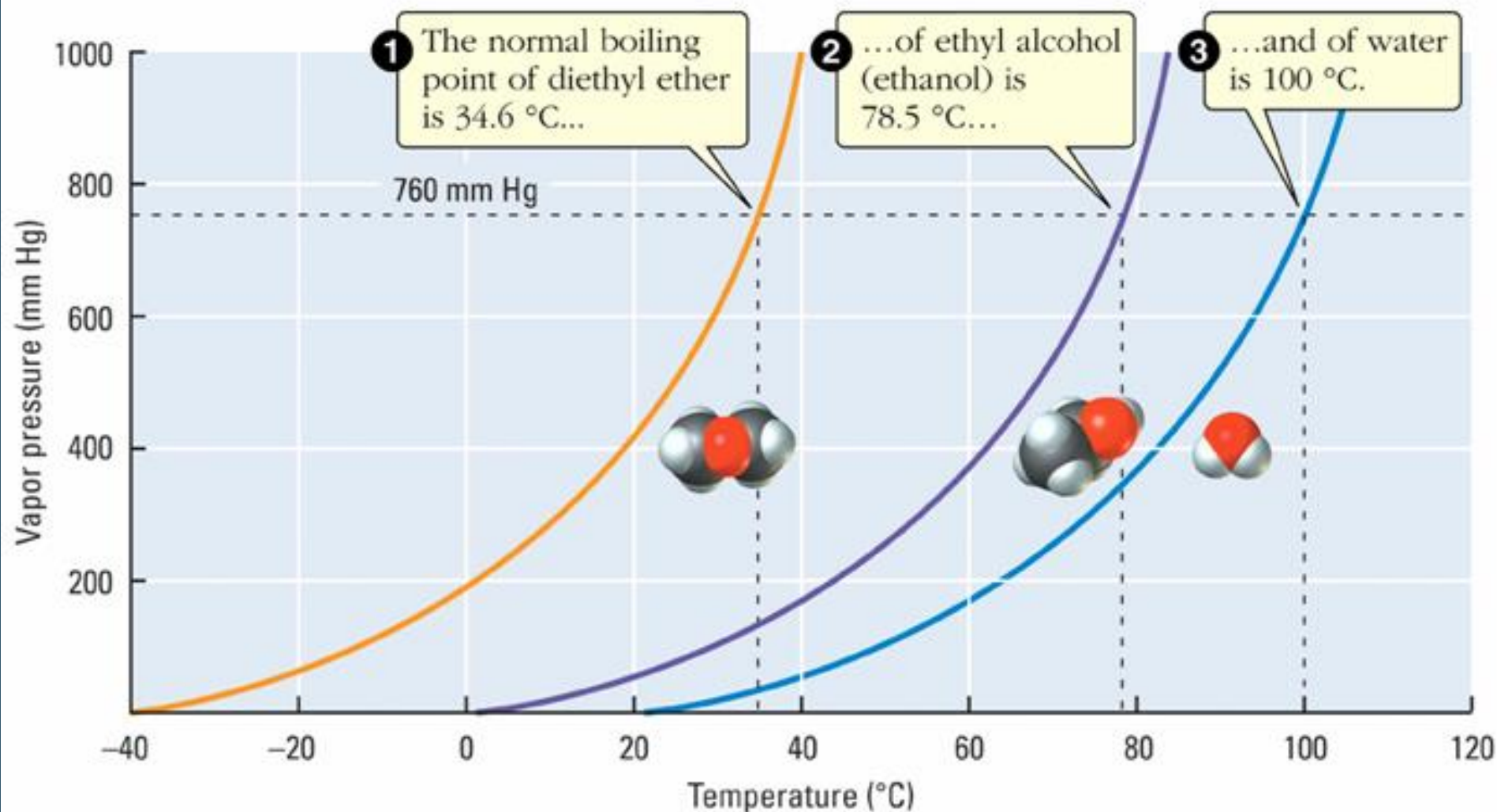




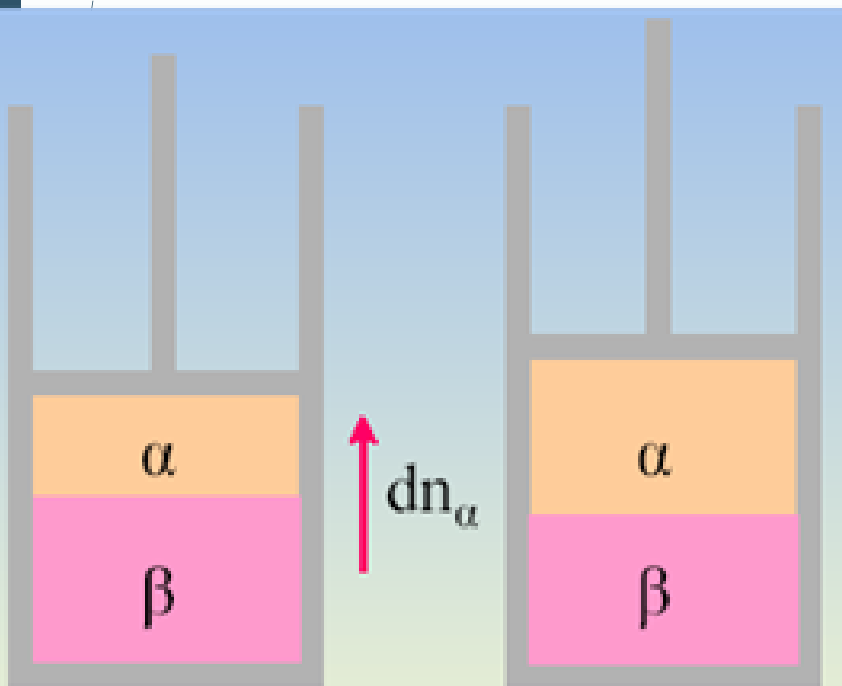
The phase diagram of water



## Sens temperatury wrzenia



### Równowaga fazowa w układzie dwufazowym i jednoskładnikowym.



$T=const$     $P=const$

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

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

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

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

$$dn \neq 0$$

kryterium równowagi fazowej:

$$G_{\alpha} = G_{\beta}$$

Po zwiększeniu objętości pewna ilość substancji  $dn$  została zmuszona do przejścia z fazy  $\beta$  do  $\alpha$ , 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  $\alpha$  składników niezależnych występujących w  $\beta$  fazach to warunek powyższy jest równoważny układowi:

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

## Reguła faz Gibbsa

3.2. 11

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

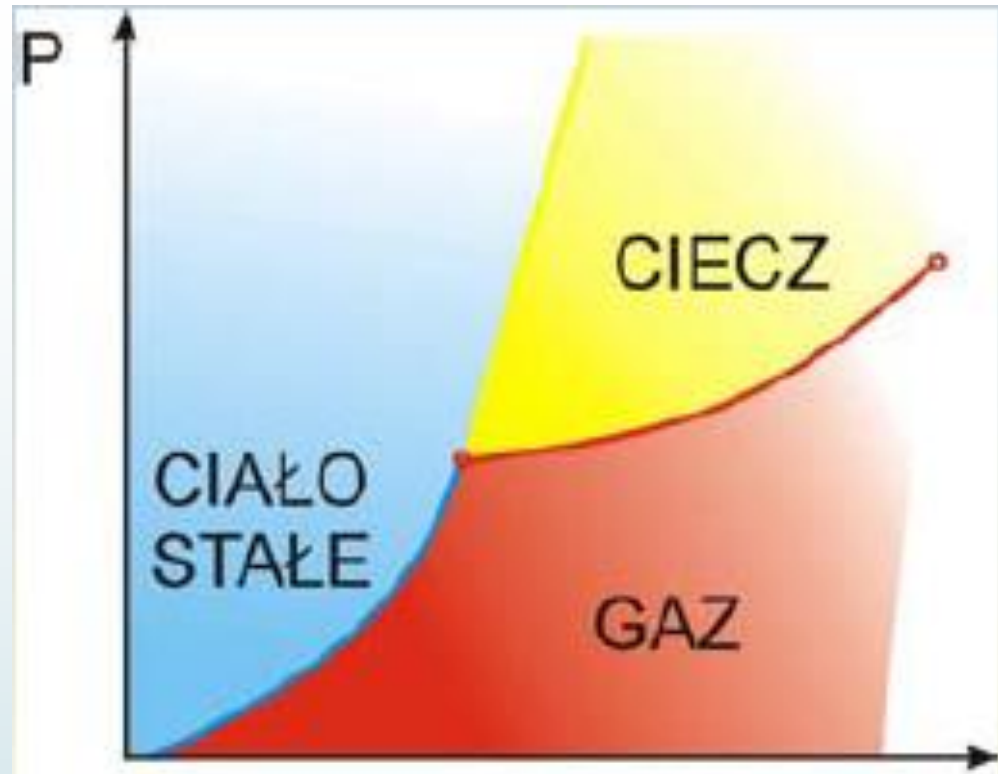
**s** - liczba stopni swobody układu

**$\alpha$**  - liczba składników niezależnych

**$\beta$**  - 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

#### $\alpha$ - 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  $\alpha$  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

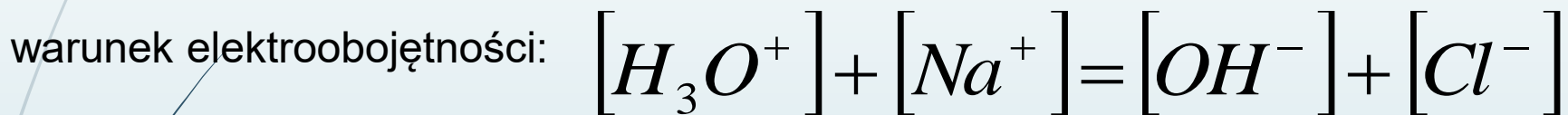
W roztworze tym istnieją:



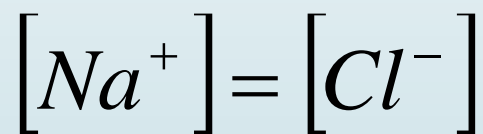
spełnione jest równanie:



warunek elektroobojętności:



warunek stechiometryczności:



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

**Układ jest dwuskładnikowy**

## Przykład

### Przypadek 1

Układ złożony ze stałego  $\text{NH}_4\text{Cl}$  w równowadze z gazowymi  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$ .  
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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  w równowadze z gazowymi  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$ .  
Jeśli układ będzie tworzony ze stałego składnika lub też stan równowagi zostanie zakłócony przez dodanie stałego składnika:

Poza równaniem na stała równowagi obowiązuje relacja:

$$[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$$

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

Układ jest jednoskładnikowy o liczbie stopni swobody:

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

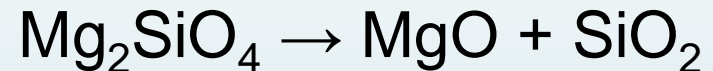
## Przykład

Rozważ układ zawierający:

forsteryt ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), enstatyl ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) i kwarc ( $\text{SiO}_2$ ).

Określ liczbę składników niezależnych.

Układ jest dwuskładnikowy mimo, że możliwych jest wiele reakcji:



Poprawny wybór pary składników niezależnych:

- 1)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ;
- 2)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ;
- 3)  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ;
- 4)  $\text{Si}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ;
- 5)  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SiO}_2$ ;

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

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

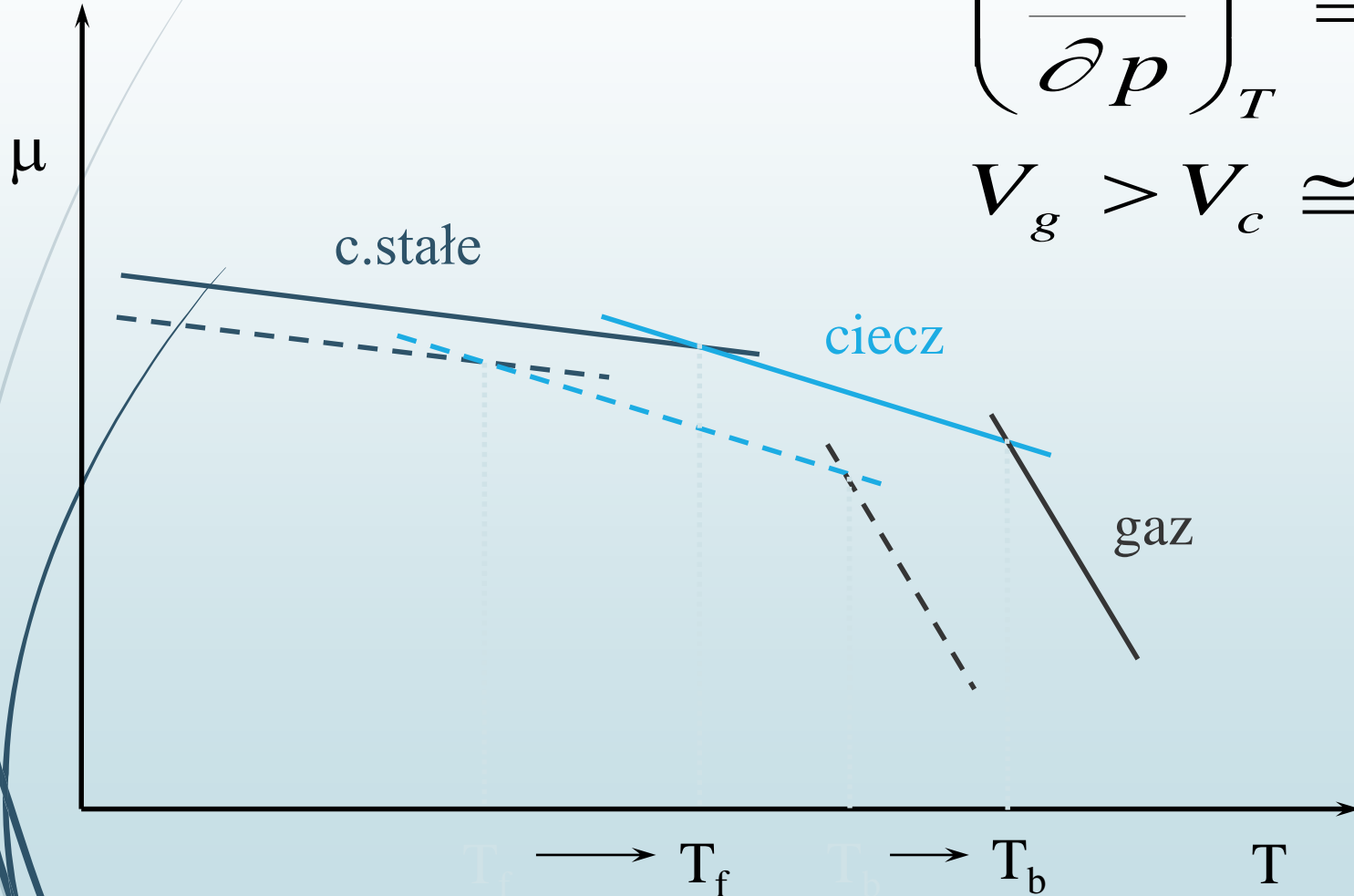
...

## 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:

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

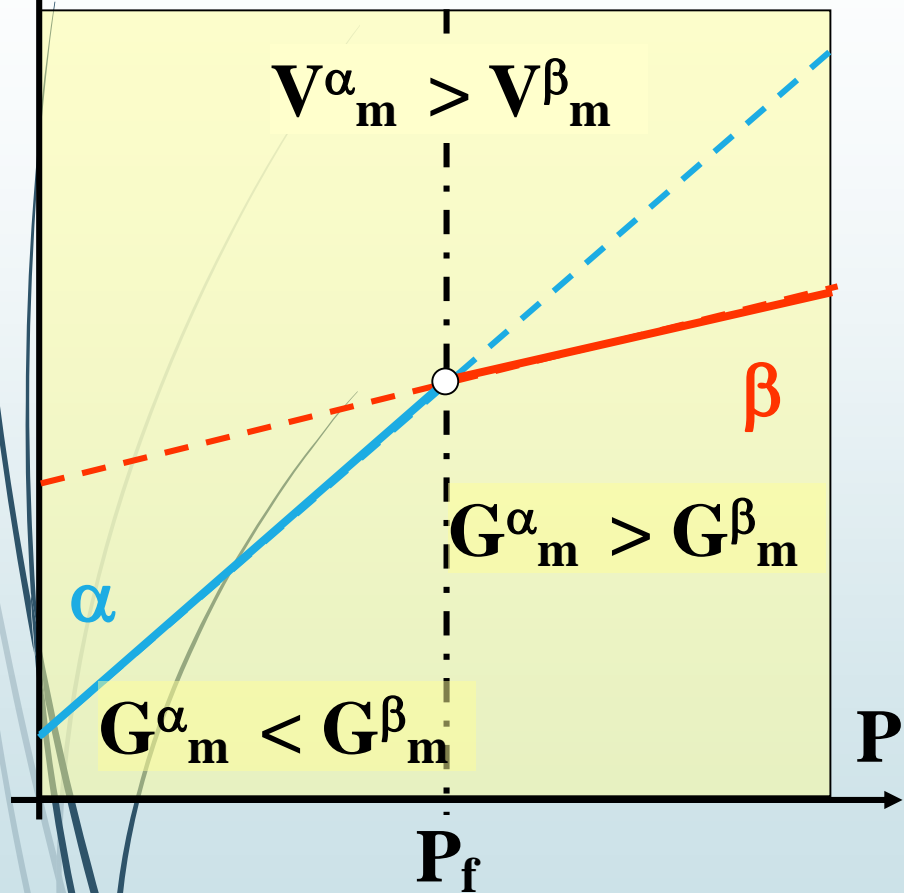
$$\Delta G_{p.f.}^m = \Delta H_{p.f.}^m - T_{p.f.} \Delta S_{p.f.}^m = \Delta H_{p.f.}^m - \Delta H_{p.f.}^m = 0$$

Stąd warunek izotermiczno-izobarycznej równowagi fazowej

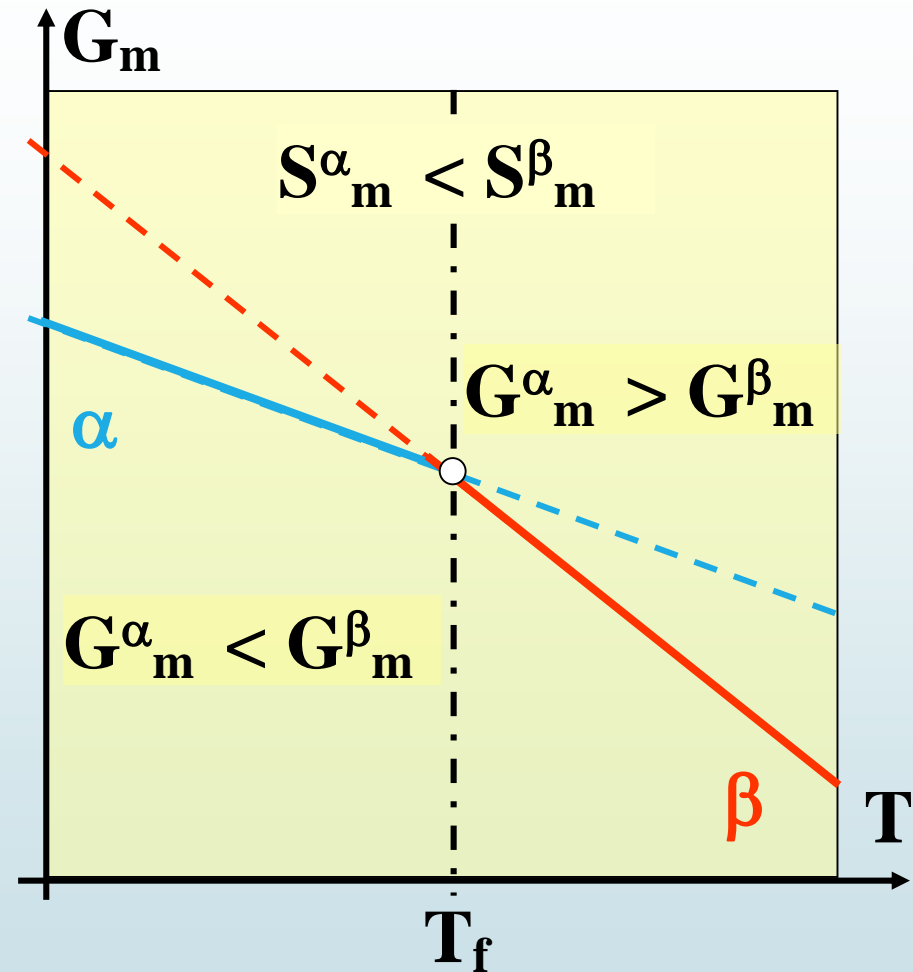
$$\mu_i^j = \mu_i^k$$

## Stabilność termodynamiczna...

3.2.22  
 $G_m$



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

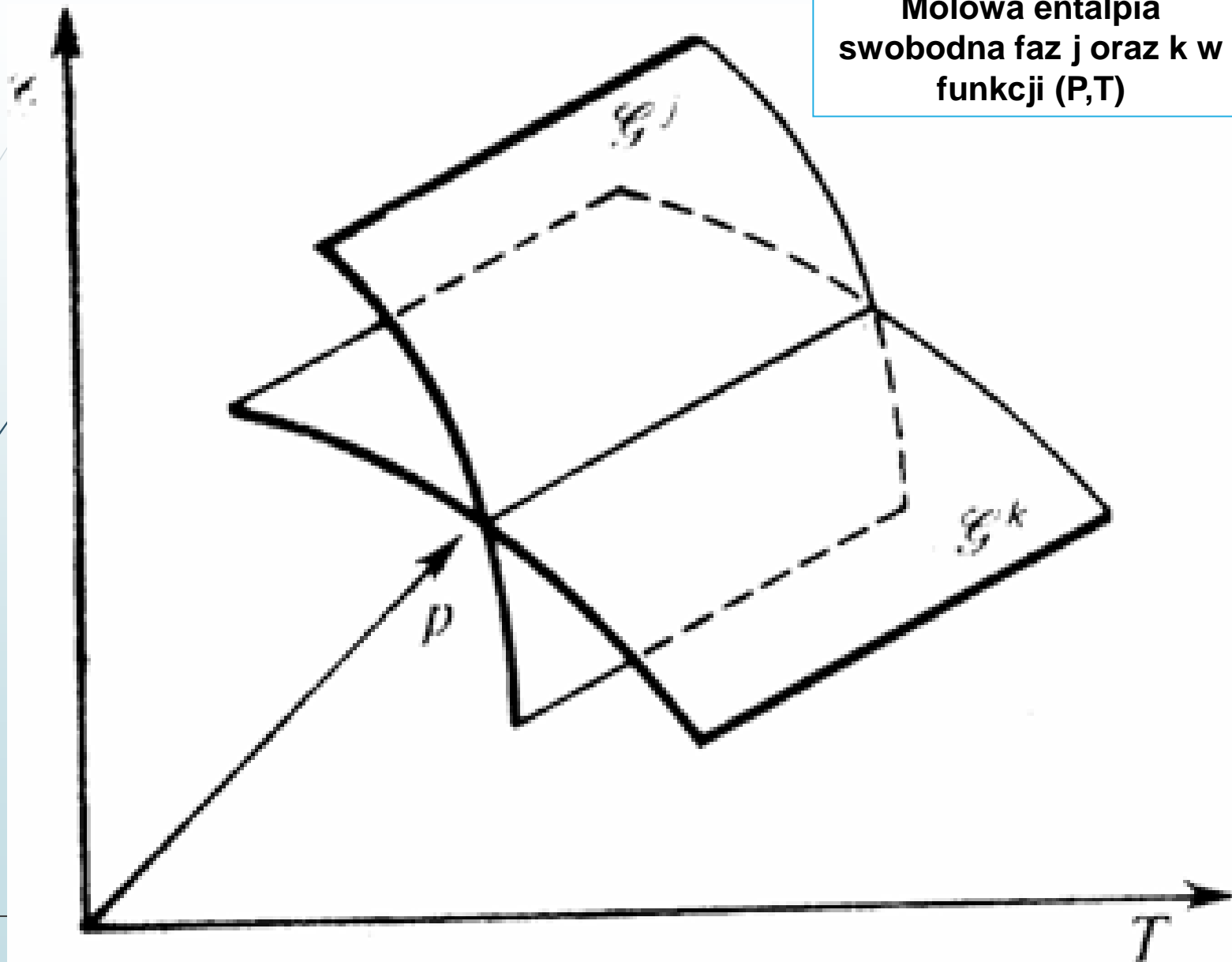


względem temperatury  
( $P = \text{const}$ )

## Przemiany fazowe pierwszego rodzaju

3.2. 23

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

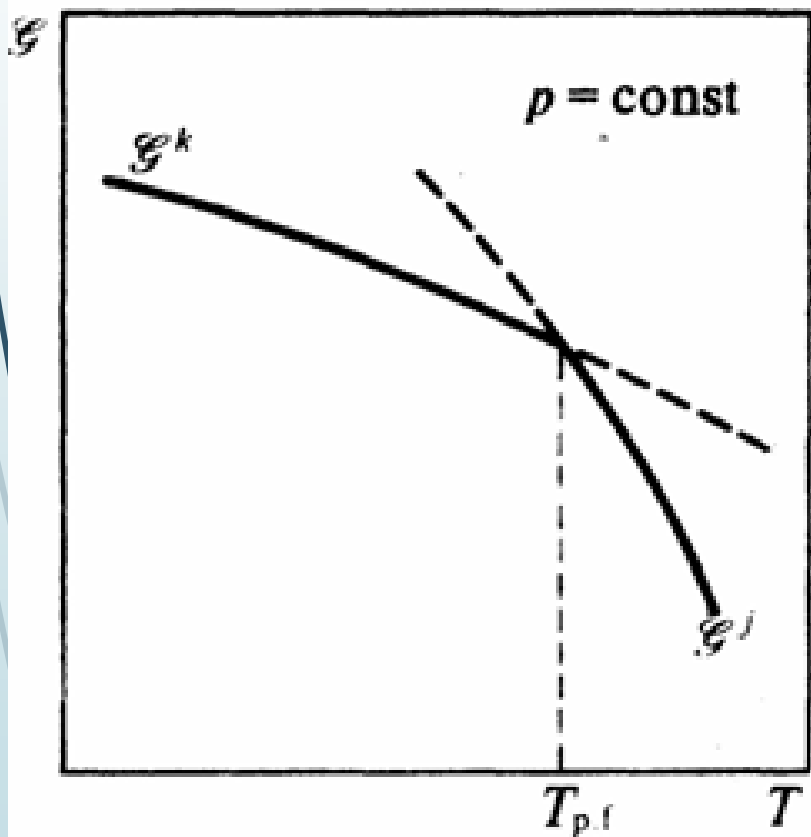




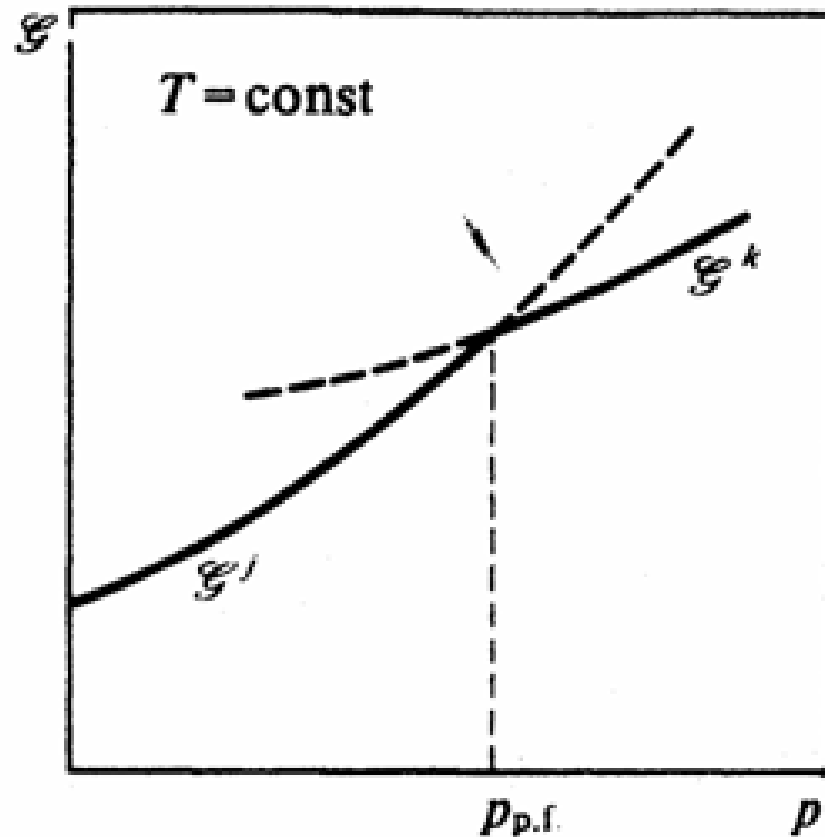
## Przemiany fazowe pierwszego rodzaju

3.2. 24

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

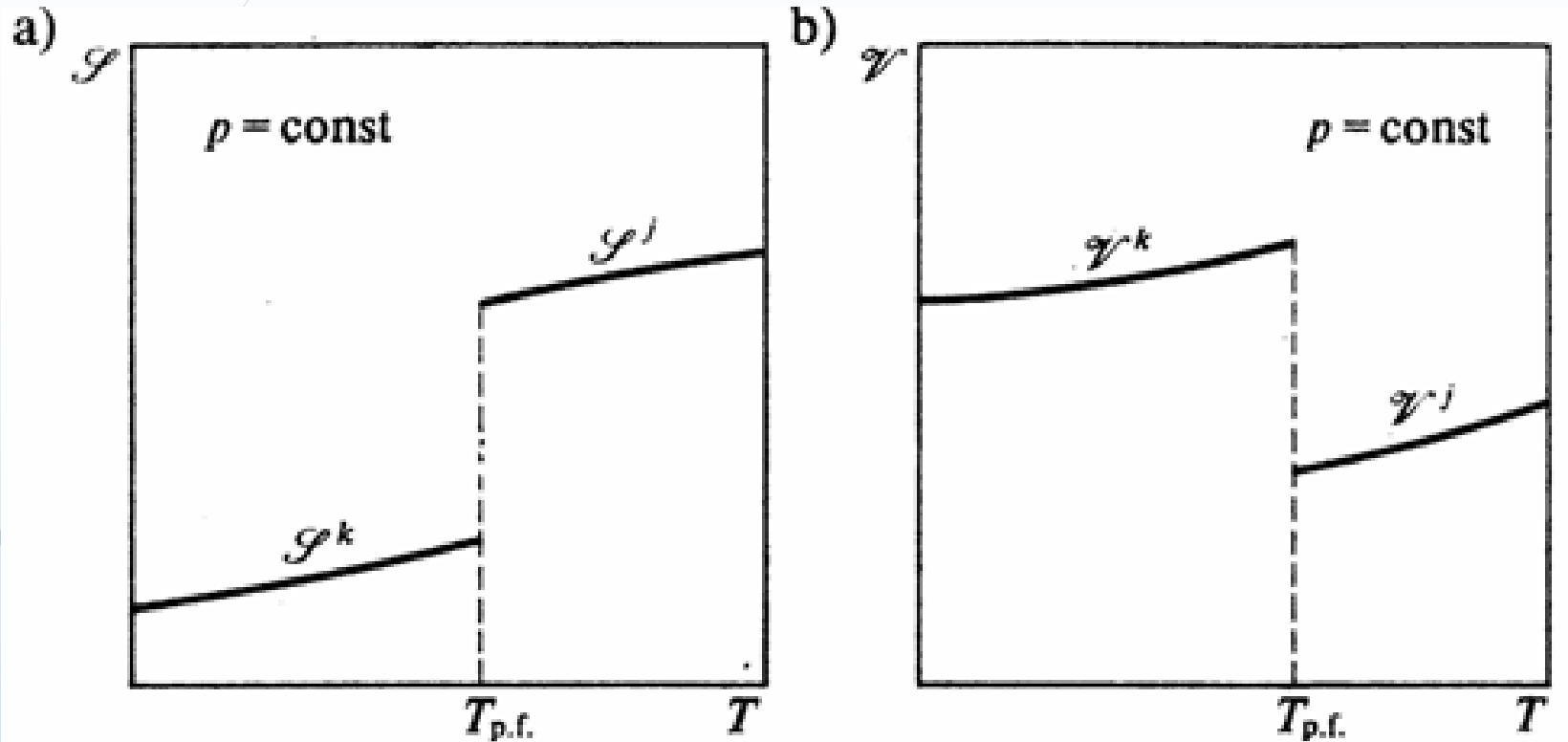


b) ciśnienia ( $T = \text{const}$ )



## Przemiany fazowe pierwszego rodzaju

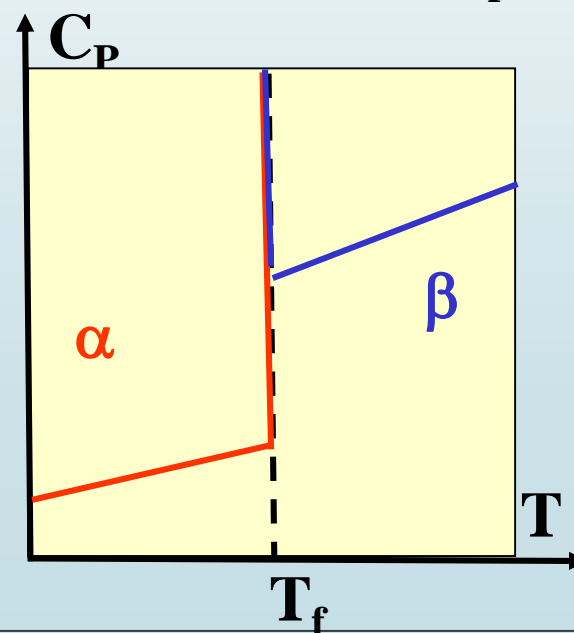
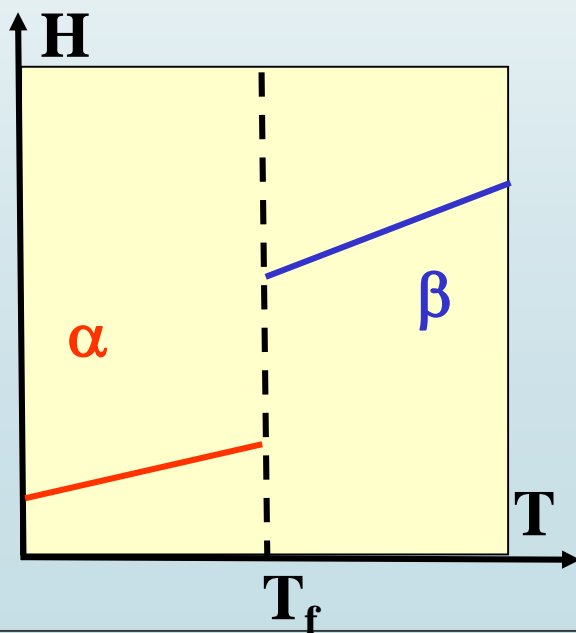
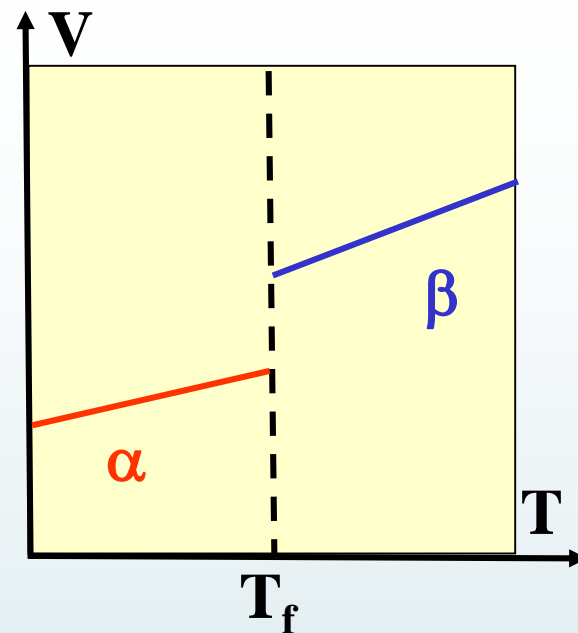
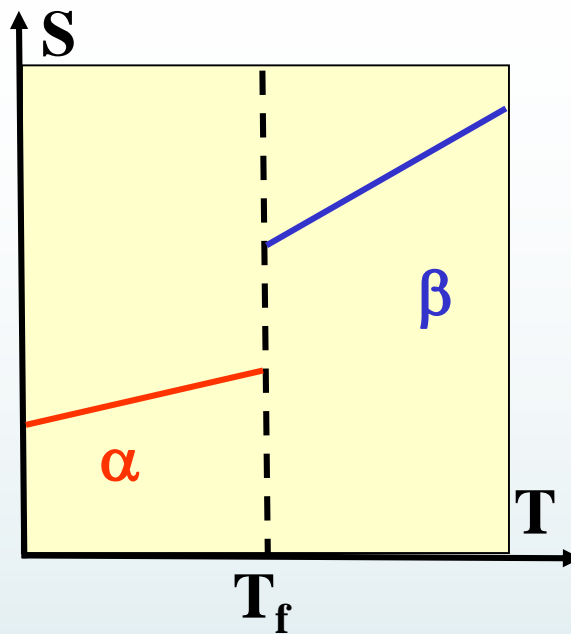
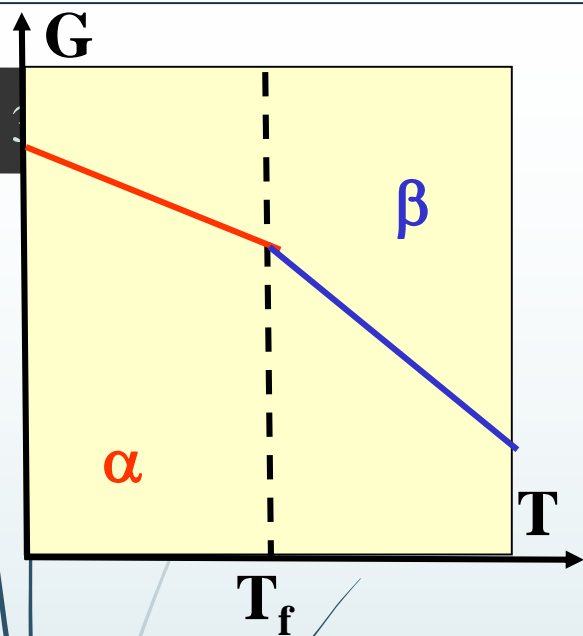
Zależność od temperatury: a) molowej entropii, b) molowej objętości, w okolicy punktu przemiany fazowej pierwszego rodzaju



$T_{p.f.}$  - 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 ( $\alpha$ ), współczynnika ściśliwości ( $\kappa$ ) itd.

Zależność od temperatury:

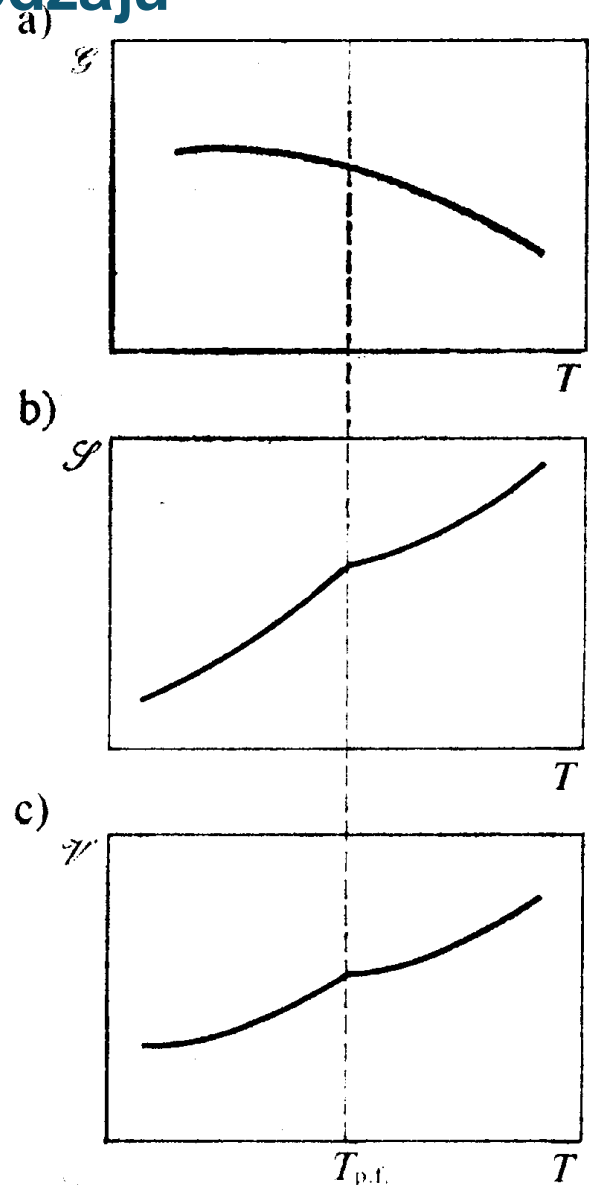
a) molowej entalpii swobodnej,

b) molowej entropii,

c) molowej objętości,

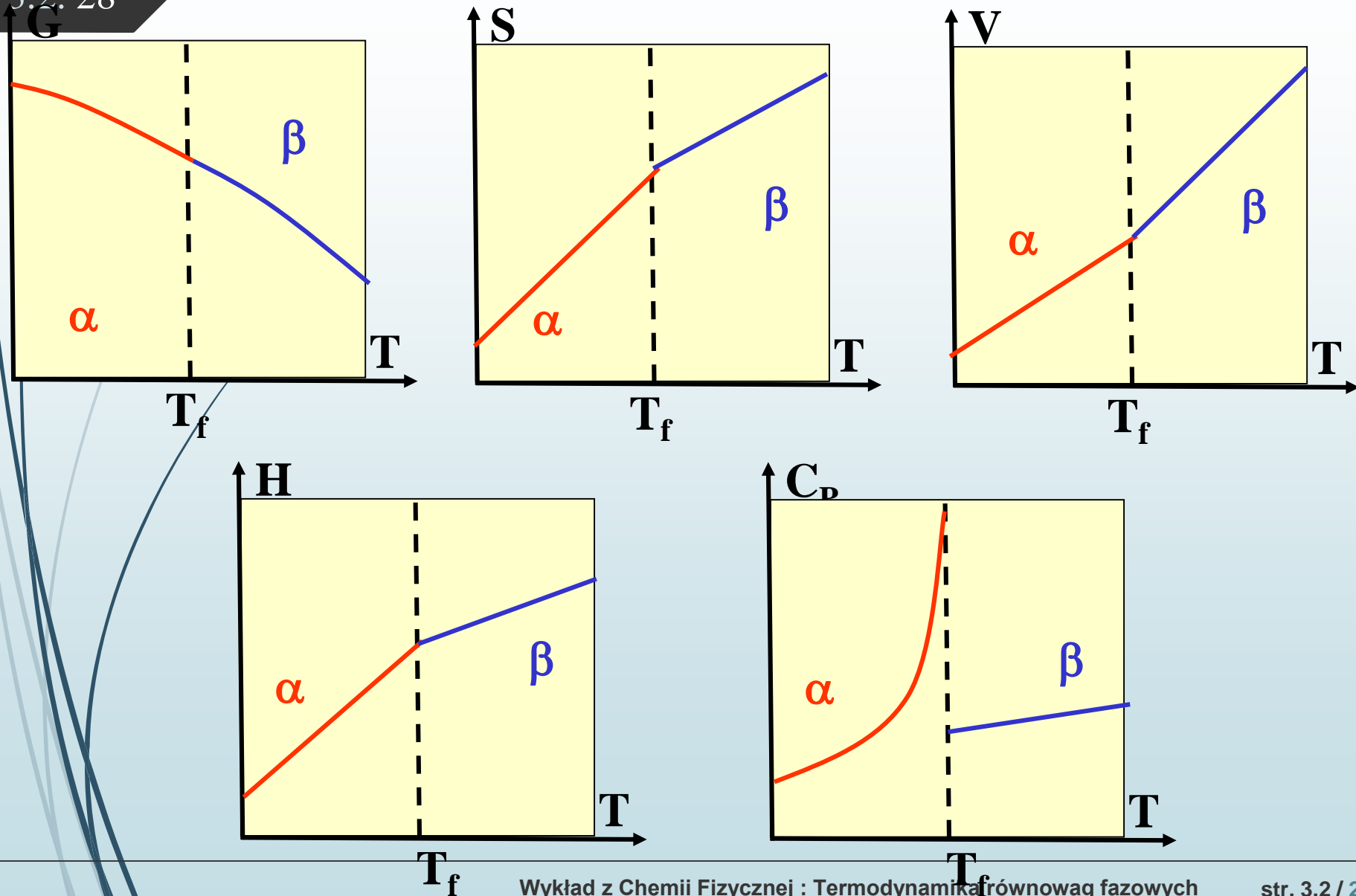
w okolicy punktu przemiany fazowej drugiego rodzaju

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:

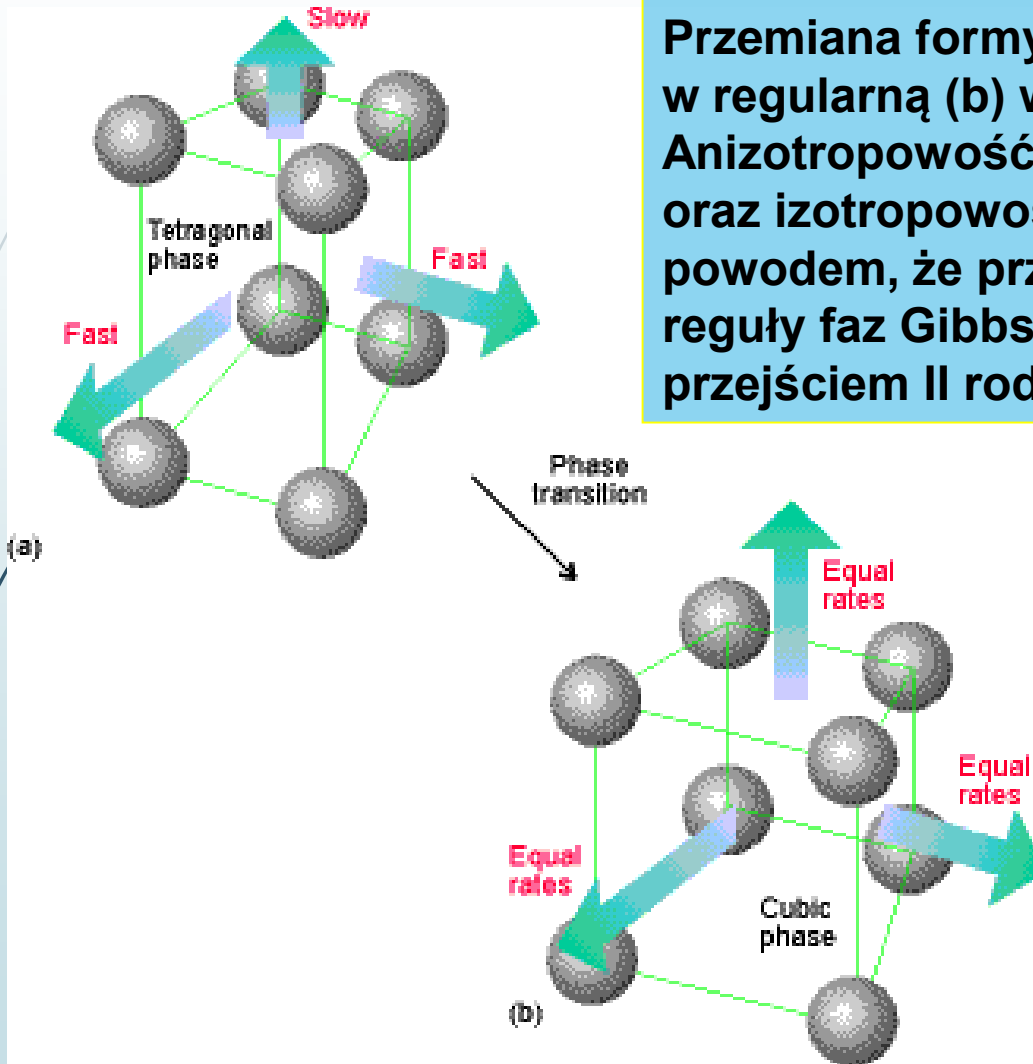
- Topienie - krzepnięcie
- Parowanie - skraplanie
- Sublimacja - kondensacja
- Przemiany polimorficzne

### 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.