

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

3.1. Równowagi fazowe w układach jednoskładnikowych

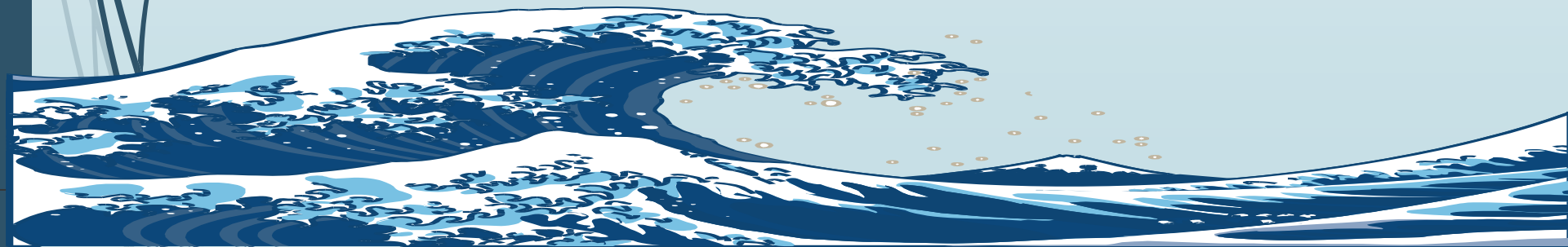
3.2. Termodynamika równowag fazowych

3.3. Równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych

3.4. Równowagi fazowe w układach trójskładnikowych

3.5. Właściwości koligatywne

3.6. Zjawiska powierzchniowe



Układy dwuskładnikowe

Liczba stopni swobody układu dwuskładnikowego wynosi $S = 4 - \beta$

maksymalna liczba współistniejących faz $\beta_{\max} = 4$

Mieszanki dwuskładnikowe:

- Roztwory gazowe: gaz+gaz
- Roztwory ciekłe: gaz+ciecz, ciecz+ciecz, ciało stałe+ciecz
- Stopy: ciało stałe+ciało stałe, ciecz+ciało stałe, gaz+ciało stałe

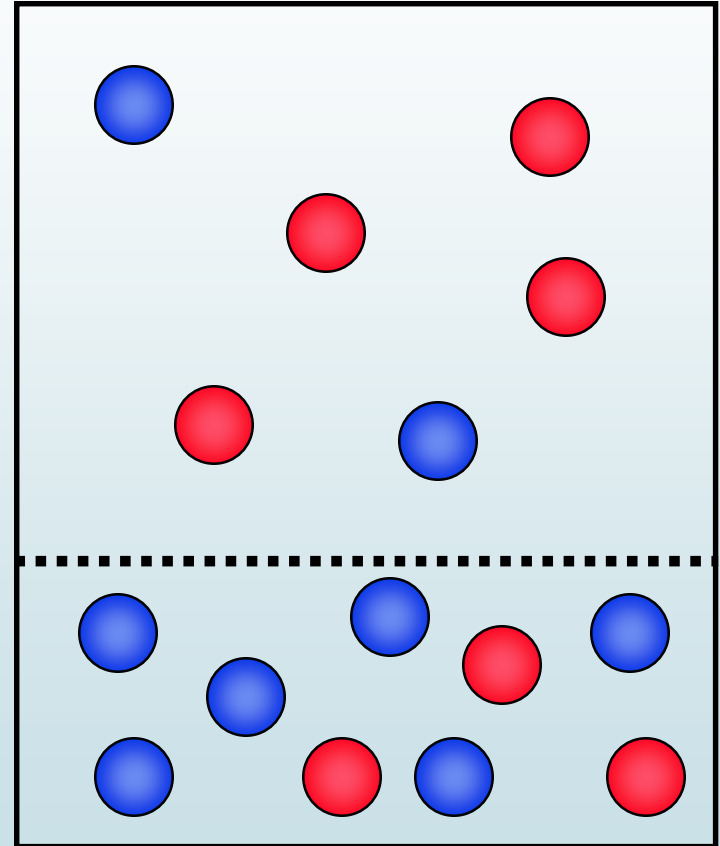


3.3.3

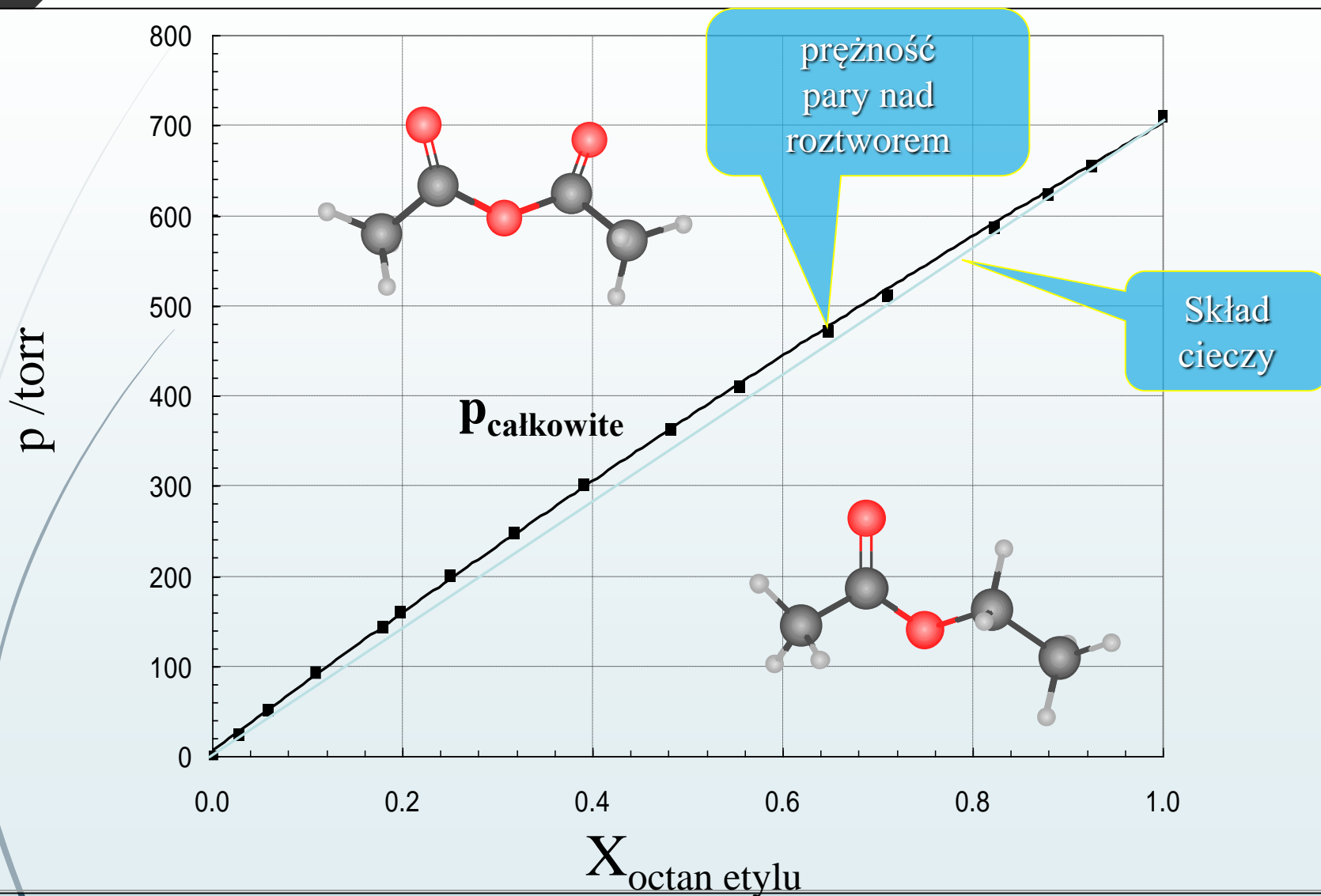
Równowaga: CIECZ - PARA

Równowagi cieczeniowo-pary

- Obie fazy są mieszaninami dwuskładowymi
- x_A, x_B ułamki molowe składników w fazie ciekłej.
- y_A, y_B ułamki molowe składników w fazie lotnej.
- p_A, p_B ciśnienia parcjalne par.

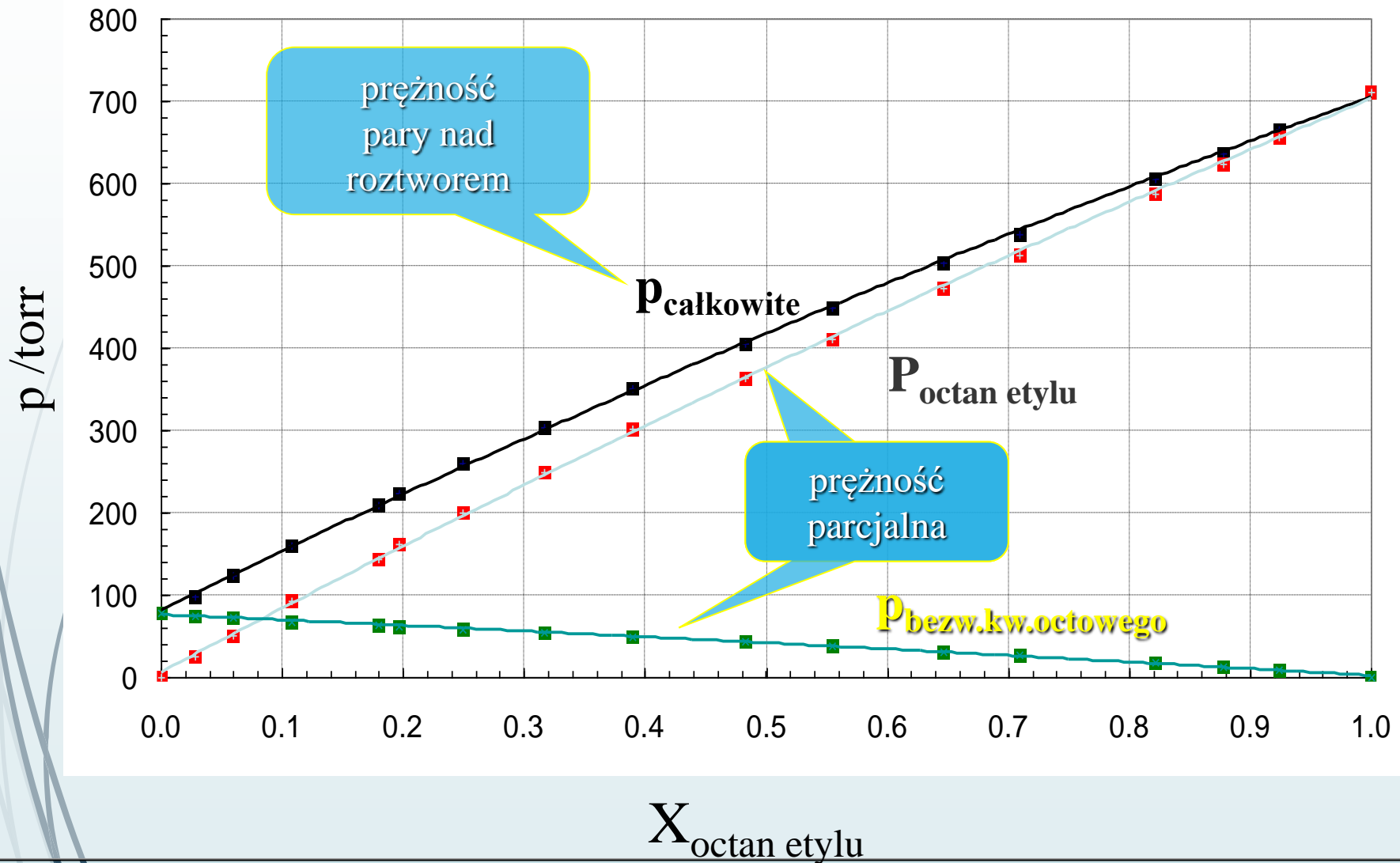


Octan etylu w rozwarze bezwodnika kwasu octowego

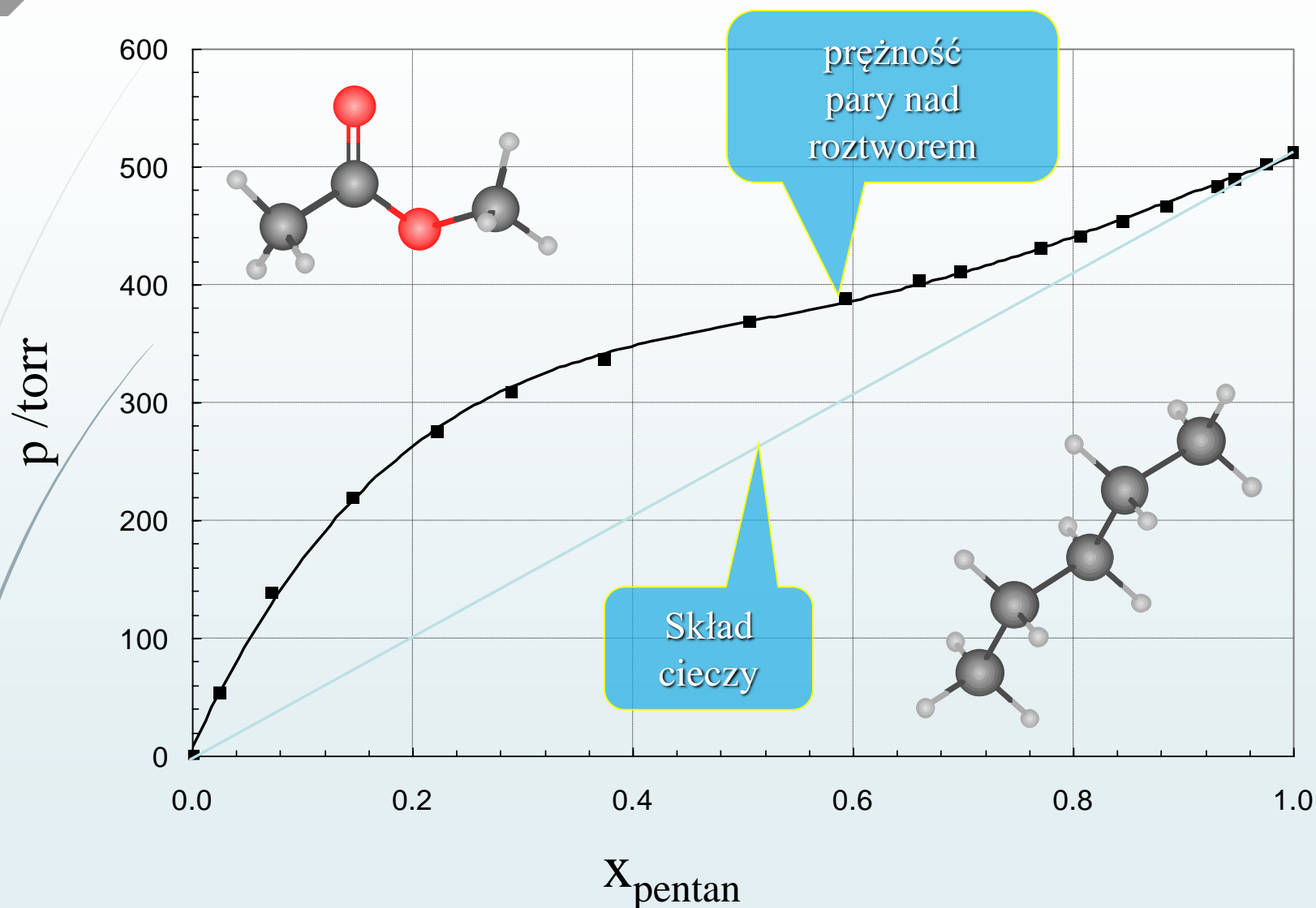


Octan etylu w roztworze bezwodnika kwasu octowego

3.3.6



n-pentan w roztworze octanu metylu

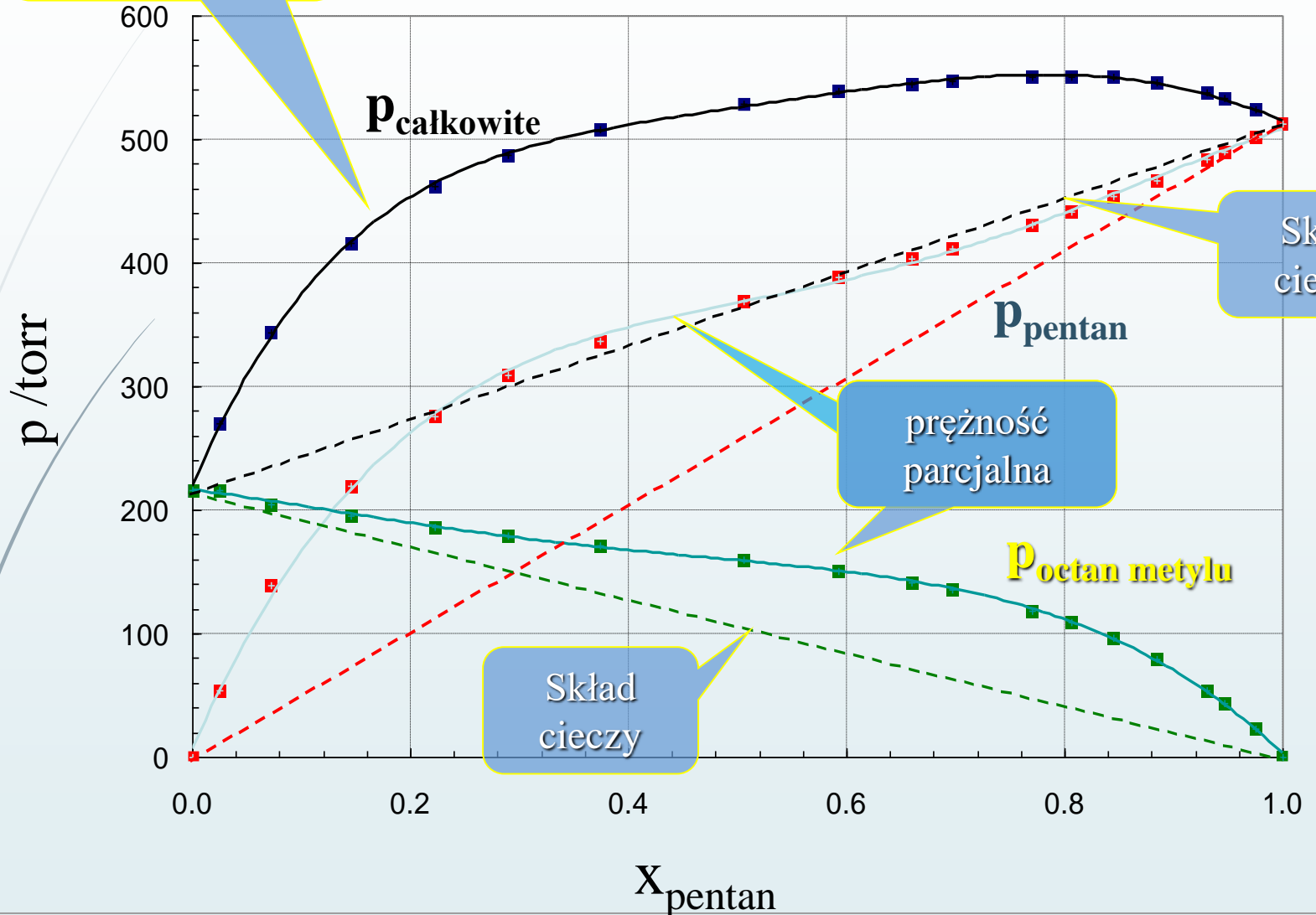




3.3. 8

n-pentan w roztworze octanu metyłu

prężność pary nad roztworem



Skład cieczy

prężność parcjnalna

Skład cieczy

Prężność pary nad roztworem

Dla doskonałych faz gazowych i ciekłych:

$$\mu_1^c = \mu_1^g \quad \mu_1^\ominus(T, p) + RT \ln x_1 = \mu_1^\ominus(T, p) + RT \ln \frac{p_1}{p^\ominus}$$

$$\mu_2^c = \mu_2^g \quad \mu_2^\ominus(T, p) + RT \ln x_2 = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_1}{p^\ominus}$$

$$\ln \frac{p_1}{p^\ominus} = \ln x_1 + \ln K_1(T) \quad \frac{\mu_1^\ominus(T, p) - \mu_1^\ominus(T, p)}{RT} = \ln K_1(T)$$

$$\ln \frac{p_1}{p^\ominus} = \ln x_1 + \ln K_1(T) \quad \frac{p_1}{p^\ominus} = x_1 K_1(T)$$

Prężność pary nad roztworem

Prawo Raoula

$$p_1 = p_1^0(T)x_1$$

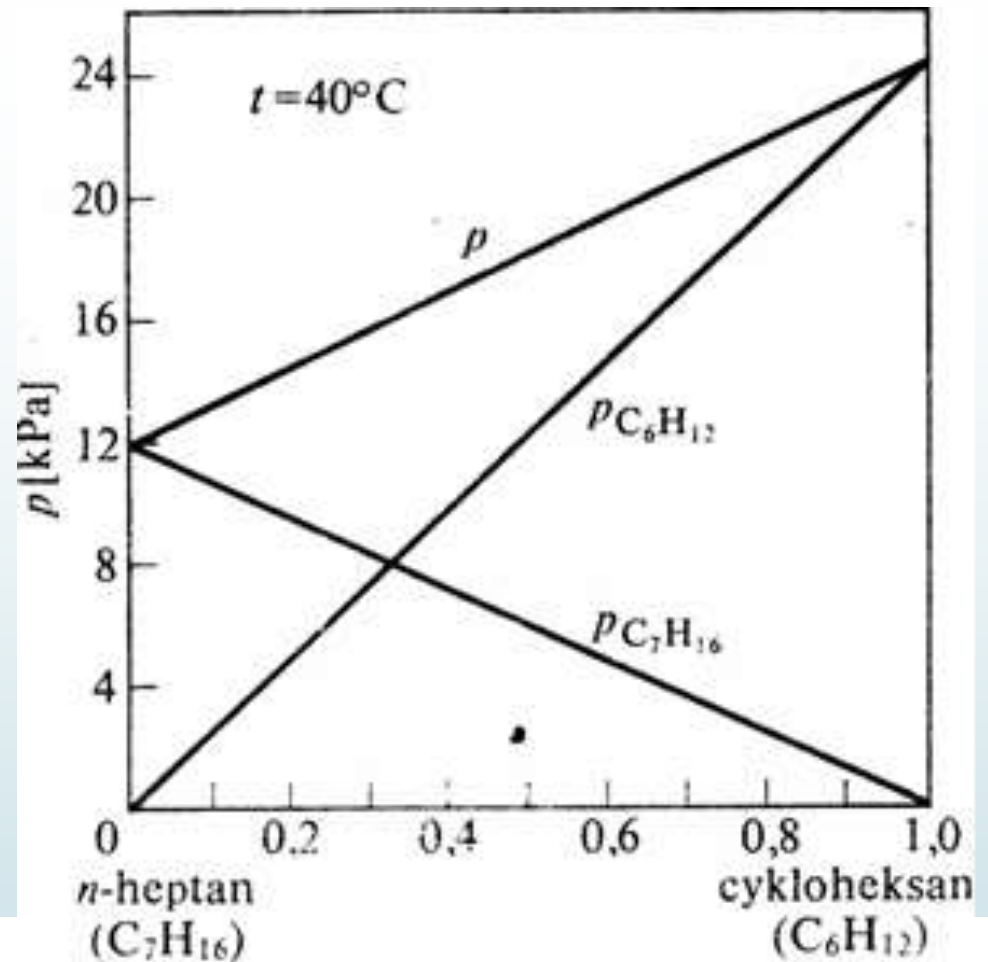
$$p_2 = p_2^0(T)x_2 = p_2^0(T)(1 - x_1)$$

Powyższe wyrażenia przedstawiają *prawo Raoula*, opisujące równowagę parowania roztworu doskonałego. Prawo to wyraża przewidywany przez regułę faz związek między zmiennymi T , x_1 (zmiennie niezależne) a p_1 i p_2 (zmiennie zależne)

Z prawa Raoula wynika, że w stałej temperaturze ciśnienia cząstkowe składników nad roztworem są liniowymi funkcjami ułamków molowych składników w roztworze.

Prawo Raoula

Prężności cząstkowe składników i całkowite ciśnienie pary nasyconej nad roztworem doskonałym n-heptan-cykloheksan jako funkcja ułamka molowego cykloheksanu w roztworze, w stałej temperaturze



Prawo Raoula jest słuszne:

dla nieelektrolitów. W wyniku rozpuszczenia nie może zachodzić żadna forma zmian liczby cząsteczek, np. dysocjacja, czyli zwiększanie lub asocjacja, czyli zmniejszanie liczby cząsteczek substancji rozpuszczonej, gdy rozpuszczaniu ulega substancja nielotna, dla roztworów rozcieńczonych, gdy oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworze są małe.

Ciepło mieszania idealnych składników

$$\begin{aligned}\Delta G_{miesz} &= n_A \mu_A + n_B \mu_B - (n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*) \\ &= n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B\end{aligned}$$

$$\Delta S_{miesz} = \left(\frac{\partial G_{miesz}}{\partial T} \right)_p = n_A R \ln x_A + n_B R \ln x_B$$

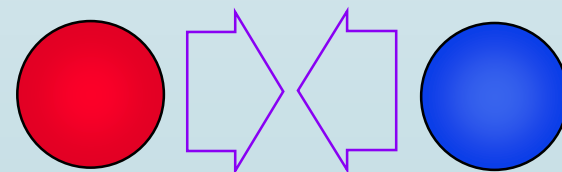
$$\Delta H_{miesz} = \Delta G_{miesz} + T \Delta S_{miesz} = 0$$



3.3. 13

Molekularne podstawy roztworów idealnych

- W czystym ciekłym składniku A, możliwe są jedynie oddziaływania typu: A-A
- W czystym ciekłym składniku B, możliwe są jedynie oddziaływania typu: B-B
- W roztworze możliwe są dodatkowo oddziaływania A-B
- $\Delta H_{miesz} = 0$ oznacza, że wszystkie oddziaływania są jednakowe.



Prawo Henry'ego

Dla rozcieńczonych niedoskonałych faz gazowych i ciekłych:

W przypadku roztworów rozcieńczonych można wyprowadzić wzory:

Rozcieńczony roztwór 1 w 2

Rozcieńczony roztwór 2 w 1

Substancja
rozpuszczona

$$p_2 = K_2(T)x_2$$

$$p_2 = K_2(T)x_2$$

Rozpuszczalnik

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

$$p_1 = p_2^0 x_2$$

$$p_i = K_i(T)x_i$$

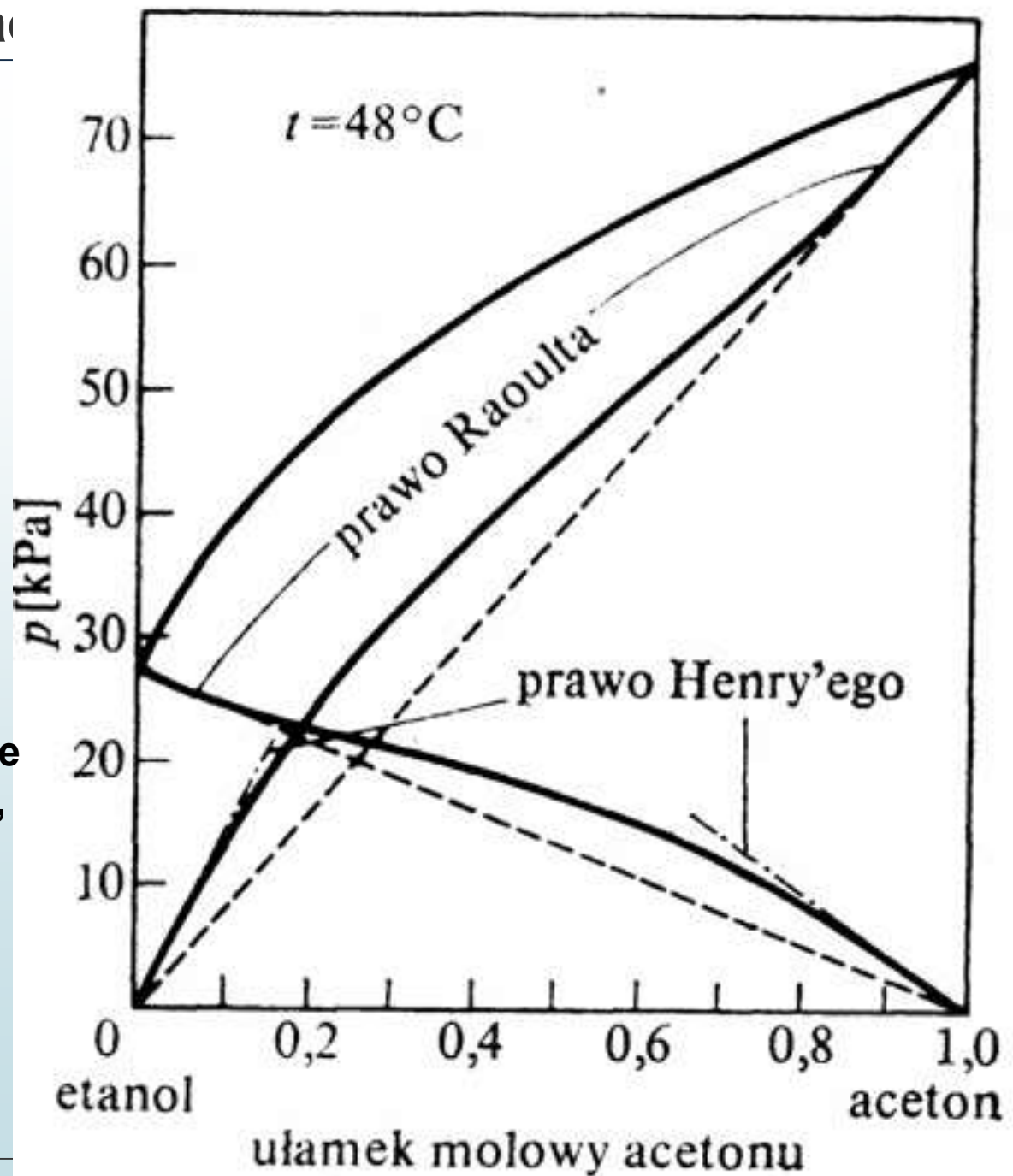
Zapis ten przedstawia prawo Henry'ego.

W układzie złożonym z roztworu idealnego rozcieńczonego i pary nad tym roztworem, zachowującej się jak gaz doskonały, prawo Raoult'a stosuje się do rozpuszczalnika, prawo Henry'ego zaś — do substancji rozpuszczonej.

Prawo Henry'ego

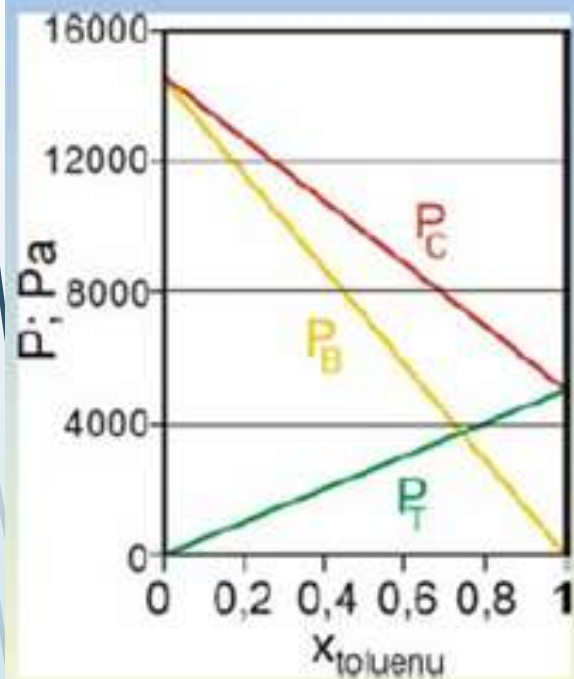
Prężności cząstkowe i całkowite ciśnienie pary nasyconej nad roztworem etanol-aceton w stałej temperaturze (linie ciągłe);

- - prężności cząstkowe według prawa Raoult,
- • - • - prężności cząstkowe według prawa Henry'ego



Zachowanie się układów rzeczywistych

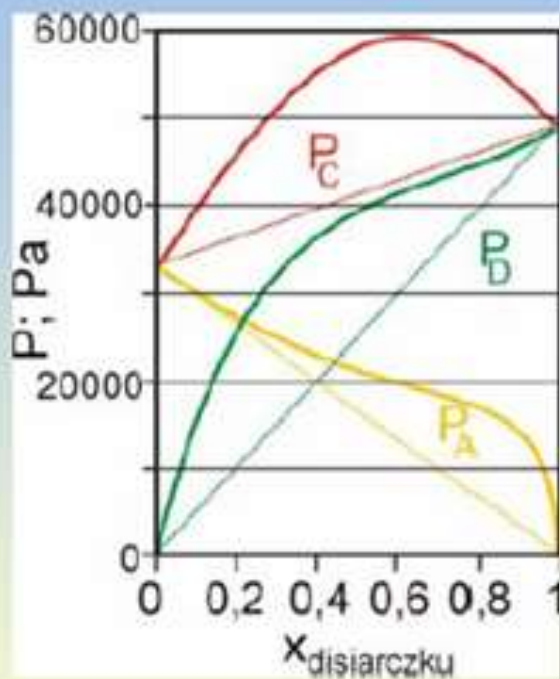
Przeanalizuj typy oddziaływań w poniższych układach



Benzen – Toluen

Układ idealny spełnia prawo Raoult,

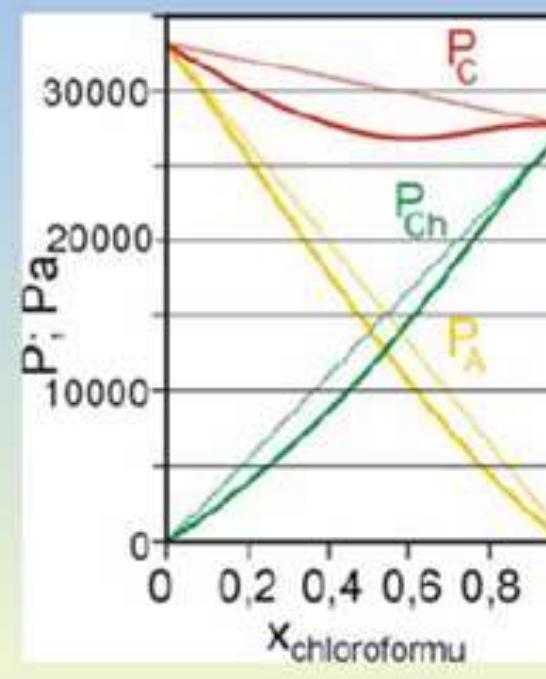
atermiczny
proces mieszania



Aceton – Disiarczek węgla

Układ wykazuje dodatnie odchylenia od prawa Raoult

endotermiczny
proces mieszania



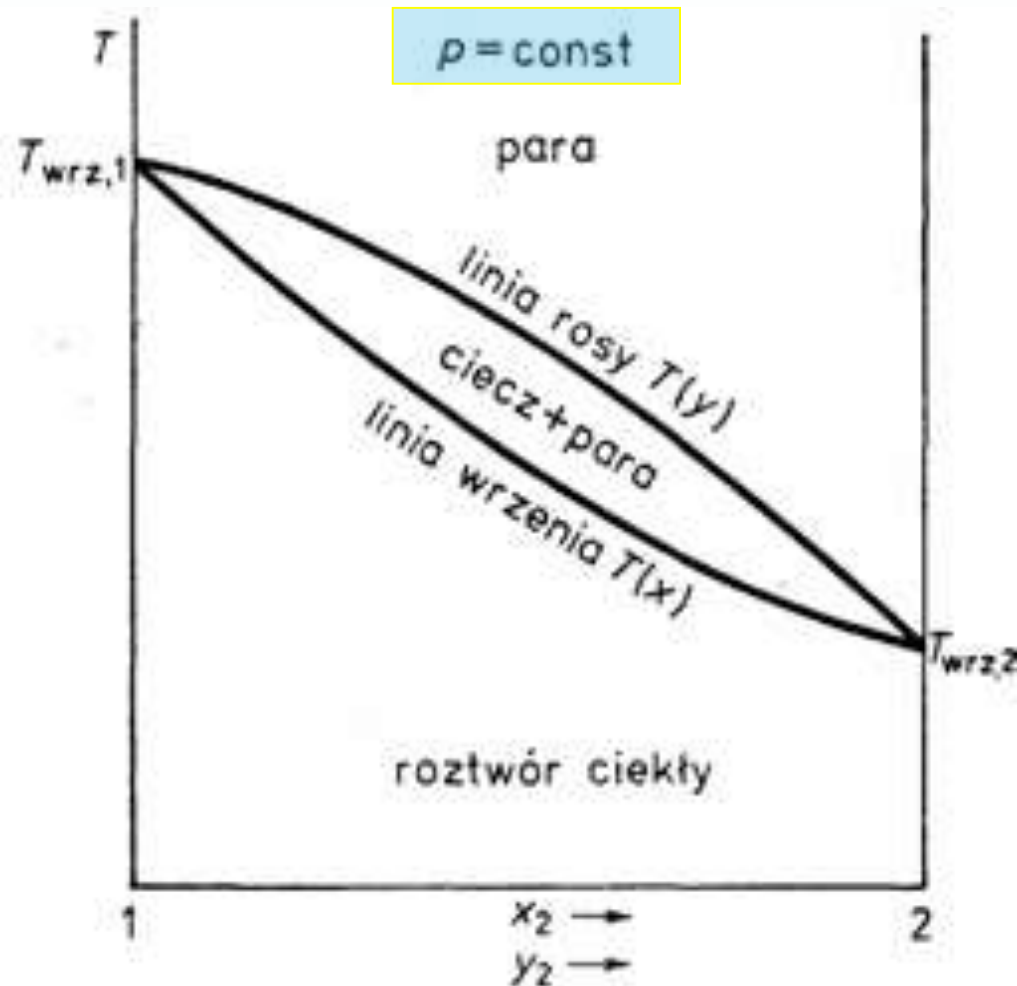
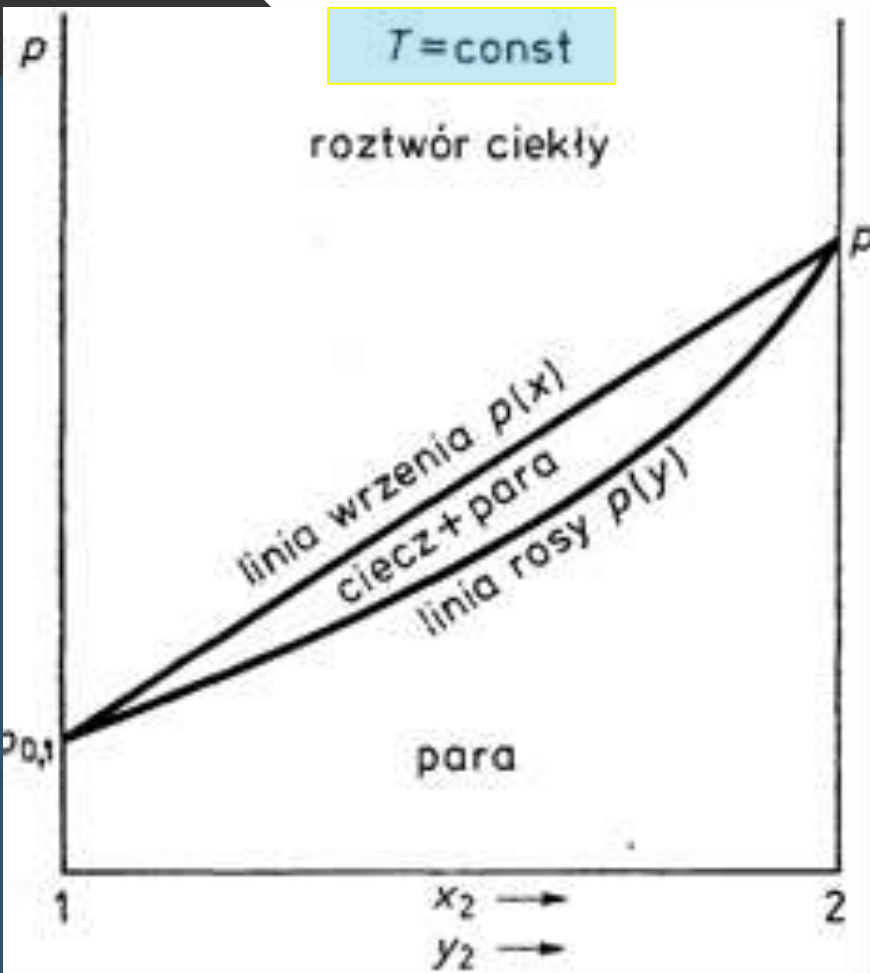
Chloroform – Aceton

Układ wykazuje ujemne odchylenia od prawa Raoult

egzotermiczny
proces mieszania

Równowagi w układach termodynamicznych

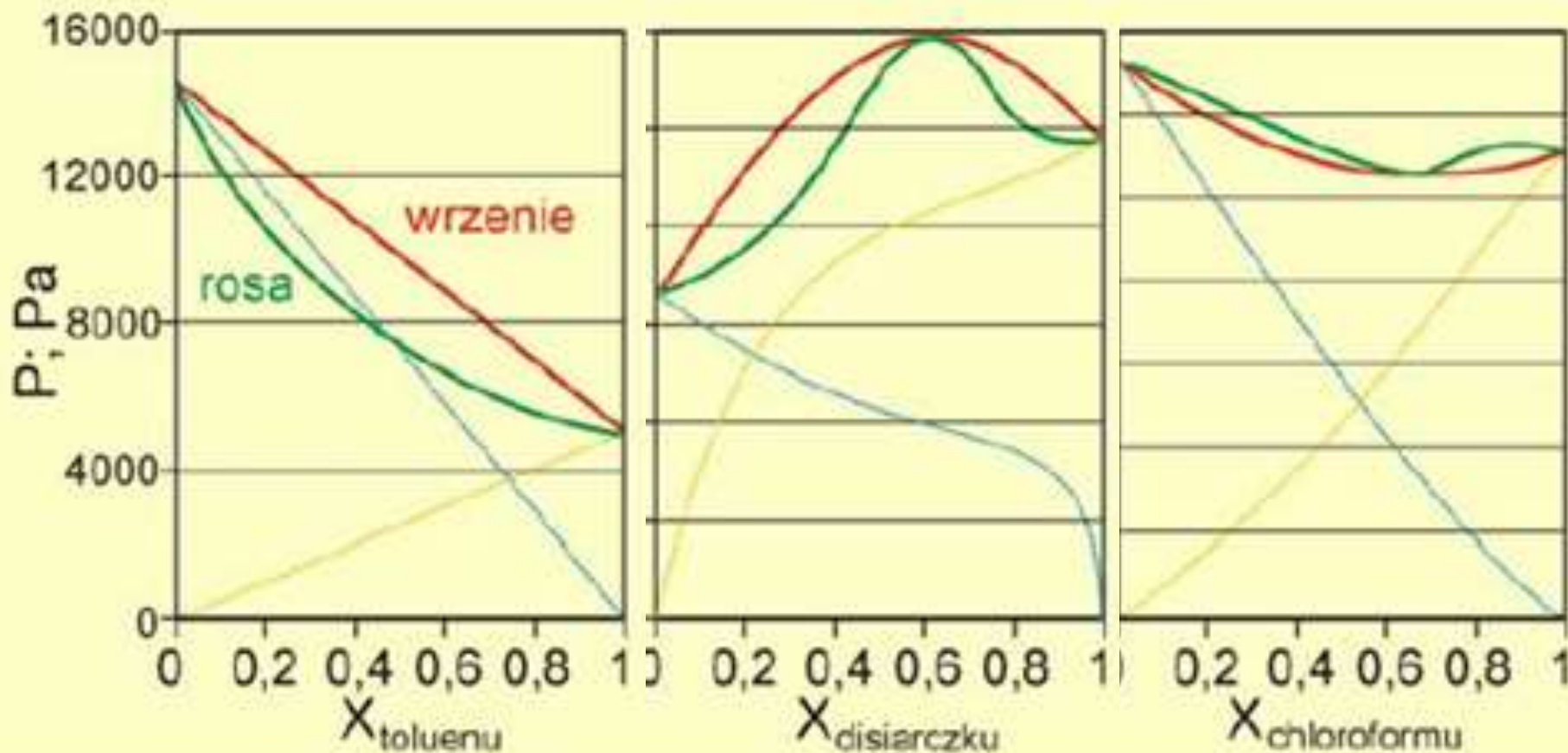
Równowaga: CIECZ - PARA



- Krzywa rosy pokazuje zależność prężności pary nasyconej P od jej składu
- Krzywa wrzenia pokazuje zależność prężności pary nasyconej P od składu cieczy, z jest w równowadze

Przykłady krzywych rosy i wrzenia w układach rzeczywistych

Równowaga: CIECZ - PARA

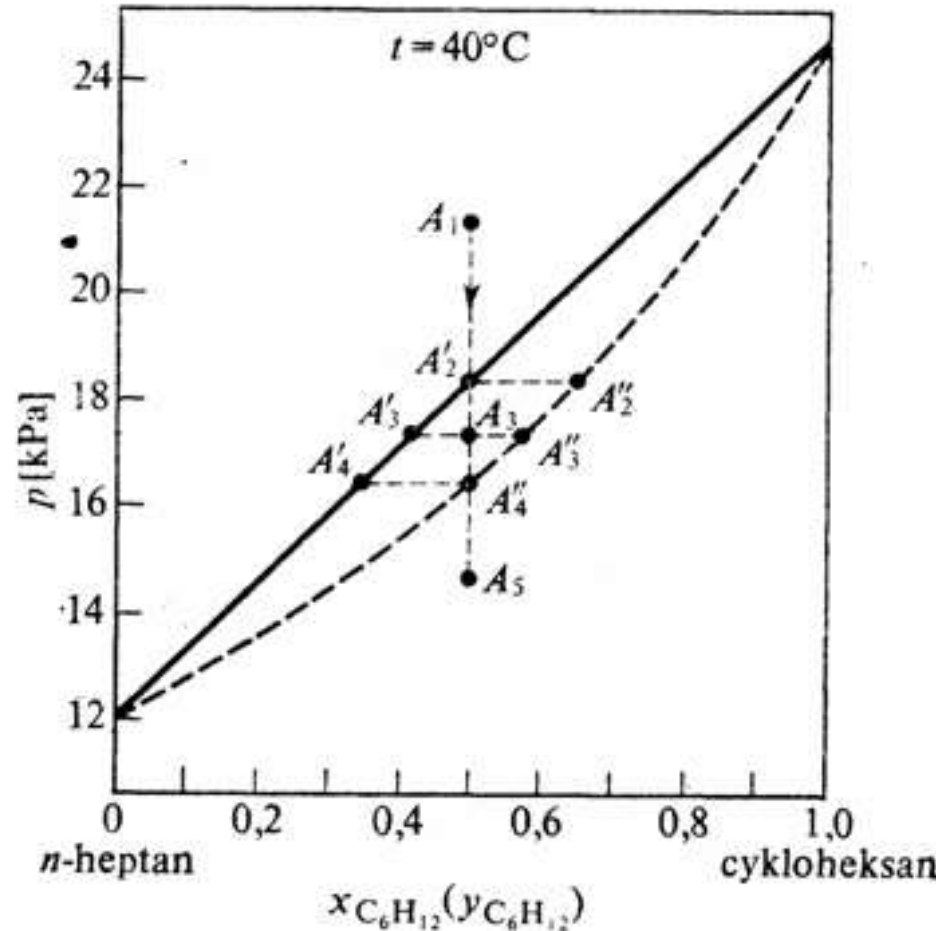
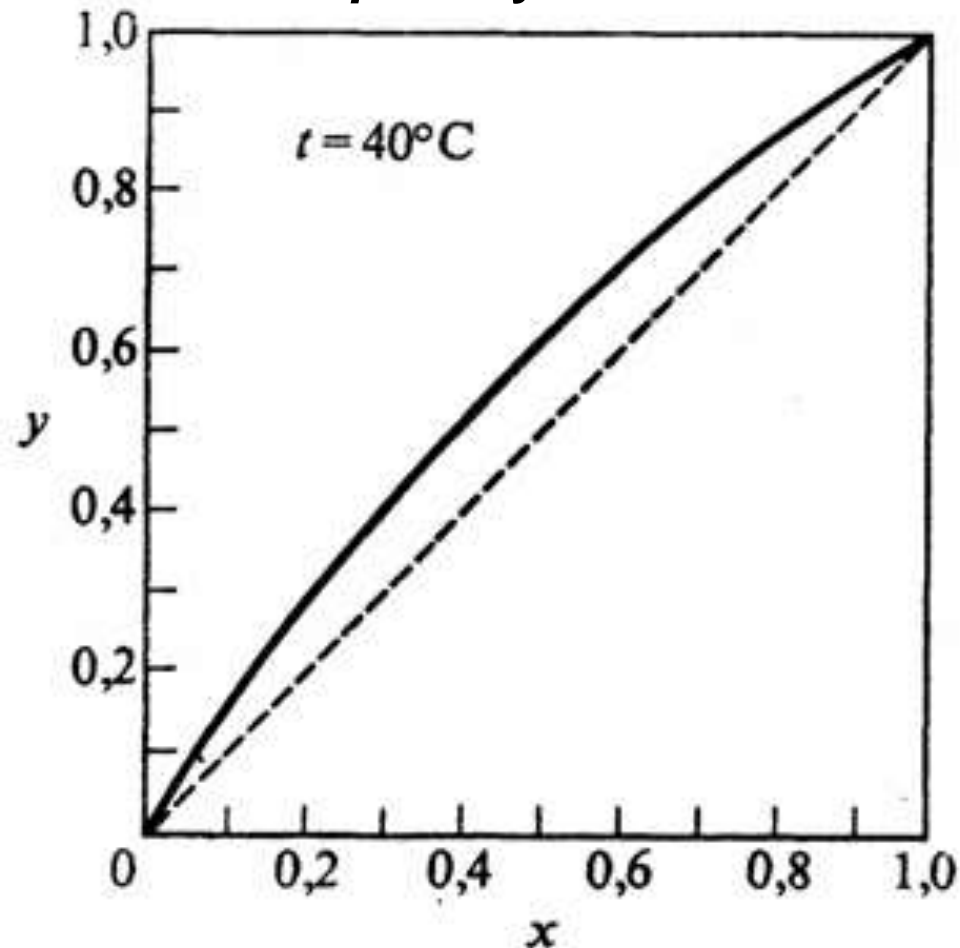


Destylacja izotermiczna i izobaryczna.

3.3. 19

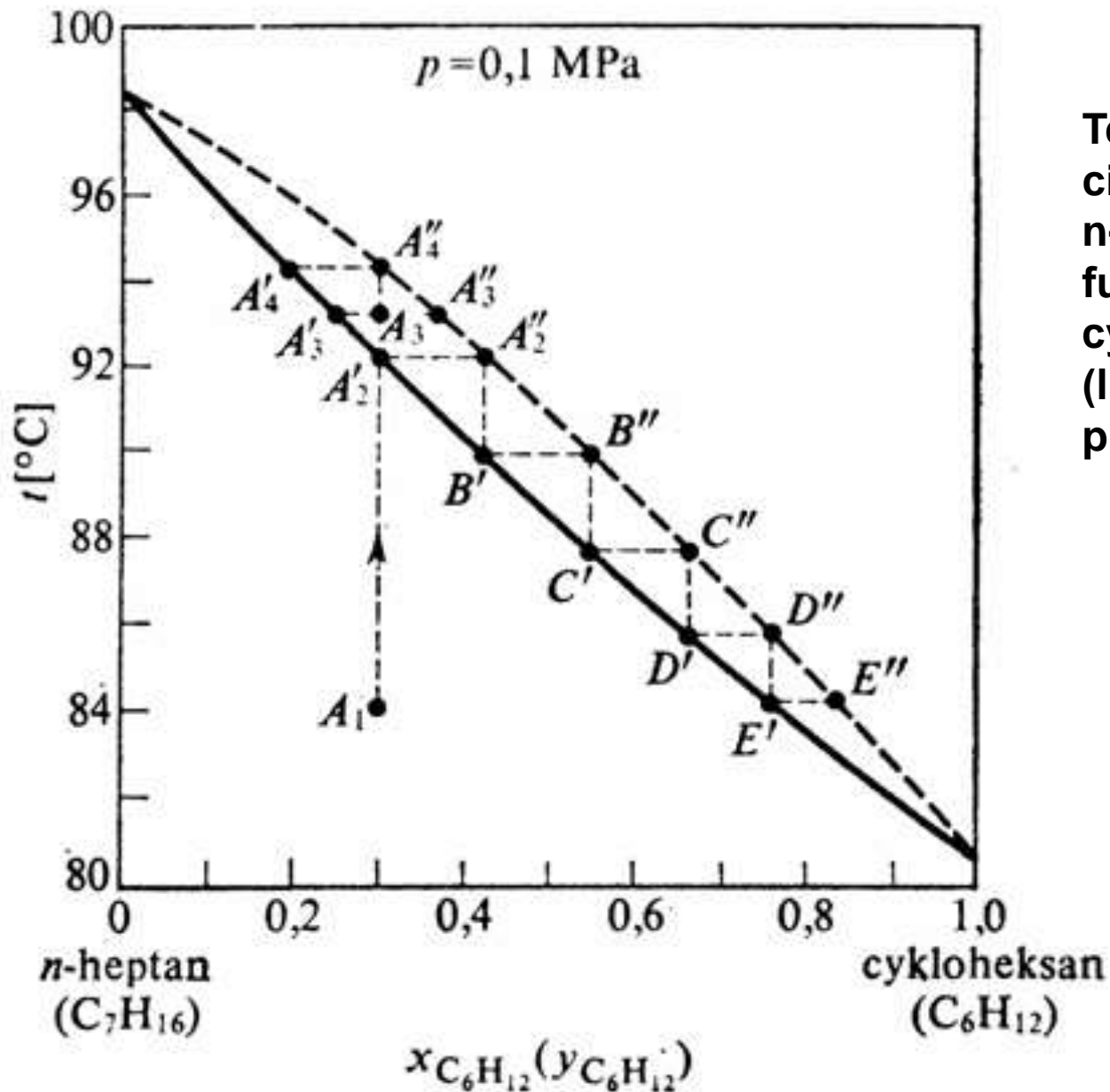
Ułamek molowy cykloheksanu w parze (y) jako funkcja udziału molowego w cieczy (x), dla układu doskonałego:

n-heptan-cykloheksan



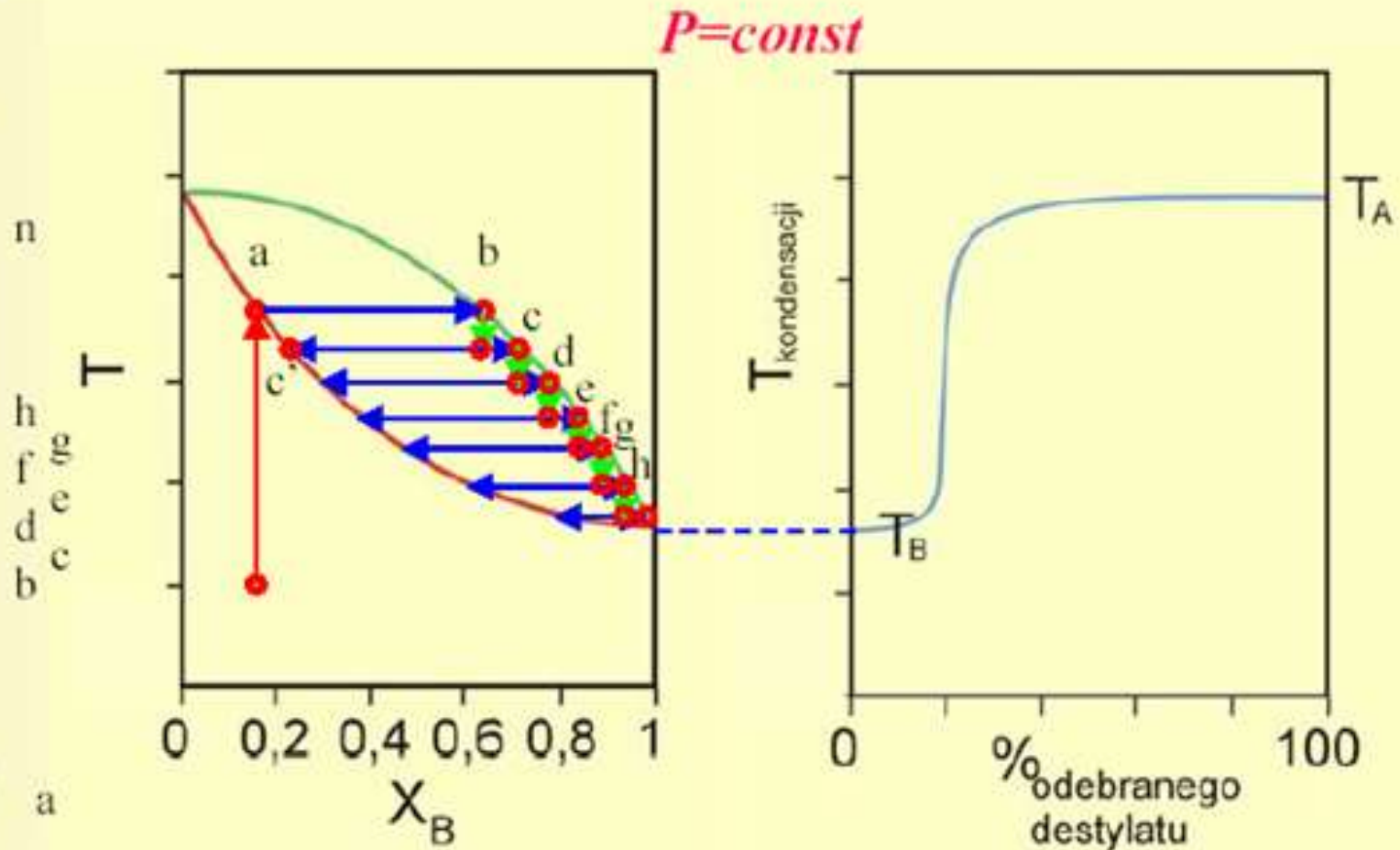
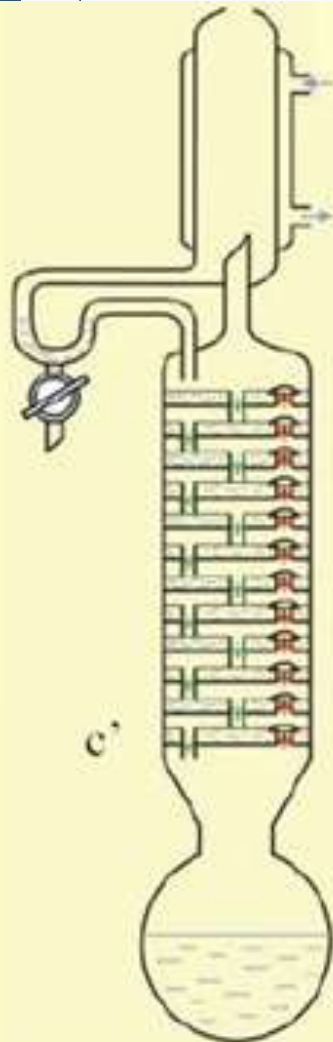
Ciśnienie pary nasyconej nad roztworem doskonałym w-heptan-cykloheksan jako funkcja udziału molowego cykloheksanu w cieczy (linia ciągła) i w parze (linia przerywana)

Równowagi w układach termodynamicznych



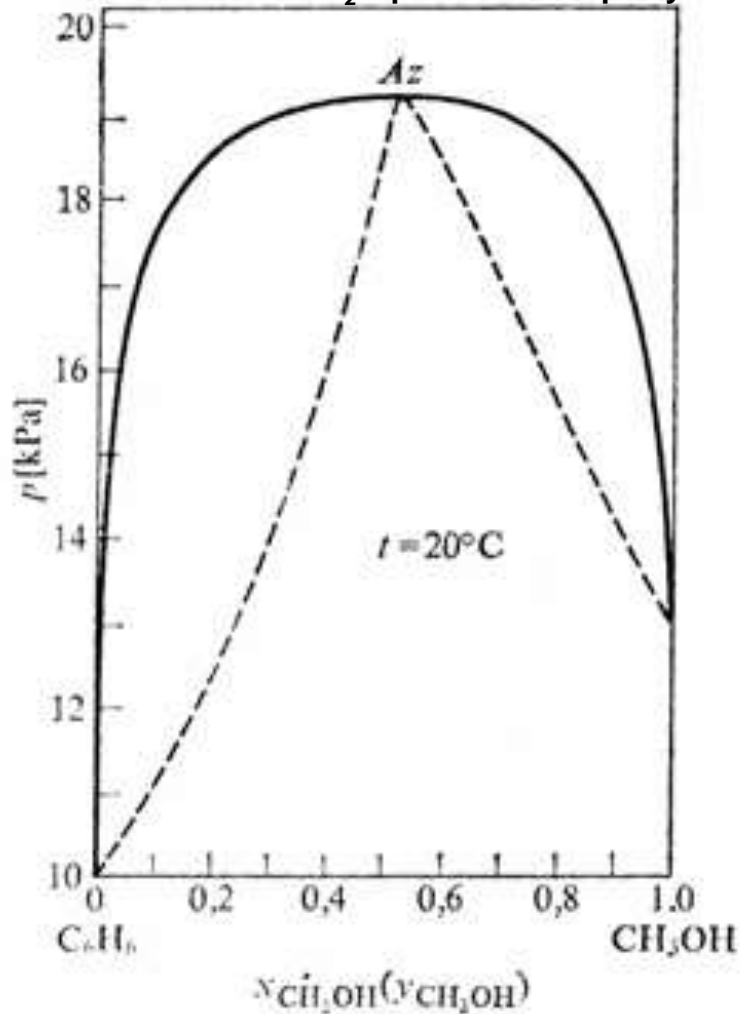
Temperatura równowagi cieczy i pary w układzie n -heptan-cykloheksan jako funkcja ułamka molowego cykloheksanu w cieczy (linia ciągła) i w parze (linia przerywana)

Rektyfikacja – destylacja wielokrotna

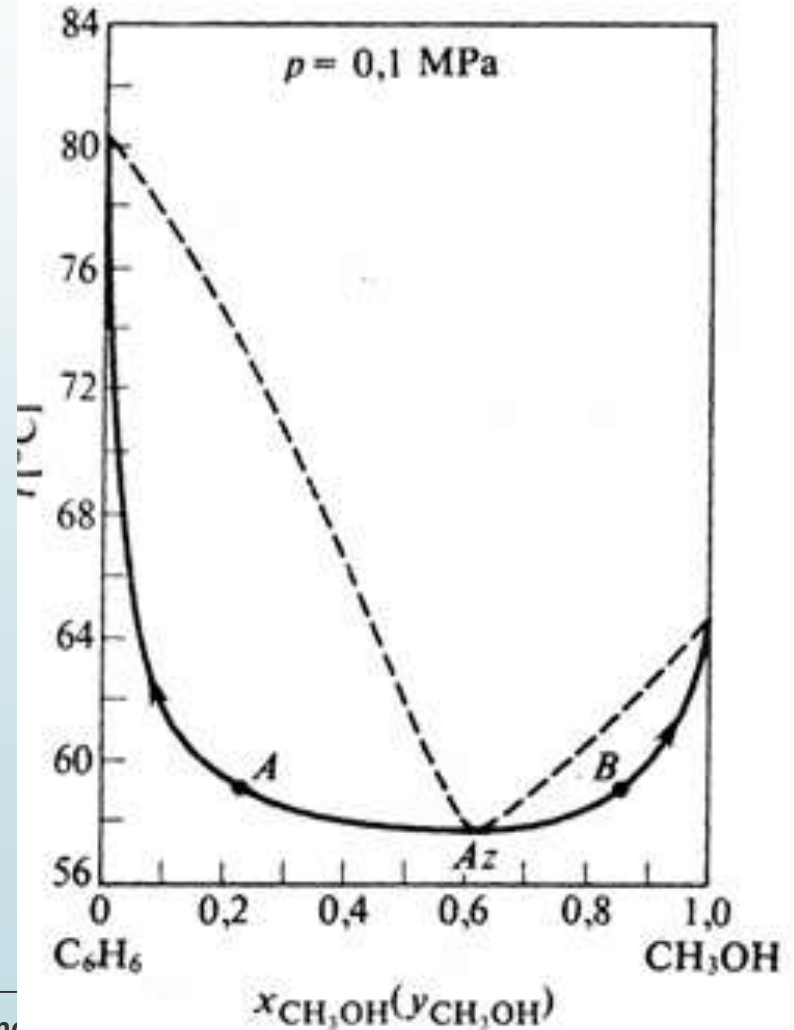


Azeotropia

A_z – punkt azeotropowy



Przypadek dodatniej azeotropii. Izobary rosy (linia przerywana) i wrzenia (linia ciągła) w układzie benzen-metanol

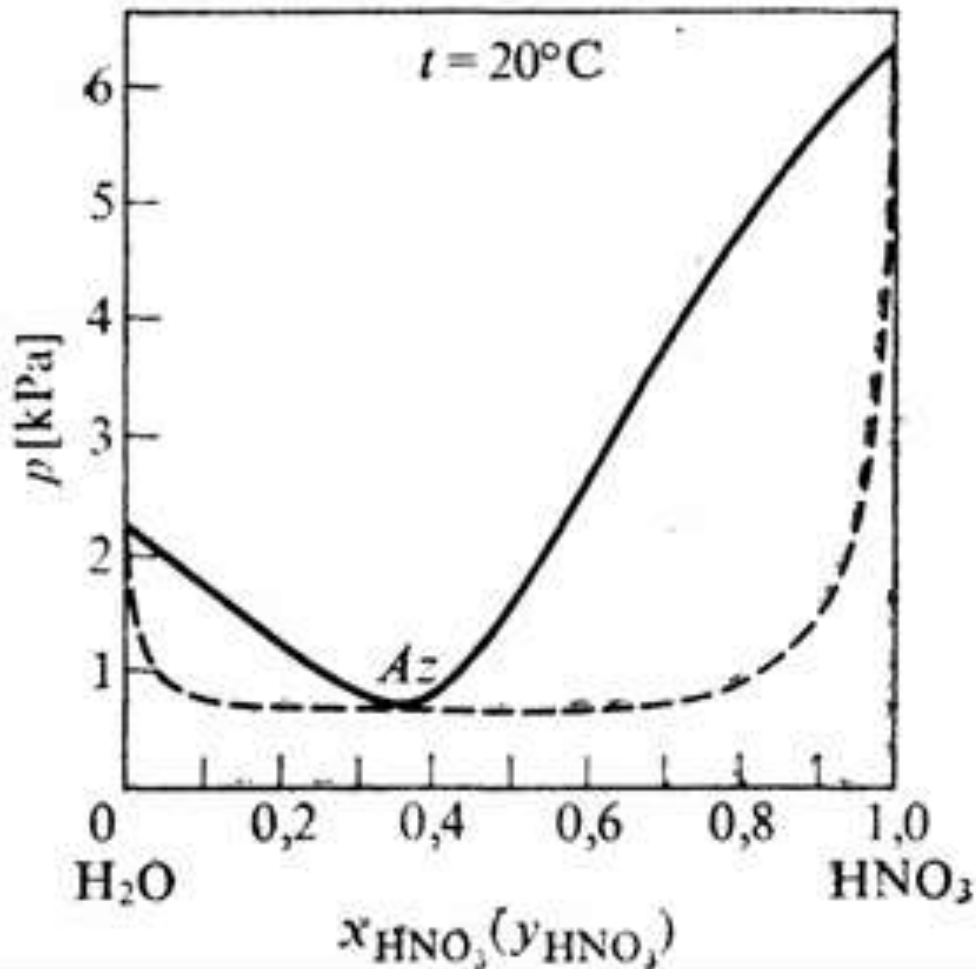


Przypadek dodatniej azeotropii. Izotermy rosy (linia przerywana) i wrzenia (linia ciągła) w układzie benzen-metanol;

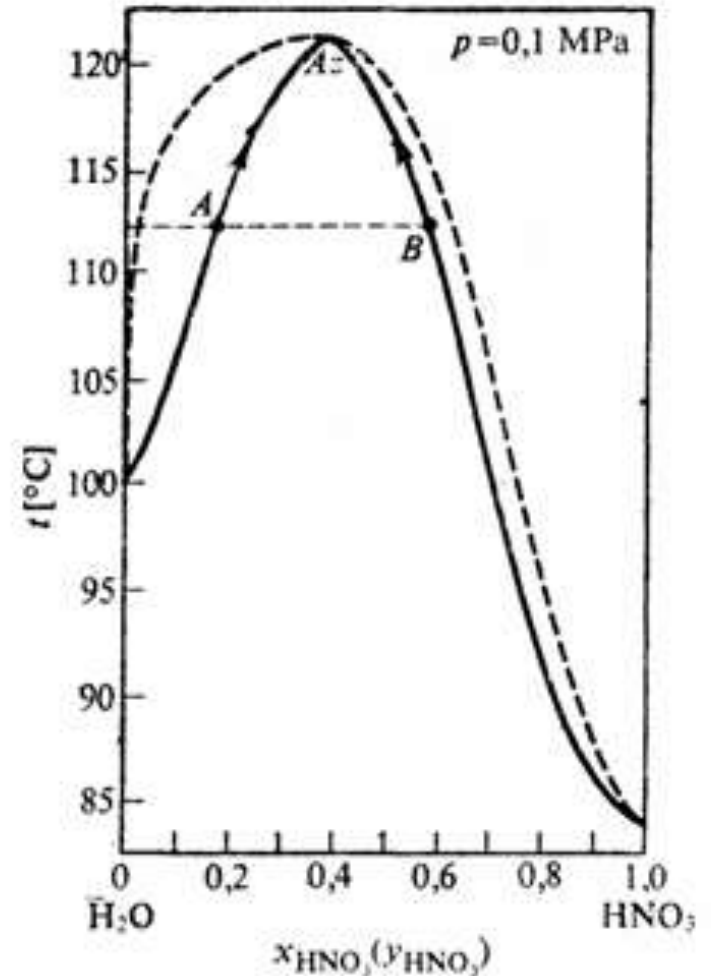
Azeotropia

3.3. 23

Przypadek ujemnej azeotropii.
Izotermy rosy (linia przerywana)
i wrzenia (linia ciągła) w układzie
woda-kwas azotowy



Przypadek ujemnej azeotropii.
Izobary rosy (linia przerywana)
i wrzenia (linia ciągła) w układzie
woda-kwas azotowy



Azeotropia

azeotropia dodatnia:

- roztwór wykazuje maksymalną prężność pary w danej temperaturze.
- dodatnie azeotropy wykazują niższą temperaturę wrzenia niż jakikolwiek inny roztwór danych składników pod tym samym ciśnieniem, a więc izobara wrzenia wykazuje dla składu azeotropowego minimum.
- związana jest z dodatnimi odchyleniami od prawa Raoult'a.
- występuje częściej np. w układach: woda-etanol, benzen-metanol, benzen-etanol, benzen-czterochlorek węgla, czterochlorek węgla-metanol.

azeotropia ujemna:

roztwór wykazuje minimalną prężność pary, niższą od prężności pary czystego, mniej lotnego składnika w tej samej temperaturze.

Azeotrop ujemny wykazuje maksimum temperatury wrzenia.

Azeotropia ujemna związana jest z ujemnymi odchyleniami od prawa Raoult'a
Ujemne azeotropy tworzą: aceton-chloroform, woda-kwas azotowy, woda-chlorowodór.

Równowaga: CIECZ - CIECZ

Rozpuszczalność wzajemna dwóch cieczy

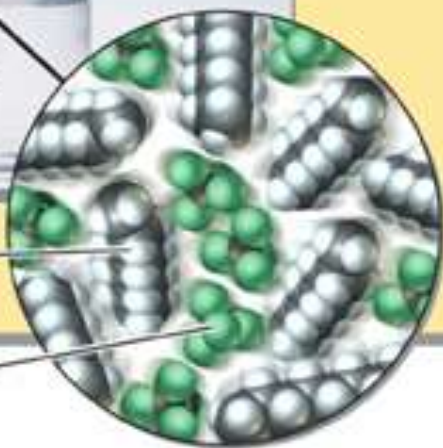
3.3. 26

mieszające się



(a) Octane

CCl_4



niemieszające się

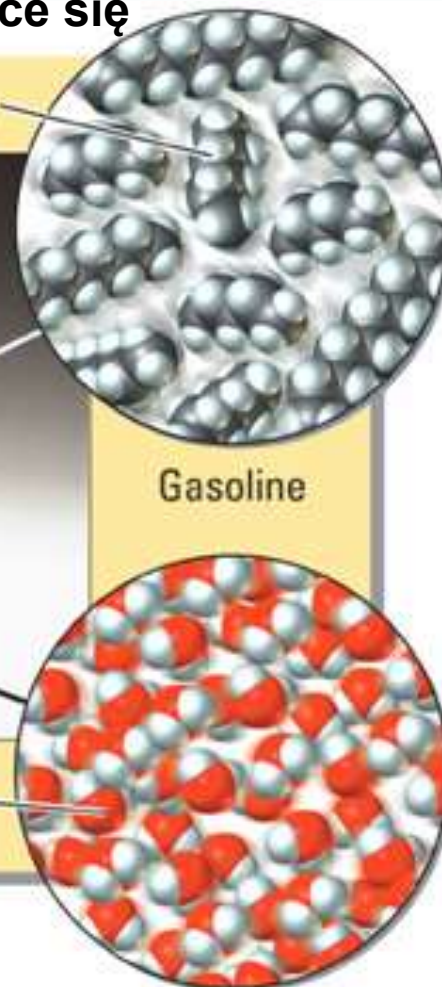


(b)

H_2O

Long-chain hydrocarbons

Gasoline



$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m$$

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m$$

dwie cieczy doskonałe zawsze mieszają się nieograniczenie, gdyż:

$$\Delta H^m = 0 \quad i \quad \Delta S^m > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G^m < 0$$

gdy wzajemnemu rozpuszczaniu towarzyszy efekt cieplny to:

$$\Delta H^m > 0 \quad i \quad \Delta S^m > 0$$

znak entalpii swobodnej mieszania może być dodatni.

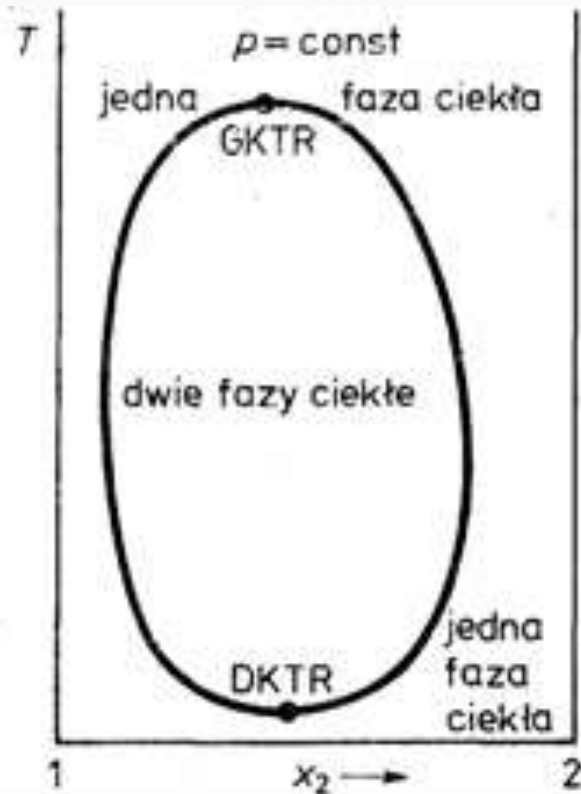
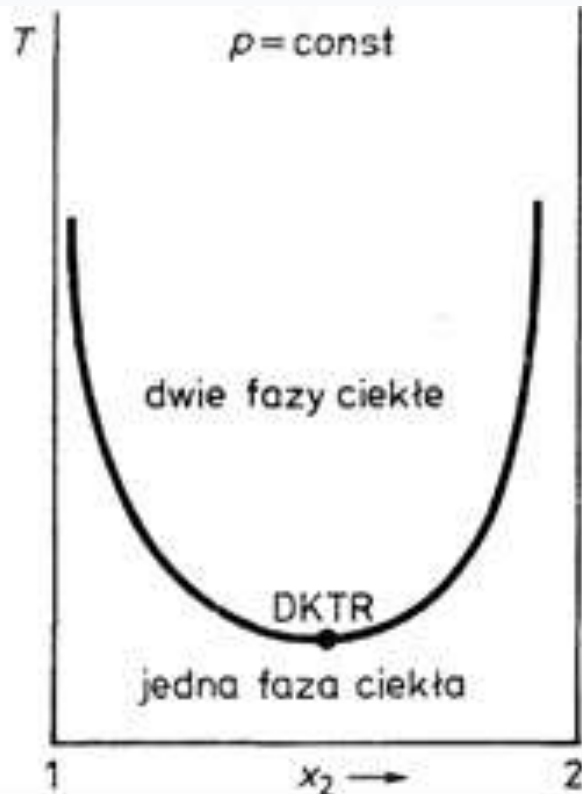
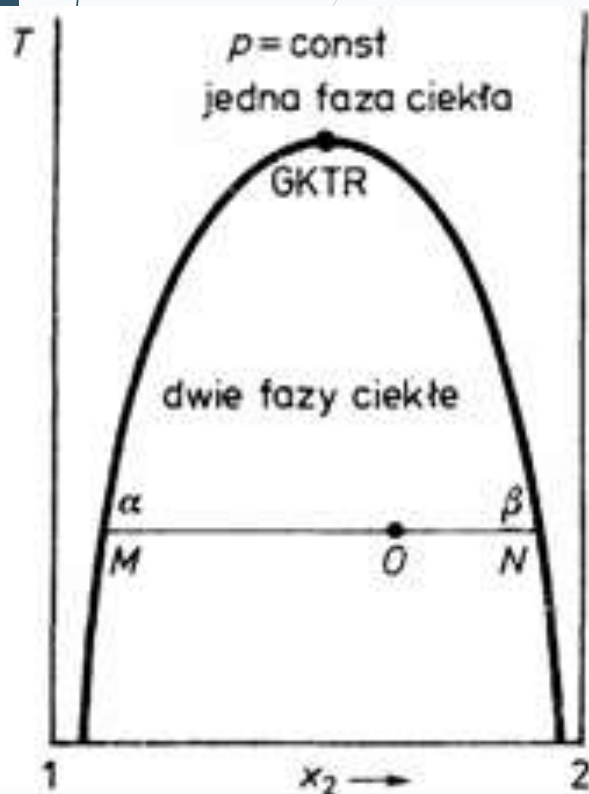
3.3. 28

Możliwe przypadki rozpuszczalności dwóch cieczy.

furfural i woda

n-propyloamina i woda

2,6-dimetylopirydyna i woda

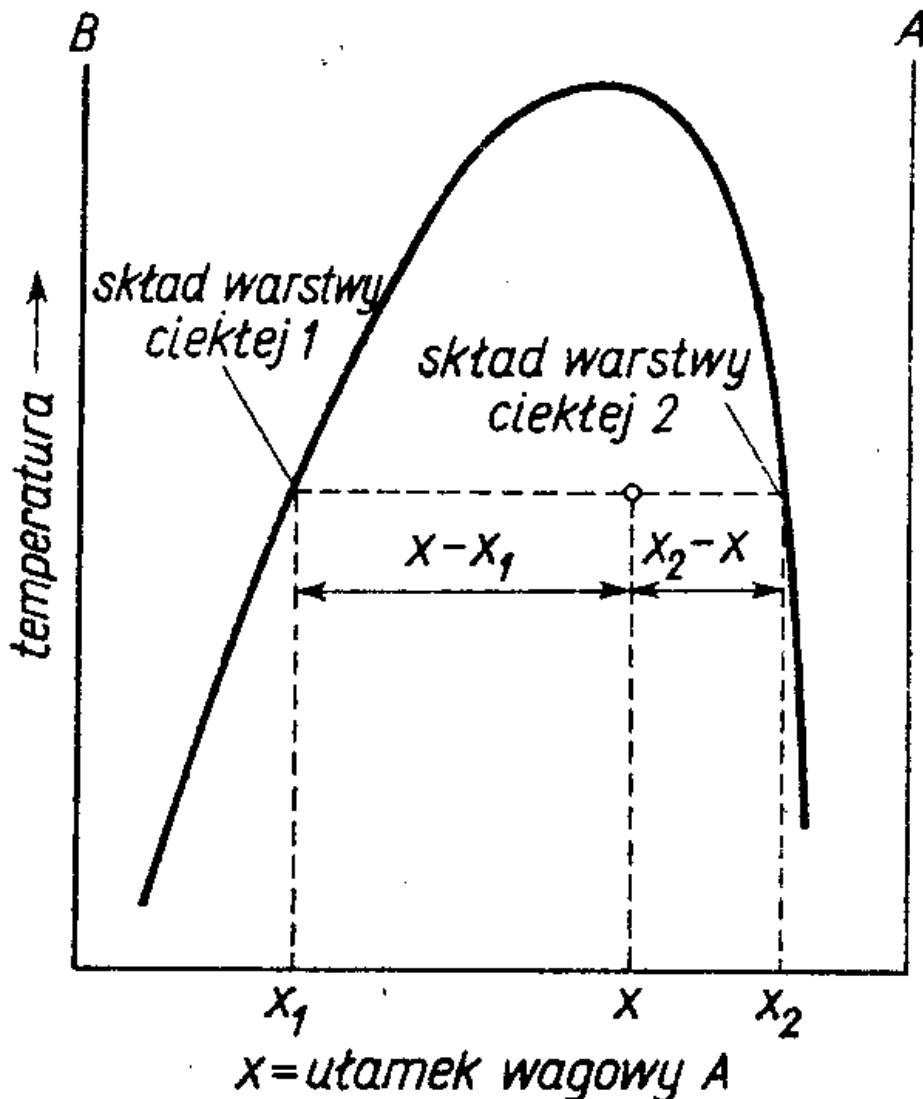


GKTR – punkt homogenizacji w górnej krytycznej temperaturze rozpuszczalności
DKTR – punkt homogenizacji w dolnej krytycznej temperaturze rozpuszczalności

Rozpuszczalność wzajemna dwóch cieczy

3.3. 29

Obliczanie składu warstw ciekłych



$$m = m_1 + m_2$$

m – masa układu dwufazowego
 m_1, m_2 - masy rozdzielających się faz
 x_1, x_2 – ułamek masy składnika A w fazach 1 oraz 2

Masa składnika A:

$$x \cdot m = x_1 \cdot m_1 + x_2 \cdot m_2$$

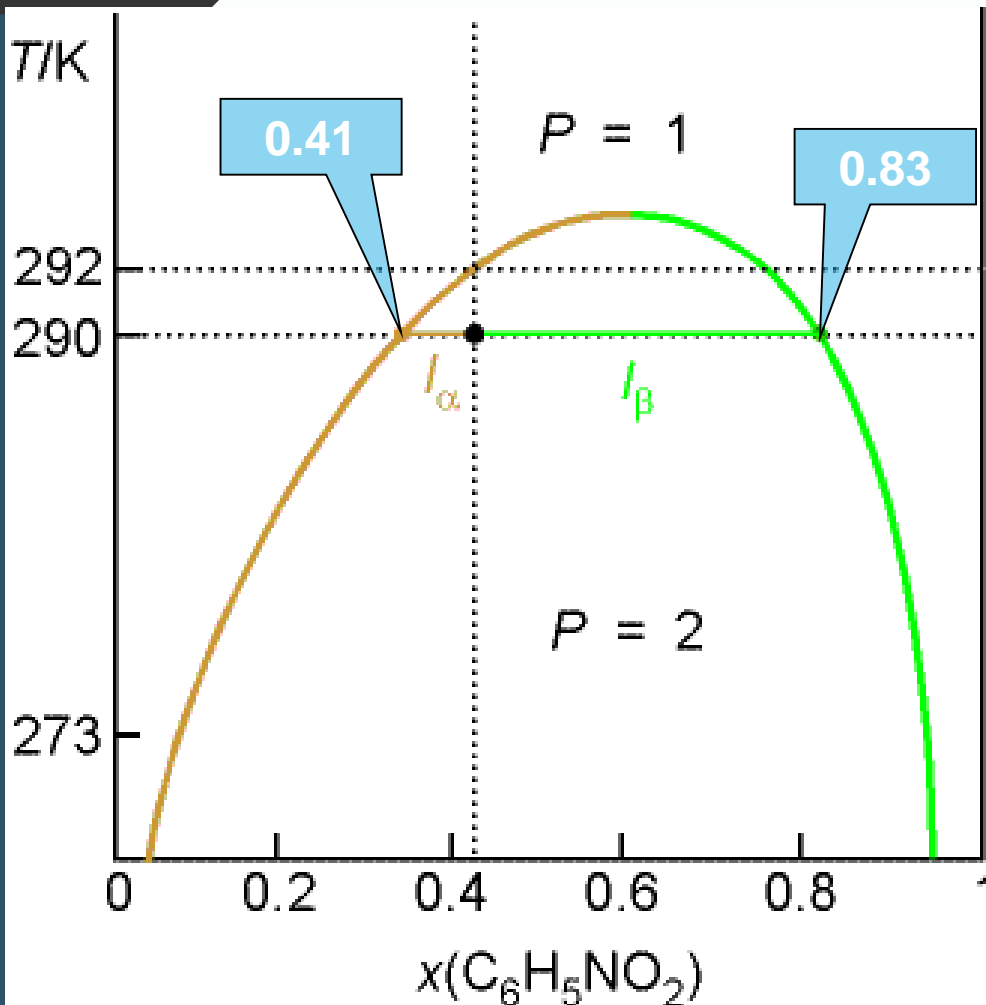
Stąd:

Względne ilości dwóch warstw ciekłych:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{x_2 - x}{x - x_1}$$

3.3. 30

Rozpuszczalność wzajemna dwóch cieczy



W temperaturze 290K sporządzono mieszaninę zawierającą 50g heksanu oraz 50 g nitrobenzenu.

a. Jaki będzie skład każdej z faz wyrażony w stosunkach wagowych?

b. Do jakiej temperatury należy ogrzać próbkę, aby układ stał się jednofazowy?

50g heksanu = 0.59 mola

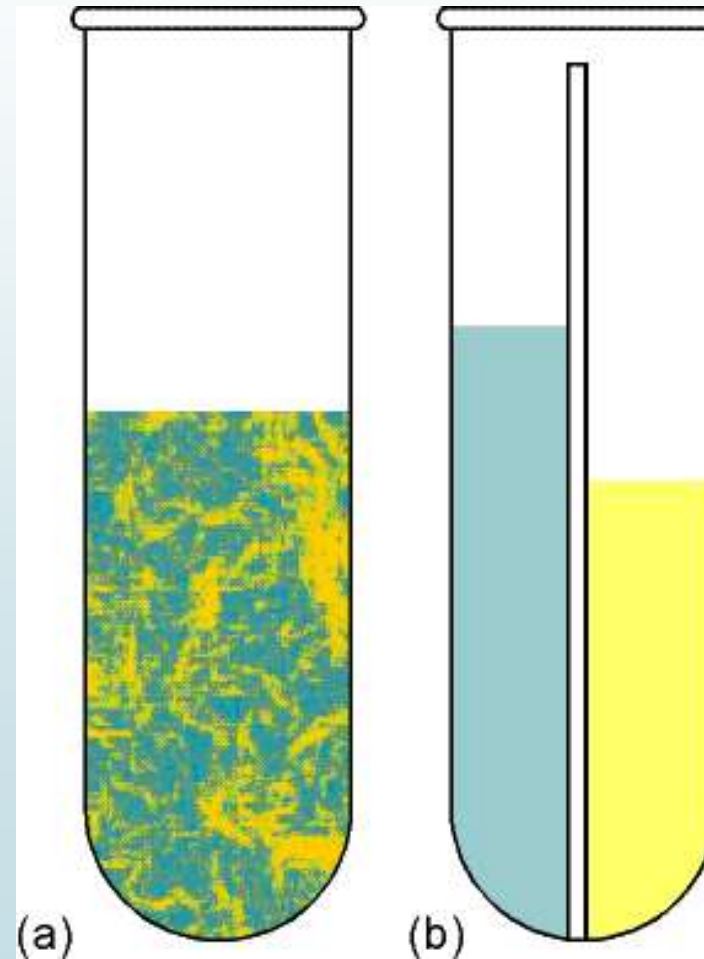
50 g nitrobenzenu = 0.41 mola

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \frac{l_{\beta}}{l_{\alpha}} = \frac{0.83 - 0.41}{0.41 - 0.35} = 7$$

W układzie jest siedem razy więcej fazy bogatej w nitrobenzen aniżeli fazy bogatej w heksan

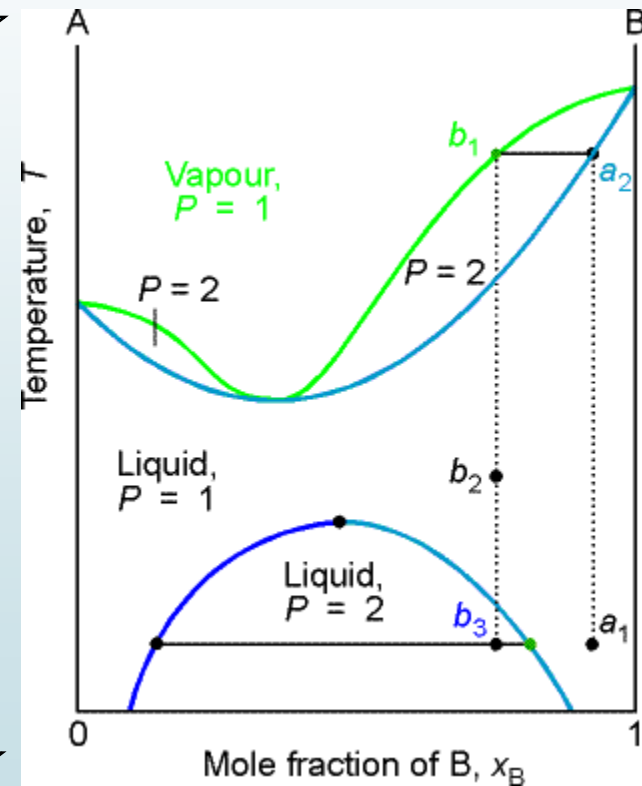
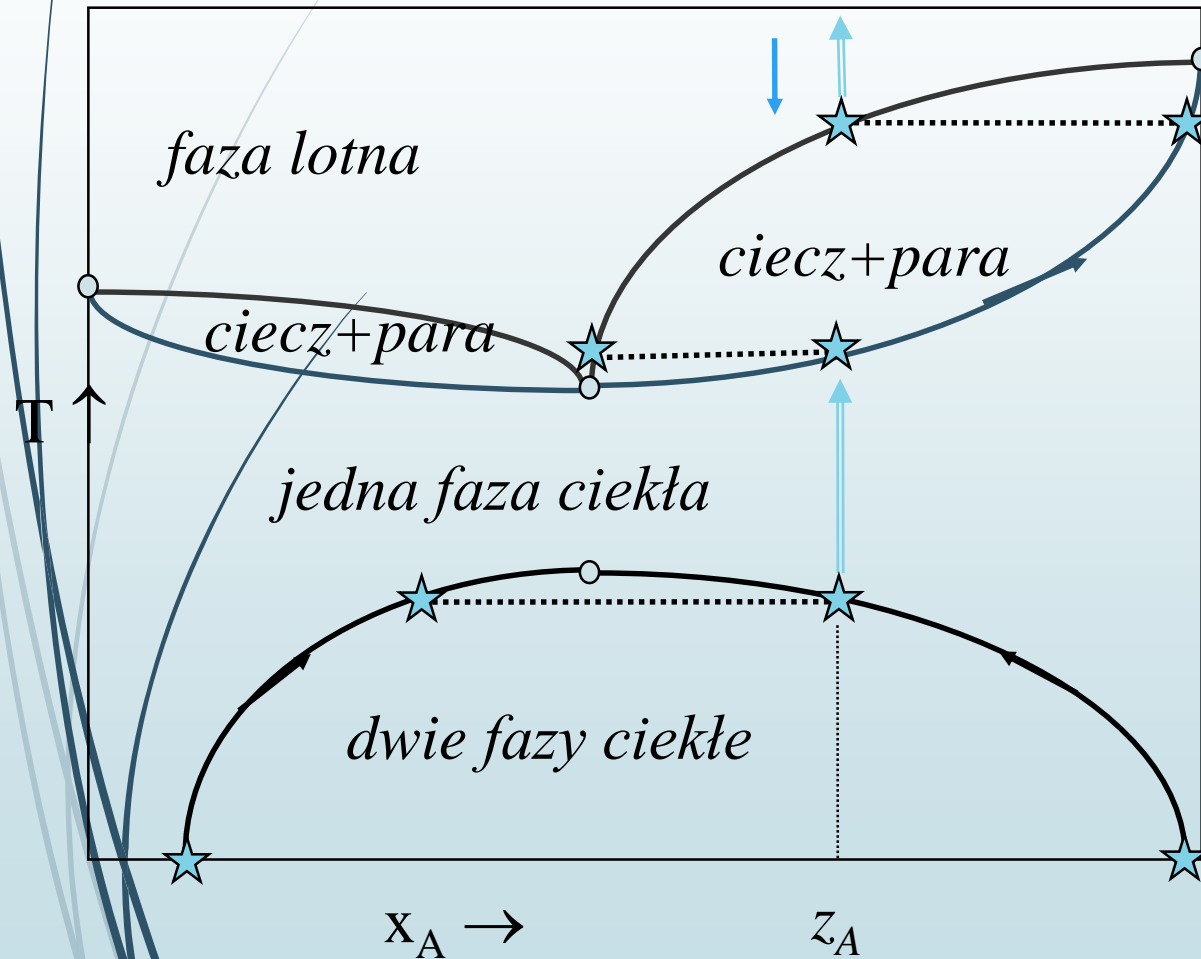
Destylacja cieczy wykazujących ograniczoną mieszalność

- Niewielka część składnika A rozpuszcza się w składniku B oraz niewielka część składnika B rozpuszcza się w składniku A. Przykładowo oktan – woda.
- Całkowita prężność pary jest sumą prężności składników: $p = p_A + p_B$. Ciecz wrze, gdy ta wartość osiągnie ciśnienie zewnętrzne. Dlatego destylacja odbywa się w temperaturze niższej niż izolowanych cieczy (prężności sumują się).
- Wrzenie wywołuje gwałtowne mieszanie uwalniając pary z obu faz.
- Wykorzystuje się do destylacji z parą wodną substancji wrażliwych na temperaturę.

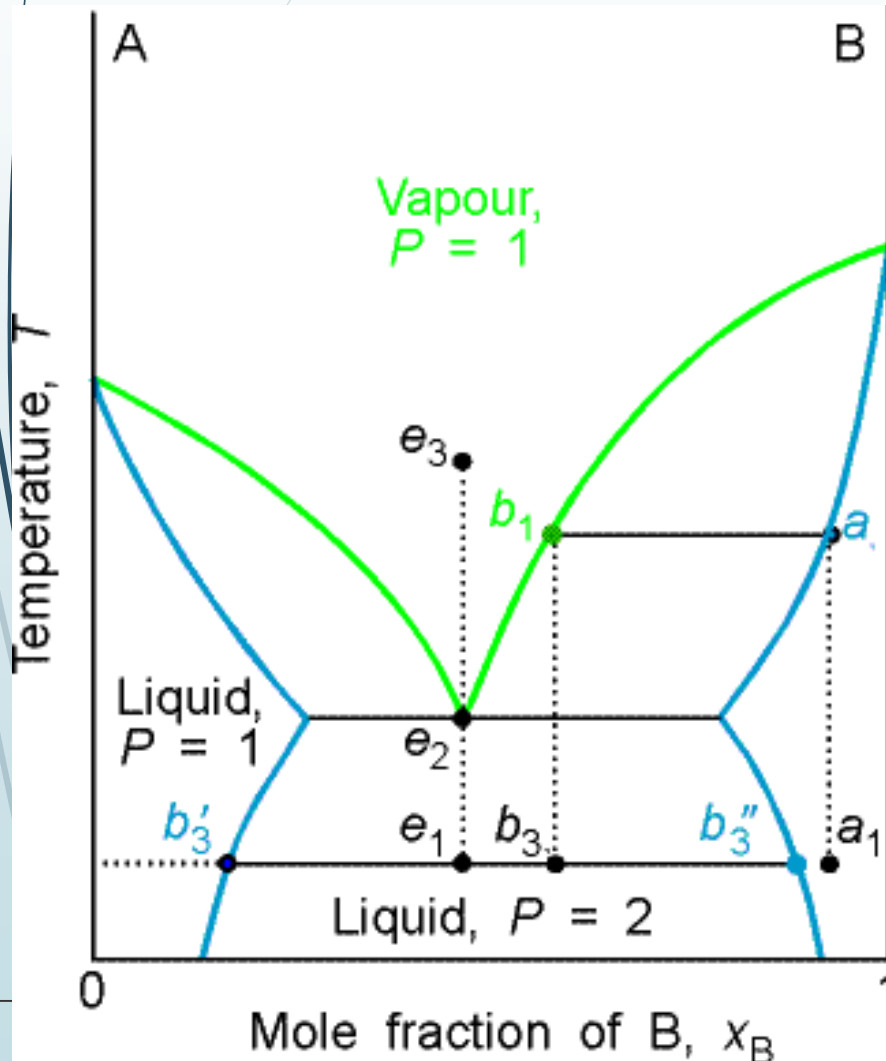


Destylacja cieczy wykazujących ograniczoną mieszalność

Przypadek odpowiadający sytuacji, gdy górna krytyczna temperatura mieszalności jest niższa od temperatury wrzenia składników.



Destylacja cieczy wykazujących ograniczoną mieszalność



Przypadek odpowiadający sytuacji, gdy górna krytyczna temperatura mieszalności jest wyższa od temperatury wrzenia składników, tzn. ciecz wrze zanim składniki osiągną całkowitą mieszalność.

Destylat fazy o składzie a_1 będzie układem dwuwarstwowym o składzie określonym przez punkt b_3 , a poszczególne fazy mają skład wyznaczony przez punkty b_3' oraz b_3'' .

Równowaga: CIAŁO STAŁE - CIECZ

Równowagi w układach termodynamicznych

3.3. 35

Roztwory nieidealne



Metodą analizy termicznej
wyznaczyć krzywe topnienia
w układzie dwóch ciał stałych z nie-
lub ograniczoną rozpuszczalnością.

Powyżej linii liquidus

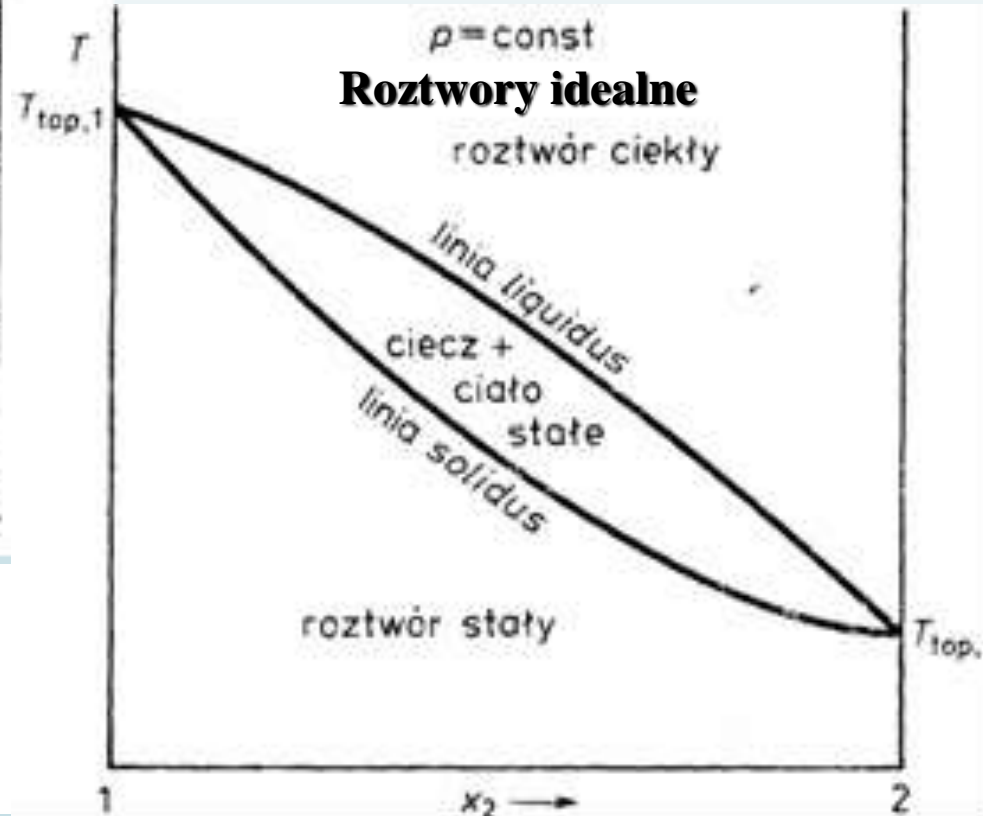
- układ jednofazowy ciekły

Na linii liquidus

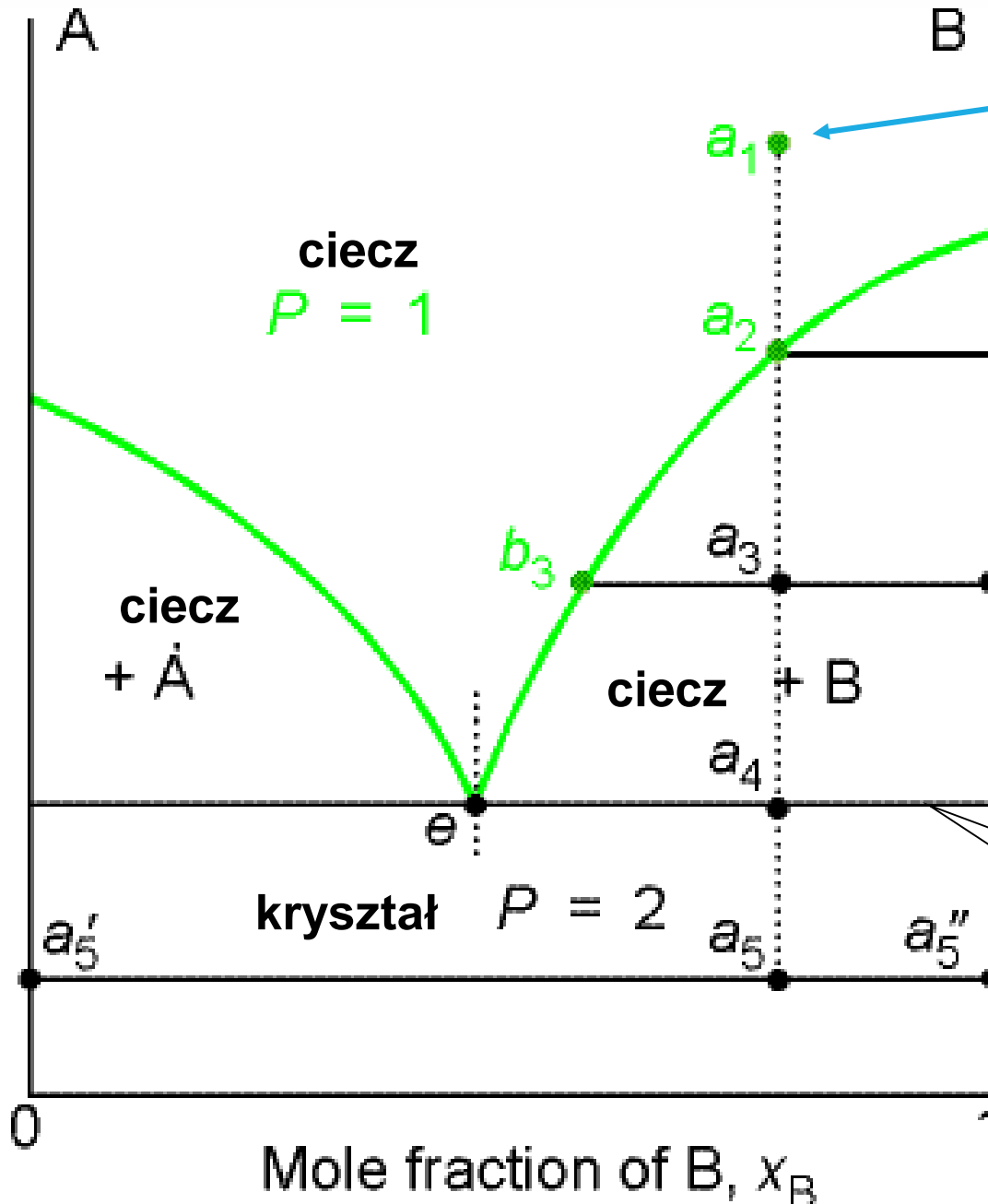
- układ dwufazowy: ciecz+ciało stałe

W punkcie eutektycznym

- Układ trójfazowy: ciecz + dwie fazy stałe



Równowagi w układach termodynamicznych



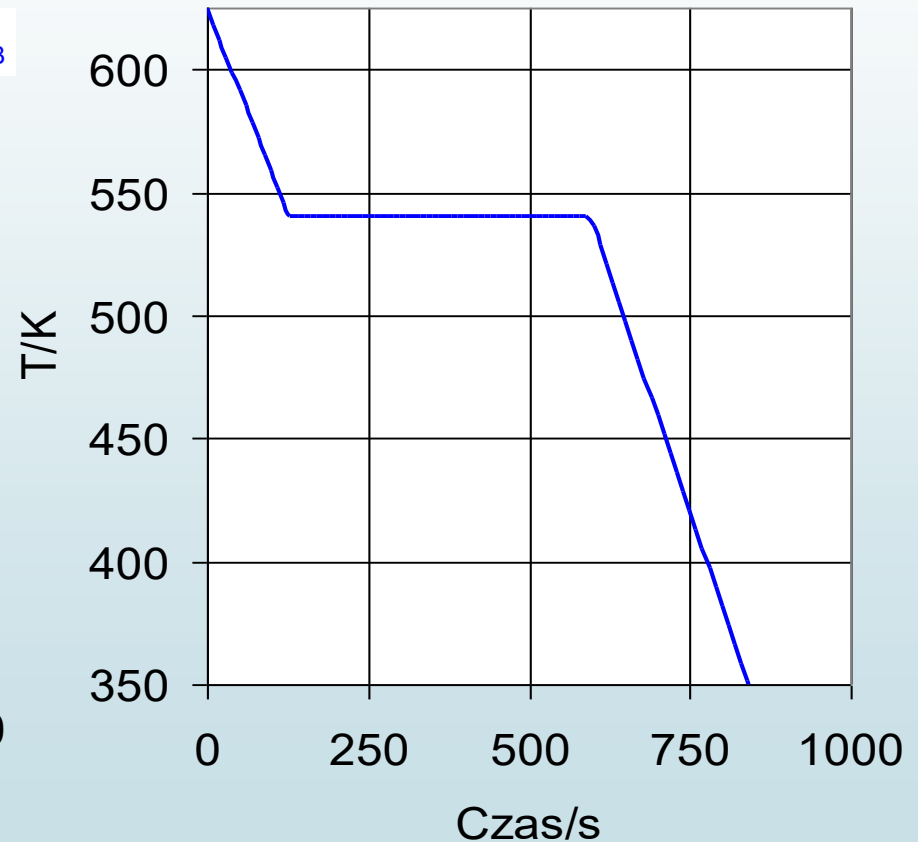
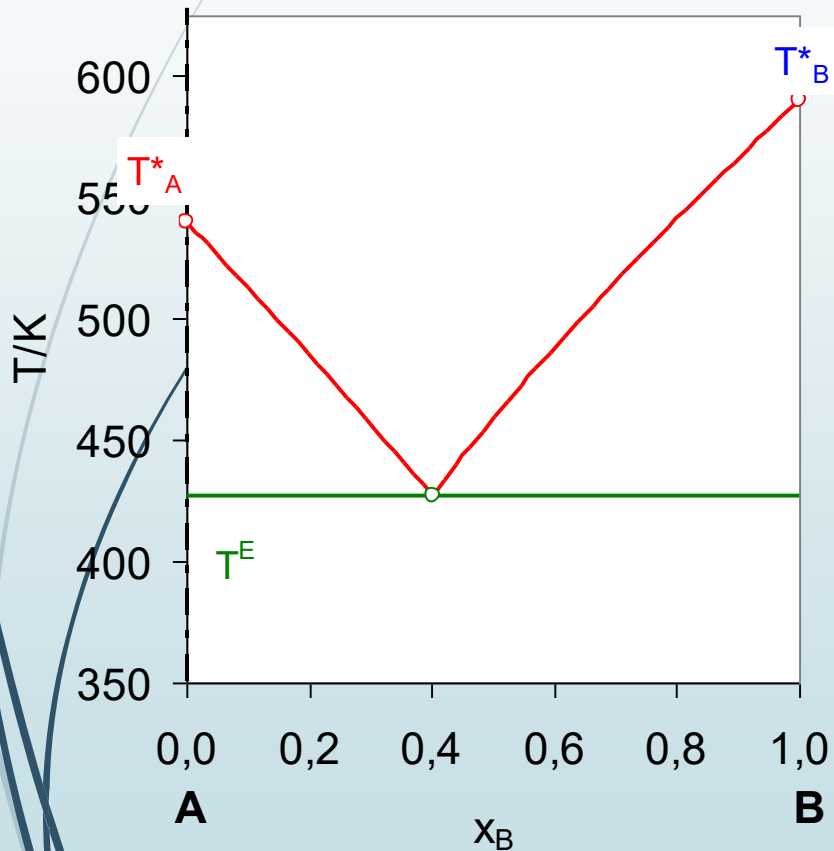
$a_1 \rightarrow a_2$: układ staje się dwufazowy, zaczyna się wytrącać czysta substancja B, faza ciekła wzbogacona jest w składnik A

$a_2 \rightarrow a_3$: zwiększanie ilościowe faz (skład fazy ciekłej określony jest przez punkt b_3)

$a_3 \rightarrow a_4$: osiągnięcie izoplety – skład fazy ciekłej i stałe stają się identyczne

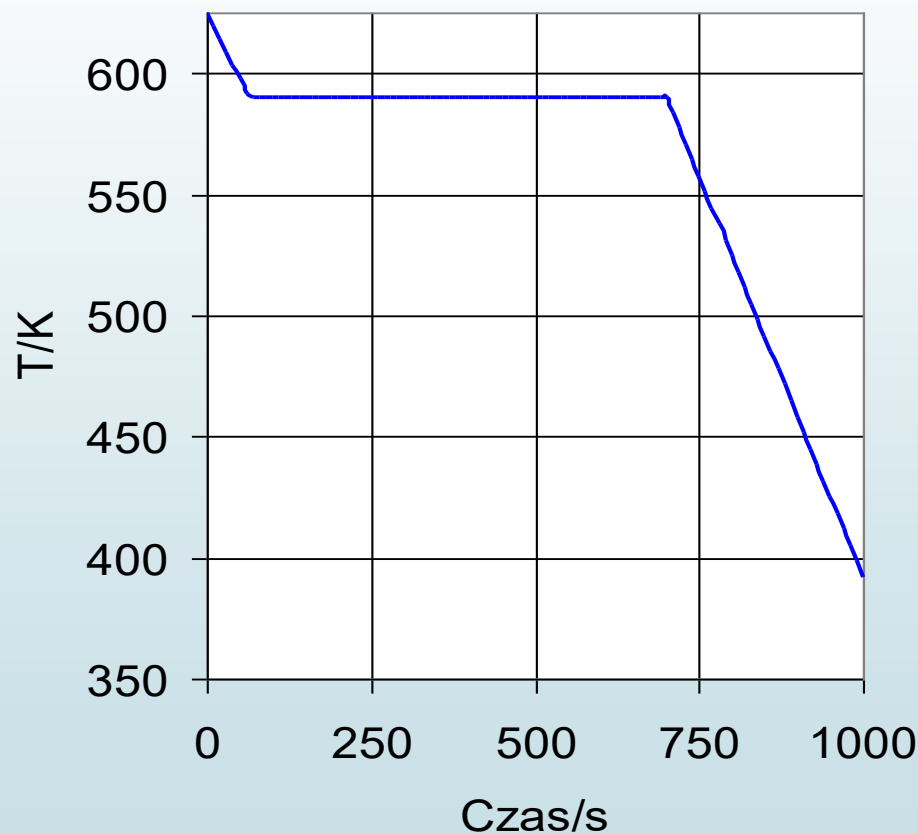
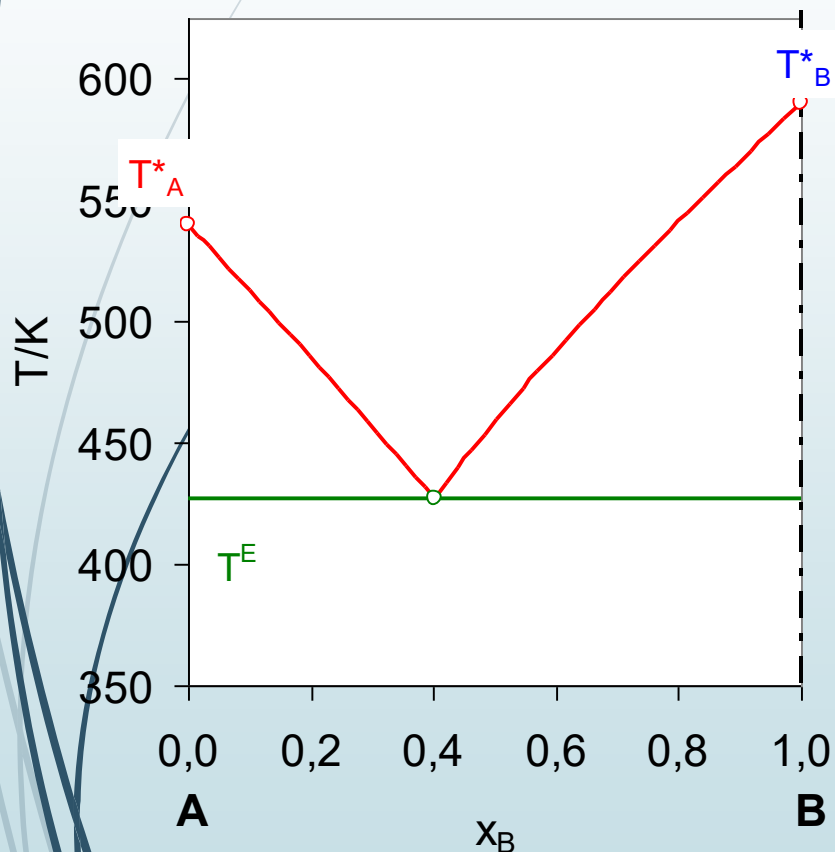
Izopleta – krzywa odpowiadająca składowi mieszaniny eutektycznej

Układ eutektyczny prosty doskonały Analiza termiczna (krzywe chłodzenia)



Czysty składnik A

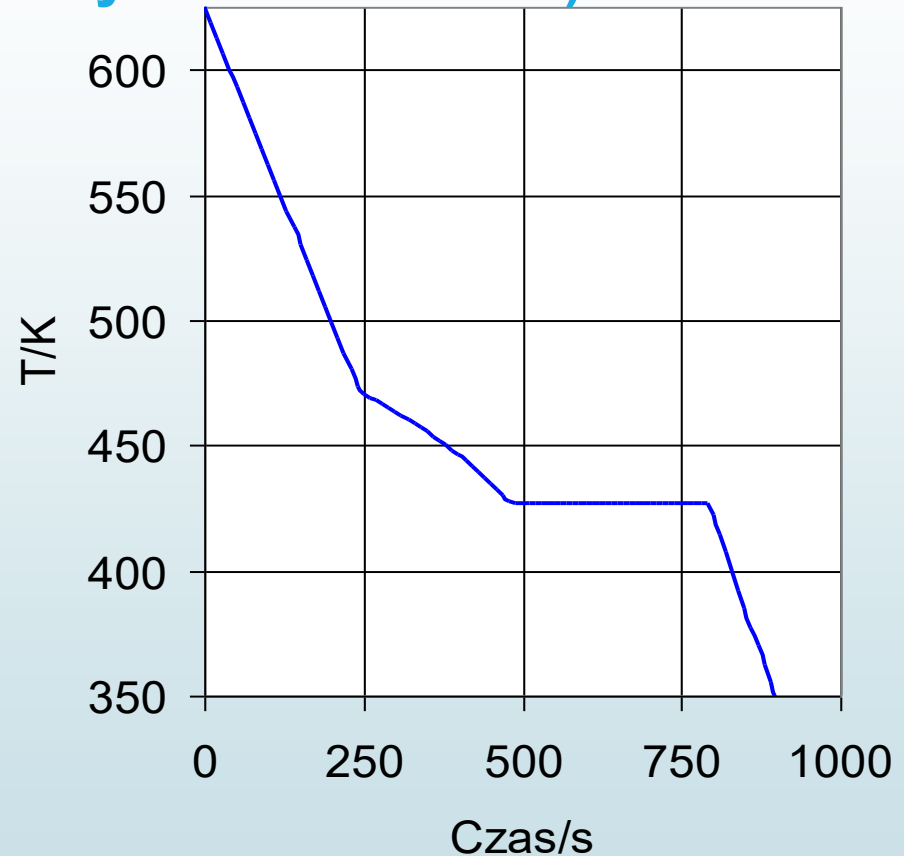
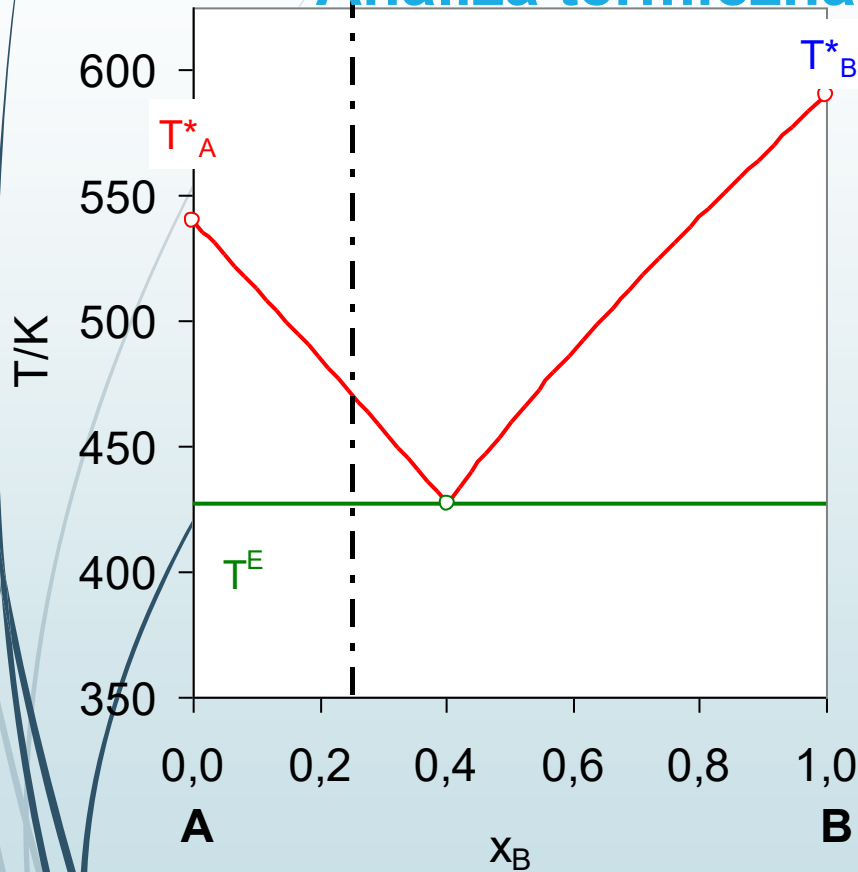
Układ eutektyczny prosty doskonały Analiza termiczna (krzywe chłodzenia)



Czysty składnik B

Układ eutektyczny prosty doskonały

Analiza termiczna (krzywe chłodzenia)

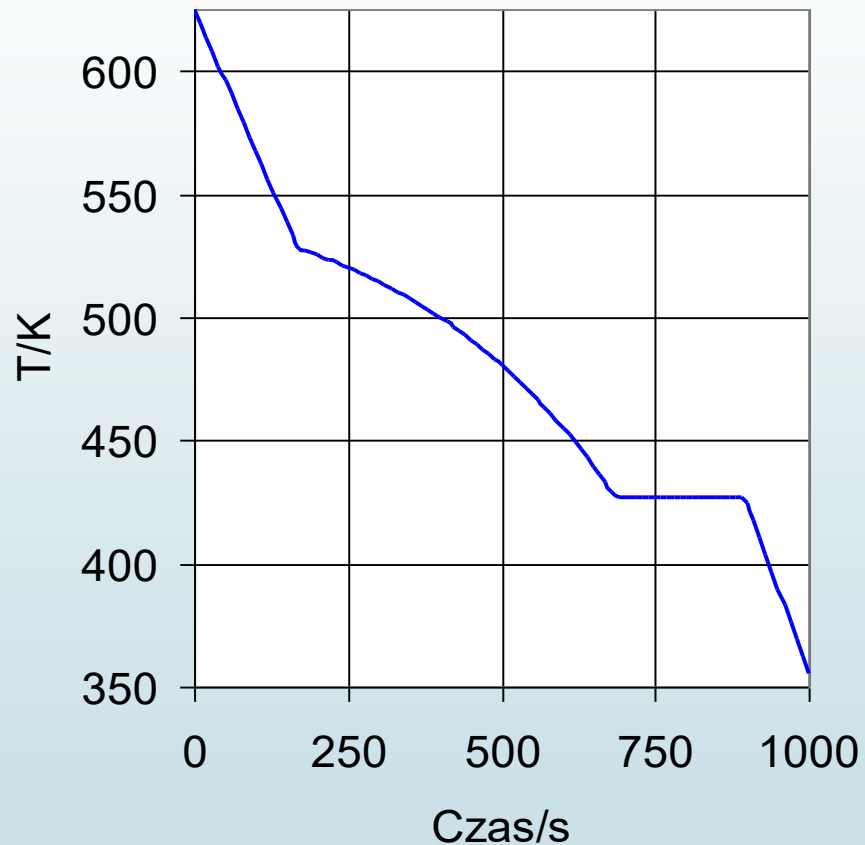
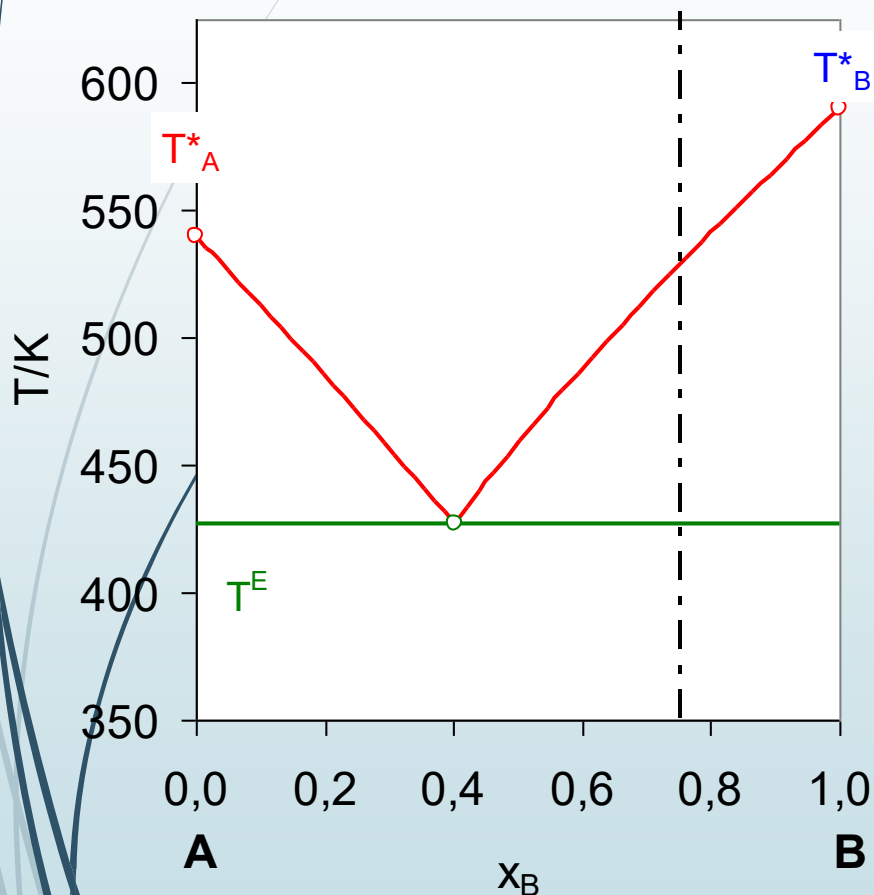


Roztwór $x_B = 0,250$

Roztwór o składzie eutektycznym $\rightarrow A_{(s)} + B_{(s)}$

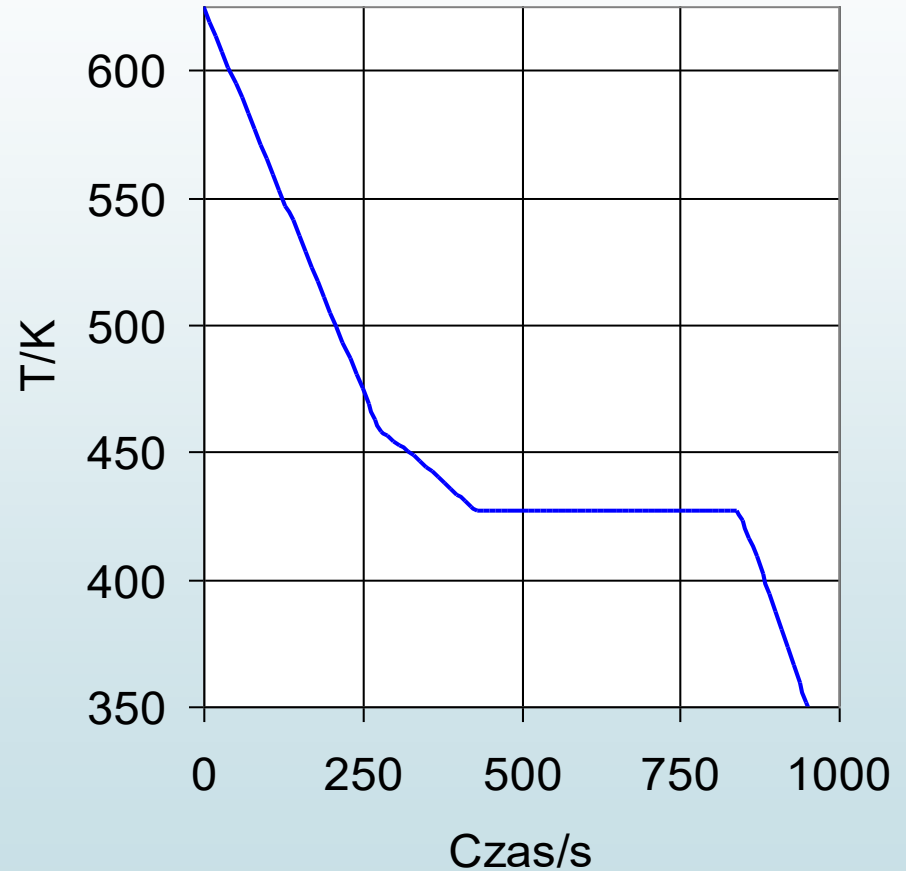
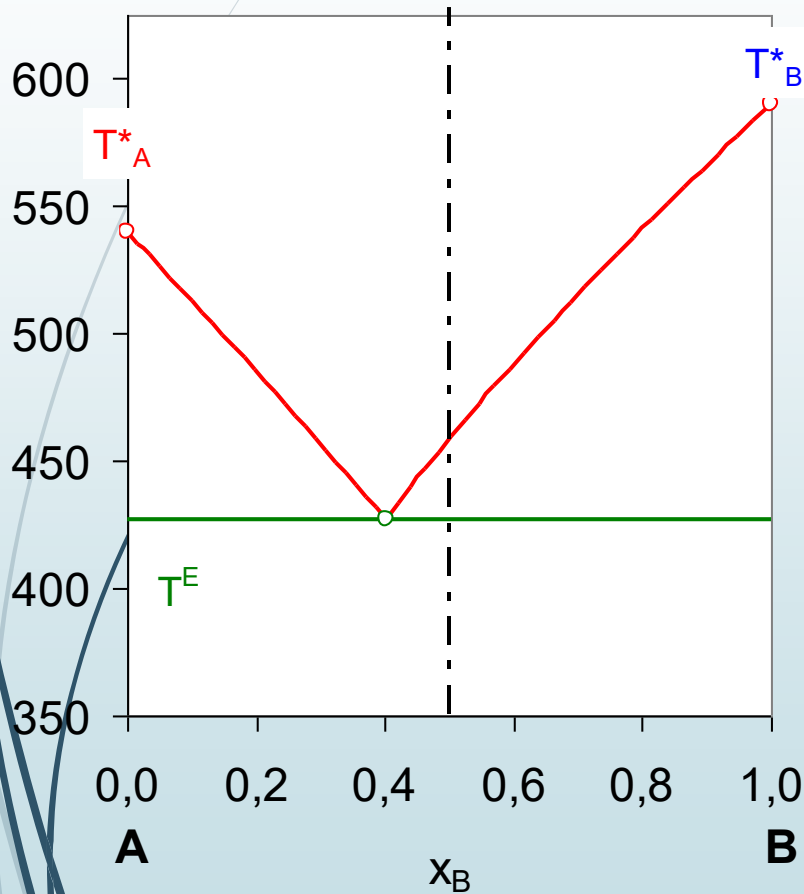
Układ eutektyczny prosty doskonały

Analiza termiczna (krzywe chłodzenia)



Roztwór $x_B = 0,750$

Układ eutektyczny prosty doskonały Analiza termiczna (krzywe chłodzenia)



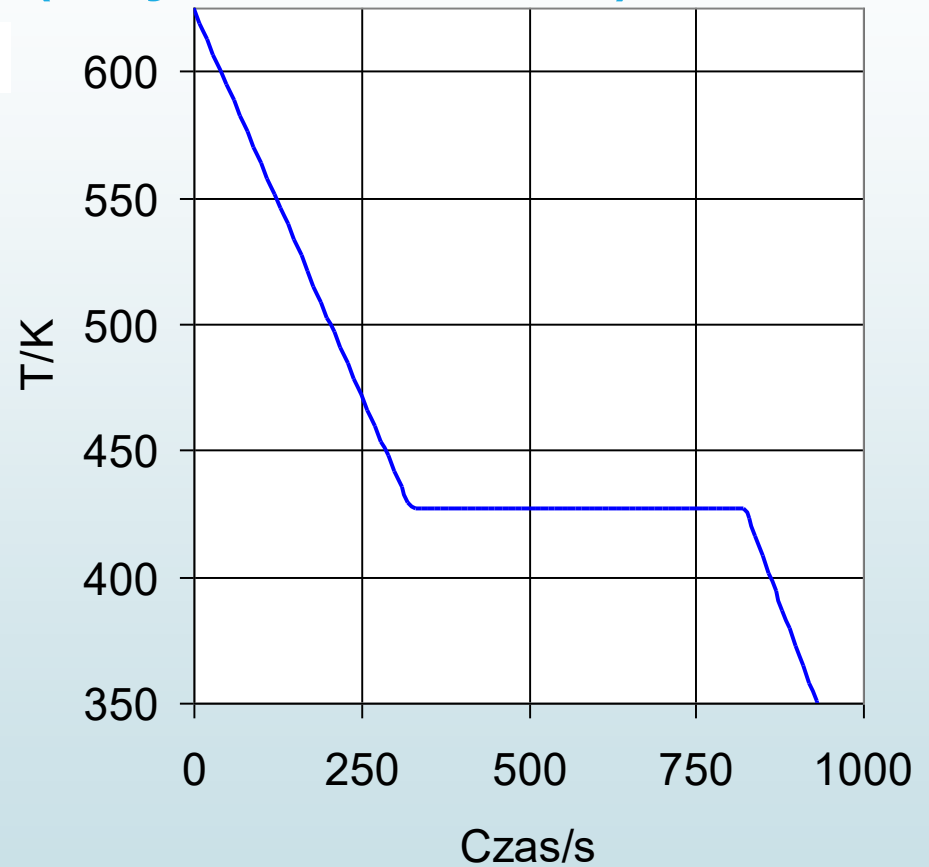
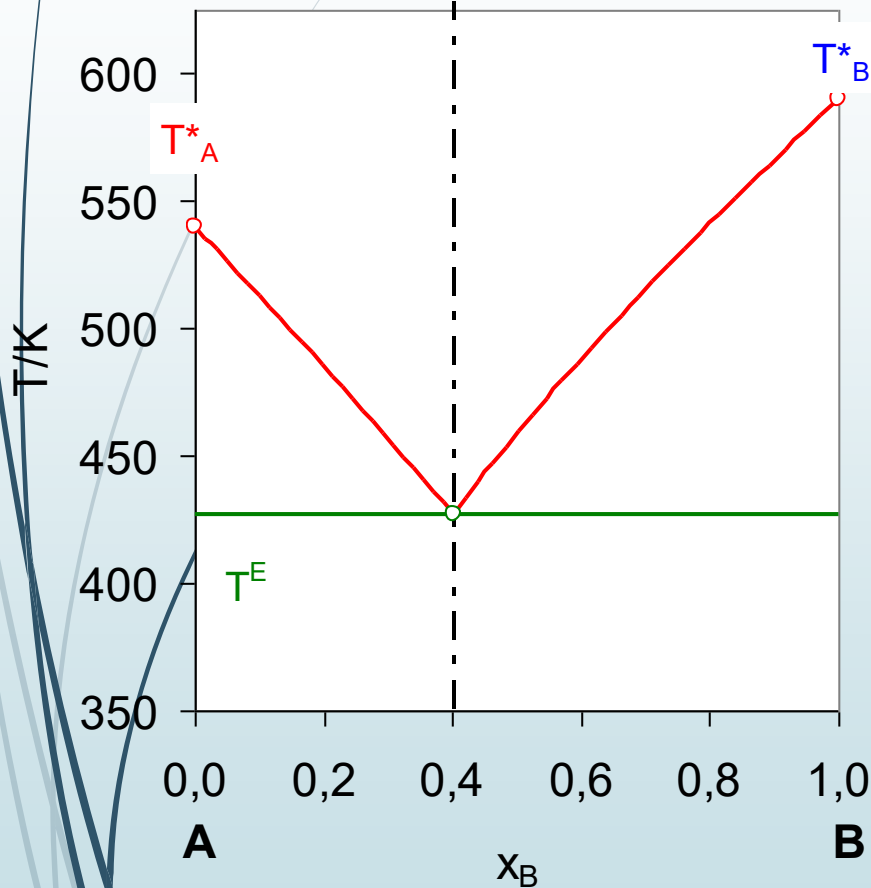
Roztwór $x_B = 0,500$



3.3. 42

Układ eutektyczny prosty doskonały

Analiza termiczna (krzywe chłodzenia)

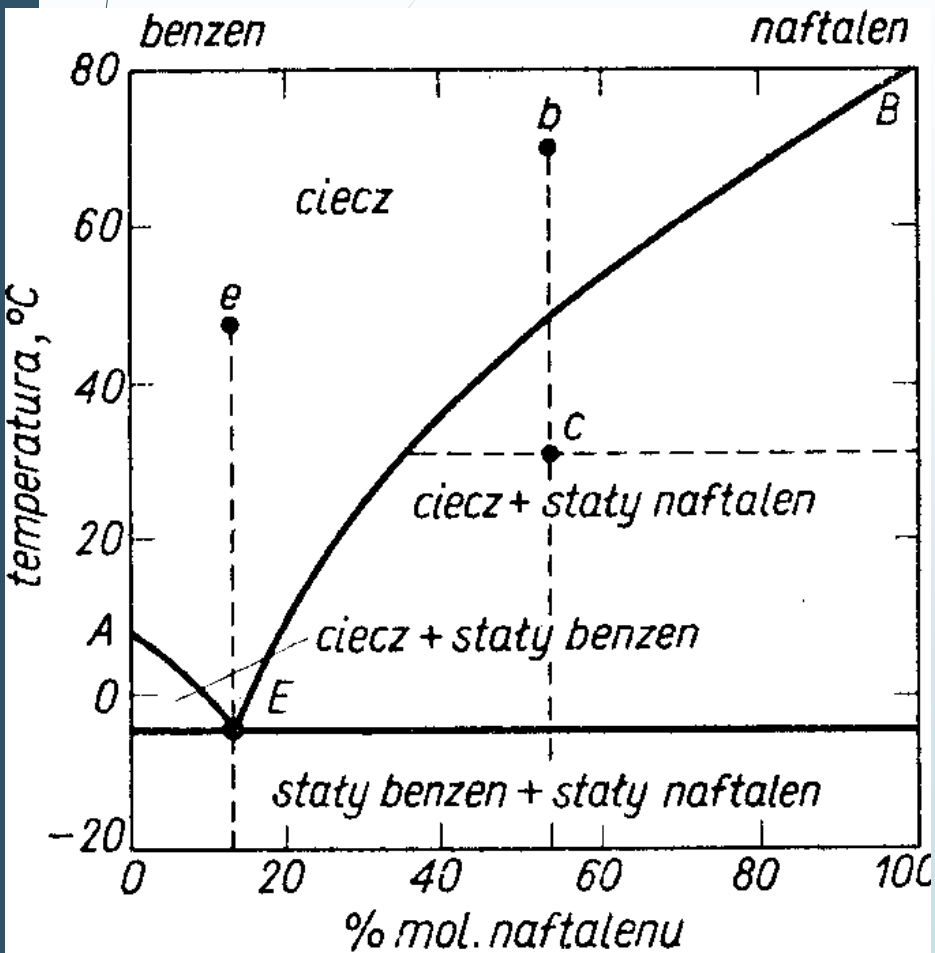


Roztwór eutektyczny $x_B = 0,4016$

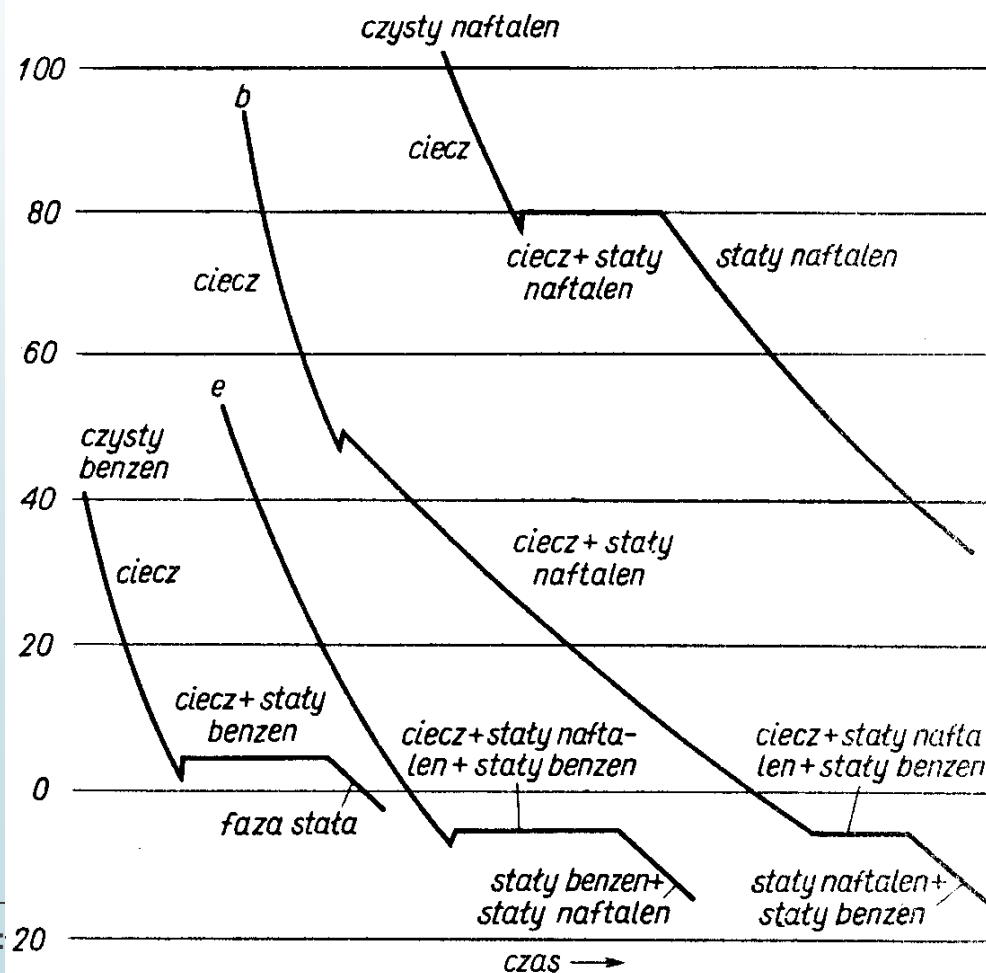
Równowagi w układach termodynamicznych

3.3. 43

Przykład: Układ dwuskładnikowy naftalen-benzen

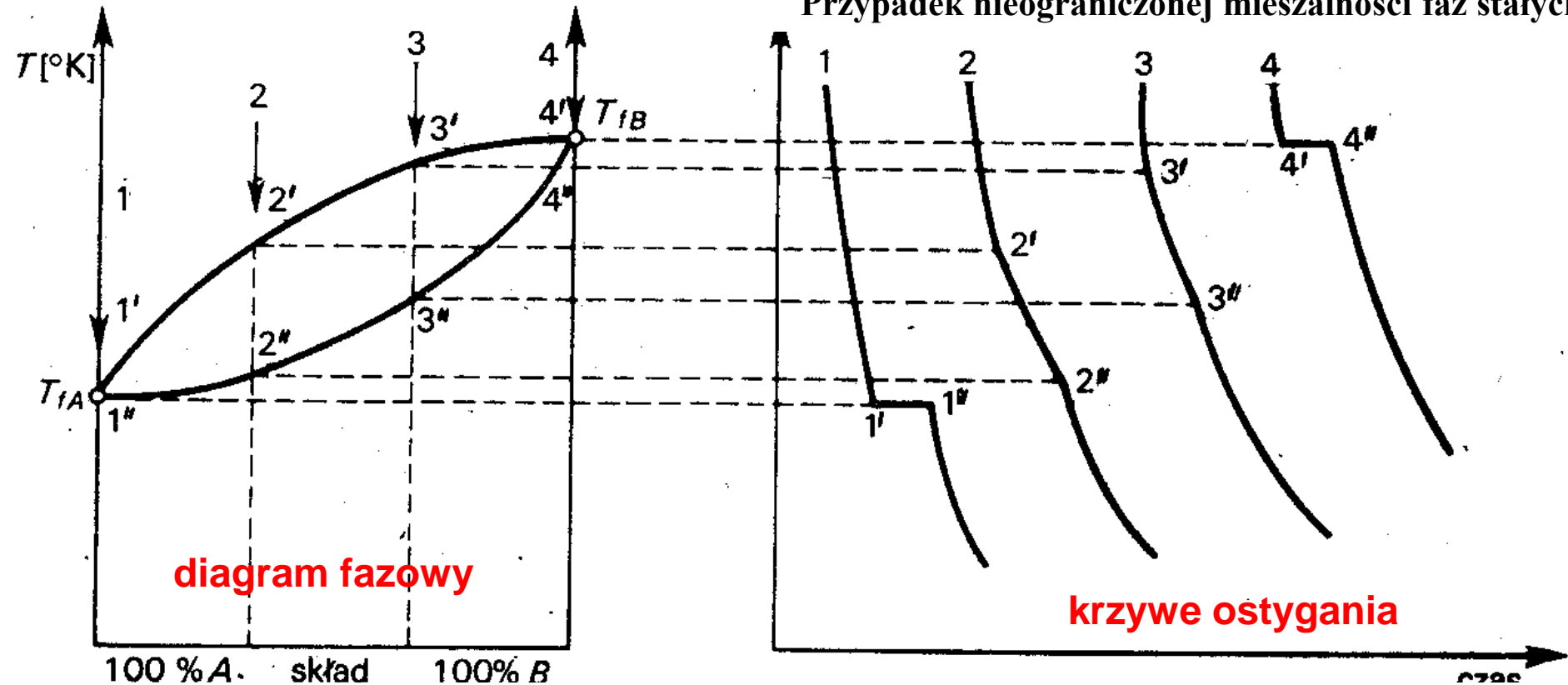


krzywe ostygnięcia



Równowagi w układach termodynamicznych

Przypadek nieograniczonej mieszalności faz stałych



- Na krzywych ostygnięcia czystych składników obserwuje się brak zmian temperatury układu w ich temperaturach topnienia.
- Liczba stopni swobody w temperaturze topnienia czystego składnika jest równa zero, gdyż $s = 1 - 2 + 1 = 0$.
- Przy składach 2 i 3 mamy w obszarze temperatur $2'2''$ i $3'3''$ jeden stopień swobody - na krzywych ostygnięcia pojawiają się załamania związane z początkiem (punkty $2'$ i $3'$) oraz końcem procesu krystalizacji (punkty $2''$ i $3''$).
- W tych przedziałach temperatur skład fazy ciekłej zmienia się wzdłuż krzywej liquidusu, zaś fazy stałej wzdłuż solidus.

Równowagi w układach termodynamicznych

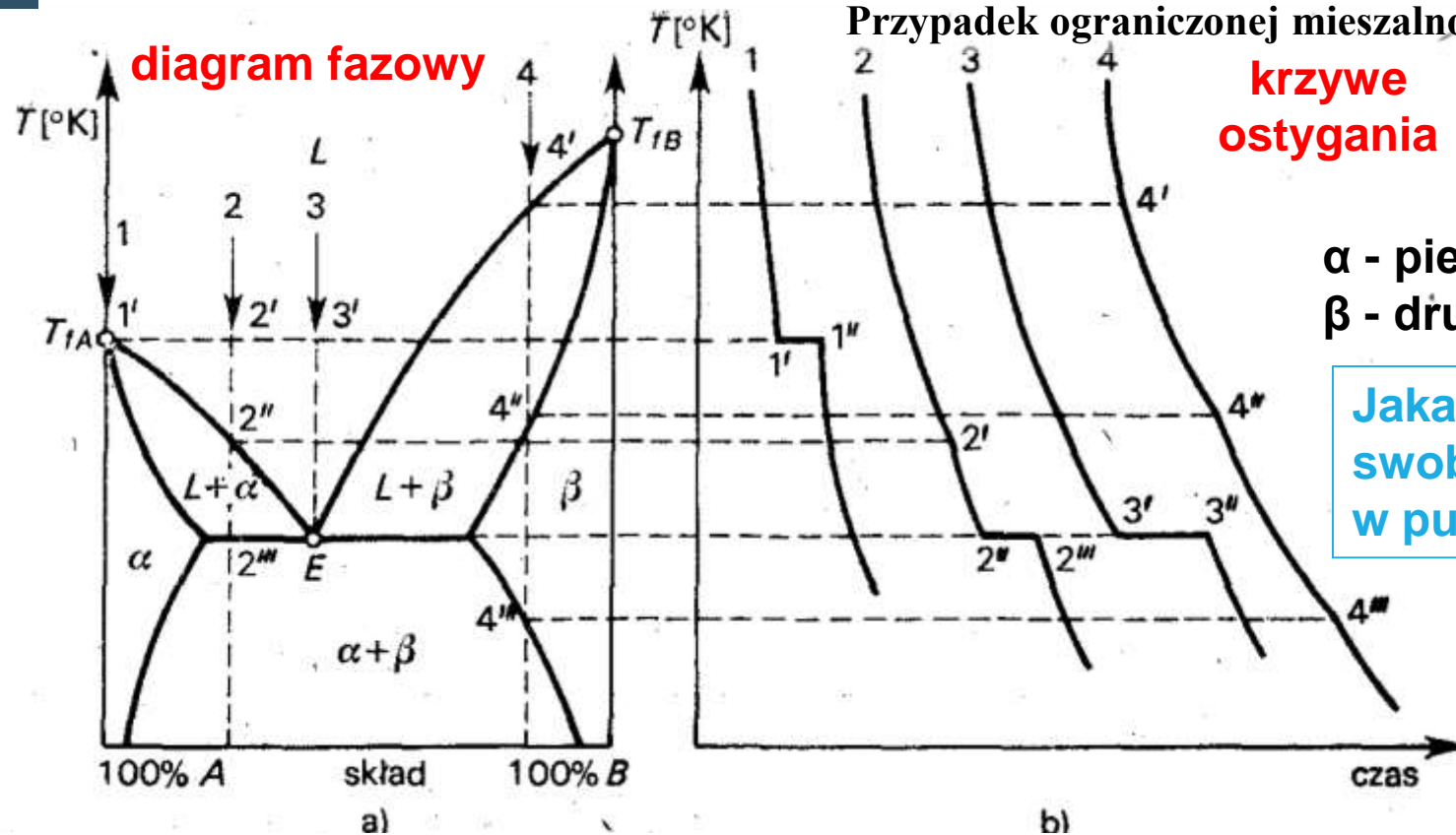
Przypadek ograniczonej mieszalności faz stałych

diagram fazowy

krzywe
ostygnięcia

α - pierwsza faza stała
 β - druga faza stała

Jaka jest liczba stopni swobody: $s = \alpha - \beta + 2$ w punktach 1', 2', 3' ?



- Krzywe ostygnięcia 1 i 3, odpowiadające czystemu układowi A i mieszaninie eutektycznej E, posiadającym zero stopni swobody w punktach topnienia (odcinki 1'1'' i 3'3'').
- Pierwsze załamanie krzywej 2 następuje w punkcie 2', w którym pojawiają się pierwsze kryształy fazy 2, o składzie podanym na krzywej solidus w tej temperaturze. W procesie krystalizacji ciekły roztwór wzbogaca się stopniowo w składnik B i po osiągnięciu składu eutektycznego E (punkt 2'') - pozostała część cieczy zastyga już w stałej temperaturze, jako mieszanina eutektyczna.
- Dla krzywej 4 pierwsze załamanie krzywej ostygnięcia pojawia się w punkcie 4', w którym rozpoczyna się krystalizacja roztworu stałego. Ostatnie krople cieczy znikają w punkcie 4'', nie osiągając składu mieszaniny eutektycznej. W przedziale temperatur 4'4'', stygnie stop o takim samym składzie jak ciecz wyjściowa. W punkcie 4'' na skutek znacznego obniżenia temperatury zmniejsza się rozpuszczalność A w B i ze stopu zaczynają się wydzielać kryształy fazy α . Jest to przyczyną pojawienia się ostatniego załamania w punkcie 4''.

Układ eutektyczny prosty

Zastosowania:

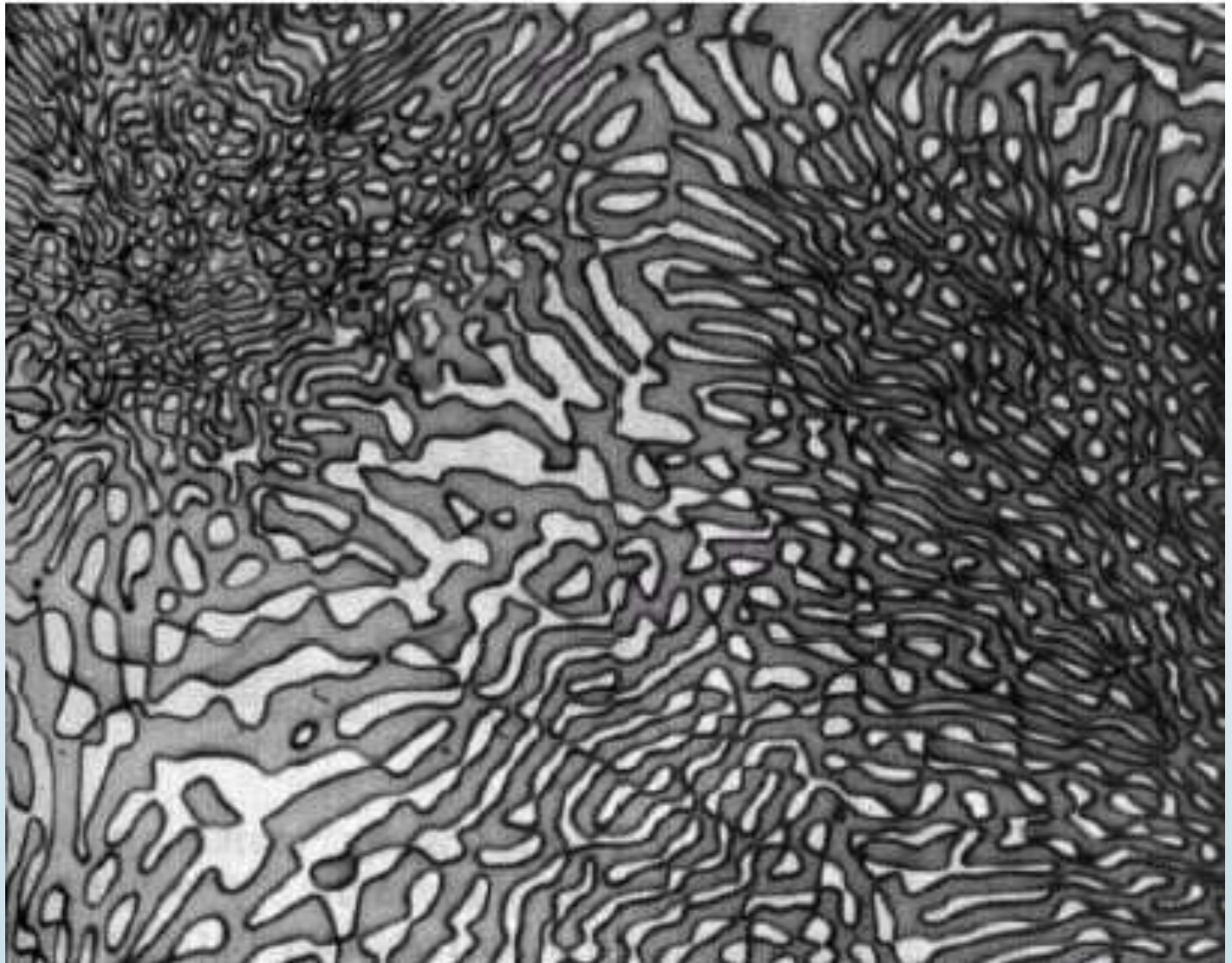
- Stopy lutownicze dla potrzeb elektroniki (Pb - Sn - Cd)
- Niskotopliwe stopy eutektyczne (wieloskładnikowe);
 $T_{\text{top}} < 100^{\circ}\text{C}$ - samoczynne bezpieczniki przeciwpożarowe.
- Płyny niezamarzające do chłodziw samochodowych
(1,2 - etanodiol - woda; $t^{\text{E}} = -40^{\circ}\text{C}$)
- Walka z gołoledzią (NaCl - woda : $t^{\text{E}} = -21^{\circ}\text{C}$; CaCl₂ - woda : $t^{\text{E}} = -50^{\circ}\text{C}$)

Równowagi w układach termodynamicznych

Przykład oczyszczania metodą frakcyjnej krystalizacji

3.3. 47





Mikrostruktura Cu – Pt w obszarze dwufazowym