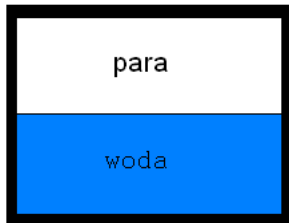
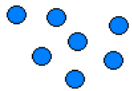


Przejścia fazowe.

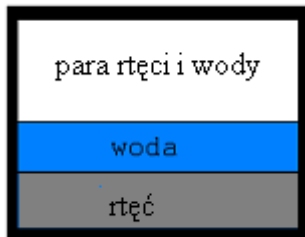


← powierzchnia rozdziału

- skokowa zmiana niektórych parametrów na granicy faz.



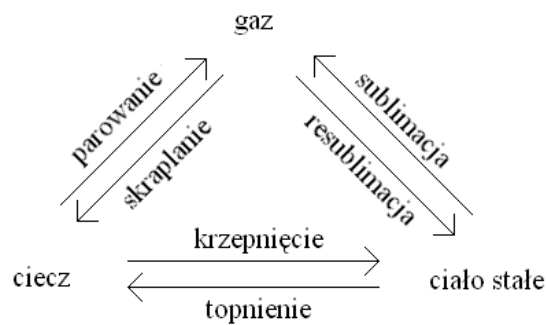
← kropelki wody w atmosferze

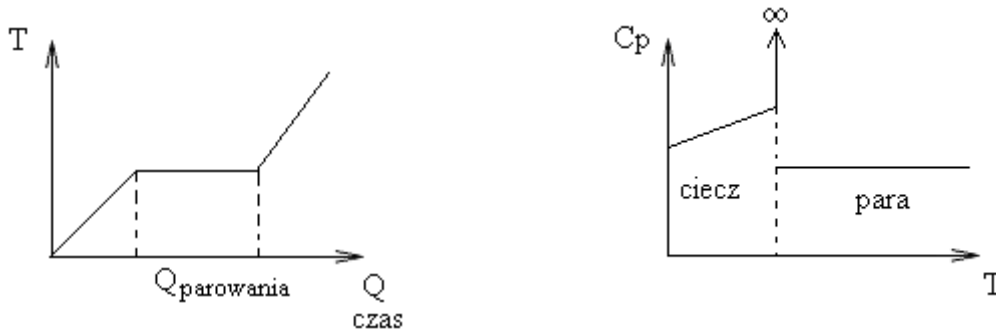


- dwie fazy ciekłe
- jedna faza gazowa
- dwa składniki

Przykłady przejść fazowych:

- zmiany stanu skupienia



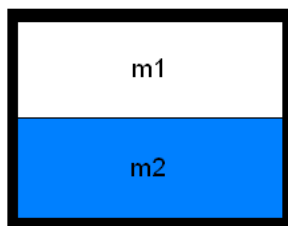


$Q_{przemiany} \neq 0$ - przemiana fazowa I rodzaju,

c_p - zmienia się skokowo

$Q_{przemiany} = 0$ - różne pochodne parametrów względem temperatury – przemiany II rodzaju.

Rozważmy dwie fazy:



$m_1 + m_2 = const$ - układ jest izolowany

Współistnienie faz ma miejsce, jeśli są one ze sobą w równowadze.

$$p^{(1)} = p^{(2)}, \quad T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$dp = 0, \quad dT = 0$$

Równowaga mechaniczna i termiczna nie wystarcza, by fazy znajdowały się w równowadze. Warunkiem wystarczającym jest minimum funkcji Gibbsa G :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial m_1} \right)_{p,T,m_2}, \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial m_2} \right)_{p,T,m_1}$$

Dla rozważanej przemiany w stanie odbiegającym od równowagi:

$$(dG)_{T,p} = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 < 0$$

$$(\mu_1 - \mu_2) dm_1 < 0, \quad dm_2 = -dm_1$$

Ta nierówność jest spełniona, jeśli:

$$dm_1 < 0 \quad \mu_1 > \mu_2$$

lub:

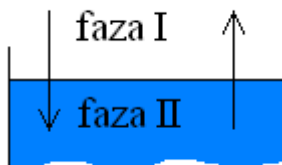
$$dm_1 > 0 \quad \mu_1 < \mu_2$$

Znaczy to, że strumień materii jest skierowany od fazy z większym potencjałem chemicznym do fazy o mniejszym potencjale.

W stanie równowagi:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{- warunek równowagi faz.}$$

Równowaga pomiędzy fazami ma charakter dynamiczny



cząstki przechodzą w obie strony

Potencjały chemiczne są funkcjami p i T :

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (*)$$

Warunek (*) wyznacza w płaszczyźnie (p, T) krzywą równowagi między fazą 1 i fazą 2. Można napisać:

$$p = p(T)$$

Wyznaczenie tej zależności jest na ogół trudne. Możemy jednak łatwo wyliczyć $\frac{dp}{dT}$.

Z (*) mamy:

$$d\mu_1(T, p) = d\mu_2(T, p)$$

Z relacji Gibbsa-Duhema:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

wynika, że:

$$d\mu_1(p, T) = -\frac{S_1}{N_1} dT + \frac{V_1}{N_1} dp$$

$$d\mu_2(p, T) = -\frac{S_2}{N_2} dT + \frac{V_2}{N_2} dp$$

Wprowadzając oznaczenia:

$$\tilde{S}_i = \frac{S_i}{N_i}, \quad \tilde{V}_i = \frac{V_i}{N_i}, \quad i = 1, 2$$

i z warunku równości potencjałów otrzymujemy:

$$-\tilde{S}_1 dT + \tilde{V}_1 dp = -\tilde{S}_2 dT + \tilde{V}_2 dp$$

$$dp(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) = dT(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$$

a stąd wynika:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}$$

Równanie Clapeyrona-Clausiusa

Definiując:

$$\tilde{Q}_{przemiany} = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$$

dostajemy:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{Q}_{przemiany}}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)T}$$

Dla przemiany zachodzącej z pochłonięciem ciepła $\tilde{Q}_{przem} > 0$

$$\frac{dp}{dT} > 0 \quad \text{jeśli } \tilde{V}_2 > \tilde{V}_1 \quad (\text{np. wrzenie wody})$$

Przykład: Topnienie lodu.

W temperaturze 0°C (273.15°K): $\tilde{V}_2(\text{woda}) = 1\text{cm}^3$, $\tilde{V}_1(\text{łód}) = 1.091\text{cm}^3$, $Q_{przem} = 333.7 \frac{\text{J}}{\text{g}}$

Otrzymujemy:

$$\frac{dT}{dp} = -7.417 \cdot 10^{-8} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = -0.0075 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$$

Zależność ciśnienia pary nasyconej od temperatury.

Jeśli założyć, że $\tilde{V}_{para} \gg \tilde{V}_{ciecz}$, to:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{Q}_{przem}}{T\tilde{V}_{para}}$$

Korzystając z równania stanu gazu doskonałego dla pary można napisać:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\tilde{Q}_{przem}}{RT^2}$$

Przyjmując $\tilde{Q}_{przem} = const$ po scałkowaniu dostajemy:

$$p = c \exp\left(-\frac{\tilde{Q}_{przem}}{RT}\right)$$

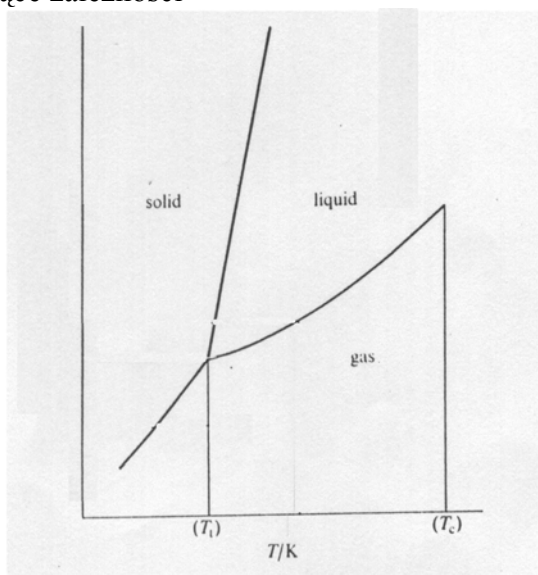
a stałą c można wyznaczyć z warunków $p = p_0$ i $T = T_0$..

Dotąd rozważaliśmy istnienie dwóch faz. Teraz rozważmy istnienie trzech faz: ciekłej (1), gazowej (2) i stałej (3). Aby układ znajdował się w równowadze muszą być spełnione następujące warunki:

$$\begin{array}{lll} \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p), & \mu_1(T, p) = \mu_3(T, p), & \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p) \\ \text{(krzywa wrzenia)} & \text{(krzywa topnienia)} & \text{(krzywa sublimacji)} \end{array}$$

Istnieje punkt wspólny tych trzech krzywych – jest to tzw. **punkt potrójny**.

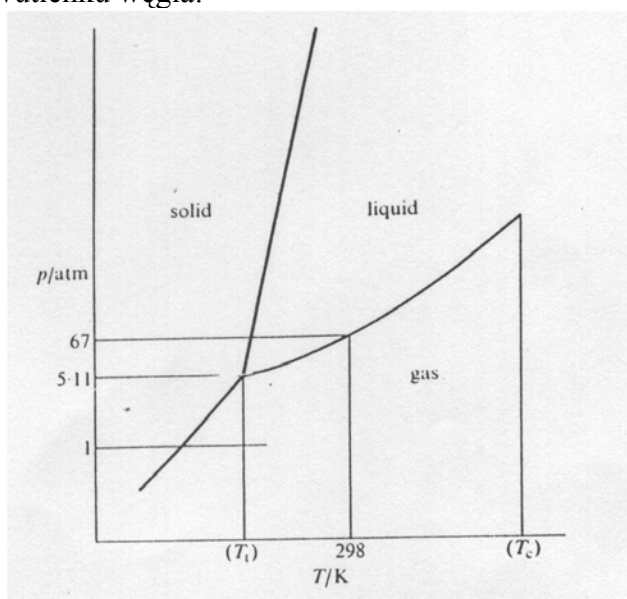
Dla wody mamy następujące zależności



Wykres fazowy dla wody.

punkt potrójny: $T = 0,01^\circ C$, $p = 610,62 Pa$ /

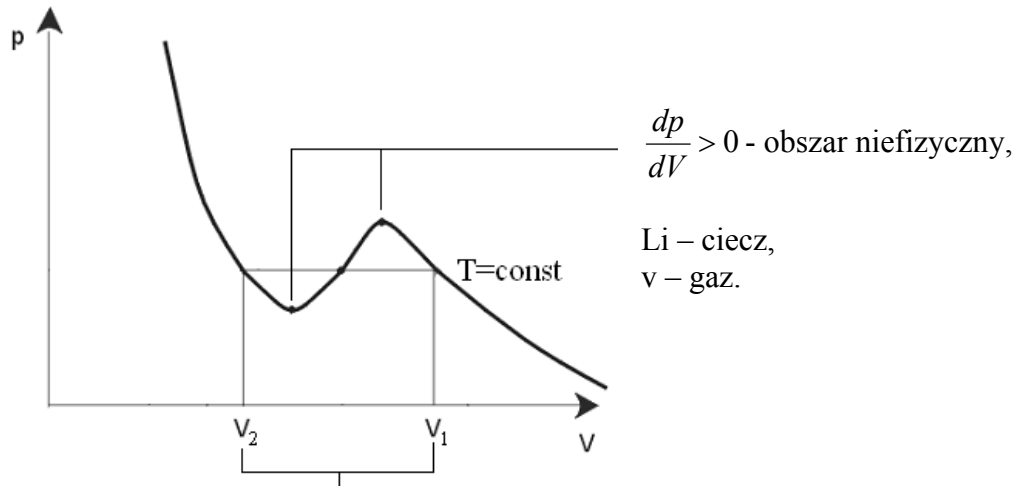
Wykres fazowy dla dwutlenku węgla:



punkt potrójny: $T = -56.6 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 5.1 \text{ atm}$

punkt krytyczny: $T_K = 31 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_K = 73 \text{ atm}$

Konstrukcja Maxwella.



współistnienie cieczy i gazu: $p_{Li}=p_v$, $T_{Li}=T_v$, $\mu_{Li}(p,T)=\mu_v(p,T)$.

$U(V, T)$ - przy ustalonej ilości cząstek:

$$\Delta U = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Nie mamy tutaj wkładu od $\int \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$, bo $dT = 0$ - proces izotermiczny.

U jest różniczką zupełną, można zatem liczyć ΔU wzdłuż dowolnej krzywej, w szczególności wzdłuż prostej $p_{Li} = p_v$ lub wzdłuż krzywej van der Waalsa:

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

Zatem:

$$\Delta U = -p_{Li}(V_2 - V_1)$$

oraz:

$$\Delta U = -RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

z porównania wynika:

$$-p_{Li}(V_2 - V_1) = -RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

można z tego warunku i równania van der Waalsa określić p_{Li}, V_1, V_2 .

Reguła faz Gibbsa.

Załóżmy, że mamy układ wielofazowy i wieloskładnikowy:

K - liczba składników

P - liczba faz (np: gazowa, ciekła, stała).

Każda faza może być traktowana jako podsystem całego systemu.

Dla każdej fazy możemy zapisać:

$$dU^{(i)} = T^{(i)} dS^{(i)} - p^{(i)} dV^{(i)} + \sum_{l=1}^K \mu_l^{(i)} dN_l^{(i)} \quad i = 1, 2, \dots, P$$

Dla każdej fazy $U^{(i)}$ jest funkcją $K + 2$ zmiennych ekstensywnych $S^{(i)}, V^{(i)}, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)}$.
Razem dla P faz mamy $P(K + 2)$ zmiennych.

Jeśli system jest w równowadze termodynamicznej, to mamy następujące warunki na zmienne:

$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(P)}$ - równowaga cieplna

$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(P)}$ - równowaga mechaniczna

$\mu_l^{(1)} = \mu_l^{(2)} = \dots = \mu_l^{(P)}$, $l = 1, \dots, K$ - równowaga chemiczna

Każda linia zawiera $P - 1$ warunków wiążących zmienne.

Razem mamy $(P - 1)(K + 2)$ warunków.

Ponieważ $T^{(i)}, p^{(i)}, \mu_l^{(i)}$ są funkcjami $S^{(i)}, V^{(i)}, N_l^{(i)}$, to liczba niezależnych zmiennych jest równa:

$$(K + 2)P - (K + 2)(P - 1) = K + 2.$$

Wystarczy znać tylko wartości $K + 2$ zmiennych ekstensywnych, aby określić stan równowagi całego systemu.

Jeśli rozważymy przypadek, że P ekstensywnych zmiennych (np.: $V^{(i)}, i = 1, \dots, P$) określa rozmiar każdej z faz, to potrzebujemy

$$F = K + 2 - P$$

zmiennych intensywnych - **reguła faz Gibbsa.**

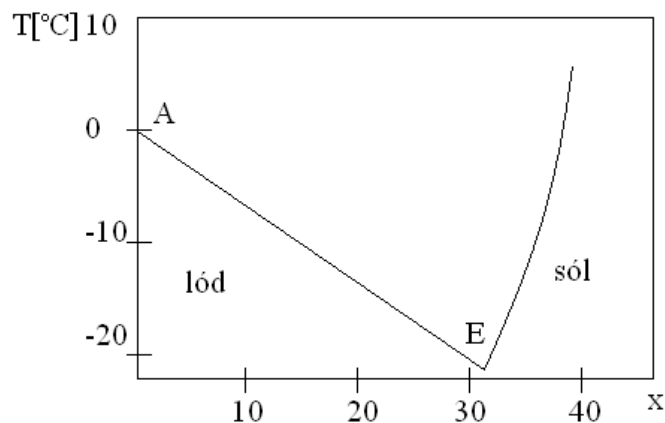
Przykłady:

1) Zbiornik zawierający gaz w objętości V :

$K = 1, P = 1 \Rightarrow F = 2$ - dwa parametry intensywne p i T .

2) $K = 1, P = 2 \Rightarrow F = 1$ - możemy zmieniać np. T , a wartość p określa równanie $p(T)$ (np. woda w równowadze z parą).

- 3) $K = 1, P = 3 \rightarrow F = 0$ - punkt potrójny, wszystkie parametry określone.
- 4) $K = 2, P = 1 \rightarrow F = 3$ - nienasycony roztwór soli kuchennej $NaCl$, możemy zmieniać ciśnienie, temperaturę, stężenie $NaCl$.
- 5) $K = 2, P = 2 \rightarrow F = 2$ - nad roztworem mamy jego parę. Możemy zmieniać tylko dwa parametry.
- 6) $K = 2, P = 3 \rightarrow F = 1$ - mamy roztwór nasycony w równowadze ze swoją parą (fazy: gaz, ciecz, ciało stałe: lód lub $NaCl$). Możemy zmieniać tylko 1 parametr.
- 7) $K = 2, P = 4 \rightarrow F = 0$ - mamy fazę gazową, roztwór nasycony (ciecz) i dwie fazy stałe (lód, kryształy soli).



Zależność temperatury krzepnięcia roztworu $NaCl$ w wodzie od składu roztworu.

Stężenie roztworu: x części $NaCl$ na 100 części H_2O .

E jest to tzw. **punkt eutektyczny** - punkt współistnienia czterech faz. Dla roztworu soli $NaCl$ w wodzie, jego parametry wynoszą:

$$T = -21,5^{\circ}C, \quad x = 31,3$$

Jeśli oziębamy roztwór rozcieńczony, to najpierw wydzieli się czysty lód.

Jeśli oziębamy roztwór stężony, to początkowo wydzieli się czysta sól i układ zmierza do punktu eutektycznego.

Reguła faz Gibbsa w przypadku, gdy poszczególne składniki układu mogą wchodzić w reakcje chemiczne:

$$F = K + 2 - P - R,$$

gdzie R - liczba zachodzących reakcji.