

Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

Równowagi fazowe w układach jednoskładnikowych

Tomasz Lubera

Pojęcia podstawowe

- Faza:
 - Jednolita fizycznie i chemicznie część układu oddzielona wyraźnie ukształtowaną powierzchnią rozdziału.
- Składnik:
 - Część układu złożona z takich samych rodzajów atomów połączonych ze sobą w takich samych stosunkach ilościowych.
- Równowaga fazowa:
 - Współistnienie ze sobą dwóch lub więcej faz o **stałych** składach.

Reguła faz Gibbsa

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

- s - liczba stopni swobody:
 - Liczba parametrów układu ($p, T, x_i^j - x_\alpha^\beta$), które można *niezależnie* zmieniać, nie naruszając równowagi fazowej.
- α - liczba składników niezależnych:
 - Najmniejsza liczba składników z których można utworzyć dany układ równa różnicy pomiędzy liczbą wszystkich składników a liczbą współzależności między nimi (równania reakcji, zasada elektroobojętności).
- β – liczba faz

Wykresy fazowe

- Pola:

- 1 faza

- $s = 2 (p, T)$ 221293

- Linie:

- 2 fazy

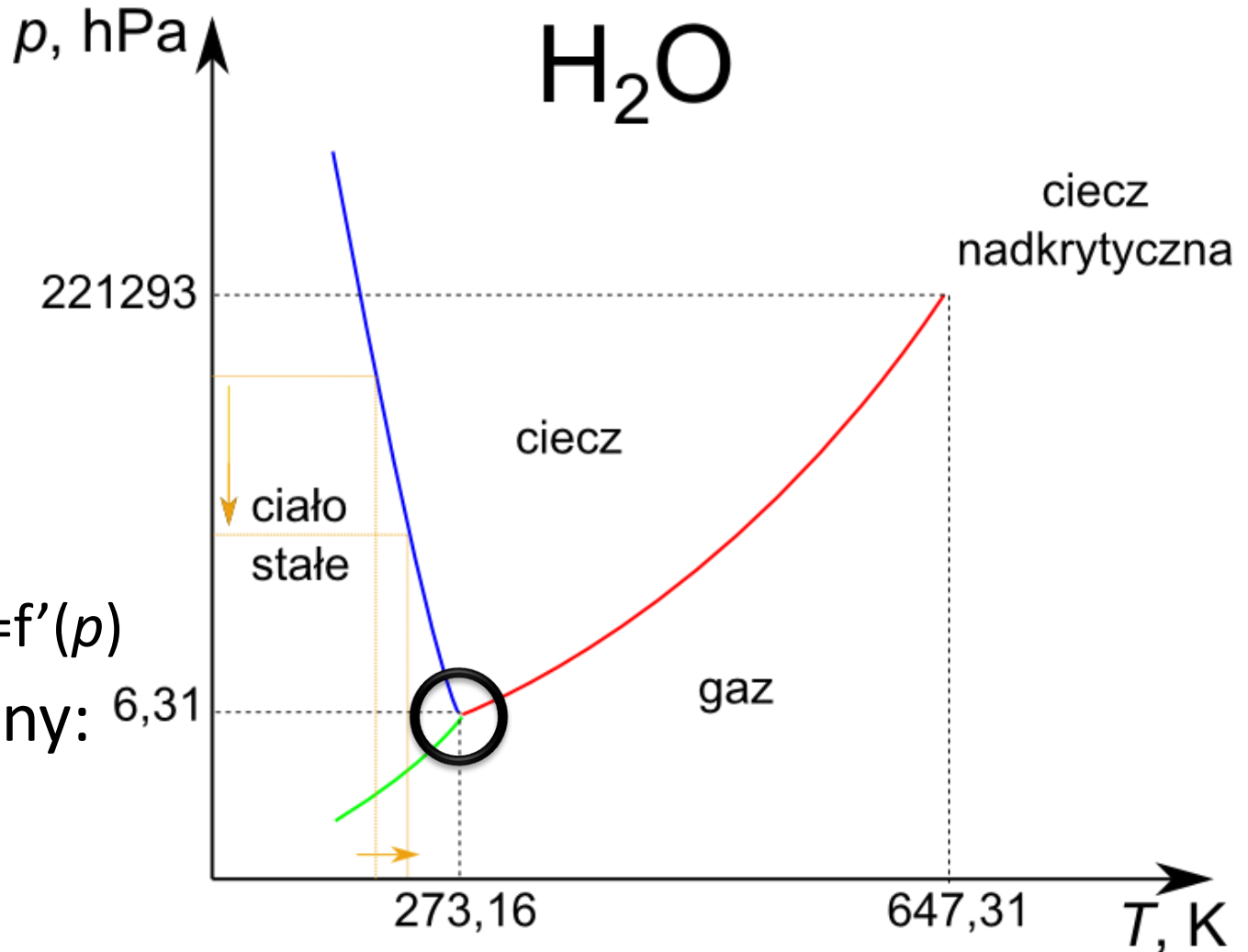
- $s = 1 (p / T)$

- $p = f(T) / T = f'(p)$

- Punkt potrójny: 6,31

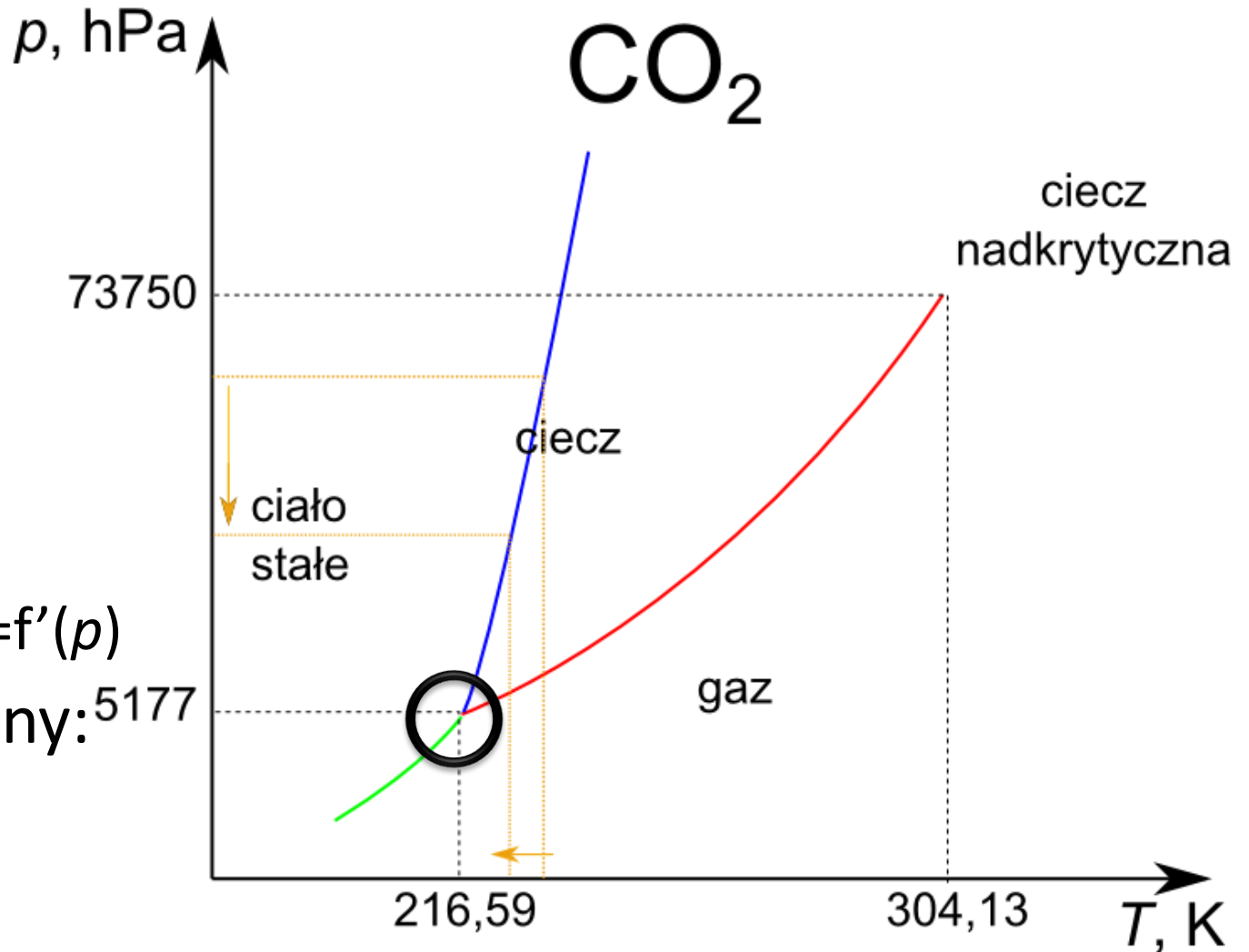
- 3 fazy

- $s = 0$



Wykresy fazowe

- Pola:
 - 1 faza
 - $s = 2 (p, T)$
- Linie:
 - 2 fazy
 - $s = 1 (p / T)$
 - $p = f(T) / T = f'(p)$
- Punkt potrójny:
 - 3 fazy
 - $s = 0$



Równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$A_{(faza I)} \rightleftharpoons A_{(faza II)} / n = 1 /$$

- Dla równowag ciało stałe – gaz, ciało stałe – ciecz, ciecz – gaz:

- $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta v} \Rightarrow \frac{dp}{d \ln T} = \frac{\Delta H}{\Delta v}$ (lub $\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{\Delta H} \Rightarrow \frac{d \ln T}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta H}$)

- ΔH – molowa entalpia przemiany fazowej,

- $\Delta v = v_{faza II} - v_{faza I}$ – zmiana objętości molowej substancji w przemianie fazowej

- Jeśli $\Delta H = const$ to po scałkowaniu $(p_2 - p_1) = \frac{\Delta H}{\Delta v} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

- Dla równowag ciało stałe – gaz i ciecz – gaz:

- $\Delta v = v_g - v_{cs/c} \cong v_g = \frac{RT}{p}$,

- $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta v} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \frac{RT}{p}} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H dT}{RT^2}$

- $d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2} \xrightarrow{\Delta H = const, \text{całkowanie}} \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

- Entalpie przemian fazowych dla danej substancji łączy zależność:

- $\Delta H_{subl} = \Delta H_{par} + \Delta H_{top}$

Koniec