

EGYKOMPONENSŰ RENDSZEREK FÁZISEGYENSÚLYA

FÁZISOK STABILITÁSA: A FÁZISDIAGRAMOK

$K=1$, tiszta anyagokról van szó. Példa: víz, széndioxid. Jelöljük a komponenst A-val.

Legyen jelen egy fázis.

Hogyan változik az A komponens kémiai potenciálja a hőmérséklet és a nyomás változtatására?

Mivel tudjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -s \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = v$$

véges változásra:

$$\mu(T_2, p_2) = \mu(T_1, p_1) - \int_{T_1}^{T_2} s dT + \int_{p_1}^{p_2} v dp$$

Induljunk ki a stabil A gáz fázisból és állandó nyomáson csökkentjük rendszerünk hőmérsékletét.



A kémiai potenciál nő T csökkentésével, így elérhető egy olyan T hőmérséklet, ahol a gázfázisú A kémiai potenciálja éppen egyenlő lesz az A valamely más (legyen példánkban folyadék) fázisbeli kémiai potenciáljával.



Ezen a hőmérsékleten megjelenik a második fázis: folyadék. Ha a nyomást állandó értéken tartjuk, akkor a két fázis ezen a hőmérsékleten egyensúlyban marad egymással.



A hőmérséklet további csökkenésével a folyadékfázisbeli A kémiai potenciálja alacsonyabbá válik mint a gázfázisbeli komponensé.

Ez honnan látható?

A kémiai potenciál hőmérsékletfüggéséből!

A anyag kémiai potenciálja meredekebb a gázfázisban (nagyobb moláris entrópia – nagyobb rendezetlenség ...)

ÁBRA: Atkins 6.1



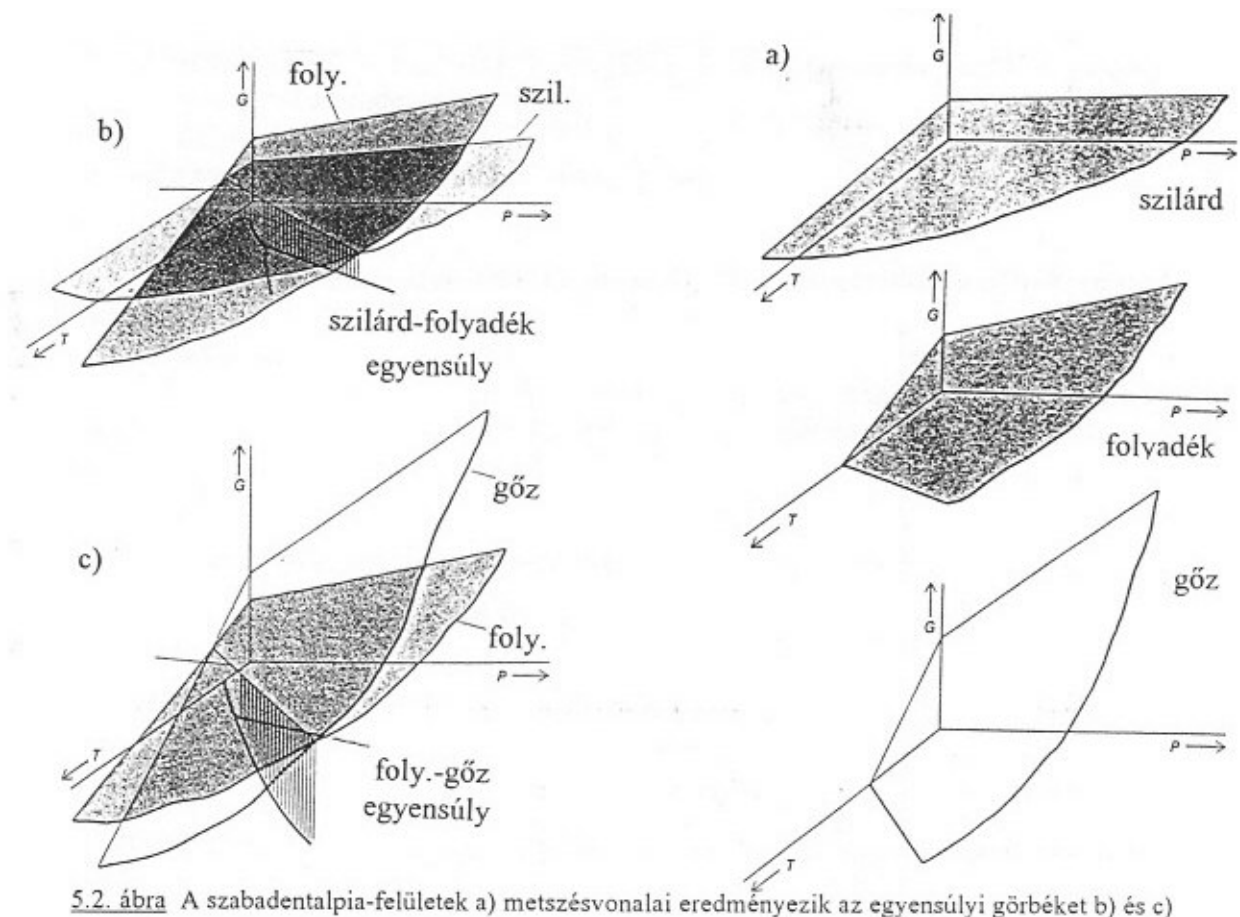
Egy adott nyomáson és adott hőmérsékleten az a fázis jelenik meg, melyben A kémiai potenciálja a legalacsonyabb. Ez a stabil fázis. Létezhetnek metastabilis állapotok is, pl. túlhűtött víz. A metastabilis fázisok fennmaradásának oka az, hogy a fázisátalakulás kinetikailag gátolt lehet.

Ha több fázisban megegyezik A anyag kémiai potenciálja, akkor ezek a fázisok egyensúlyban vannak egymással. Egy rögzített nyomásértéken (pl. lehet a légköri nyomás) azt a hőmérsékletet, melyen a két (vagy több) fázis egyensúlyban van fázisátmeneti hőmérsékletnek nevezzük.

Természetesen a nyomás is változtatható!

Az A anyag kémiai potenciálja ugyanis (egy adott fázisban) a T és p függvénye. Ez egy felületként ábrázolható a T, p kétdimenziós sík felett. Mindhárom fázisra van egy ilyen felületünk. A felületek metszete (metszégörbéje) adja az egyensúlyi állapotokat. Ezen metszetek vetülete a p, T síkra adja a fázisdiagramokat.

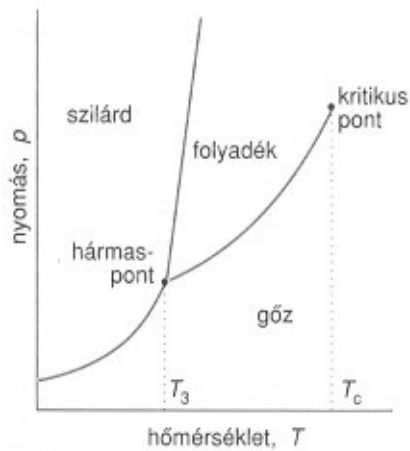
ÁBRA: RM jegyzet



A fázisdiagramok megadják azokat a T és p tartományokat, melyeken belül az egyes fázisok stabilisak. A tartományokat elválasztó görbék, fázishatárok, megadják azokat a T , p értékeket, melyeken mindkét fázis jelen van.

A FÁZISDIAGRAMOK JELLEGZETES RÉSZEI

ÁBRA: Atkins 6.2



6.2. ábra A fázisdiagramon azok a nyomás- és hőmérséklet-tartományok láthatók, amelyekben a szilárd, a folyadék-, illetve a gázállapot stabilis (vagyis a kémiai potenciál a legkisebb). Így pl. alacsony hőmérsékleteken és nagy nyomásokon a szilárd fázis a legstabilisabb. A következőkben pontosan kijelöljük az egyes tartományok között a fázishatárok helyét.

K=1 és F=1

Szabadsági fokok száma: 2

T és p egymástól függetlenül változtatható.

Fázishatárok által határolt területek: egyetlen tiszta fázis

K=1 és F=2

Szabadsági fokok száma: 1

T és p közül csak az egyik változtatható függetlenül, míg a másik felveszi a fázisegyensúly által megkövetelt értéket!

Fázishatárok pontjai: két fázis termodinamikai egyensúlyban.

Az egyensúly feltételei:

$$T_{\alpha} = T_{\beta}.$$

$$p_{\alpha} = p_{\beta}.$$

$$\mu_{A\alpha} = \mu_{A\beta}.$$

Nevezetes átalakulások:

Olvasás (folyadék-szilárd) egyensúly

Párolgási (folyadék-gőz) egyensúly

Szublimációs (szilárd-gőz) egyensúly

Szilárd módosulatváltozási (szilárd- szilárd) egyensúly

Olvasáspont, fagyáspont, normális fagyáspont ($p=1$ atm), standard fagyáspont ($p=1$ bar)

Párolgás zárt rendszerben (folyadék+légüres tér, adott hőmérséklet)

Párolgás nyitott rendszerekben (tisztá folyadék, adott hőmérséklet és nyomás)

Forráspont (az a hőmérséklet, amelyen a folyadék gőznyomása egyenlővé válik a külső nyomással), normális forráspont ($p=1$ atm), standard forráspont ($p=1$ bar)

$K=1$ és $F=3$

Szabadsági fokok száma: 0

T és p közül egyik sem változtatható függetlenül, csak egy adott T , p párnál létezik ez a rendszer.

Fázishatárok metszéspontja: három fázis egyensúlyban. Három kémiai potenciál felület egyetlen közös pontja! Neve: *hármaspont*.

Az egyensúly feltételei:

$$T_{\alpha}=T_{\beta} \text{ és } T_{\beta}=T_{\gamma}.$$

$$p_{\alpha}=p_{\beta} \text{ és } p_{\beta}=p_{\gamma}.$$

$$\mu_{A\alpha}=\mu_{A\beta} \text{ és } \mu_{A\beta}=\mu_{A\gamma}.$$

Nulla szabadsági fokkal bír a *kritikus állapot* is.
Az egyensúly feltételei ilyen esetben:

$$T_{\alpha}=T_{\beta}.$$

$$p_{\alpha}=p_{\beta}.$$

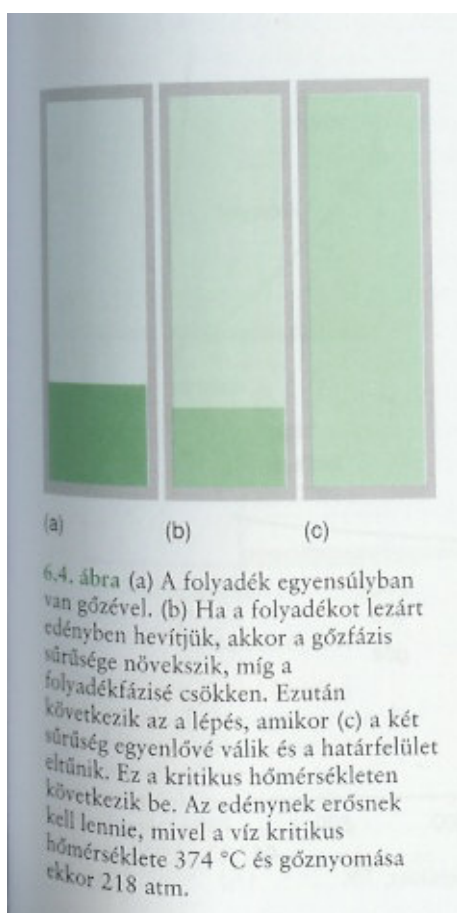
$$\mu_{A\alpha}=\mu_{A\beta}.$$

Két fázis esetén ez még mindig egy szabadsági fokot jelent. De van még egy kényszeregyenlet:

$$\rho_{A\alpha}=\rho_{A\beta}.$$

A két fázis, a folyadék és a gőz fázis sűrűsége azonossá válik, azaz a két fázis többé nem különböztethető meg!

ÁBRA: Atkins 6.4



Kritikus hőmérséklet: az a hőmérséklet, amelynél magasabb hőmérsékleten a rendszert egyetlen fázis tölti meg, melyet szuperkritikus fluidumnak nevezünk.

A kritikus pont tehát úgy is felfogható, mint a fázisdiagram azon pontja, melyben három fázis - folyadék, gőz és szuperkritikus fluidum - tart egyensúlyt.

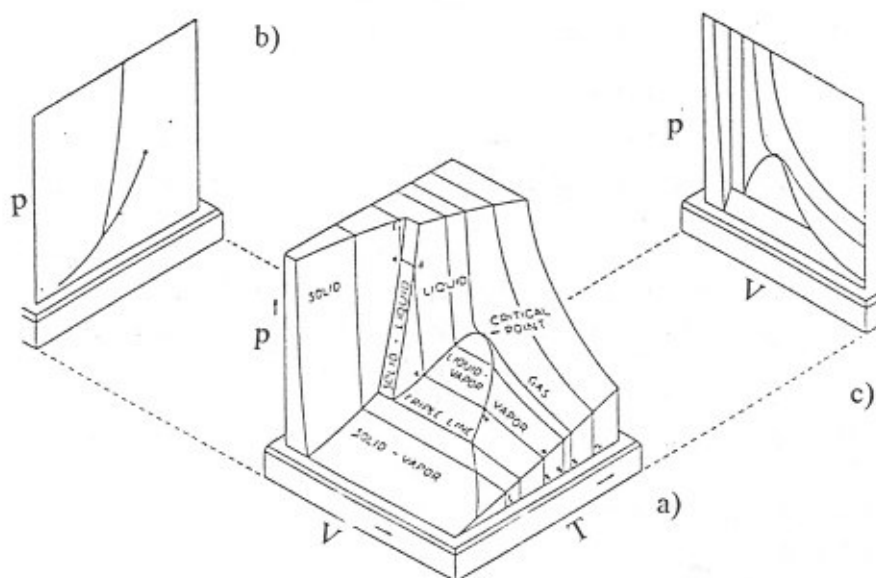
Jellemzői: kritikus hőmérséklet, kritikus nyomás és kritikus térfogat

Még egy észrevétel a fázisdiagramokról

A fázisdiagramok levezethetők az állapotegyenletekből is (a p - V - T függvényekből). Az állapotfelületeknek a p - V irányú metszetét láttuk már, pl. a van der Waals izotermák vizsgálatakor.

Az állapotfelületeknek a p - T irányú metszetei a fázisdiagramok!

ÁBRA: RM. Jegyzet 5.3. ábra

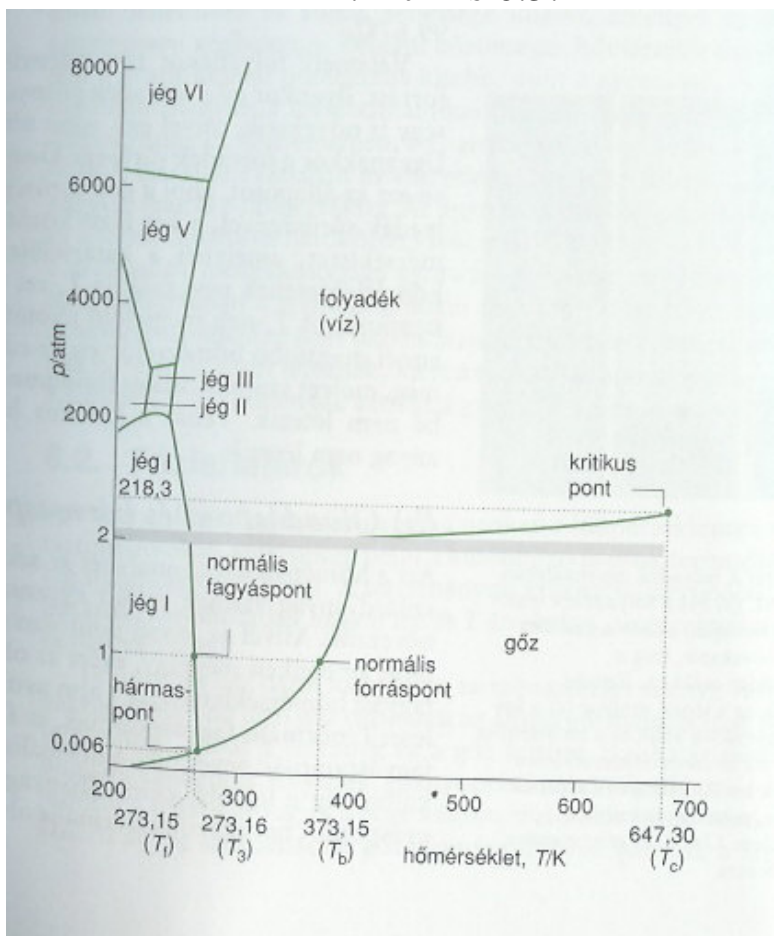


5.3. ábra Az állapotfelület a) vetületei: fázisdiagram b), van der Waals izotermák c)

JELLEGZETES FÁZISDIAGRAMOK

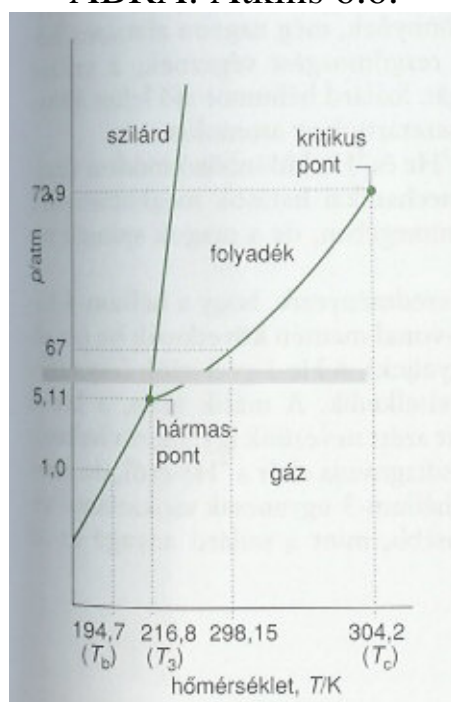
VÍZ

ÁBRA: Atkins 6.5.



SZÉN-DIOXID

ÁBRA: Atkins 6.6.



A FOLYADÉK-GŐZ (PÁROLGÁSI) EGYENSÚLY

$K=1$ és $F=2 \rightarrow SZ=1$

Mit jelent? Egy függvénykapcsolatot két egyensúlyi intenzív változó között.
Kísérletileg a kapcsolat:

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B$$

Az egyensúly feltételrendszere:

$$T_f = T_g.$$

$$p_f = p_g.$$

$$\mu_{Af} = \mu_{Ag}.$$

Mi történik, ha valamelyik intenzív változót, például a rendszer hőmérsékletét infinitezimálisan megváltoztatjuk? Hogyan változik a feltételrendszer akkor, ha a kicsiny változást után is megköveteljük az egyensúly fennállását?

$$dT_f = dT_g.$$

$$dp_f = dp_g.$$

$$d\mu_f = d\mu_g.$$

A kémiai potenciál teljes differenciáljáról tudjuk:

$$d\mu = -s dT + v dp$$

A két fázisra vonatkozó egyenlőségekből pedig:

$$-s_f dT_f + v_f dp_f = -s_g dT_g + v_g dp_g,$$

majd tovább egyszerűsítve

$$-s_f dT + v_f dp = -s_g dT + v_g dp.$$

Egy komponensű rendszer esetén a felírás tovább egyszerűsíthető:

$$-S_{m,f}dT + V_{m,f}dp = -S_{m,g}dT + V_{m,g}dp .$$

A hőmérsékletre és a nyomásra vonatkozó tagokat egy oldalra rendezve kapjuk:

$$(S_{m,g} - S_{m,f})dT = (V_{m,g} - V_{m,f})dp ,$$

vagy rövidebb alakban

$$\Delta_p S dT = \Delta_p V dp .$$

A változók egy oldalra gyűjtésével:

$$\frac{\Delta_p S}{\Delta_p V} = \frac{dp}{dT} .$$

Reverzibilis folyamatokra, állandó nyomáson a folyamat entrópiaváltozása kifejezhető az entalpiaváltozással:

$$\Delta_p S = \frac{\Delta_p H}{T} .$$

Ezt behelyettesítve a fázisegyensúlyt leíró egyensúlyi egyenletbe:

$$\frac{\Delta_p H}{T \cdot \Delta_p V} = \frac{dp}{dT}$$

Ez az egyenlet a Clausius-Clapeyron egyenlet általános alakja! Jelentősége, hogy kifejezi az egyensúlyi nyomás változását a hőmérséklettel (és vice versa). Más szavakkal ez az egyenlet megteremti a függvénykapcsolatot az egy szabadsági fok és a vele függvénykapcsolatban álló másik intenzív változó között.

Itt álljunk meg egy pillanatra és vegyük észre, hogy az egyenlet ugyanilyen alakú lesz az összes fázisegyensúlyi görbére!

Csak az alsó indexek változnak:

Párolgás: p vagy vap
Szublimáció: s vagy sub
Olvasás: o vagy fus

Visszatérve a párolgási problémára az egyenlet integrálása könnyen elvégezhető néhány közelítés feltételezésével.

1. Mivel $\Delta_p V = V_{m,g} - V_{m,f}$, és $V_{m,g} \gg V_{m,f}$, ezért a párolgási térfogatváltozás közelíthető a gőz térfogatával:

$$\Delta_p V \cong V_{m,g}$$

2. A gőzfázis térfogatát közelítsük az ideális gázra vonatkozó kifejezéssel:

$$\Delta_p V \cong V_{m,g} \cong \frac{RT}{p} \cdot$$

Helyettesítsük egyenletünket a Clausius-Clapeyron egyenletbe:

$$\frac{p \cdot \Delta_p H}{RT^2} = \frac{dp}{dT} \cdot$$

Differenciálegyenletünk most már megoldható a változók (p és T) szeparálásával:

$$\frac{\Delta_p H}{RT^2} dT = \frac{dp}{p}$$

Az egyenlet integrálható, ha feltételezzük, hogy $\Delta_p H$ nem függ a hőmérséklettől. Integrálás után:

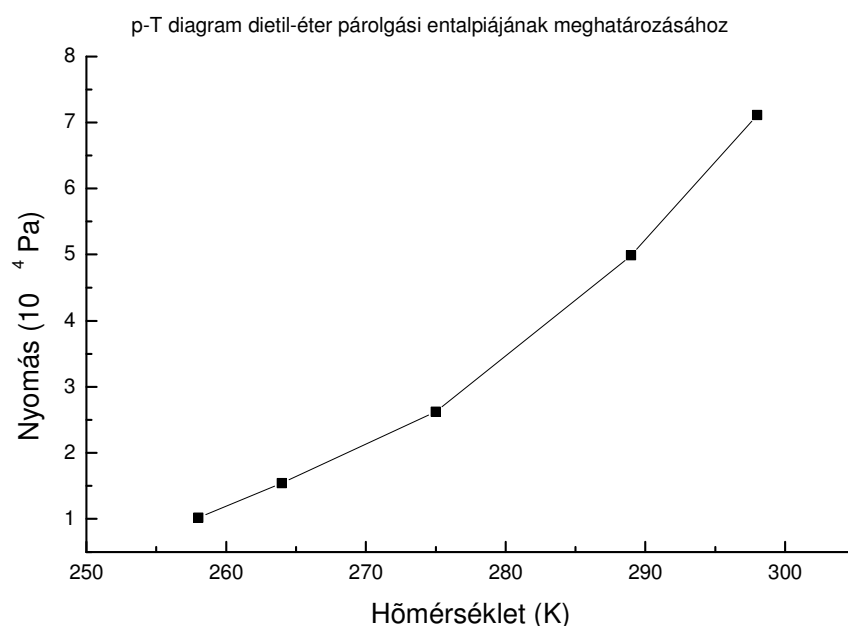
$$\ln p = -\frac{\Delta_p H}{RT} + C$$

Az egyenlet alakja megegyezik a kísérileg talált alakkal. Ez a fázisdiagram folyadék-szilárd-gőz hármaspontjánál kezdődő és a kritikus pontig tartó, folyadék-gőz egyensúlyi rendszereket leíró fázishatárának egyenlete.

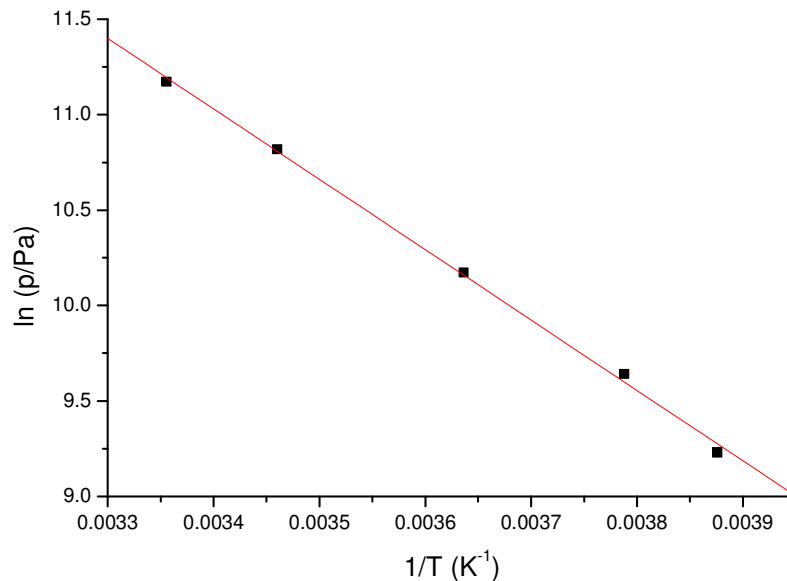
Észrevételek:

- a) a logaritmus argumentumában mértékegység nélküli számnak kell szerepelnie!
- b) Ha $\ln p$ -t ábrázoljuk az $1/T$ függvényében lineáris összefüggést találunk. A görbe meredeksége $m = -\frac{\Delta_p H}{R}$.

ÁBRA: Fizikai-kémiai gyakorlat III. éves kémia tanárszakos hallgatóknak



ln(p)-T diagram dietil-éter párolgási entalpiájának meghatározásához



c) Általános esetben $\Delta_p H$ és $\Delta_p V$ is függenek mind a nyomástól, mind a hőmérséklettől! Ha a nyomásfüggéstől eltekintünk, akkor a párolgási entalpia hőmérsékletfüggésénél a Kirchoff-törvényt kell alkalmazni!

Forráspontszabályok

Guldberg-Guy szabály

Trouton szabály

Ramsay-Young szabály

(részletesen lásd R.M. jegyzet)

A SZILÁRD-GŐZ (SZUBLIMÁCIÓS) EGYENSÚLY

$K=1$ és $F=2 \rightarrow SZ=1$

Felírható az egyensúlyi folyamatra a Clausius-Clapeyron egyenlet:

$$\frac{\Delta_s H}{T \cdot \Delta_s V} = \frac{dp}{dT},$$

majd, a folyadék-gőz egyensúlynál alkalmazott közelítések és megjegyzések figyelembe vételével az integrálás is elvégezhető:

$$\ln p = -\frac{\Delta_s H}{RT} + i.$$

Az így kiintegrált egyenlet segítségével a szublimációs hő meghatározható. Az egyenletben az i integrációs konstans neve: szublimációs állandó.

Mivel $\Delta_p H < \Delta_s H$, a szublimációs görbe meredeksége nagyobb, mint a párolgási görbe meredeksége. A két görbe a folyadék-szilárd-gőz hármaspontban találkozik.

Ha a folyadék-szilárd-gőz hármasponthoz tartozó egyensúlyi nyomás, nagyobb mint a légköri nyomás, akkor légköri nyomáson a hőmérséklet emelésével a szilárd fázisú anyag közvetlenül gőz állapotba kerül, anélkül, hogy megolvadna. Ilyen a száraz jég!

A SZILÁRD-FOLYADÉK (OLVADÁSI) EGYENSÚLY

$K=1$ és $F=2 \rightarrow SZ=1$

Felírható az egyensúlyi folyamatra a Clausius-Clapeyron egyenlet:

$$\frac{\Delta_o H}{T \cdot \Delta_o V} = \frac{dp}{dT}$$

Mivel a folyadékok és szilárd anyagok térfogata azonos nagyságrendű, további egyszerűsítések nem végezhetők az egyenleten.

Mivel $0 < \Delta_o H$, a p - T görbe dőlése (pontosabban meredekségének előjele) $\Delta_o V$ -től függ.

- Amennyiben $V_{m,sz} < V_{m,f}$ (ez jellemző a legtöbb folyadékra), akkor $0 < \Delta_o V$, s ekkor dp/dT pozitív előjelű lesz. Ekkor az olvadáspont emelkedik a külső nyomás növelésével.
- Amennyiben $V_{m,sz} > V_{m,f}$, akkor $0 > \Delta_o V$, s ekkor dp/dT negatív előjelű lesz. Ekkor az olvadáspont csökken a külső nyomás növelésével. Tipikus esete a víz.

A reciprok formában felírt Clausius-Clapeyron egyenlet jól használható az olvadáspont nyomásfüggésének kifejezésére:

$$\frac{T \cdot \Delta_o V}{\Delta_o H} = \frac{dT}{dp}$$

Víz esetén $dT/dp = -0.007 \text{ K atm}^{-1}$ (a légköri nyomás környékén).

A SZILÁRD-SZILÁRD (SZILÁRD MÓDOSULATVÁLTOZÁSI) EGYENSÚLY

$K=1$ és $F=2 \rightarrow SZ=1$

Felírható az egyensúlyi folyamatra a Clausius-Clapeyron egyenlet:

$$\frac{\Delta_k H}{T \cdot \Delta_k V} = \frac{dp}{dT}.$$

Mivel a szilárd fázisok térfogata azonos nagyságrendű, további egyszerűsítések nem végezhetők az egyenleten.