

WYKŁAD 5

RÓWNOWAGA FAZOWA

Równowaga fazowa

Faza każda fizycznie lub chemicznie odmienna część układu, jednorodna, dająca się mechanicznie (lub odpowiednio dobraną metodą fizyczną) oddzielić od reszty układu.

Przykładowo:

1. $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ w mieszaninie $\text{H}_2\text{O}_{(c)} + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$
2. mieszanina opiłek żelaza i sproszkowanej siarki

Równowaga fazowa

Składniki niezależne układu (liczba składników niezależnych, n) danego układu to najmniejsza liczba składników rozpatrywanego układu niezbędna do zbudowania każdej fazy układu w dowolnej ilości.

Uwaga! W przypadkach kiedy między składnikami układu mogą zachodzić reakcje chemiczne, liczbę składników niezależnych układu oblicza się, odejmując od ogólnej liczby składników (tj. ogólnej liczby substancji, z jakich składa się rozpatrywany układ) liczbę niezależnych równań reakcji chemicznych.

Warunki równowagi fazowej

Warunkiem równowagi termodynamicznej w układzie wielofazowym i wieloskładnikowym jest **równość potencjałów chemicznych** (μ) poszczególnych składników we wszystkich fazach.

Warunek powyższy można zapisać za pomocą układu równań (przy $T, p = \text{const}$):

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots \mu_1^{(i)} = \dots = \mu_1^{(f)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots \mu_2^{(i)} = \dots = \mu_2^{(f)}$$

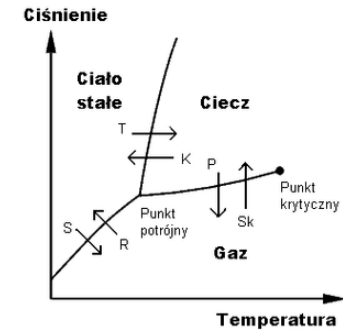
$$\mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \mu_n^{(3)} = \dots \mu_n^{(i)} = \dots = \mu_n^{(f)}$$

Indeksy dolne przy symbolu na potencjał chemiczny μ określają umownie rodzaj składnika (czyli rodzaj substancji stanowiącej dany składnik). **Łączna liczba składników układu wynosi n .**

Indeksy górne określają rodzaj fazy, przy czym łączna liczba faz w układzie niech będzie równa f .

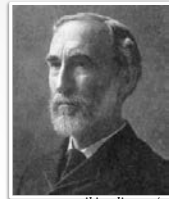
Wykres równowag fazowych

- Topnienie (T)
- Krzepnięcie (K)
- Parowanie (P)
- Skraplanie (Sk)
- Sublimacja (S)
- Resublimacja (R)

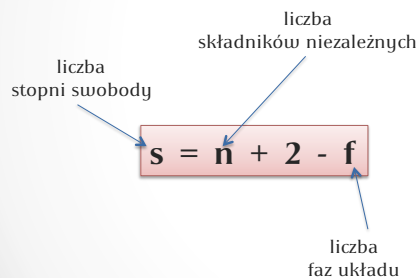


Reguła faz Gibbsa

Równanie pozwalające obliczyć liczbę stopni swobody (s) z liczby składników niezależnych (n) oraz liczby faz układu (f).



Josiah Willard Gibbs
amerykański fizyk teoretyk, profesor Uniwersytetu Yale

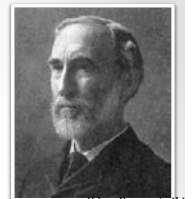


Stopnie swobody (s) jest to liczba parametrów (intensywnych), które możemy zmieniać niezależnie (w pewnych granicach), nie powodując zmiany liczby faz układu (tj. nie naruszając współistnienia faz).

Reguła faz Gibbsa

Równanie pozwalające obliczyć **liczbę stopni swobody** (s) z liczby składników niezależnych (n) oraz liczby faz układu (f):

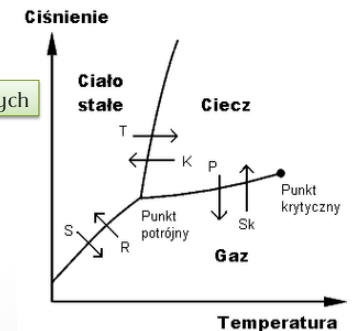
$$s = n + 2 - f$$



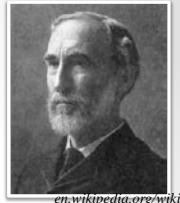
Josiah Willard Gibbs
amerykański fizyk teoretyk, profesor Uniwersytetu Yale

Liczba składników niezależnych (n):

$$n = \text{liczba składników} - \text{liczba równań niezależnych}$$



Reguła faz Gibbsa

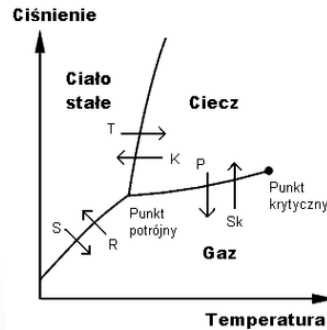


Josiah Willard Gibbs
amerykański fizyk
teoretyk, profesor
Uniwersytetu Yale

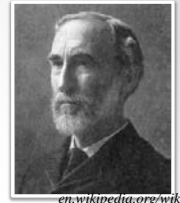
Równanie pozwalające obliczyć **liczbę stopni swobody (s)** z liczby składników niezależnych (n) oraz liczby faz układu (f):

$$s = n + 2 - f$$

Liczba stopni swobody jest tym większa im większa jest liczba składników i im mniejsza jest liczba faz w równowadze.



Zredukowana reguła faz

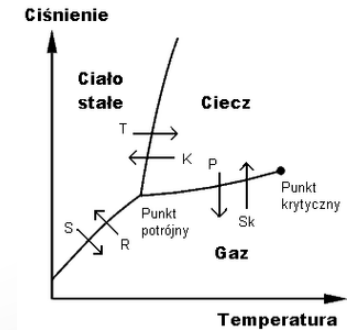


Josiah Willard Gibbs
amerykański fizyk
teoretyk, profesor
Uniwersytetu Yale

W przypadku układów skondensowanych niewielkie zmiany ciśnienia wpływają w sposób znikomy na położenie równowagi faz, wtedy:

$$s = n + 1 - f$$

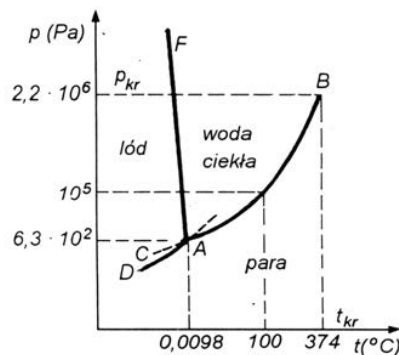
gdzie:
liczba stopni swobody (s),
liczba składników niezależnych (n),
liczba faz układu (f).



Wykresy równowag fazowych w układach jednoskładnikowych

Większość reakcji chemicznych oraz procesów fizycznych (np. parowania, krystalizacji lub sublimacji), z jakimi ma do czynienia chemik zarówno w laboratorium naukowym jak i w produkcji przemysłowej, przebiega w układach wielofazowych, przy czym najczęściej poszczególne fazy stanowią tzw. fazy mieszane czyli, roztwory

Przykład układu wielofazowego stanowi układ równowagi fazowej wody.



A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH, Kraków 1994

Na podstawie reguły faz Gibbsa możemy tu rozróżnić trzy przypadki:

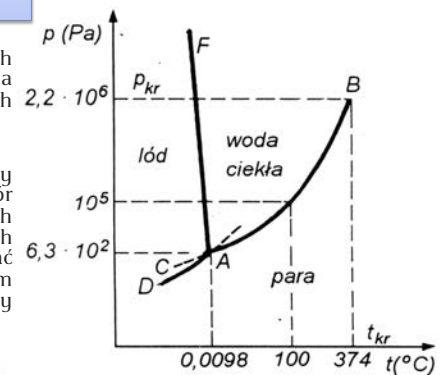
1. $f = 1, s = n + 2 - f = 1 + 2 - 1 = 2;$
2. $f = 2, s = n + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1;$
3. $f = 3, s = n + 2 - f = 1 + 2 - 3 = 0.$

Uwaga! układ jest jednoskładnikowy, czyli $n = 1$

Równowagę fazową w tych trzech przypadkach przedstawiono za pomocą diagramu we współrzędnych p-T.

Linie oddzielające powyższe obszary (krzywe AB, AF i AD) stanowią zbiór punktów o współrzędnych równych wartościom p, T, przy których odpowiednie fazy mogą pozostawać ze sobą w równowadze. Układ w tym przypadku ma jeden stopień swobody (jest jednozmienny).

układ równowagi fazowej wody



A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH, Kraków 1994

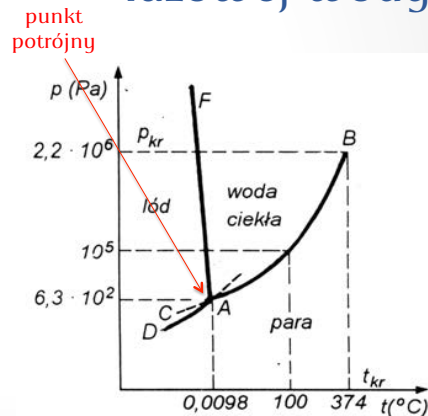
układ równowagi fazowej wody

Punkt A, tj. punkt przecięcia trzech wspomnianych wyżej krzywych, nazywa się **punktem potrójnym**.

W przypadku wody jego współrzędne wynoszą: $0,0098^{\circ}\text{C}$ i $6,3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ ($4,58 \text{ mm Hg}$).

Układ w tym punkcie nie ma ani jednego stopnia swobody (jest zero zmiennych): zmiana, nawet minimalna, temperatury lub ciśnienia musi spowodować zanik przynajmniej jednej fazy.

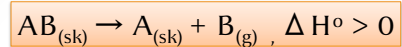
Przedłużenie krzywych odpowiadających równowadze dwóch faz, poza punkt A, odpowiada **równowadze metatrwałej układu**. Odcinek AC odpowiada równowadze metatrwałej wody i pary.



A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH, Kraków 1994

TERMODYNAMIKA ROZKŁADU CIAŁ STAŁYCH

Rozkład termiczny



gdzie:

$AB_{(sk)}$ – węgiel, tlenek, siarczan, siarczki w fazie skondensowanej

$A_{(sk)}$ – tlenek, metal lub siarek w fazie skondensowanej,

$B_{(g)}$ – gaz, w którym może być CO_2 , SO_2 , O_2 , S.

W powyższym procesie należy rozróżnić trzy przypadki:

1. Obie substancje stałe praktycznie nie rozpuszczają się w sobie i traktowane są jako samodzielne fazy;
2. Substancje w fazie skondensowanej rozpuszczają się w sobie;
3. Substancje w fazie skondensowanej rozpuszczają w innej substancji R (przypadek spotykany w metalurgii).

Rozkład termiczny węglanów



Jakie czynniki będą sprzyjać zachodzeniu powyższej reakcji w prawo ?

Ale ... jest to reakcja odwracalna.

W stanie równowagi istnieją obok siebie dwie fazy stałe oraz jedna gazowa.

Rozkład CaCO_3

Węglan wapnia występuje w czterech odmianach, z których dwie są trwałe jedynie w zakresie bardzo wysokich ciśnień, natomiast dwie występują w przyrodzie w postaci minerałów aragonitu oraz kalcytu



Aragonit, źródło: wikimedia

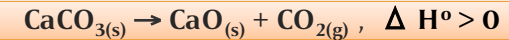


kalcyt, źródło: wikimedia

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Układ $\text{CaCO}_3, \text{CaO}, \text{CO}_2$

W układzie złożonym ze składników $\text{CaCO}_3, \text{CaO}, \text{CO}_2$, rozpatrywanym w temperaturze kilkuset stopni Celsjusza zachodzić reakcją:



Ogólna liczba składników wynosi 3, lecz liczba składników niezależnych (n) wynosi:

$$n = 3 - 1 = 2$$

liczba
liczba
składników
równań

niezależnych

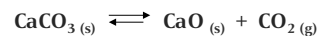
Parametrami, które opisują układ jednoznacznie pod względem termodynamicznym, są: ciśnienie, temperatura oraz stężenia wszystkich składników we wszystkich fazach układu.

Układ niezależnych równań reakcji chemicznych jest to taki układ równań chemicznych, w którym żadne równanie nie może być otrzymane przez liniową kombinację równań pozostałych.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Wykresy równowag chemicznych

Częstym sposobem przedstawiania równowag chemicznych są wykresy zależności stałej równowagi albo równowagowego składu chemicznego reagentów od temperatury.



$$K_a = \frac{a_{\text{CaO}(s)} \cdot a_{\text{CO}_2(g)}}{a_{\text{CaCO}_3(s)}}$$

Przyjmując CaCO_3 i CaO jako fazy czyste i zakładając doskonałe w przybliżeniu zachowanie się CO_2 , otrzymamy:

$$a_{\text{CaO}} = a_{\text{CaCO}_3} = 1 \quad \text{oraz} \quad a_{\text{CO}_2} \cong p_{\text{CO}_2}$$

otrzymujemy:

$$K_a = K_p = p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}^{(r)}$$

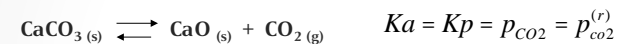
gdzie:

$p_{\text{CO}_2}^{(r)}$ - ciśnienie cząstkowe CO_2 , prężność dysocjacji (rozkładu), prężność rozkładowa CaCO_3

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Wykresy równowag chemicznych

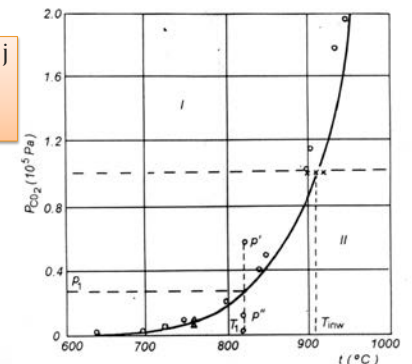
Częstym sposobem przedstawiania równowag chemicznych są wykresy zależności stałej równowagi albo równowagowego składu chemicznego reagentów od temperatury.



Krzywą równowagi omawianej reakcji w postaci wykresu zależności

$p_{\text{CO}_2}^{(r)}$ od temperatury

Krzywa równowagi jest więc miejscem geometrycznym punktów, których współrzędne (p_{CO_2}, T) określają warunki współistnienia wszystkich trzech faz układu: $\text{CaCO}_{3(s)}, \text{CaO}_{(s)}, \text{CO}_{2(g)}$.



A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH. Kraków 1994

W układzie:

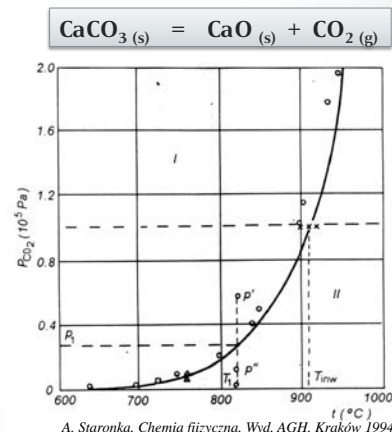
- ogólna liczba składników = 3,
- liczba równań niezależnych reakcji chemicznych równa 1,
- dwa składniki niezależne (n):
 $n = 3 - 1 = 2$

Liczba stopni swobody (s) w przypadku współistnienia 3 faz wynosi 1:

$$s = n + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1$$

Obierając arbitralnie wartości jednego z parametrów intensywnych, tj. T lub p_{CO_2} , wyczerpujemy ten jedyiny w układzie stopień swobody, a zatem bez spowodowania zaniku jednej z powyższych faz $\text{CaCO}_3(\text{s})$ lub $\text{CaO}(\text{s})$, nie można by przyjąć dowolnie wartości drugiego parametru intensywnego.

układ równowagi fazowej



Na przykład dla temperatury $T = T_1$ tylko jedna wartość $p_{\text{CO}_2} = p_1$ (którą odczytujemy na krzywej równowagi) odpowiada równowadze wszystkich trzech faz.

W punkcie (T_1, p_1) równowaga wszystkich trzech faz.

Obszar położony nad krzywą równowagi (**obszar I**) odpowiada współistnieniu faz $\text{CaCO}_3(\text{s})$ i $\text{CO}_2(\text{g})$.

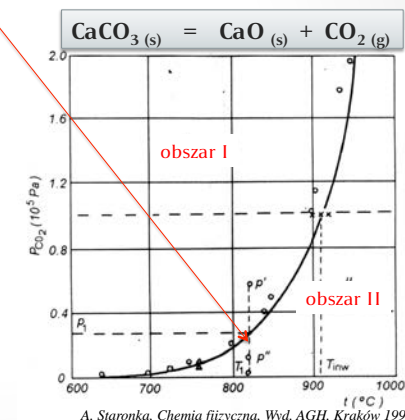
Obszar położony pod krzywą równowagi (**obszar II**) odpowiada współistnieniu faz $\text{CaO}(\text{s})$ i $\text{CO}_2(\text{g})$.

Liczba stopni swobody (s) dla obu tych obszarów wynosi 2:

$$s = n + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2$$

Oznacza to, że w każdym z nich, bez naruszenia współistnienia faz, można arbitralnie obrać wartości dwóch zmiennych, tj. temperatury i ciśnienia.

układ równowagi fazowej



Sytuacja 1

Zakłócenie równowagi:

- w temperaturze $T = T_1$
- zmieniamy ciśnienie z $p_1 \rightarrow p'$, przy czym $p' > p_1$
- zgodnie z regułą Le Chateliera – przesunięcie w lewo
- zanika faza $\text{CaO}(\text{s})$

W punkcie (T_1, p') ustala się nowy stan równowagi przy współistnieniu faz $\text{CaCO}_3(\text{s})$ i $\text{CO}_2(\text{g})$

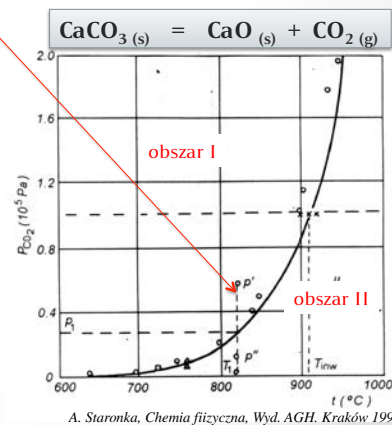
Obszar I

Współistnienie faz: $\text{CaCO}_3(\text{s})$ i $\text{CO}_2(\text{g})$

Liczba stopni swobody (s):

$$s = n + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2$$

układ równowagi fazowej



Sytuacja 2

Zakłócenie równowagi:

- w temperaturze $T = T_1$
- zmieniamy ciśnienie z $p_1 \rightarrow p''$, przy czym $p'' < p_1$
- zgodnie z regułą Le Chateliera – przesunięcie w prawo (rozkład)
- zanika faza $\text{CaCO}_3(\text{s})$

W punkcie (T_1, p'') ustala się nowy stan równowagi przy współistnieniu faz $\text{CaO}(\text{s})$ i $\text{CO}_2(\text{g})$

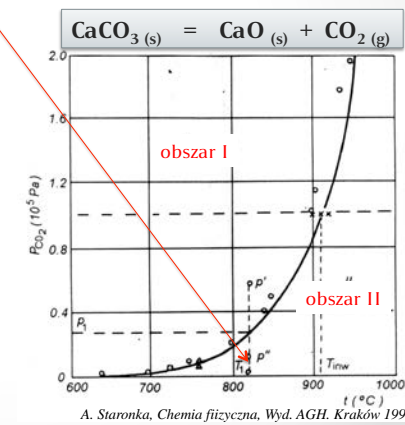
Obszar II

Współistnienie faz $\text{CaO}(\text{s})$ i $\text{CO}_2(\text{g})$

Liczba stopni swobody (s):

$$s = n + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2$$

układ równowagi fazowej



Temperatura inwersji

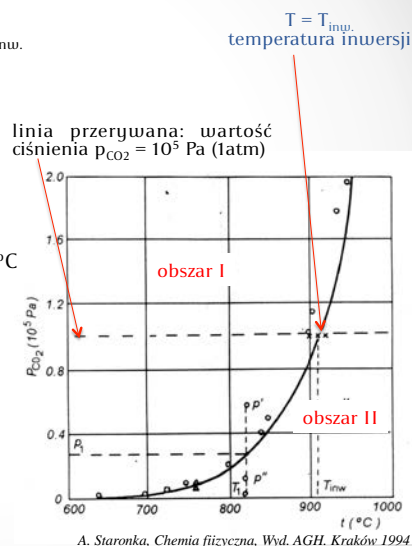
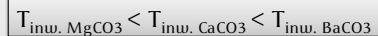
- po przekroczeniu temperatury $T = T_{inw.}$ (temperatura inwersji)
- zanika faza $\text{CaCO}_3(s)$
- następuje samorzutny rozkład:



- dla węglanu wapnia $T_{inw.} = 1283\text{K} = 910^\circ\text{C}$

Temperatura inwersji – temperatura, w której prężność gazów wydzielających podczas rozkładu osiąga wartość ciśnienia zewnętrznego, wynoszącego zwykle 1013 hPa.

Dla węglanów:



Podsumowanie termodynamiki (1)

Termodynamika informuje o ilościach ciepła i/lub pracy wymienianych między układem a otoczeniem, kiedy układ ze stanu równowagi 1 przechodzi w stan równowagi 2.

W określonych warunkach ilości ciepła można wyrazić przy pomocy funkcji stanu takich jak:

- energia wewnętrzna U ,
 - entalpia H ($Q_v = \Delta U$ oraz $Q_p = \Delta H$).
- Gdy chodzi o **ilości pracy** (maksymalnej), to dogodnie jest, wyrazić je za pomocą innych funkcji stanu. Są to:
- energia swobodna F (w procesach izotermiczno-izochorycznych)
 $L_{\text{max. uz.}} = L_{\text{max.}} - L_{\text{obj.}} = \Delta F$,
 - entalpia swobodna G (w procesach izotermiczno-izobarycznych)
 $L_{\text{max. uz.}} = L_{\text{max.}} - L_{\text{obj.}} = \Delta G$.
- Podstawowymi korzyściami wynikającymi z powyższych równań jest to, że w przypadku określonych rodzajów procesów (to jest $T, v = \text{const.}$ lub $T, p = \text{const.}$), z którymi resztą spotykamy się najczęściej w praktyce, nie musimy się martwić o to, jak droga procesu wpływa na wyliczone z nich ciepło reakcji, czy maksymalną pracę użytą (wartości przyrostów funkcji stanu nie zależą przecież od drogi procesu).

Podsumowanie termodynamiki (2)

W termodynamice istotne jest, czy rozpatrywany proces w określonych warunkach, a więc przy zadanych wartościach temperatury, ciśnienia i stężeń reagentów (ściślej aktywnościach), w ogóle może, czy też nie może zajść.

Kryteria rozstrzygające te wątpliwości są bardzo proste i, co równie ważne, stosunkowo łatwo dające się obliczyć.

Jeżeli rozpatrywany proces zachodzi bez pracy objętościowej ($L_{\text{obj.}} = 0$), to:

- w warunkach izotermiczno-izochorycznych powyższe kryterium stanowi słabą nierówność $\Delta F \leq 0$
- w warunkach izotermiczno-izobarycznych $\Delta G \leq 0$.

Podsumowanie termodynamiki (3)

Jeżeli wyliczone wartości ΔF (przy $T, v = \text{const.}$) lub ΔG (przy $T, p = \text{const.}$):

- gdy < 0 , to dany proces mógłby zachodzić tylko w kierunku odpowiadającym zapisowi równania reakcji (substraty \rightarrow produkty).
- gdy > 0 , to samorzutny proces mógłby zachodzić tylko w kierunku przeciwnym (substraty \rightarrow produkty).
- gdy **równe 0 (lub bliskie 0)**, to proces rozpatrywany nie może zachodzić w żadnym kierunku (stan równowagi).

Podsumowanie termodynamiki (4)

Kryterium entropowe $\Delta S \geq 0$ jest tu na ogół mniej wygodne do stosowania, gdyż wymaga znajomości zmiany entropii nie tylko układu, ale i otoczenia, co często napotyka na trudności.

Wszystkie najważniejsze równania termodynamiczne można wyprowadzić ze znanych od dawna ogólnych praw, zwanych zasadami termodynamicznymi (I-szą, II-gą i III-cią).

Literatura

- [1] K. Pigoń, Z. Ruziewicz: Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2014.
- [2] A. Staronka. Chemia fizyczna. Wyd. AGH 1994 (i dalsze wydania).
- [3] S. K. Bose, S. Roy: Principles of Metallurgical Thermodynamics, Universities Press 2014.

koniec