

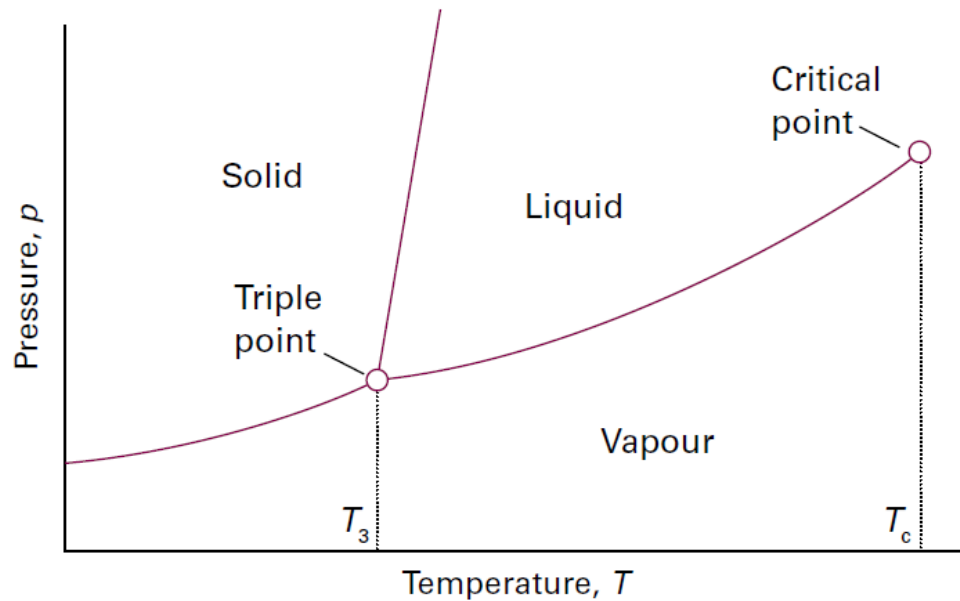
Termodynamika

Prednáška 9.

Vypracoval: Ing. Martin Juriga, PhD.

Bratislava, november 2020

Fyzikálne premeny čistých látok



~ fázová rovnováha
jednozložkových sústav.

~ najjednoduchší príklad
aplikácie záverov
Termodynamiky / Gibbsova
energia /

~ 1 zložka empirické
stanovené fázové diagramy,
ktoré predstavujú akúsi
mapu teplôt a tlakov.

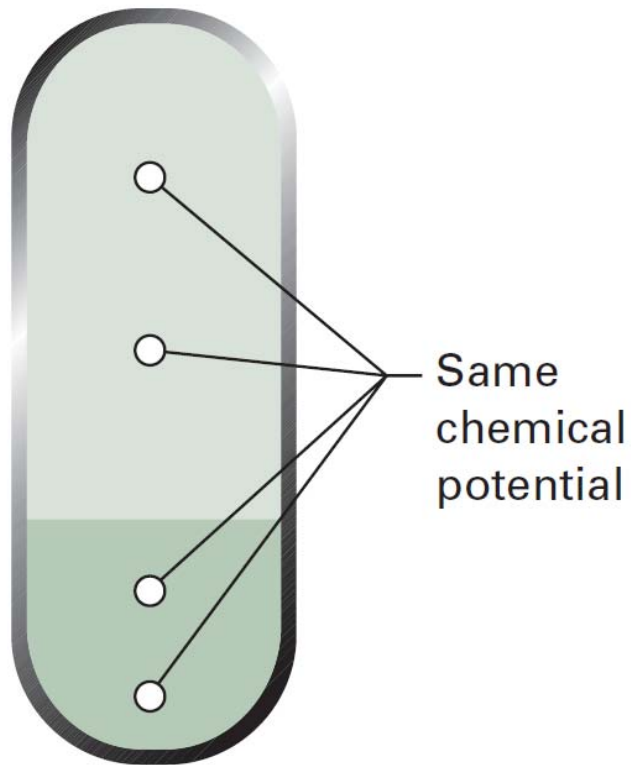
~ zavedieme novú TD
veličinu

Chemický potenciál.

$$\mu = G_m$$



Chemický potenciál



$$\mu = G_m$$

Chemický potenciál.

Smer samovoľného deja určuje smer znižovania chemického potenciálu.

Čistá látka s vysokým chemickým potenciálom má tendenciu spontánne prechádzať do stavu s nižším potenciálom.

Rovnováha

V rovnováhe platí že chemický potenciál látky je rovnaký v celej vzorke, bez ohľadu na počet prítomných fáz.

Fáza a fázová stabilita

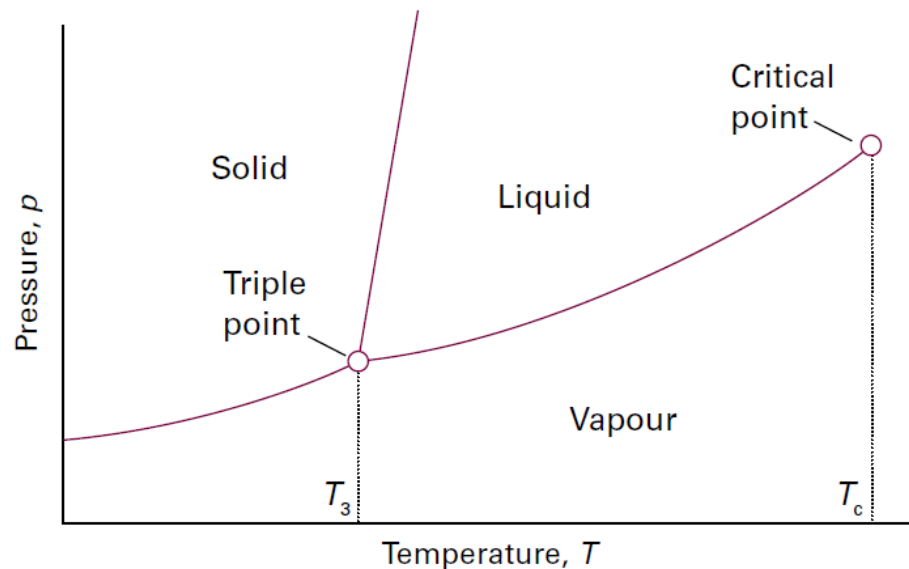


Figure 4A.4 The general regions of pressure and temperature where solid, liquid, or gas is stable (that is, has minimum molar Gibbs energy) are shown on this phase diagram. For example, the solid phase is the most stable phase at low temperatures and high pressures.

Fáza

je formou hmoty, ktorá má vo všetkých svojich častiach rovnaké chemické zloženie a rovnaký fyzikálny stav.

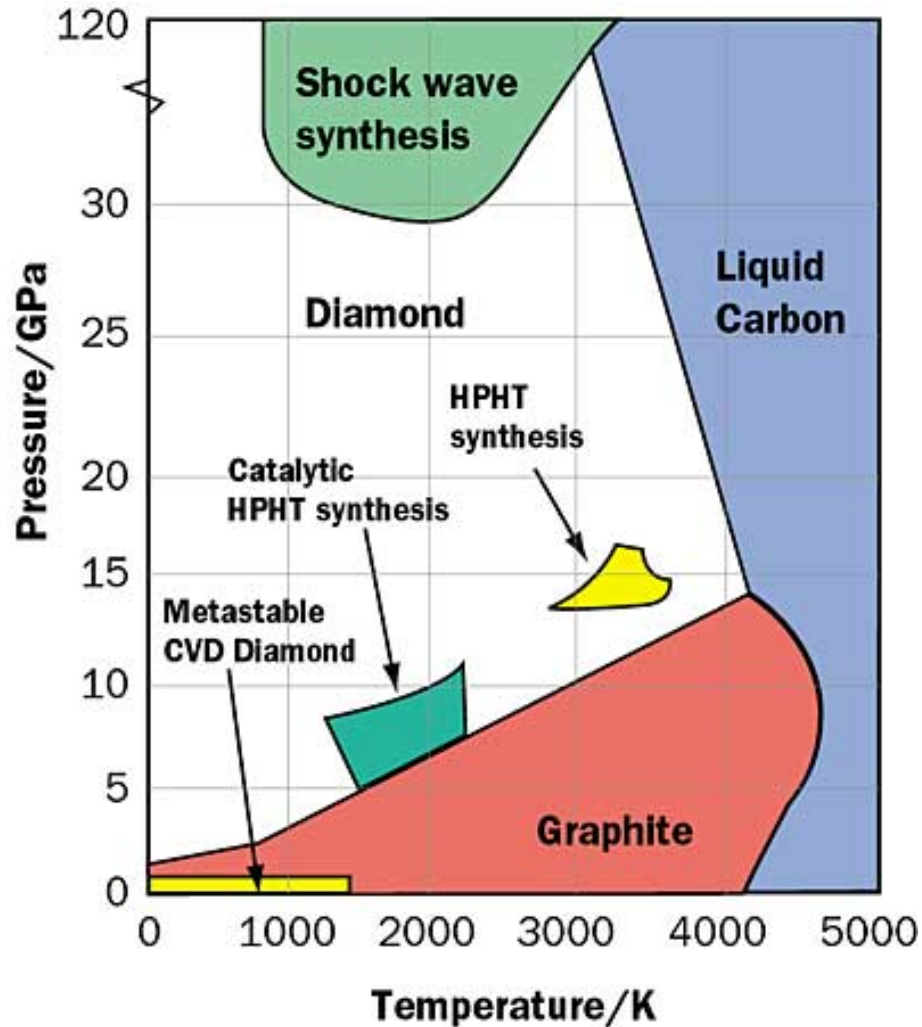
Fázová premena

je samovoľná premena jednej fázy na inú fázu, pri danom tlaku prebieha pri určitej charakteristickej teplote.

Teplota premeny

Je teplota pri ktorej sú dva chemické potenciály rovnaké, a dve fázy sú pri danom tlaku v rovnováhe.

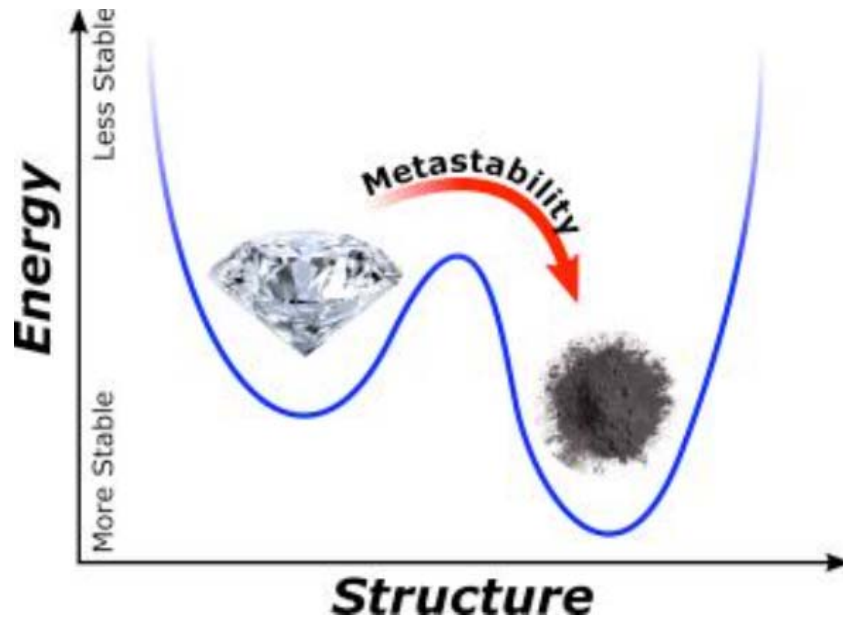
Fáza a fázová stabilita



Rozlišujeme
Termodynamické chápanie
premeny
Rýchlosť pri ktorej dej prebieha.

Napr.
Grafit – Diamant.
Diamant by sa mal za bežných
tlakov a teplôt meniť na grafit. Dej
je však nemerateľne pomalý.
Rýchlosť premeny je kinetický
problém, presahuje TD.

Fáza a fázová stabilita



Vplyvom kinetických zábran je diamant metastabilnou /zdanlivo stály/ fázou grafitu.

Schéma metastability. Grafit aj diamant sú vyrobené z uhlíka, ale atómy sú usporiadané odlišne. Dve polohy v grafe energia vs. štruktúra predstavujú priaznivé štruktúry pre uhlík, ale grafit má nižšiu celkovú energiu. Ak je k dispozícii dostatok energie alebo času, diamant nakoniec preskočí bariéru medzi transformuje sa na grafit, čím sa stane stabilným.

Fázové rozhranie /koexistenčné krivky/

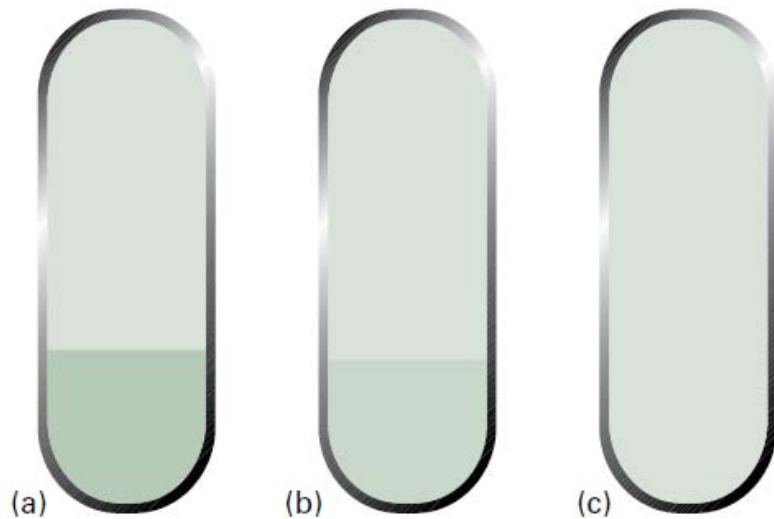


Figure 4A.6 (a) A liquid in equilibrium with its vapour. (b) When a liquid is heated in a sealed container, the density of the vapour phase increases and the density of the liquid decreases slightly. There comes a stage, (c), at which the two densities are equal and the interface between the fluids disappears. This disappearance occurs at the critical temperature.

Aké je ekvivalentné slovenské označenie ?

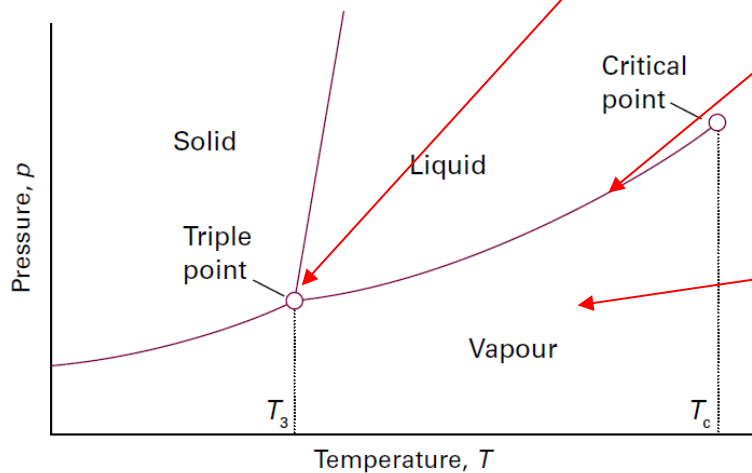
boiling temperature
normal boiling point,
standard boiling point
critical temperature,
critical pressure,
supercritical fluid
melting temperature.
freezing temperature.
triple point,

Gibbsovo fázové pravidlo

Počet látok Počet fáz v rovnováhe

$$F = C - P + 2$$

Počet stupňov voľnosti



Napr.

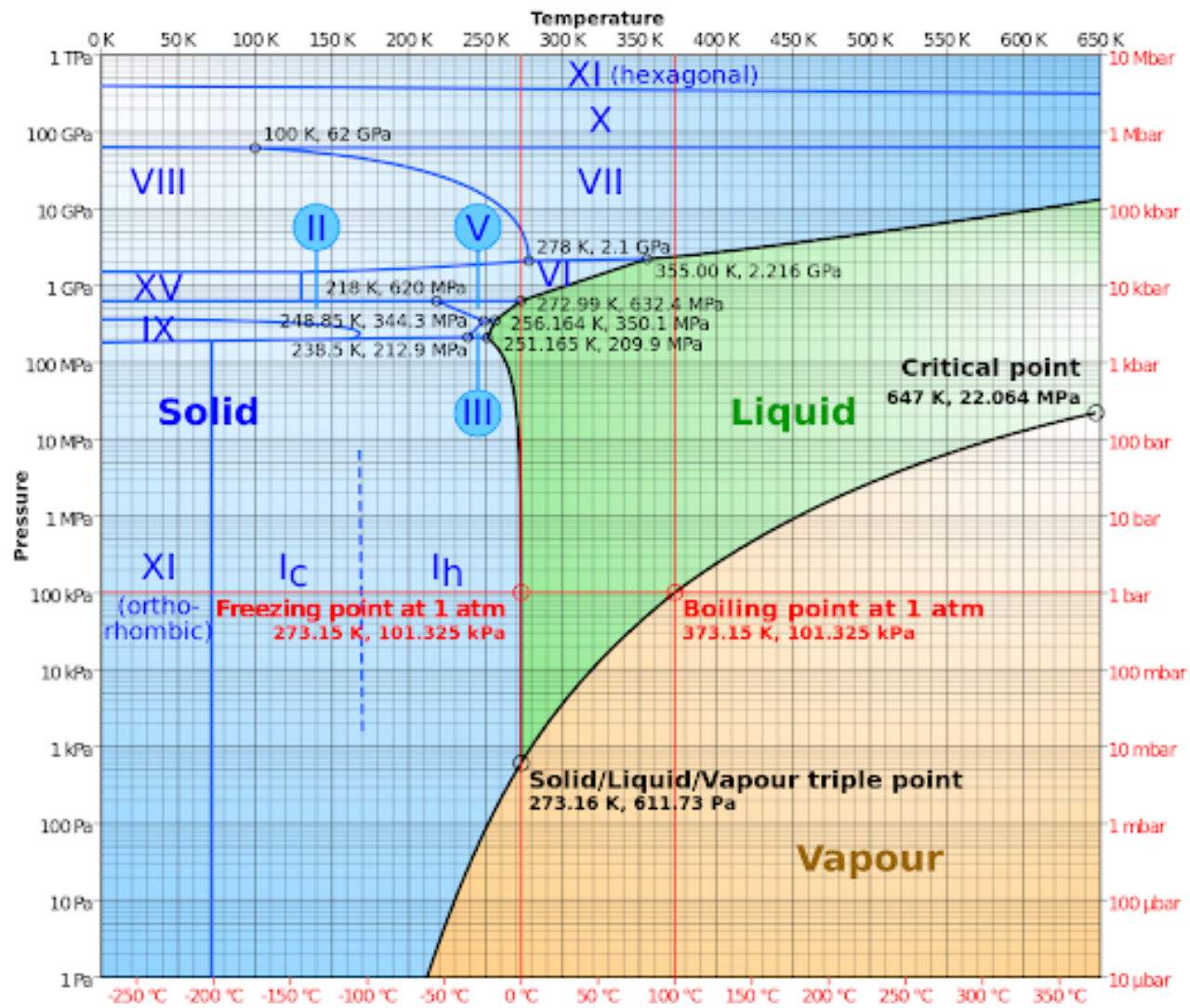
- 1, iba jedna látka $C=1$
- 2, Trojný bod $P=3$
- 3, počet stupňov voľnosti $F=0$

- 1, iba jedna látka $C=1$
- 2, Koexistenčná čiara $P=2$
- 3, počet stupňov voľnosti $F=1$

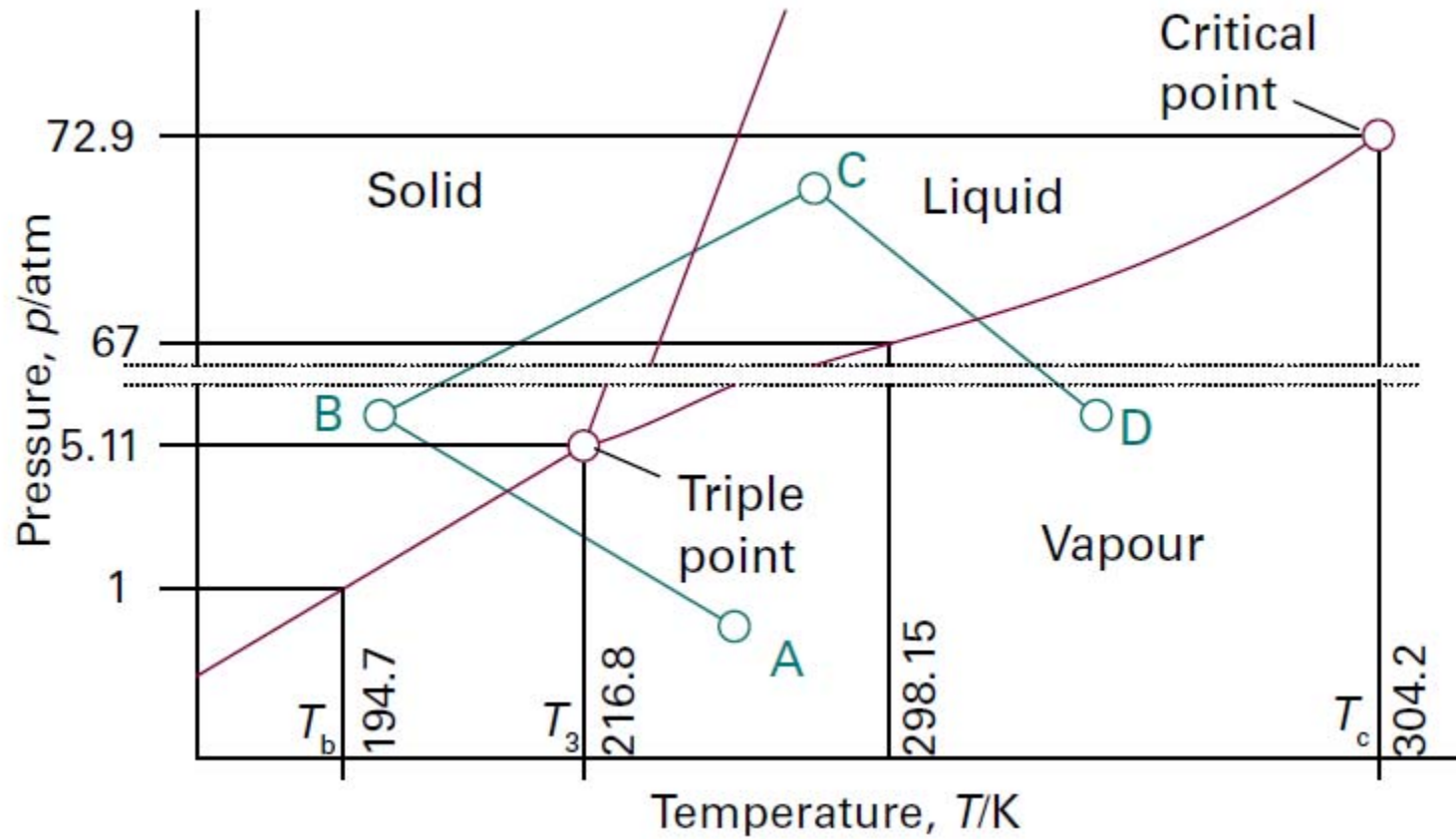
- 1, iba jedna látka $C=1$
- 2, iba jedna fáza $P=1$
- 3, počet stupňov voľnosti $F=2$

Fázové diagramy

H₂O

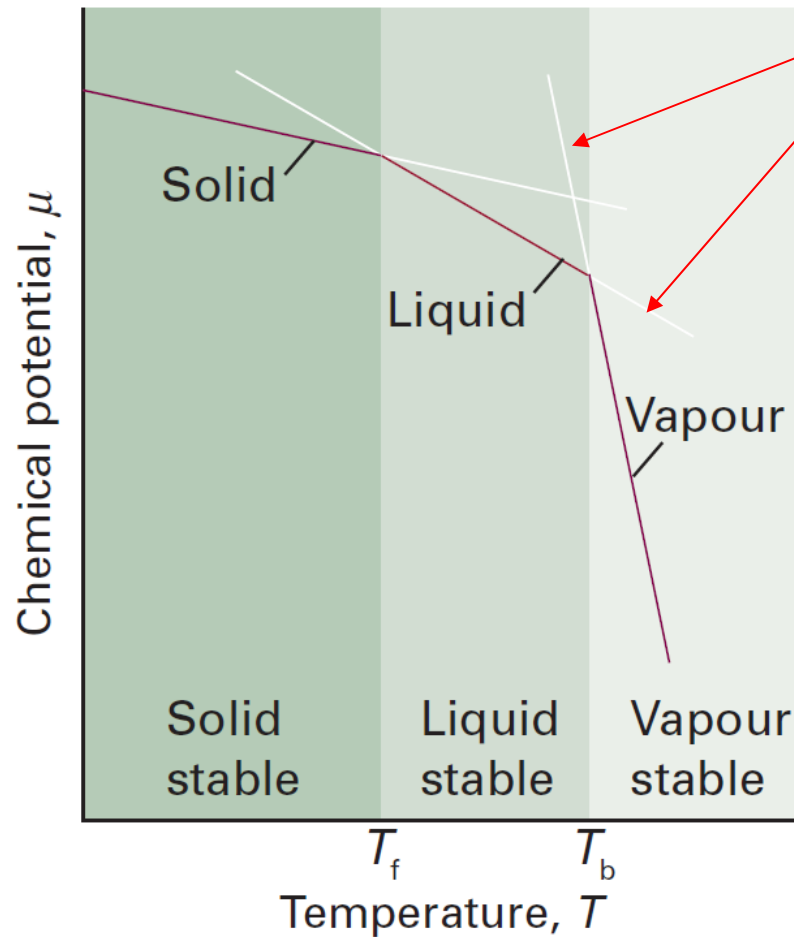


Fázové diagramy



CO₂

TD aspekty fázovej premeny



Jednotlivé chemické potenciály pre rôzne fázy sa s teplotou menia rozdielne.

Ak napr. chemický potenciál pary (g) je vyšší ako kvapaliny (l) dôjde ako to dovoľuje kinetika spontánne k fázovej premene.

$$dG = -SdT \text{ at constant pressure;}$$

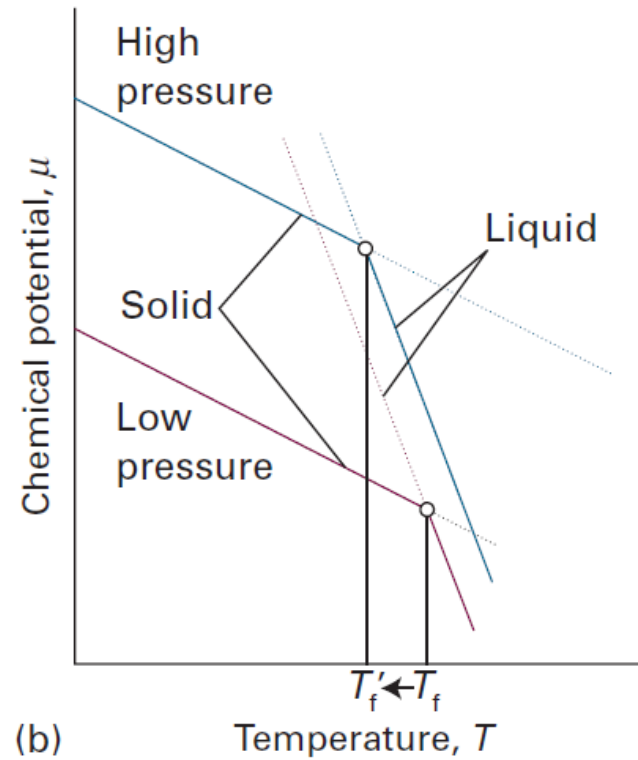
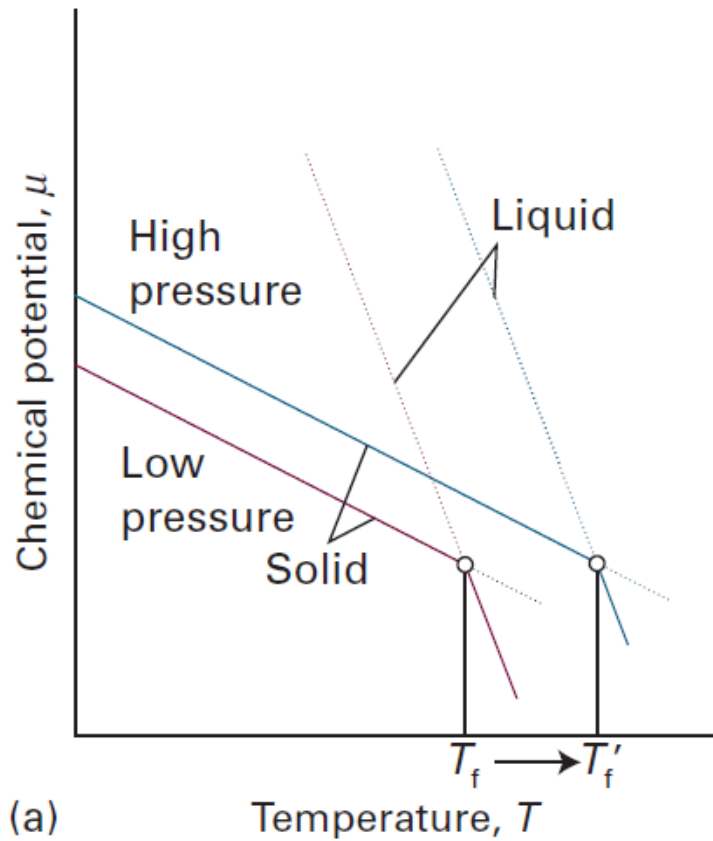
$$dG = Vdp \text{ at constant temperature}$$

$$dG = Vdp - SdT$$

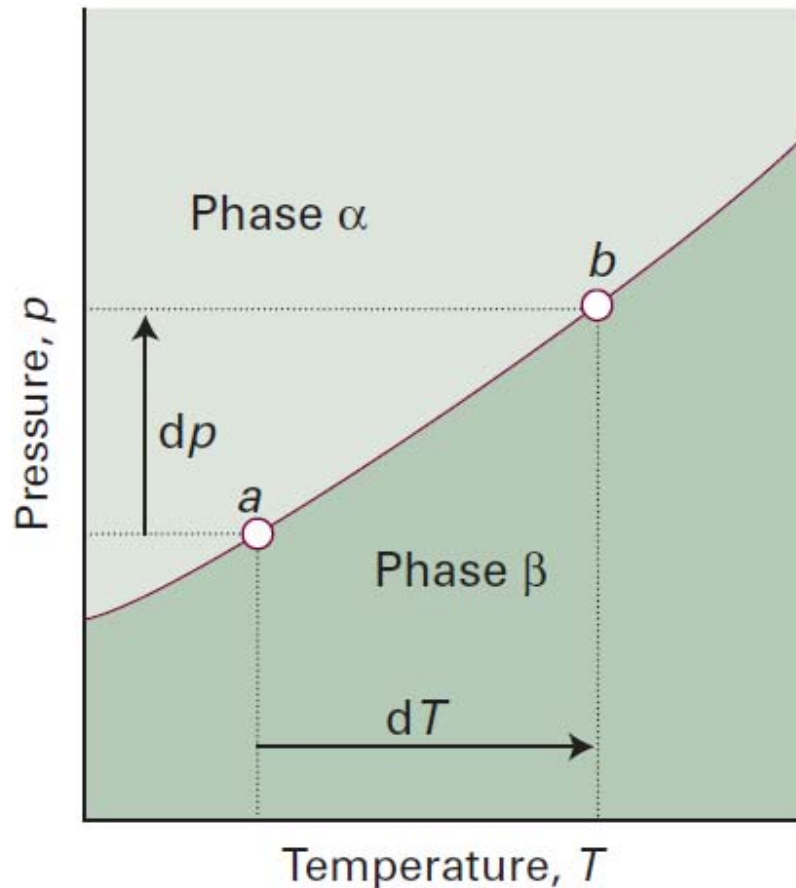
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

TD aspekty fázovej premeny

$$dG = Vdp - SdT \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$$



Poloha koexistenčných čiar



Clapeyronova rovnica

$$dG = Vdp - SdT$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

$$V_m(\alpha)dp - S_m(\alpha)dT =$$

$$V_m(\beta)dp - S_m(\beta)dT$$

$$\{S_m(\beta) - S_m(\alpha)\}dT =$$

$$\{V_m(\beta) - V_m(\alpha)\}dp$$

$$\Delta_{\text{trs}} S dT = \Delta_{\text{trs}} V dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S}{\Delta_{\text{trs}} V}$$

Poloha koexistenčných čiar (s)-(l) a (l)-(g)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S}{\Delta_{\text{trs}} V}$$

Clapeyronova rovnica

(s)-(l)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V}$$

(l)-(g)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V}$$

$$\Delta_{\text{vap}} V \approx V_{\text{m}}(\text{g})$$

$$V_{\text{m}}(\text{g}) = RT/p.$$

Clausius-
Clapeyronova rovnica

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T(RT/p)} = \frac{p \Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

$$dx/x = d \ln x,$$