

Tiszta anyagok fázisátmenetei

Fizikai kémia előadások 4.



Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

Fázisok

DEF egy rendszer homogén, ha

- (1) nincsenek benne makroszkopikus határfelülettel elválasztott részek és
- (2) az intenzív állapotjelzők értéke a rendszer minden pontjában ugyanaz

DEF egy rendszer inhomogén, ha nem homogén

DEF egy rendszer heterogén, ha vannak benne fázisok

DEF fázis: makroszkopikus határfelülettel elválasztott homogén részek

Példák tiszta (= kémiaiilag egyfajta) anyagok fázisaira:

különféle halmazállapotok (szilárd, folyadék, gőz)

allotróp módosulatok (elemek különböző kristályként): szürke ón–fehér ón

polimorf módosulatok (vegyületek különböző kristályként) kalcit–aragonit

Fázisegyensúlyok

DEF fázisegyensúly: zárt rendszerben tiszta anyag különféle fázisai közötti egyensúly.

olvadási egyensúly: szilárd–folyadék egyensúly
 párolgási egyensúly: folyadék–gőz egyensúly
 szublimációs egyensúly: szilárd–gőz egyensúly

Allotróp átalakulási egyensúlyok:

gyémánt–grafit, szürke ón–fehér ón,
 rombos kén–monoklin kén

Polimorf átalakulási egyensúlyok:

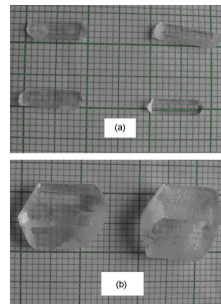
kalcit–aragonit (CaCO_3), glicin kristályok ()

Egyensúlyban

állandó nyomáson és hőmérsékleten (p , T , n állandó)

a rendszer teljes szabadentalpiája a legkisebb értékét veszi fel.

**Ezt nem mindig könnyű számolni/mérni,
 de egy jobban alkalmazható elvet is használhatunk,
 ami a moláris szabadentalpiákon alapul.**



egyensúly $\Leftrightarrow G_{m1} = G_{m2}$

Két fázis egyensúlyban van (p , T , n állandó)

$\Rightarrow$ **a tiszta anyag moláris szabadentalpiája a két fázisban ugyanaz.**

Ha nem így lenne, akkor a teljes rendszer a kisebbik moláris szabadentalpiával jellemzett fázisba menne át.

Bizonyítása (nem kell tudni!):

1. fázis: moláris szabadentalpia: G_{m1} ; anyagmennyiség: n_1 „jég”

2. fázis: moláris szabadentalpia: G_{m2} ; anyagmennyiség: n_2 „víz”

az összes szabadentalpia: $G = G_{m1} n_1 + G_{m2} n_2$

a szabadentalpia megváltozása: $dG = G_{m1} dn_1 + G_{m2} dn_2$

Ha az 1. fázis dn mólja átalakul a 2. fázissá (pl. jég elolvad)

$\Rightarrow dn_1 = -dn$ és $dn_2 = +dn$

a szabadentalpia megváltozása:

$$dG = -G_{m1} dn + G_{m2} dn = dn(G_{m2} - G_{m1})$$

dG negatív (G csökken) csak akkor, ha $G_{m2} < G_{m1}$

Ha $G_{m2} = G_{m1} \Rightarrow G$ nem változik $\Rightarrow$ nincs fázisátalakulás

Clapeyron-egyenlet

Beállt fázisegyensúly p nyomáson és T hőmérsékleten.

Megváltoztatjuk kis dp és dT értékkel (l. 3. előadás, 20. oldal)

$\Rightarrow$ új egyensúly áll be $\Rightarrow$ a moláris szabadentalpiák újra egyenlőek lesznek $\Rightarrow$ a moláris szabadentalpiák azonos mértékben változnak meg:

$$dG_m = V_m dp - S_m dT \quad \text{és} \quad dG_{m1} = dG_{m2}$$

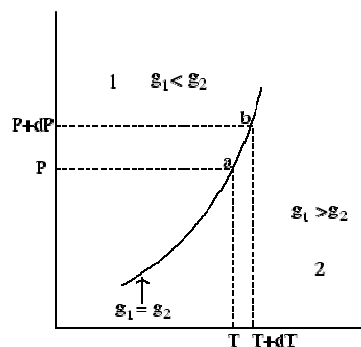
$$\Rightarrow \quad V_{m1} dp - S_{m1} dT = V_{m2} dp - S_{m2} dT$$

Ebből átrendezéssel kapjuk
a Clapeyron-egyenletet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

ahol $\Delta S_m = \Delta H_m / T$ és

ΔH_m a moláris átalakulási entalpia
a fázisátmenetnél a felszabaduló vagy elnyelt hő jelenti.



5

Clapeyron-egyenlet 2.

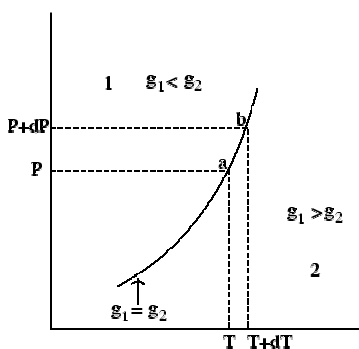
$$\Delta V_m = V_{m2} - V_{m1}$$

$$\Delta H_m = H_{m2} - H_{m1}$$

$$\Delta S_m = S_{m2} - S_{m1}$$

Ez tehát a
 V_m , H_m , S_m
mennyiségek
megváltozása
fázisváltáskor.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$



Benoît Paul Émile Clapeyron
(1799 – 1864)
francia mérnök



Clapeyron-egyenlet 3.

Clapeyron-egyenlet integrált alakja

ha $\Delta H_m / \Delta V_m$ nem változik a hőmérséklettel:

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

A víz esete:

Oladáshoz hőközlés kell: $\Delta H_m > 0$

Víz esetén a térfogatváltozás az oladásnál: $\Delta V_m < 0$

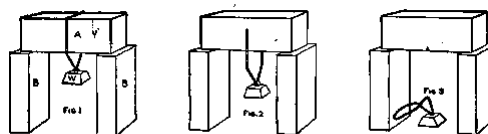
$\Rightarrow dp/dT < 0$

$\Rightarrow$ nyomás növelésével ($dp > 0$) az olvadáspont csökken ($dT < 0$).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

Látványos kísérlet:

A vékony drótszál
felfüggesztett súlyok hatására
a drótszál átvágja magát a jégrúdon.
a szál felülete kicsi $\Rightarrow$
a jégrúd adott helyén nagy nyomás $\Rightarrow$
ott az olvadáspont lecsökken, a jég megolvad
felette a nyomás újra 1 atm, ott a víz újra megfagy.



7

Clausius–Clapeyron-egyenlet

Mit jelent térfogatváltozásban, ha víz elpárolog 20 °C-on?

$n = 1$ mol víz $\Rightarrow m = 18$ g víz

$\Rightarrow V_{\text{folyadék}} = 18 \text{ cm}^3 \Rightarrow V_{\text{gőz}} = 24000 \text{ cm}^3$

$\Delta V_m = 24000 - 18 \text{ cm}^3 = 23982 \text{ cm}^3 \approx 24000 \text{ cm}^3$ (az eltérés -0,075 %)

Két egyszerűsítő feltételezés a Clapeyron-egyenlethez:

(1) a gőz moláris térfogatához képest a kondenzált fázis (szilárd vagy folyadék) moláris térfogata elhanyagolható:

$$\Delta V_m = V_{2m}$$

(2) A gőz moláris térfogata az általános gáztörvénnyel közelíthető:

$$\Delta V_m \approx V_{2m} = RT/p$$

Így kapjuk Clausius–Clapeyron-egyenletet:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad \text{átrendezve:} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2}$$



R. J. E. Clausius
(1822–1888)
német fizikus



B. P. É. Clapeyron
(1799–1864)
francia mérnök

Forráspont

DEF forráspont: az a hőmérséklet, ahol a folyadék belsejében lévő buborékokban a gőznyomás megegyezik a külső nyomás értékével.

DEF normális forráspont: a forrási hőmérséklet 1 atm külső nyomáson
(1 atm = 101325 Pa), (víz esetén: 100,0 °C)

DEF standard forráspont: a forrási hőmérséklet 1 bar külső nyomáson
(1 bar = 100000 Pa), (víz esetén: 99,6 °C)

DEF olvadáspont: az a hőmérséklet, ahol adott nyomáson a szilárd és a folyadék fázis egyensúlyban van

DEF normális olvadáspont: olvadási hőmérséklet 1 atm külső nyomáson

DEF standard olvadáspont: olvadási hőmérséklet 1 bar külső nyomáson

DEF hármaspont:

1. olvadási hőmérséklet a saját gőznyomásán
2. az az adott anyagra jellemző hőmérséklet és nyomás, ahol a szilárd-, folyadék-, és gőzfázis egyensúlyban van

víz esetén:	273,16 K (+0,01 °C)	és $6,11 \times 10^{-3}$ bar
CO ₂ esetén:	216,8 K (-56,4 °C)	és 5,11 bar

9

Forráspont változása a nyomással

Ha a $\Delta H_{vap} > 0$ moláris párolgási entalpia
nem változik a hőmérséklettel,
akkor az integrált alak:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

A Clausius-Clapeyron-egyenlet arra (is) jó, hogy ha egyik nyomáson ismerjük a forráspontot, akkor azt egy másik nyomáson is kiszámítsuk.

Mivel a párolgási entalpia mindig negatív, emiatt:

- Nagyobb nyomáshoz magasabb forráspont tartozik.
- Kisebb nyomáshoz alacsonyabb forráspont tartozik.

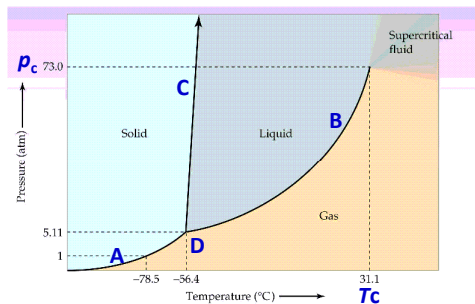
Ha bomlékony anyagot kívánunk forralással elpárologtatni,
csökkentjük a nyomást $\Rightarrow$ **vákuumdesztilláció, rota**

Zárt, nyomásálló berendezésekben a folyadékok
a légköri nyomáshoz tartozó forráspontjuknál
magasabb hőfokon forrnak $\Rightarrow$ **kuktafazék**



CO₂ fázisdiagramja

DEF Fázisdiagram: azon a hőmérséklet- és nyomástartományok ábrázolása, ahol az egyes fázisok termodinamikailag stabilak.

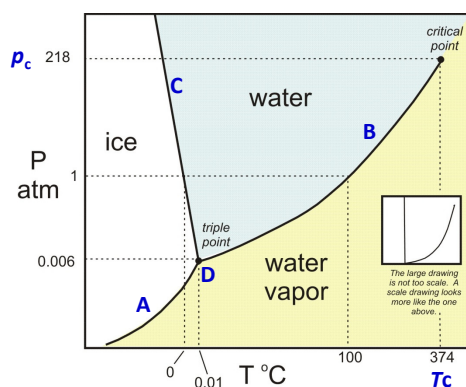


CO₂ fázisdiagramja. **A:** szublimációs görbe; **B:** tenziógörbe; **C:** olvadáspont-görbe; **D:** hármaspont; **T_c:** kritikus hőmérséklet; **p_c:** kritikus nyomás.

p/atm	T/K	t/°C	megjegyzés
1,0	194,7	-78,5	légtörny nyomás
5,11	216,8	-56,3	hármaspont
67,0	298,15	25,0	szobahőmérséklet
72,9	304,2	31,0	kritikus pont

11

H₂O fázisdiagramja



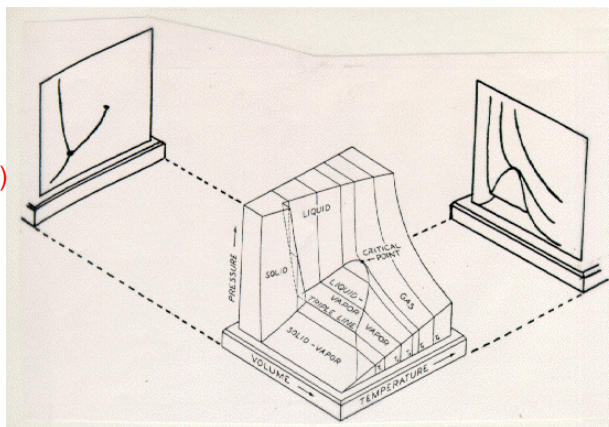
H₂O fázisdiagramja. **A:** szublimációs görbe; **B:** tenziógörbe; **C:** olvadáspont-görbe; **D:** hármaspont; **T_c:** kritikus hőmérséklet; **p_c:** kritikus nyomás.

p/atm	T/K	t/°C	megjegyzés
1,0	373,15	100,0	légtörny nyomás
0,006	273,16	0,01	hármaspont
0,032	298,15	25,0	szobahőmérséklet
217,5	647,15	374,0	kritikus pont

12

3D fázisdiagram

A most tanult
fázisdiagram
(T, p változik,
 V_m, n rögzített)



A gázoknál
tanult
fázisdiagram
(V_m, p változik,
 T, n rögzített)

Ez a 3D valóság
(V_m, T, p változik, n rögzített)

13

Gibbs-féle fázistörvény

DEF termodinamikai rendszer szabadsági fokainak száma (Sz):

azon intenzív állapotjelzők száma, amelyek egymástól függetlenül változtathatók anélkül, hogy fázisok tűnnének el vagy új fázisok jönnének létre.

A területek belsejében p és T is szabadon változtatható $Sz = 2$.

A, B és C görbék mentén $Sz = 1$. D hármaspontban $Sz = 0$.

A Gibbs-féle fázistörvény: $F + Sz = K + 2$

F a rendszer fázisainak száma,

K a komponensek száma.

Tiszta anyagok fázisátmeneteinél $K = 1$,

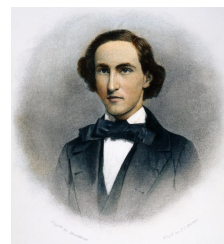
a szabadsági fok $F = 3 - Sz$

A fázisdiagram tartományainak belsejében $F = 1$,

az A, B, C egyensúlyi görbék mentén $F = 2$, végül a

D hármaspontban $F = 3$.

A fázistörvény reaktív rendszerekre is érvényes!.



Josiah Willard Gibbs
(1839–1903)

USA fizikus 14

Tiszta anyagok fázisátmenetei
téma

VÉGE



15