

RAVNOTEŽA FAZA: JEDNOKOMPONENTNI SISTEMI



Pojmovi

- Faza, p
- Broj nezavisnih komponenata, c
- Stepen slobode, F

Faza

jednofazni (homogeni) sistemi



višefazni (heterogeni) sistemi



Komponente

Fizička ravnoteža → c = ukupni broj hemijskih vrsta

Hemijska reakcija (jedna ili više hemijskih ravnoteža) →
 c = ukupni broj hemijskih vrsta umanjen za broj hemijskih ravnoteža

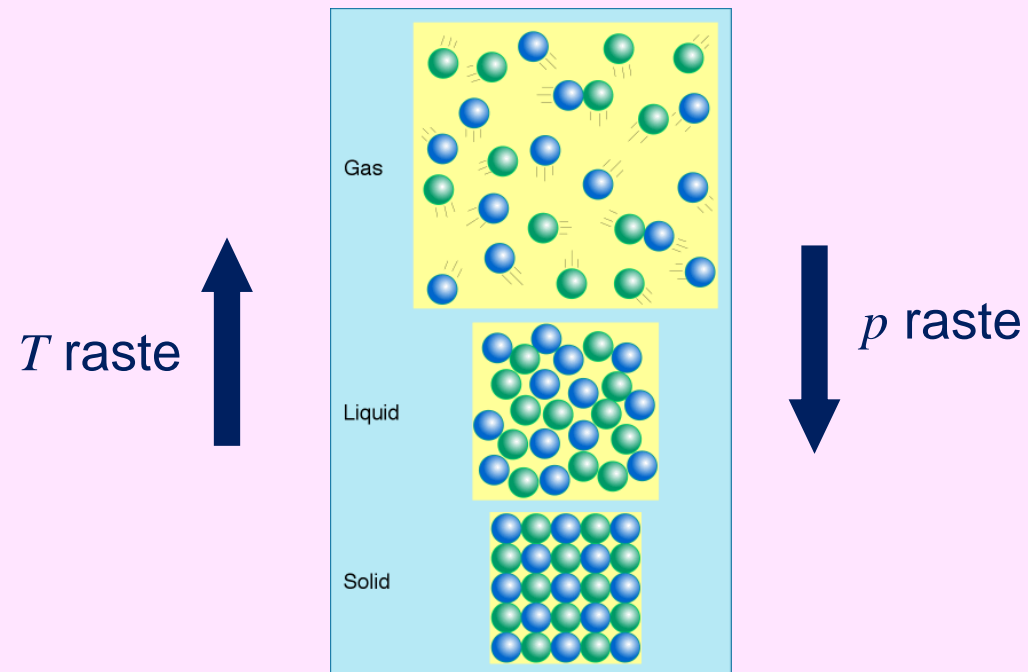


$$p = 3$$

$$c = 3 - 1 = 2$$

Stepeni slobode

Uslovi koji se mogu menjati su intenzivne veličine (p , T , *sastav*).



Termodinamička ravnoteža

Ravnotežni uslovi između faza α i β

Oblik ravnoteže	Ekstenzivni parametar	Intenzivni parametar	Ravnotežni uslov
Termička	S	T	$T^\alpha = T^\beta$
Mehanička	V	p	$p^\alpha = p^\beta$
Hemijska	n_i	μ_i	$\mu^\alpha = \mu^\beta$

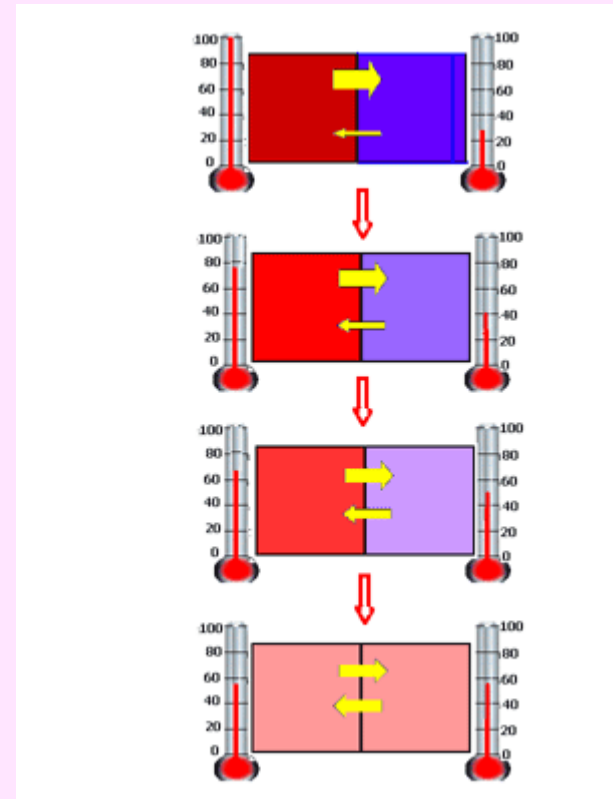
Termička ravnoteža

$$V = \text{const.}$$
$$n_i = \text{const.}$$

Uslov ravnoteže:

$$dq = -T^\alpha dS + T^\beta dS = 0$$

$$T^\alpha = T^\beta$$



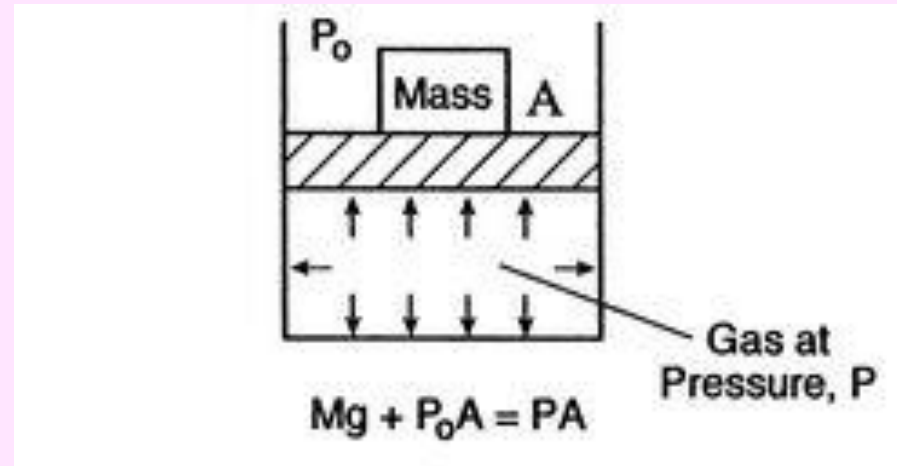
Mehanička ravnoteža

$$\mu = \text{const.}$$
$$T = \text{const.}$$

Uslov ravnoteže:

$$dw = p^\alpha dV - p^\beta dV = 0$$

$$p^\alpha = p^\beta$$



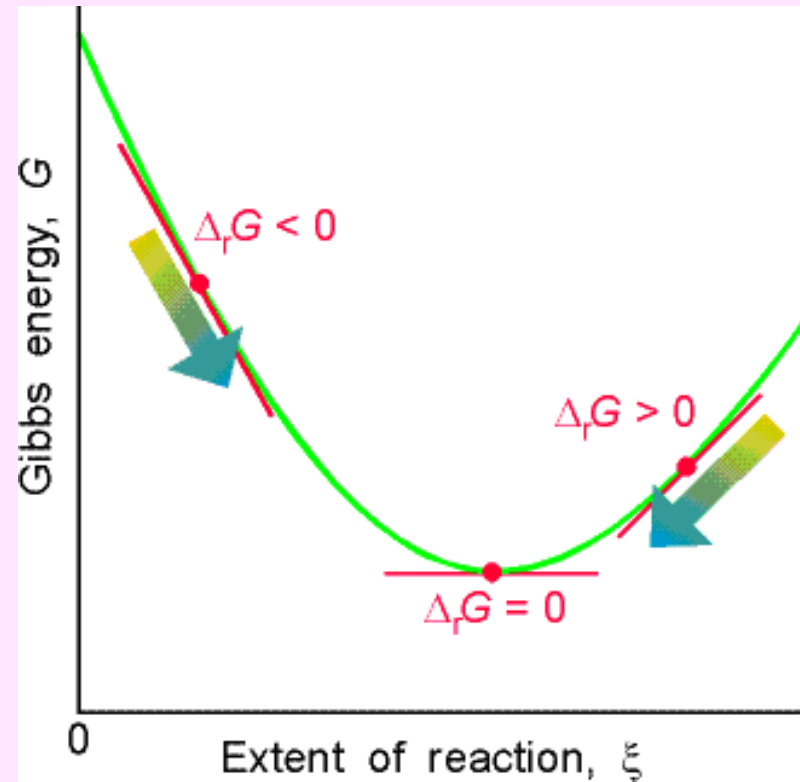
Hemijska ravnoteža

$$p = \text{const.}$$
$$T = \text{const.}$$

Uslov ravnoteže:

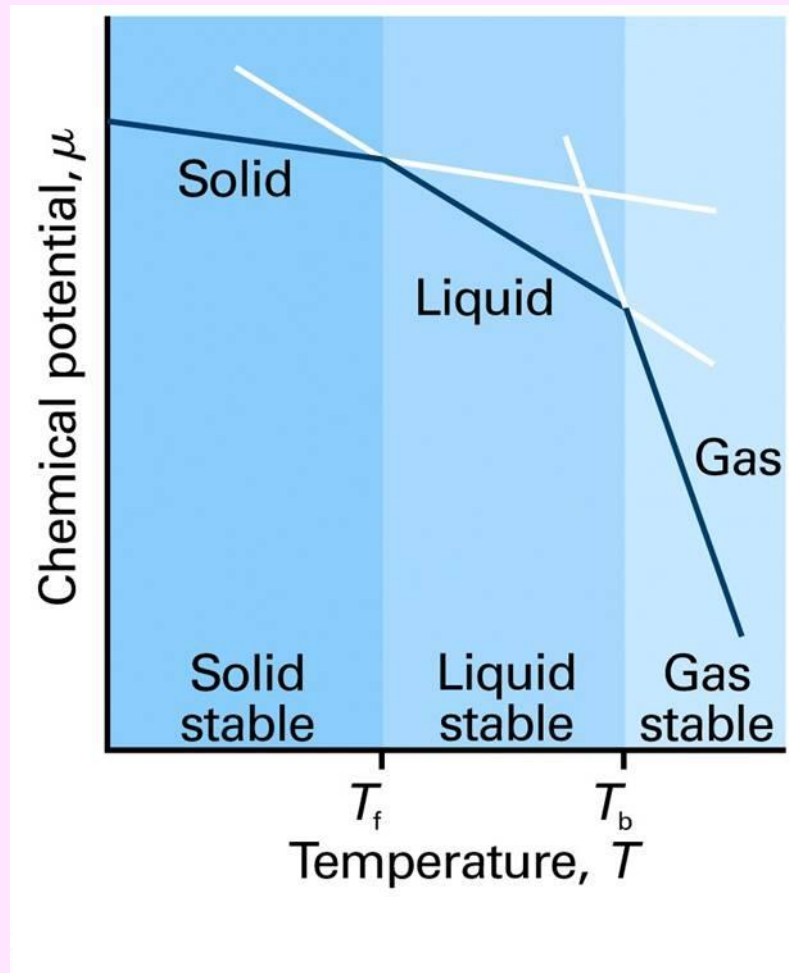
$$dG = -\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i = 0$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$



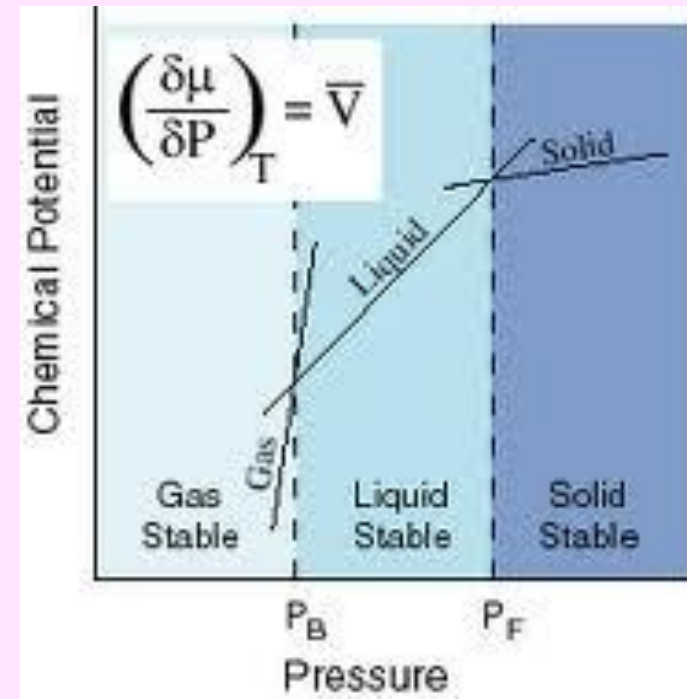
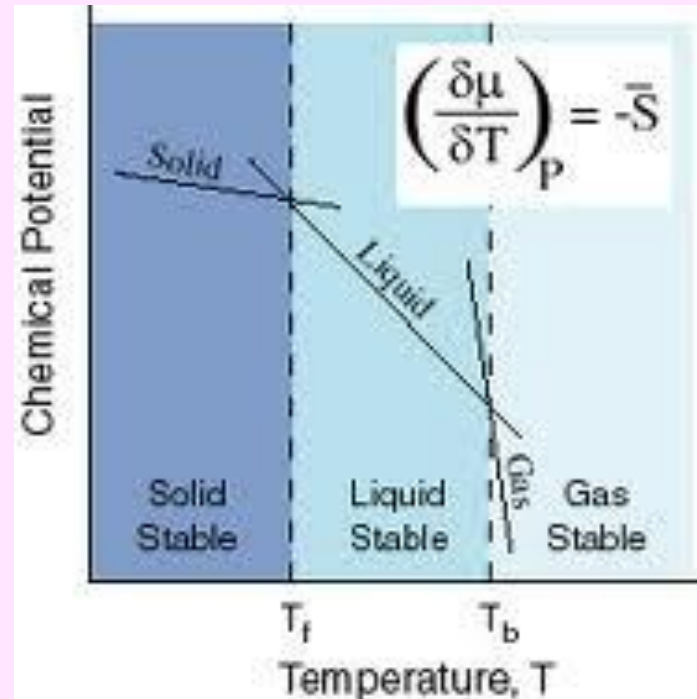
Termodinamička ravnoteža i hemijski potencijal

Najstabilnija je faza sa najnižim hemijskim potencijalom

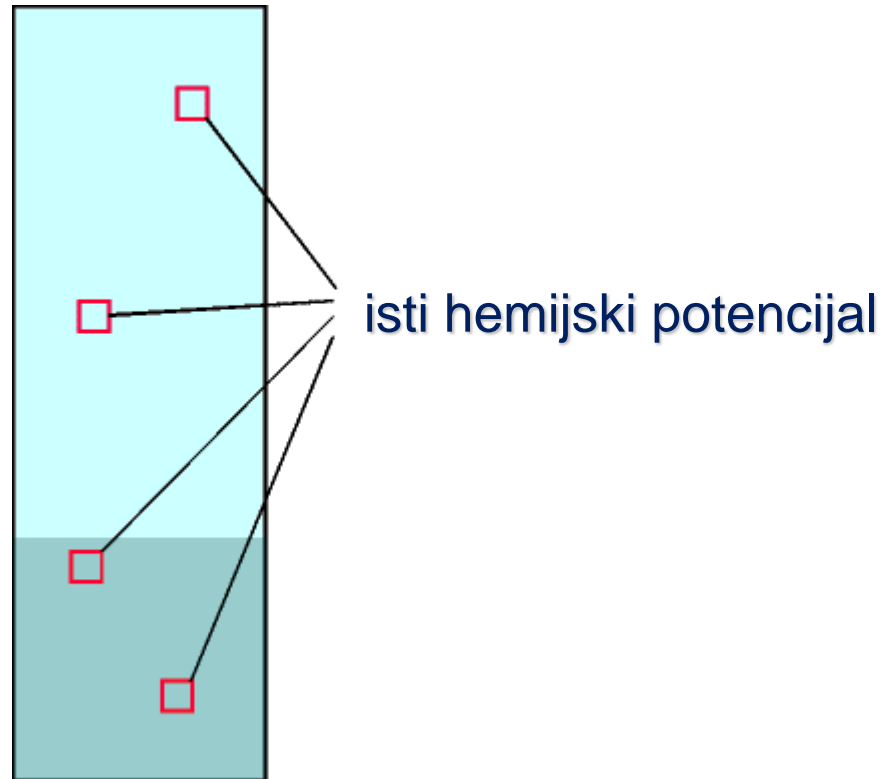


Termodinamička ravnoteža i hemijski potencijal

Jednokomponentni sistem

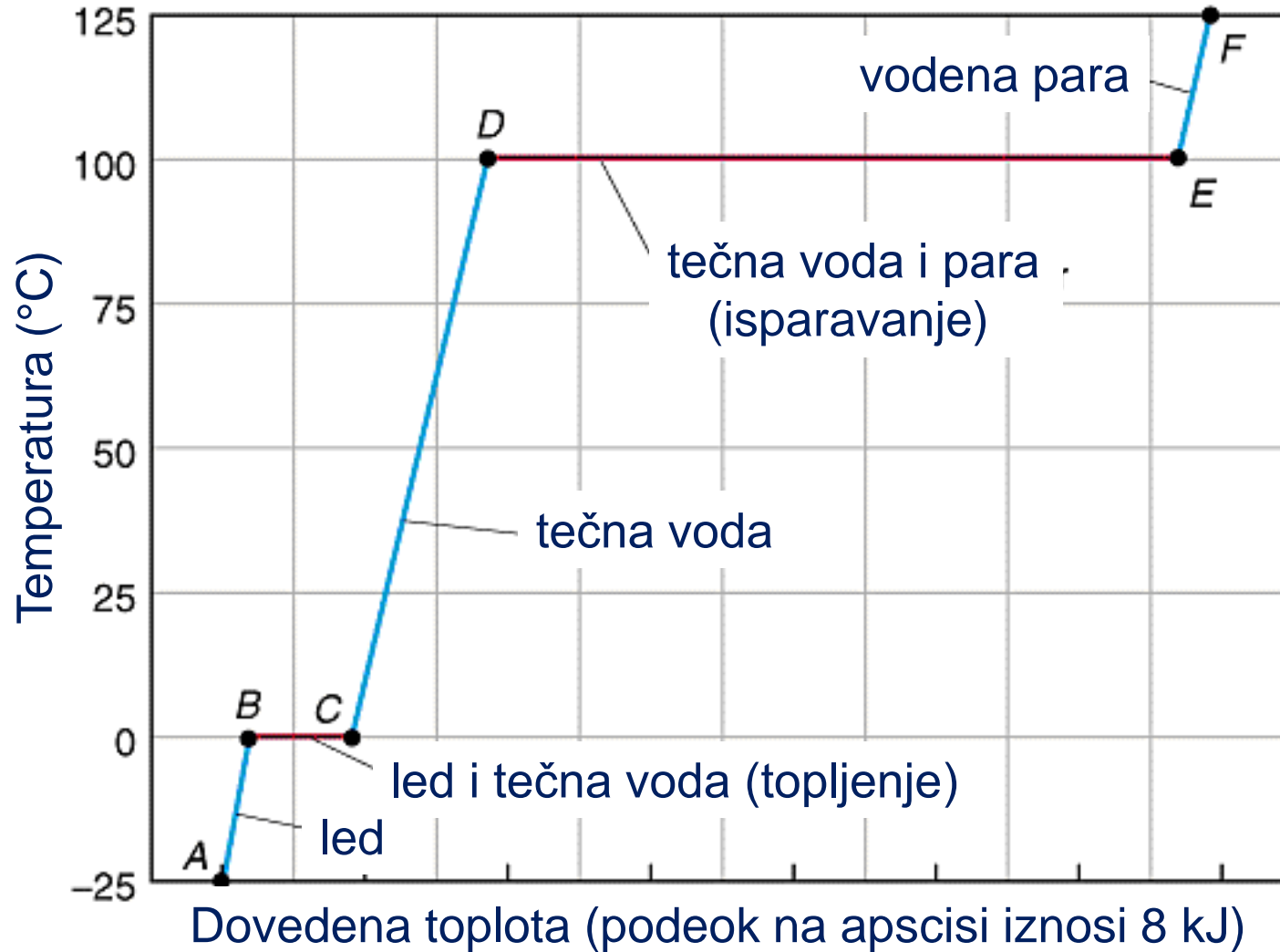


Uslov ravnoteže

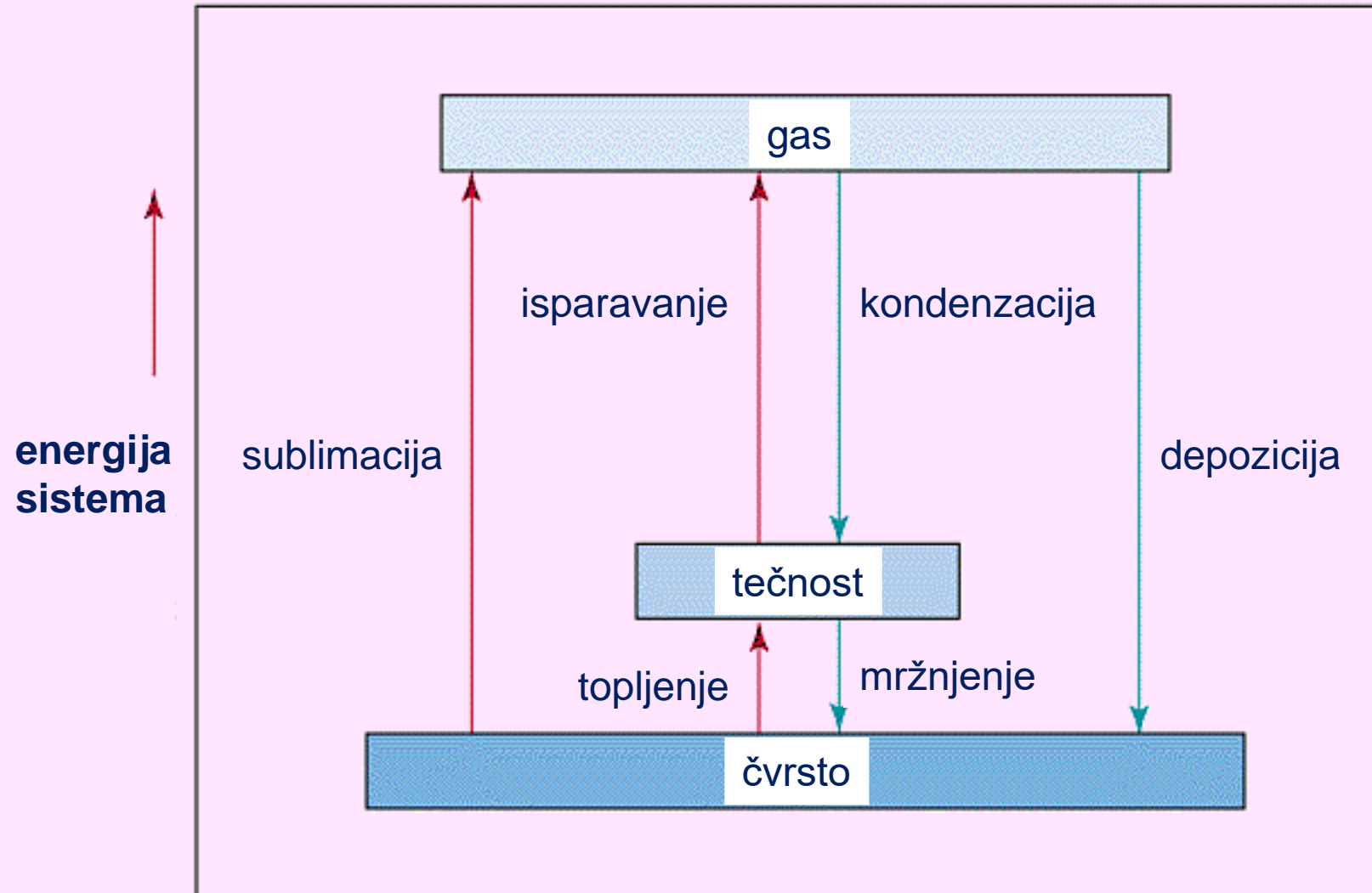


$$\mu(\alpha, T, P) = \mu(\beta, T, P)$$

1 mol H₂O, $p = 1 \text{ atm}$



Fazne transformacije



Brzina faznog prelaza

Spontanost prelaza

Termodinamika može predvideti spontanost fazne transformacije, ali ne i njenu brzinu.

Brzina prelaza

Kinetika predviđa brzinu kojom se transformacija dešava ali ne i spontanost prelaza.

Termodinamički nestabilna faza može opstati zbog kinetičke smetnje.



dijamant



grafit

Gibsovo pravilo faza

veza p, c i F

c^1_1	\rightleftharpoons	c^2_1	\rightleftharpoons	\dots	\rightleftharpoons	c^p_1
c^1_2	\rightleftharpoons	c^2_2	\rightleftharpoons	\dots	\rightleftharpoons	c^p_2
\vdots		\vdots				\vdots
c^1_c	\rightleftharpoons	c^2_c	\rightleftharpoons	\dots	\rightleftharpoons	c^p_c

Stanje sistema sa p faza i c komponenata u ravnoteži je određeno ako su određeni **temperatura**, **pritisak** i **sastav** u svakoj fazi.


$$F = \text{ukupan broj promenljivih} - \text{broj zavisno promenljivih}$$

Gibsovo pravilo faza

Ukupan broj promenljivih = $c \cdot p + 2$

$c \cdot p$ – sastav svake faze

2 – temperatura i pritisak

$\sum_i x_i = 1$  Sastav svake faze je određen $c - 1$ promenljivom. p j-na

Termodinamički uslov za ravnotežu: $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^p$

$$\mu_1^1 = \mu_1^2, \quad \mu_1^2 = \mu_1^3, \quad \dots \quad \mu_1^{p-1} = \mu_1^p$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2, \quad \mu_2^2 = \mu_2^3, \quad \dots \quad \mu_2^{p-1} = \mu_2^p$$

⋮

$$\mu_c^1 = \mu_c^2, \quad \mu_c^2 = \mu_c^3, \quad \dots \quad \mu_c^{p-1} = \mu_c^p$$

$c \cdot (p - 1)$ j-na

Broj zavisno promenljivih = $p + c \cdot (p - 1)$

$$F = (c \cdot p + 2) - [p + c \cdot (p - 1)] = c \cdot p + 2 - p - c \cdot p + c$$

$$\boxed{F = c - p + 2}$$

Fazni dijagram

Grafički prikaz koji opisuje uslove u sistemu (stabilne faze) kao funkciju nezavisno pomenljivih, kao što su **temperatura**, **pritisak** i **sastav**.

Mala promena T ili p može favorizovati jednu fazu u odnosu na druge. Prevođenje jedne faze u drugu je **fazna transformacija**.

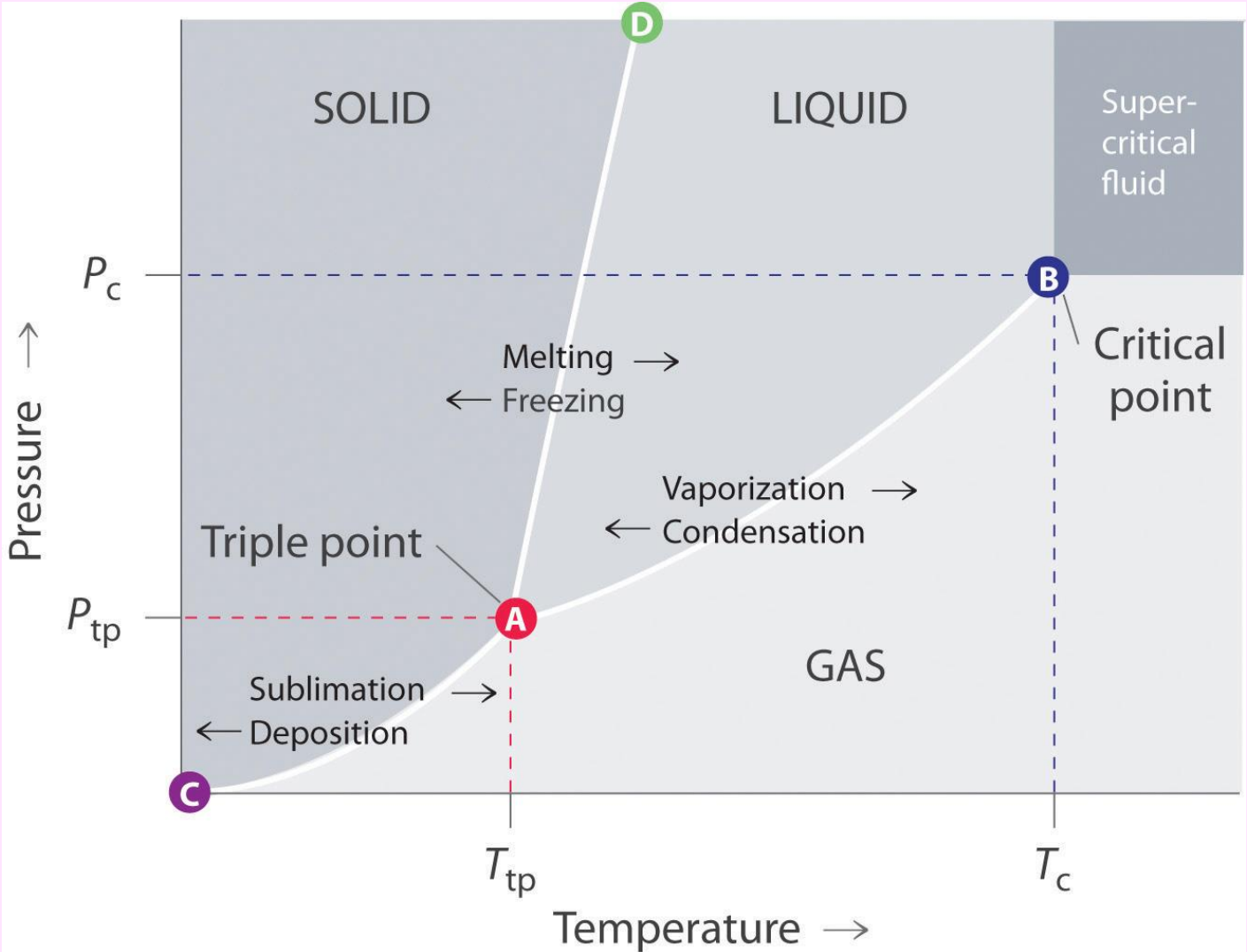
Fazni dijagram: $c = 1$

Jednokomponentni sistemi: promenljive veličine su p i T

$$c = 1, F = c - p + 2 = 3 - p$$

1. $p = 1, F = 2$ – dvovarijantni sistem (površ)
2. $p = 2, F = 1$ – jednovarijantni sistem (kriva)
3. $p = 3, F = 0$ – nonvarijantni sistem (tačka)

Granice faza



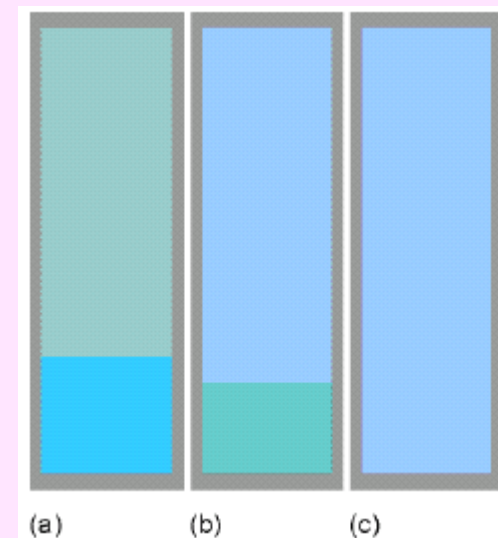
Kritična tačka i tačka ključanja

Otvoren sistem: para se slobodno širi u okolinu – **ključanje** (napon pare je jednak spoljašnjem pritisku).

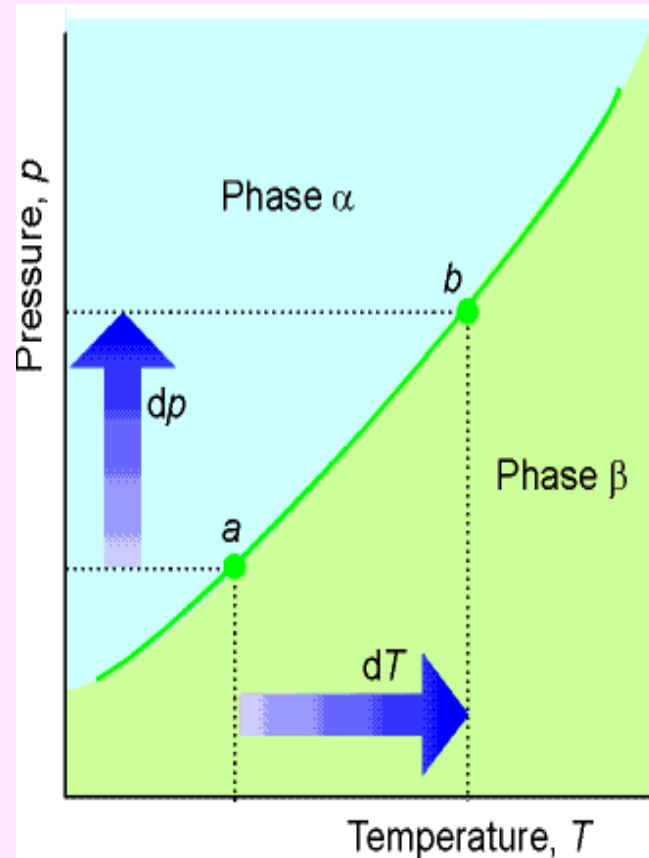
Zatvoren sistem:

(b) povećanje temperature → povećanje gustine

(c) **kritična temperatura**: gustine dve faze izjednačene, granica između faza nestaje (superkritični fluid)



Ravnoteža faza



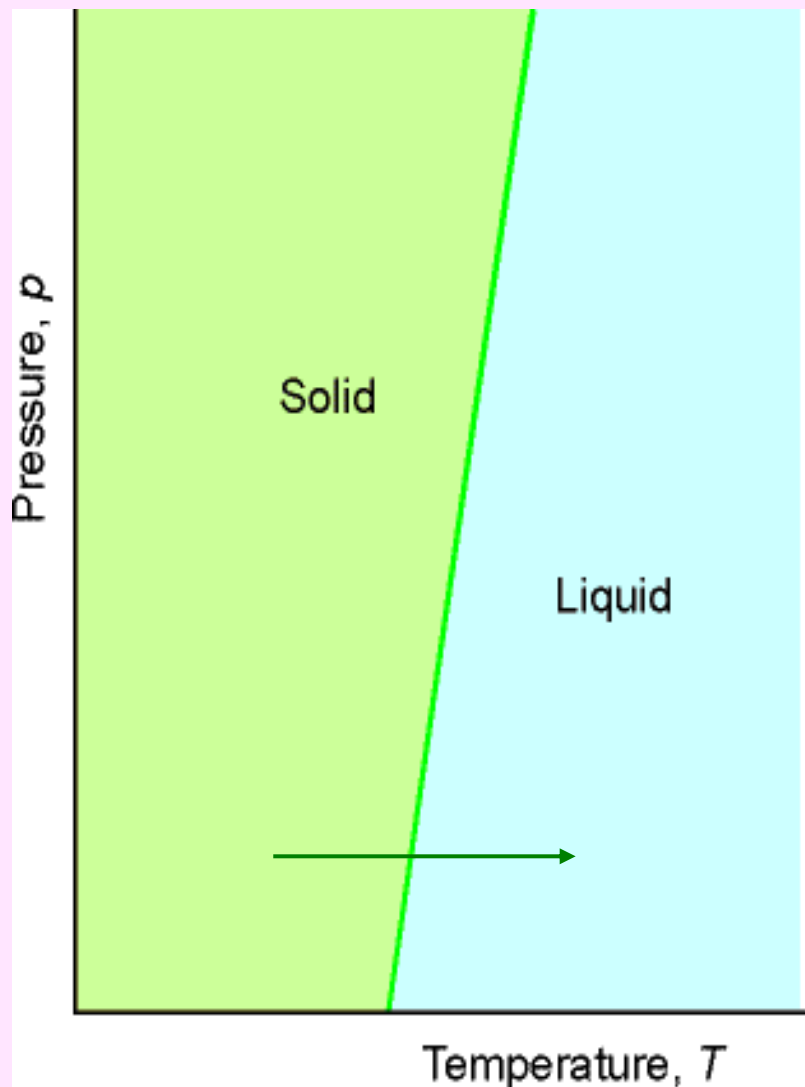
Faze α i β u ravnoteži:

$$\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T)$$

Klapejronova jednačina:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fp}S}{\Delta_{fp}V} = \frac{\Delta_{fp}H}{T\Delta_{fp}V}}$$

Granica tečno – čvrsto



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{top,m}}{T(V_m^t - V_m^{\check{c}})} = \frac{\Delta H_{top,m}}{T\Delta V_{top,m}}$$

$$\Delta H_{top,m} \approx const$$

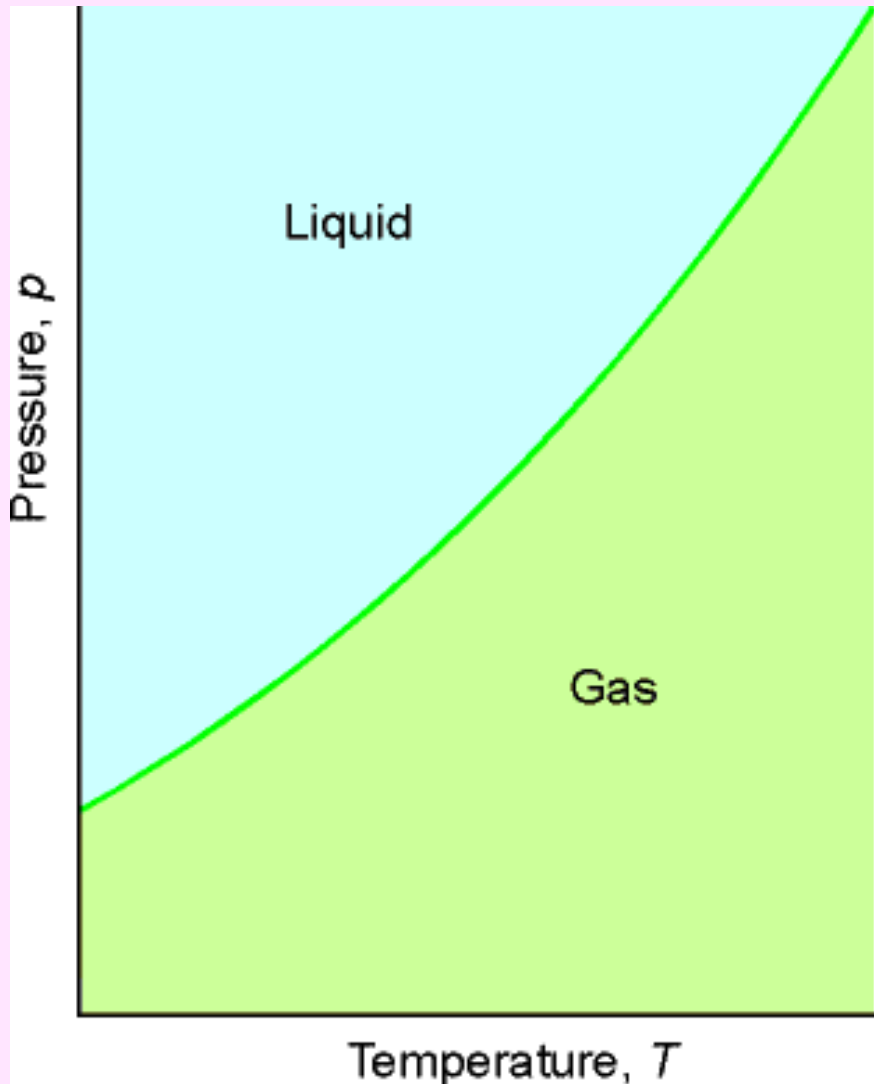
$$\Delta V_{top,m} \approx const$$

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta H_{top,m}}{\Delta V_{top,m}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \approx \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$p_2 \approx p_1 + \frac{\Delta H_{top,m}}{\Delta V_{top,m}} \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

Granica tečno – gas

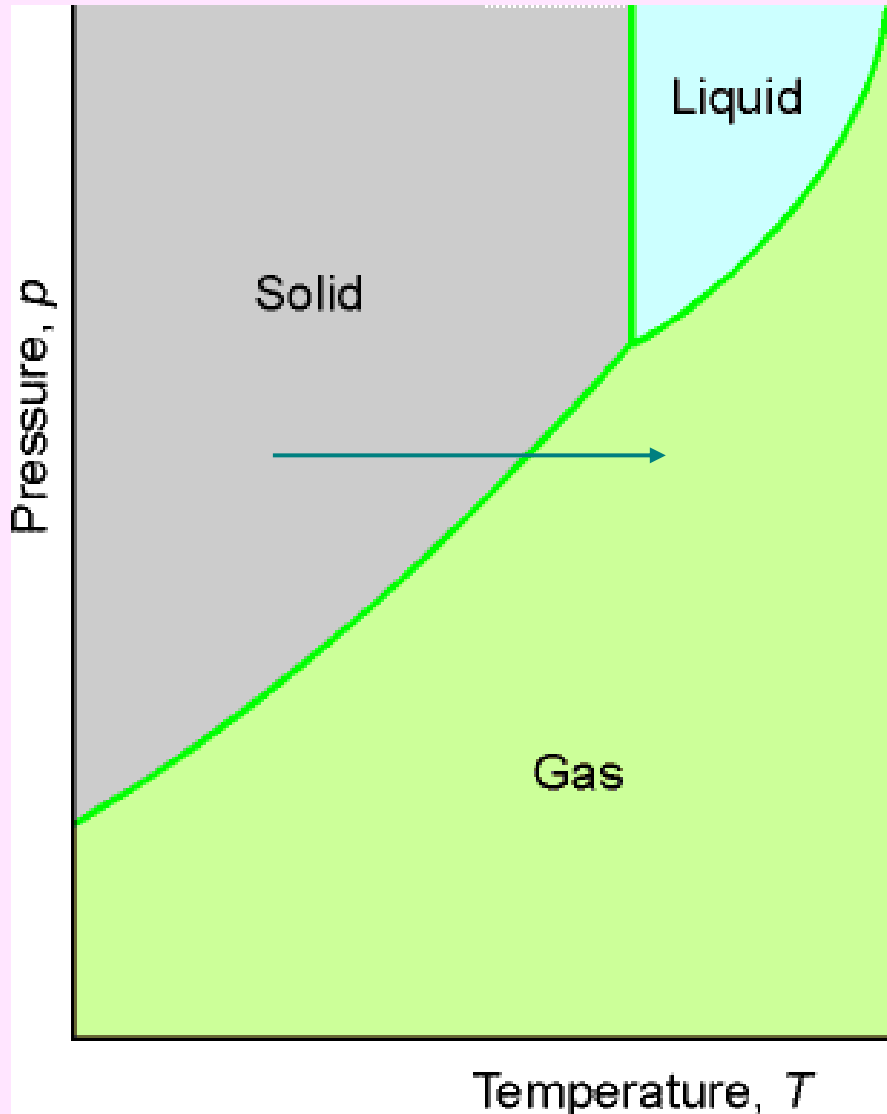


$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{fp}}{T\Delta V_{fp}} \approx \frac{\Delta H_{fp}}{TV_g} = \frac{\Delta H_{fp}}{T \cdot RT/p}$$

$$\boxed{\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{fp}}{RT^2}}$$

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

Ravnoteže tečno-gas i čvrsto-gas

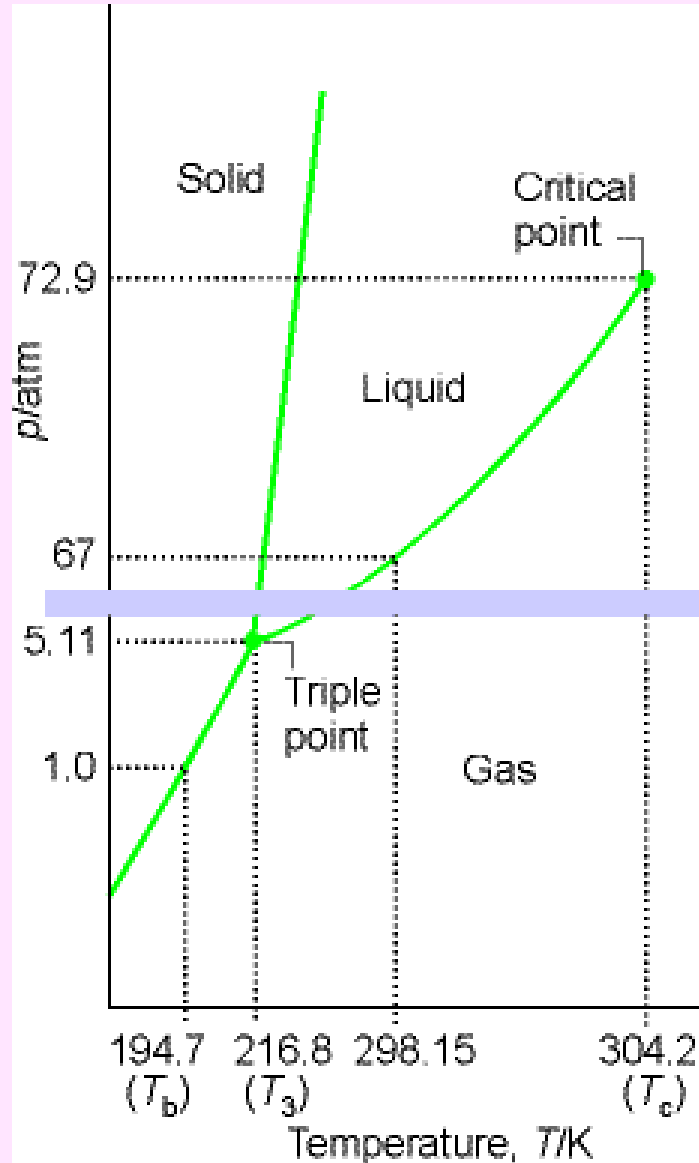


$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{sub/isp,m}}{RT^2}$$

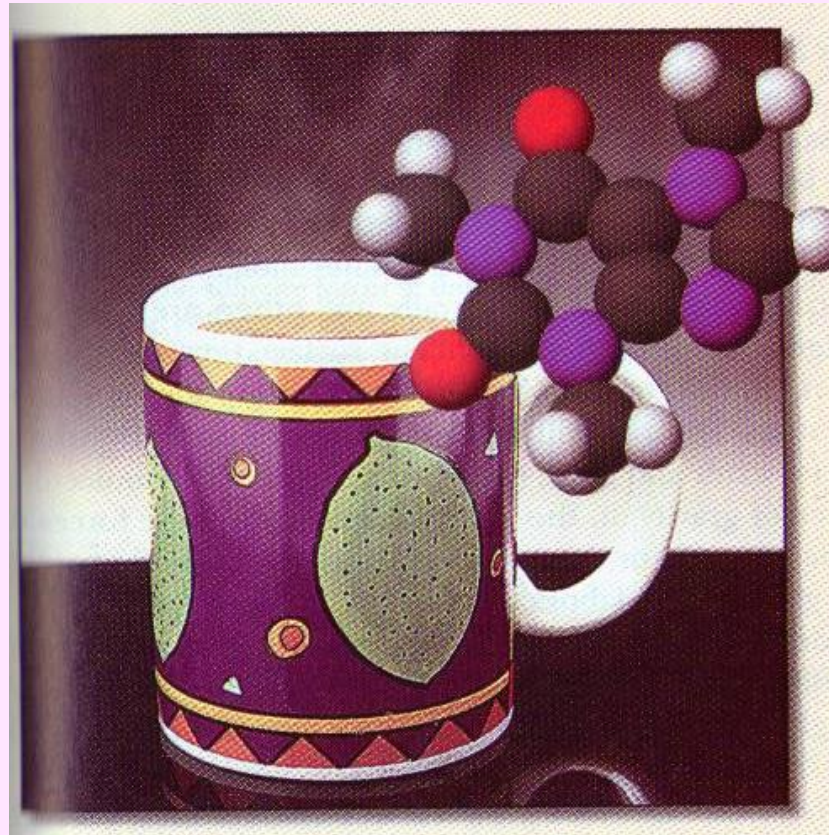
$$\Delta H_{sub,m} > \Delta H_{isp,m}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\check{c} \rightarrow g} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{t \rightarrow g}$$

Fazni diagram CO₂

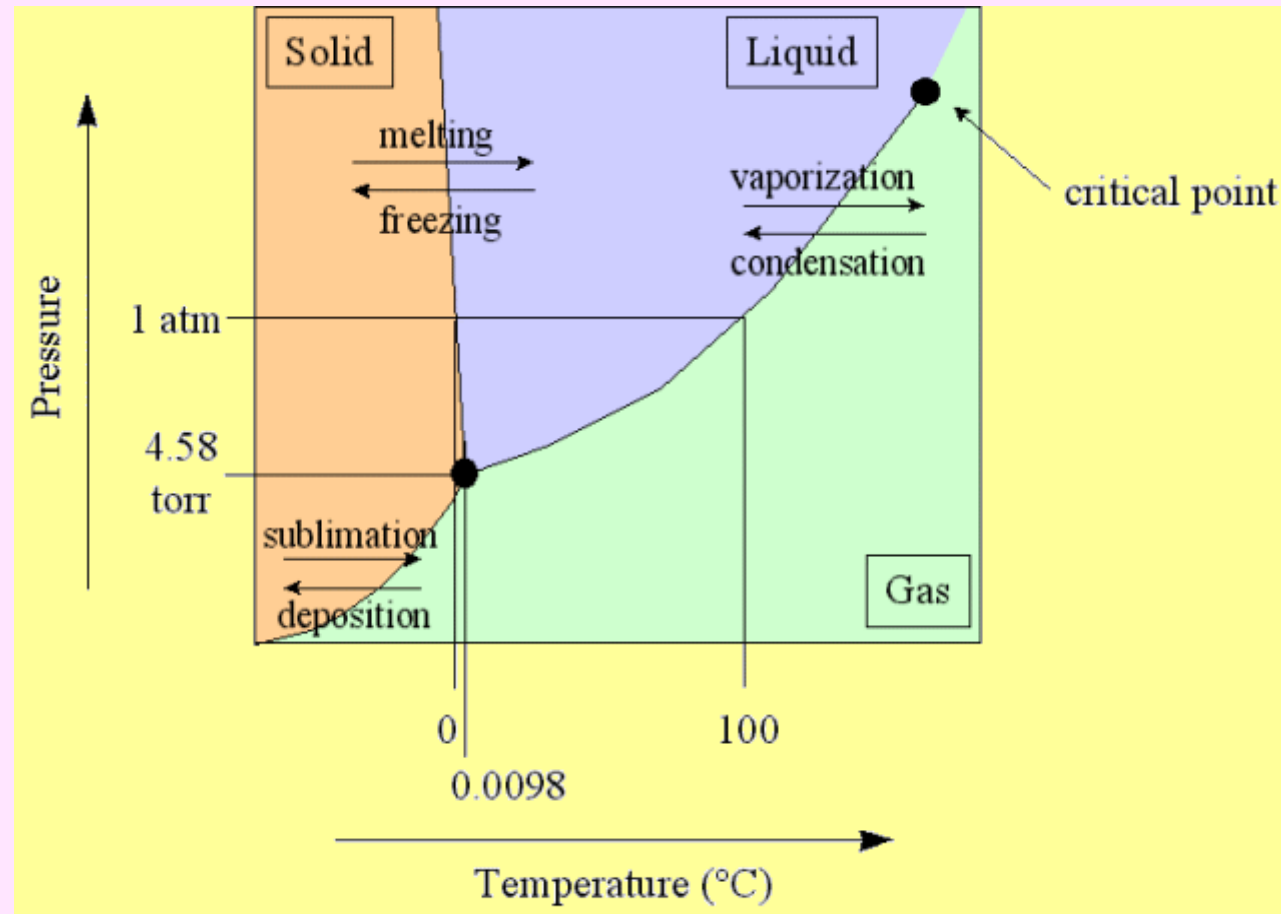


Superkritični CO₂

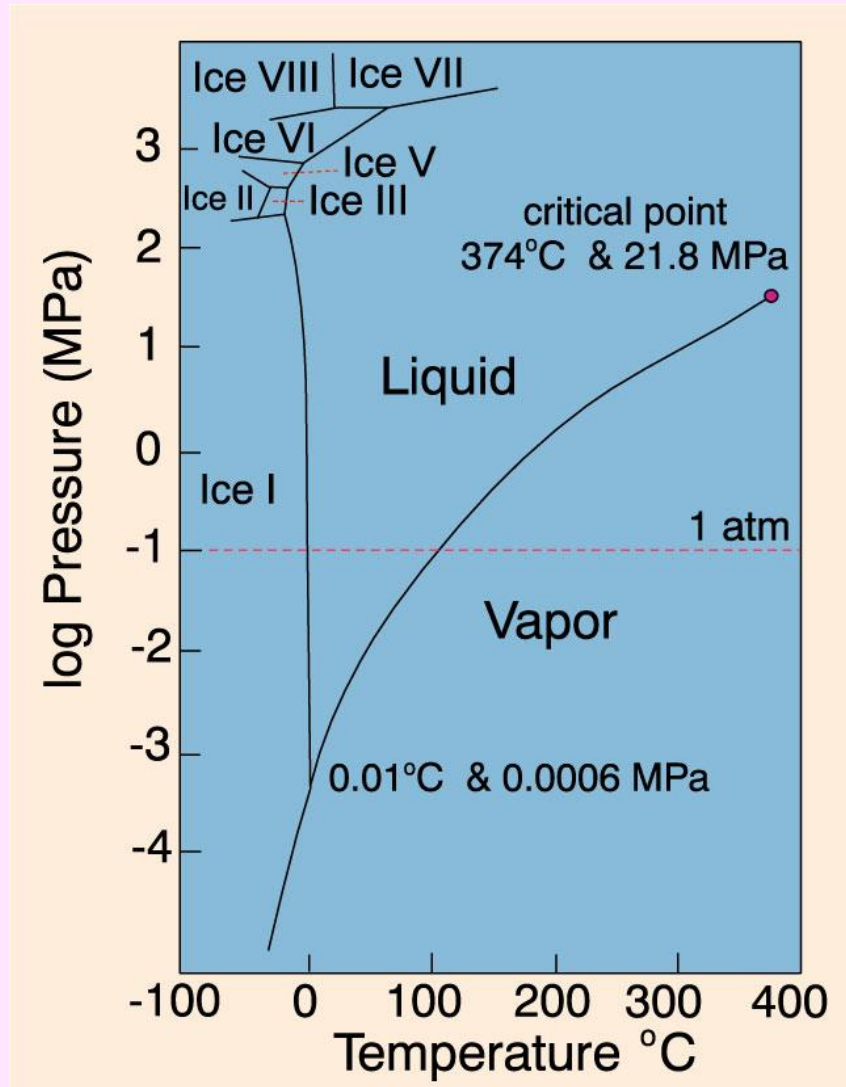


Ekstrakcija kofeina iz zrna kafe vrši se u superkritičnom CO₂

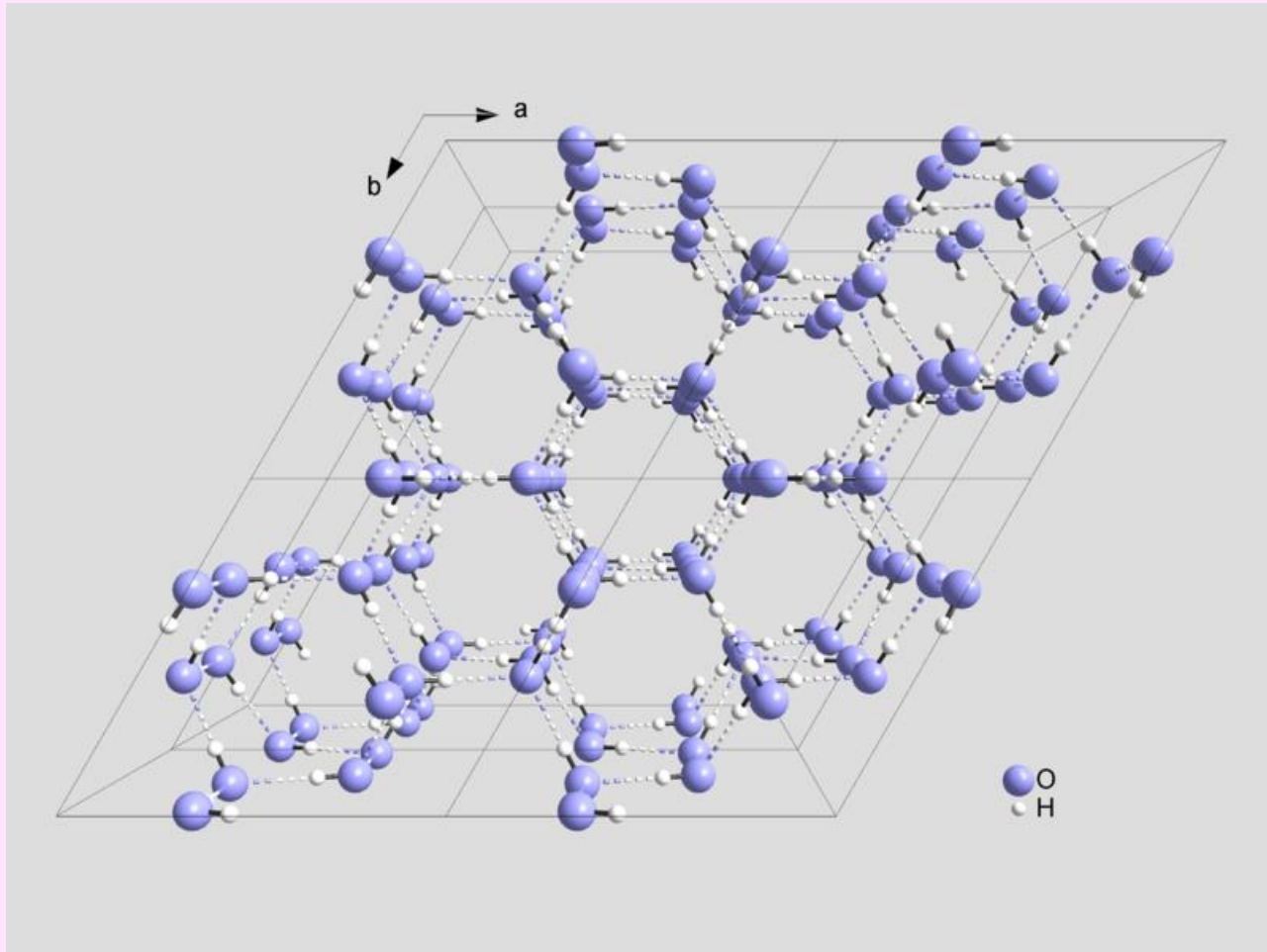
Fazni diagram H₂O



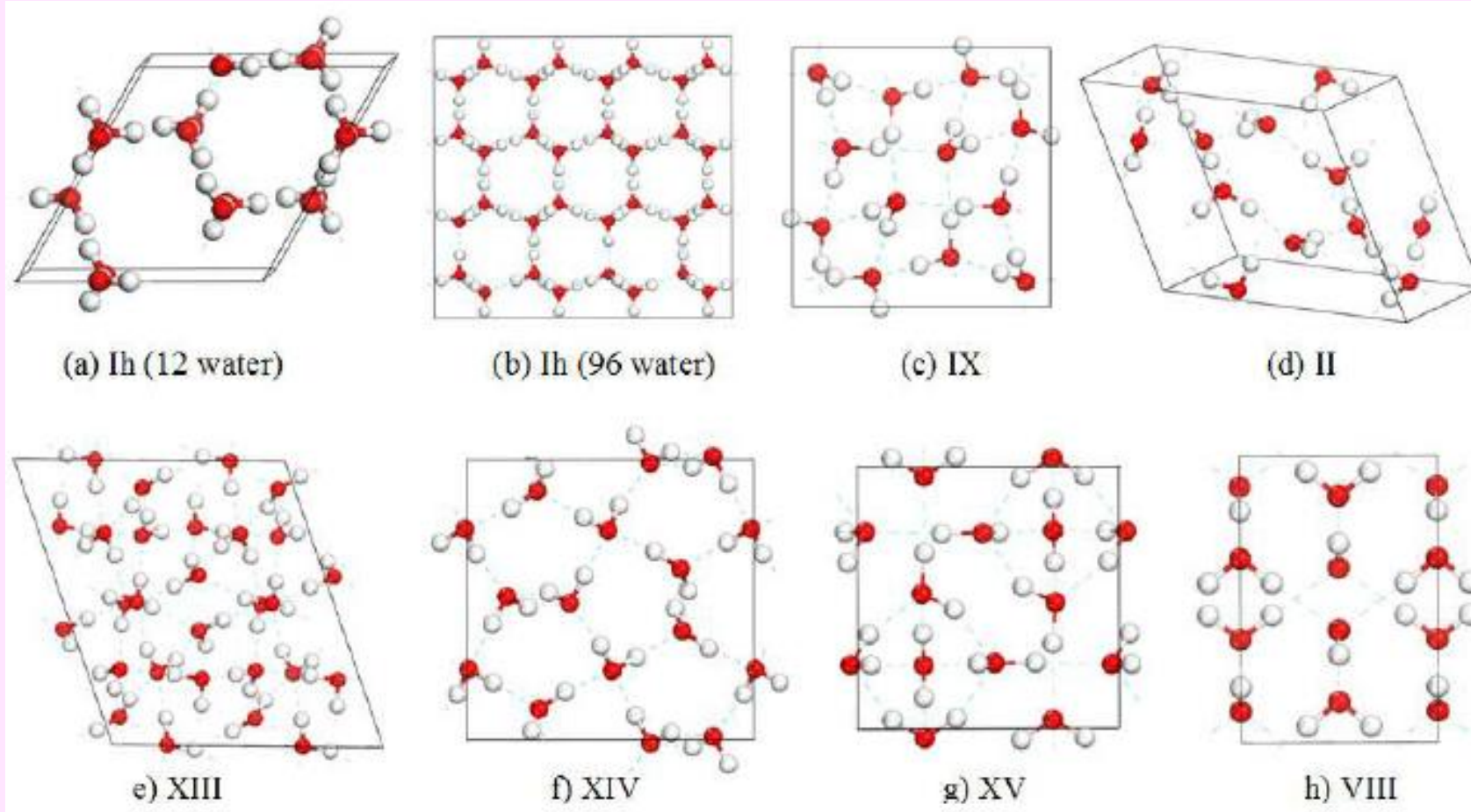
Fazni diagram H₂O



Led I

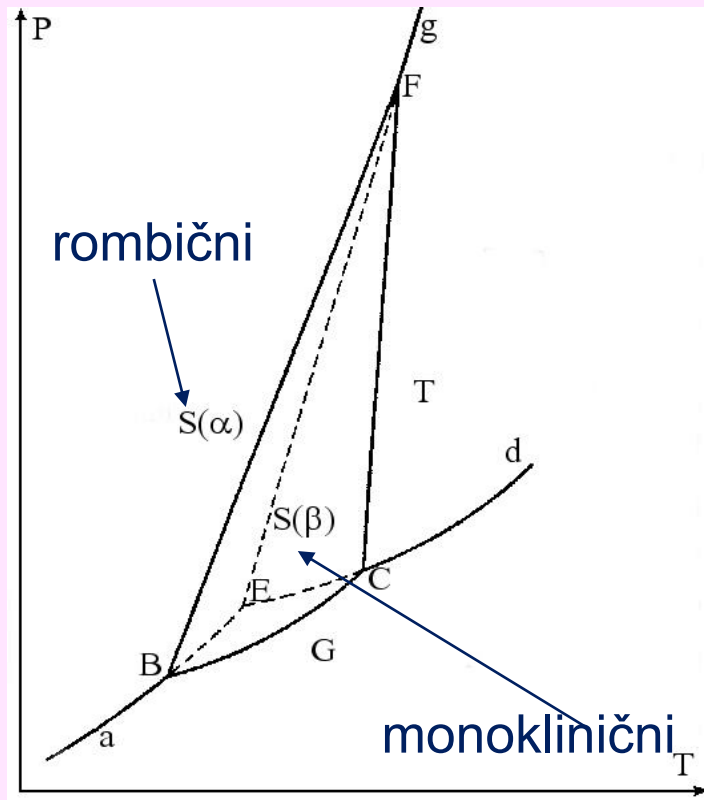


Kristalne modifikacije H₂O

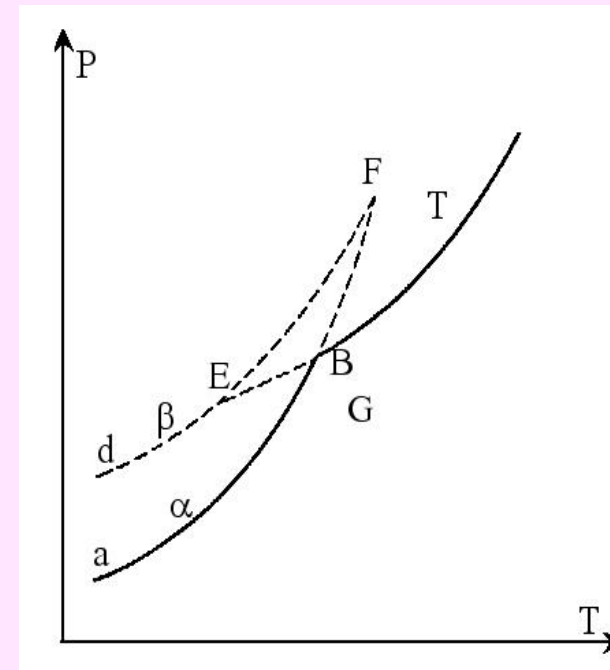


Enantiotropija i monotropija

Polimorfizam: sposobnost da se formira više od jedne kristalne strukture (kod elemenata - alotropija)

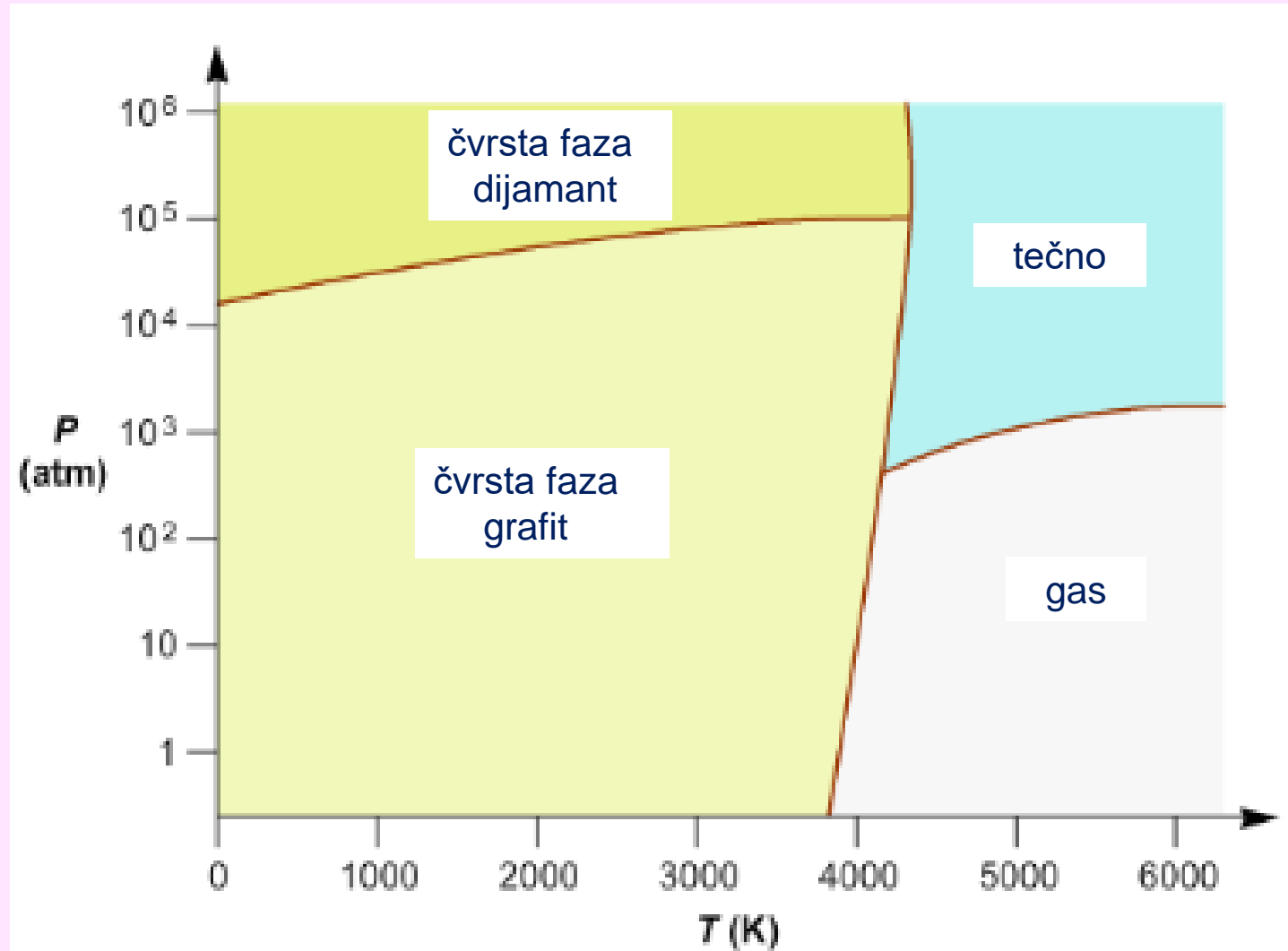


Enantiotropija

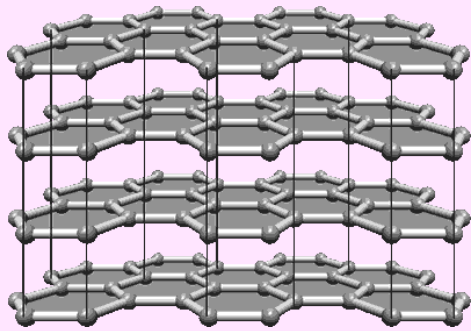


Monotropija

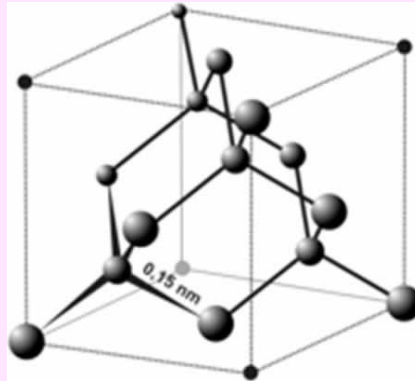
Fazni dijagram ugljenika



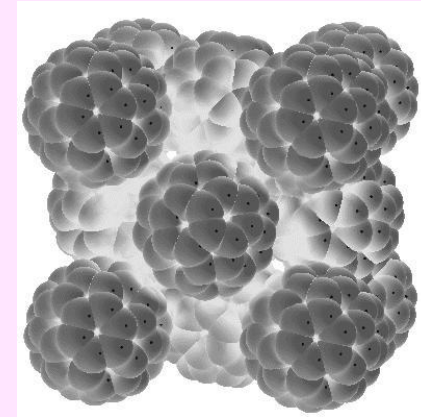
Alotropne modifikacije ugljenika



grafit

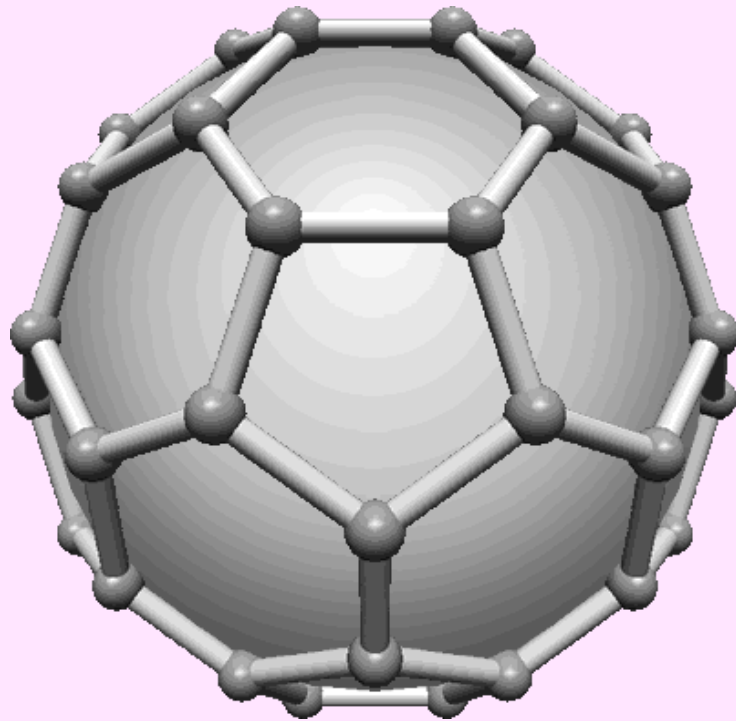


dijamant



fuleren

Fuleren – C₆₀



Dijagram faza helijuma

