

RAVNOTEŽA FAZA

Faza, p – svaki homogeni deo sistema, uniforman po svojim fizičkim osobinama i hemijskom sastavu u celoj zapremini, koji od ostalih homogenih delova razdvajaju granice, tj. površine na kojima dolazi do nagle promene osobina ili sastava.

Primer: gas ili smeša gasova

$p = 1$

tečnost ili smeša mešljivih tečnosti

$p = 1$

dve delimično mešljive ili nemešljive tečnosti

$p = 2$

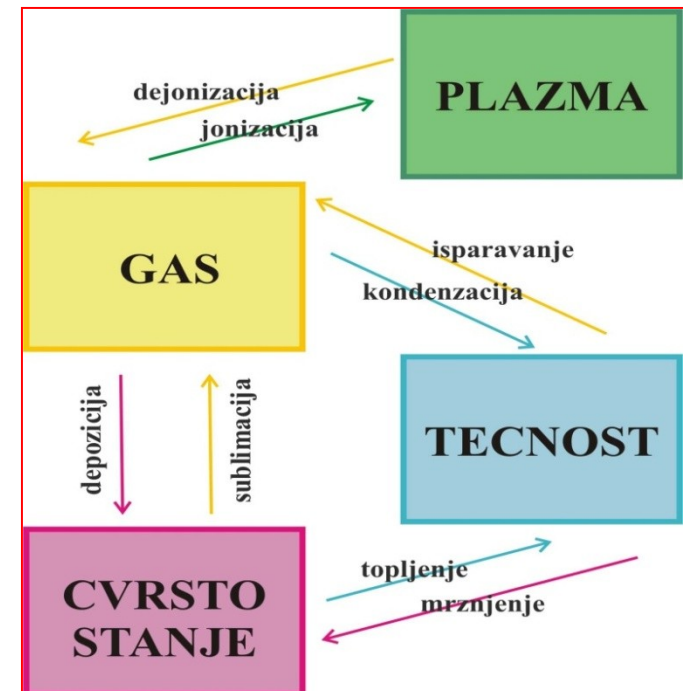
kristal

$p = 1$

Fazni prelaz – promene faze u jednokomponentnim sistemima predstavljaju fizičke transformacije čistih supstanci (ne hemijske).

Primer:

- ✓ topljenje/mrženje
- ✓ isparavanje/kondenzacija
- ✓ sublimacija/depozicija
- ✓ jonizacija/dejonizacija
- ✓ prelaz između dve čvrste faze iste supstance



Broj nezavisnih komponenti, c – najmanji broj nezavisno promenljivih sastojaka neophodnih da se odredi sastav svake pojedine faze.

- U sistemima u kojima se ne dešavaju hemijske promene broj nezavisnih komponentata je jednak broju hemijskih vrsta.
- U sistemima u kojima se dešavaju hemijske promene, broj nezavisnih komponenti je manji od broja hemijskih vrsta za broj uspostavljenih ravnoteža.

Primer: led, voda i para u ravnoteži $c = 1 \text{ (H}_2\text{O)}, p = 3$



Stepen slobode, f - broj promenljivih ili parametara (pritisak, temperatura, molski udeo komponenata) koje se mogu nezavisno menjati a da se pri tome ne promeni ukupan broj faza posmatranog sistema.

Sistemi:

- **jednokomponentni**
 - jednofazni
 - dvofazni
 - trofazni
- **dvokomponentni**
- **polikomponentni**

USLOV RAVNOTEŽE FAZA

Termodinamička ravnoteža u heterogenom sistemu određena je mehaničkom, termičkom i hemijskom ravnotežom.

➤ mehanička ravnoteža - ne postoji kretanja unutar sistema

$$P_I = P_{II}$$

$$dA = dA_I + dA_{II} = P_I dV - P_{II} dV = 0$$

$$P_I = P_{II}$$

dA - promena Helmholtzove funkcije rada

p - pritisak

dV - promena zapremine

I - odnosi se na fazu I

II - odnosi se na fazu II

➤ termička ravnoteža – ne postoji prenos toplote između faza

$$T_I = T_{II}$$

$$dS = dS_I + dS_{II} = 0$$

$$-\frac{dq}{T_I} + \frac{dq}{T_{II}} = 0$$

$$T_I = T_{II}$$

dS - promena entropije

dq - razmenjena toplota

T - temperatura

➤ hemijska ravnoteža – nema promene sastava u bilo kojoj tački sistema

$$\mu_{i,I} = \mu_{i,II}$$

$$dG = dG_I + dG_{II} = 0$$

$$-\mu_{i,I} dn_i + \mu_{i,II} dn_i = 0$$

$$\mu_{i,I} = \mu_{i,II}$$

dG - promena Gibbsove slobodne energije

μ_i - hemijski potencijal i -te vrste

dn_i - promena broja molova i -te vrste

Za sistem van ravnoteže:

$$\mu_{i,I} > \mu_{i,II}$$

GIBSOVO PRAVILO FAZA

Gibbs (Josiah Willard Gibbs), 1876. god

Uslov termodinamičke ravnoteže: $(dG)_{T,P} = 0$

Gibsovo pravilo faza

$$f = c - p + 2$$

f – stepen slobode
c – broj komponenti
p – broj faza u sistemu

Primer: Koliko stepeni slobode ima jednokomponenti: jednofazni, dvofazni ili trofazni sistem?

a) Jednokomponentni jednofazni sistemi

$$c = 1, \quad p = 1$$

$$\begin{aligned} f &= c - p + 2 \\ f &= 1 - 1 + 2 = 2 \end{aligned} \quad (\text{dvovarijantni sistem})$$

Primer: gas

b) Jednokomponentni dvofazni sistemi

$$c = 1, \quad p = 2$$

$$\begin{aligned} f &= c - p + 2 \\ f &= 1 - 2 + 2 = 1 \end{aligned} \quad (\text{monovarijantni sistem})$$

Primer: tečno – gas
čvrsto – gas

c) Jednokomponentni trofazni sistemi

$$c = 1, \quad p = 3$$

$$\begin{aligned} f &= c - p + 2 \\ f &= 1 - 3 + 2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{nonvarijsantni sistem})$$

Primer: čvrsto - tečno - gas (led - voda – vodena para)

RAVNOTEŽA FAZA JEDNOKOMPONENTNIH SISTEMA

Klajperonova i Klauzijus – Klajperonova jendačina

Klajperonova (Benoît Paul Émile Clapeyron) jednačina služi za analitičko opisivanje stanja jednokomponentnog dvofaznog sistema u ravnoteži:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs} \bar{H}}{T_{trs} \Delta_{trs} \bar{V}}$$

dp - promena pritiska

dT - promena temperature

$\Delta_{trs} \bar{H}$ - promena parcija ln e molarne entalpije fazne transformacije

$\Delta_{trs} \bar{V}$ - promena parcija ln e molarne zapremin e fazne transformacije

T_{trs} - temperatura fazne transformacije

Klauzijus – Klajperonova (Rudolph Clausius, Benoît Paul Émile Clapeyron) jednačina važi za jednokomponentne dvofazne sisteme od kojih je jedna gasna faza.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} \bar{H}}{RT_{vap}^2}$$

p - pritisak

\ln - prirodni log aritam

dT - promena temperature

$\Delta_{vap} \bar{H}$ - promena parcija ln e molarne entalpije isparavanja

R - univerzalna gasna konstanta

T_{vap} - temperatura isparavanja

Klajperonova JEDNAČINA – izvođenje (prilog)

Za istovremenu malu promenu pritiska i temperature dve faze u ravnoteži sistema:

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP = d\mu$$

$$d\mu_I = -\bar{S}_I dT + \bar{V}_I dP$$

$$d\mu_{II} = -\bar{S}_{II} dT + \bar{V}_{II} dP$$

U stanju ravnoteže:

$$d\mu_I = d\mu_{II}$$

$$-\bar{S}_I dT + \bar{V}_I dp = -\bar{S}_{II} dT + \bar{V}_{II} dp$$

$$(\bar{S}_{II} - \bar{S}_I) dT = (\bar{V}_{II} - \bar{V}_I) dp$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs} \bar{S}}{\Delta_{trs} \bar{V}}$$

$$\bar{S}_{II} - \bar{S}_I = \Delta_{trs} \bar{S}$$

$$\bar{V}_{II} - \bar{V}_I = \Delta_{trs} \bar{V}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta_{trs} \bar{S} = \frac{\Delta_{trs} \bar{H}}{T_{trs}}$$

Klajperonova jednačina

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs} \bar{H}}{T_{trs} \Delta_{trs} \bar{V}}$$

Klauzijus - Klajperonova JEDNAČINA - izvođenje (prilog)

Pretpostavka:

- Gasna faza se ponaša kao idealan gas, tj. važi zakon idealnog gasnog stanja:

$$pV = nRT$$

p - pritisak

V - zapremina

n - broj molova

R - univerzalna gasna konstanta

T - temperatura

- Molarna zapremina kondenzovane faze je zanemarljivo mala u odnosu na molarnu zapreminu gasne faze.

- Entalpija je nezavisna od temperature

Za ravnotežu tečne, l , i gasne, g , faze: $\Delta \bar{V} = \bar{V}_g - \bar{V}_l \approx \bar{V}_g = \frac{RT_{trs}}{P_{trs}}$

(ekvivalentna jednačina važi i

za ravnotežu čvrste i gasne faze)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T_{vap} \bar{V}_g} = \frac{P_{trs} \Delta_{vap} \bar{H}}{RT_{vap}^2}$$

vap – isparavanje

**Klauzijus - Klajperonova
jednačina**

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} \bar{H}}{RT_{vap}^2}$$

Entropija isparavanja

Trutonov (Trouton) zakon: mnoge tečnosti čije su relativne molekulske mase oko 100, na normalnoj tački ključanja pokazuju približno istu vrednost entropije od oko 88 J/molK.

$$\Delta_{vap} \bar{S} = \frac{\Delta_{vap} \bar{H}}{T_{vap}} \cong 88 \quad \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Važi za:

- većinu nepolarnih tečnosti
- tečnosti koje imaju molekulske mase manje od 100
- tečnosti koje imaju relativno umerene tačke ključanja, između 150 i 1000 K (npr. hloroform i benzen)

Odstupanja se javljaju kod:

- polarnih jedinjenja
- tečnosti sa izraženim vodoničnim vezama (npr. voda)
- tečnosti sa niskim tačkama ključanja, ispod 150 K (npr. helijum i vodonik) ili relativno visokih tački ključanja iznad 1000 K.

Entropija topljenja

- Kod supstanci koje se sastoje iz atoma kao npr metali, entropija topljenja je obično u opsegu između 8 i 38 J/molK
- Kod supstancu čiji su molekuli npr. dugi lanci ugljovodonika, entropija topljenja iznosi i do 120 J/molK



Pregled

- Definicija faze
 - faznog prelaza
 - nezavisne komponente
 - stepena slobode
- Termodinamički uslov ravnoteže faza
- Gibsovo pravilo faza
- Ravnoteža faza jednokomponentnih sistema:
 - Klajperonova jednačina
 - Klauzijus - Klajperonova jednačina

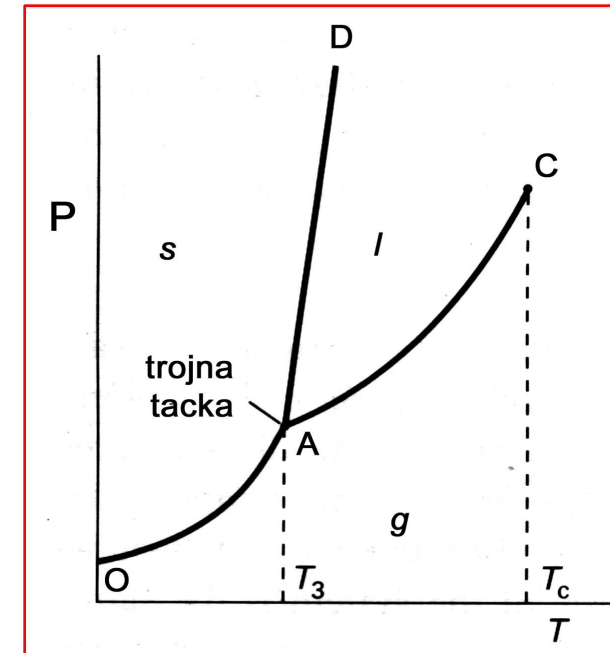
FAZNI DIJAGRAM

Fazni dijagram (ravnotežni dijagram ili dijagram stanja) – grafički prikaz uslova ravnoteže između raličitih faza sistema.

Vrsta koordinatnog sistema koji se koristi za ovakvo prikazivanje zavisi od složenosti posmatranog sistema, odnosno broja stepeni slobode koji se za svaki sistem izračunava prema Gibsovom pravilu faza.

- Jednokomponenti jednofazni sistem $f = 2$
- Jednokomponenti dvofazni sistem $f = 1$
- Jednokomponenti trofazni sistem $f = 0$

Stanje ravnoteže jednokomponentnog sistema može se predstaviti tačkom u dvodimenzionalnom prostoru ili ravni.



*Fazni dijagram
jednokomponentnog sistema*

FAZNI DIJAGRAM - nastavak

Kriva napona pare ili kriva tačke ključanja AC – kriva linija koja pokazuje uslove ravnoteže tečnosti i pare.

Kriva sublimacije OA - kriva linija koja pokazuje uslove ravnoteže čvrste faze i pare.

Kriva topljenja AD - kriva linija koja pokazuje uslove ravnoteže čvrste faze i tečnosti.

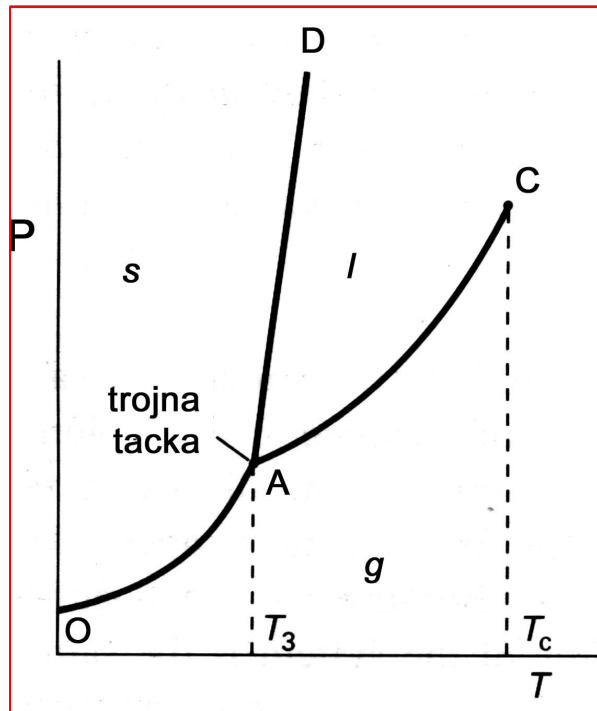
Za stanje sistema duž kriva sublimacije/isparavnja/topljenja:

$$c = 1, p = 2 \text{ i } f = 1$$

Trojna tačka A – tačka u preseku tri krive linije koja definiše temperaturu na kojoj su u ravnoteži sve tri faze: čvrsta, tečnost i gas.

Za stanje sistema u trojnoj tački:

$$c = 1, p = 3, f = 0$$



Fazni dijagram
jedenkomponentnog sistema

FAZNI DIJAGRAM - nastavak

Tačka ključanja – temperatura pri kojoj se napon pare izjednači sa spoljašnjim pritiskom.

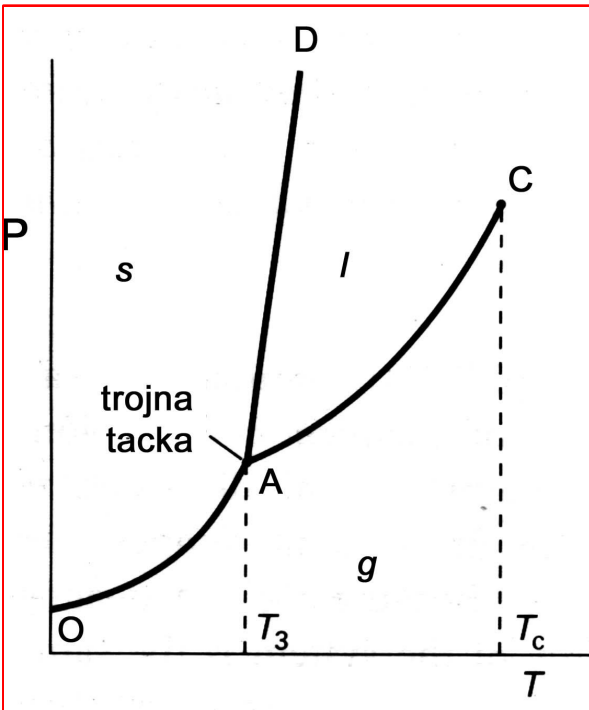
Normalna tačka ključanja – temperatura pri kojoj se napon pare izjednači sa spoljašnjim pritiskom od 1 atm (101,325 kPa).

Standardna tačka ključanja – temperatura pri kojoj se napon pare izjednači sa spoljašnjim pritiskom od 1 bar (100 kPa).

Primer: NTK vode = 100,0°C, STK vode = 99,6°C

Kritična temperatura – temperatura pri kojoj se izjednačuju gustine tečne i parne faze i iznad koje postoji samo jedna, gasovita faza.

Primer: KT vode = 374°C i $p = 22$ MPa



*Fazni dijagram
jednokomponentnog sistema*

POLIMORFNI SISTEMI

Polimorfizam – pojava da se jedna supstancija može javiti u različitim kristalnim oblicima, koji su termodinamički stabilni u datom domenu temperature i pritiska.

Alotropija – polimorfizam elemenata.

Dva tipa polimorfizam: enantropija i monotropija

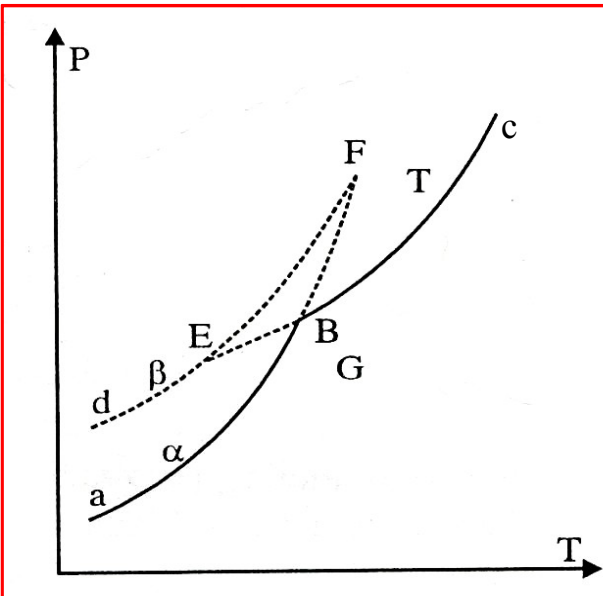
Enantiotropija – pojava polimorfizma gde svaki od kristalnih oblika jedne supstance ima svoju oblast stabilnosti, a promena od jednog do drugog oblika na određenoj temperaturi dešava se u oba smera.

Prelazna tačka polimorfne transformacije – temperatura na kojoj postoji ravnoteža između dva enantioropna kristalnog oblika sa parom.

Monotropija – pojava polimorfizma gde je jedan od kristalnih oblika stabilan, a drugi metastabilan. Spontana promena vrši se samo u smeru od metastabilnog do stabilnog oblika.

- ✓ Pojava ne jedne nego više stabilnih trojnih tačaka kod polimorfni sistema.
- ✓ Pojava metastabilnih trojnih tačaka, u kojima se susreću metastabilne koegzistentne krive, kod polimorfni sistema.

MONOTROPIJA



Fazni dijagram sa pojavom monotropije

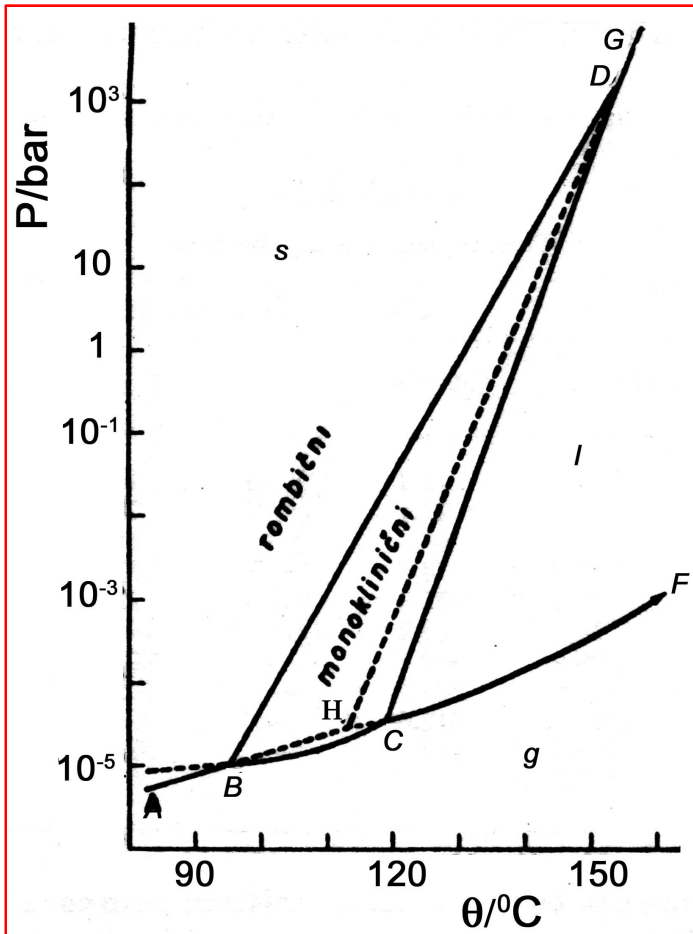
- Kriva aB – uslov ravnoteže stabilnog α -oblika
- Kriva dE – uslov ravnoteže β -oblika
- Napon pare β -oblika veći od napona pare α -oblika na svim temperaturama njegovog postojanja te je β -oblik metastabilan.
- Kriva Bc - kriva napona pare tečnosti
- B – trojna tačka α -oblika (odgovara tački topljenja α -oblika)
- E - tačka topljenja metastabilnog β -oblika
- F - hipotetička tačka prelaza

Primer:

- crveni (stabilni) i beli (metastabilni) fosfor + dva oblika belog fosfora koja su enantioropna jedan u odnosu na drugi
- kvarc – dva enantioropna oblika, α i β -kvarc + dva metastabilna oblika α i β -kristobalit koji su enantropni jedan u odnosu na drugi

DIJAGRAM FAZA ZA SUMPOR

Dva polimorfna (enantropna) oblika sumpora: rombični i monoklinični sumpor



Fazni dijagram sumpora

- Prelazna tačka polimorfne transformacije B (95.5°C)
- Kriva AC - kriva napona pare rombičnog sumpora stabilnog ispod 95.5°C
- Kriva BC - kriva napona pare monokliničnog oblika stabilnog iznad 95.5°C
- Napon pare rombičnog oblika niži od napona pare monokliničnog oblika na temperaturama nižim od temperature prelaza.
- Pojava metastabilnih oblika (zadržana transformacija)
- Metastabilna trojna tačka H (114.5°C)
- Tri stabilne trojne tačke: B (95.5°C), C (119.2°C) i D (151°C)

Enantropija kod živa(II)jodida : crveni α -HgI₂ i žuti β -HgI₂ sa $T_{\text{prelaza}} = 127^\circ\text{C}$

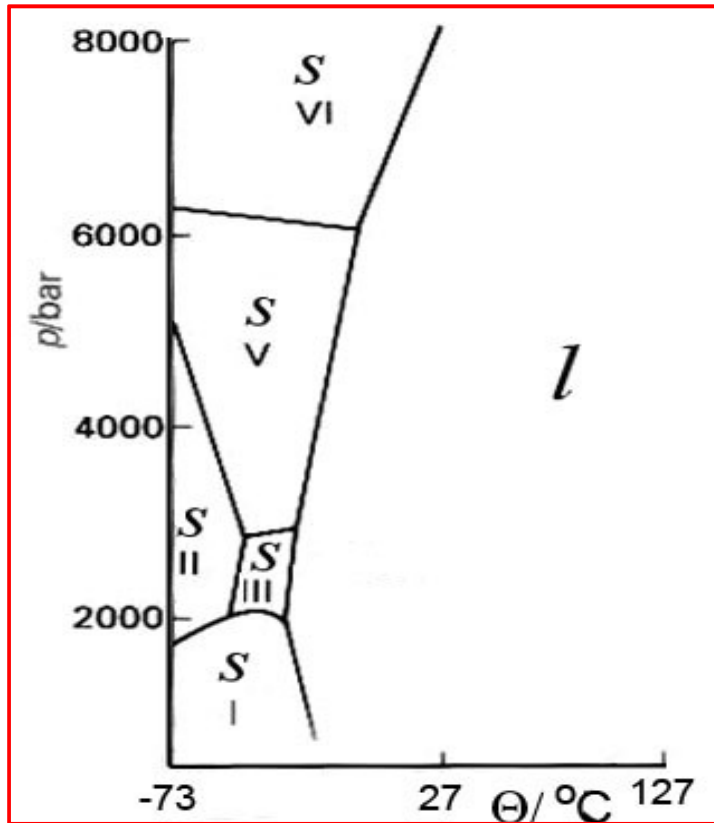
FAZNI DIJAGRAM VODE

Led (čvrsta faza), voda (tečna faza) i vodena para (gasna faza)

- Kriva BA - kriva napona pare sublimacije daje uslove pri kojima su dve faze, čvrsta i gas, u ravnoteži
- Kriva AC - kriva napona pare tečne vode ili kriva isparavanja
- Kriva AE – kriva metastabilnog napona pare prehladene vode
- Kriva AD – kriva mržnjenja ili topljenja sa negativnim nagibom (porast pritiska vodi opadanju vrednosti tačke topljenja leda)
- Trojna tačka A – 273.16 K i 611 Pa

Fazni dijagram vode pri relativno niskim pritiscima (do 1 mPa) Kriva AE je kriva napona pare prehladene tečnosti.

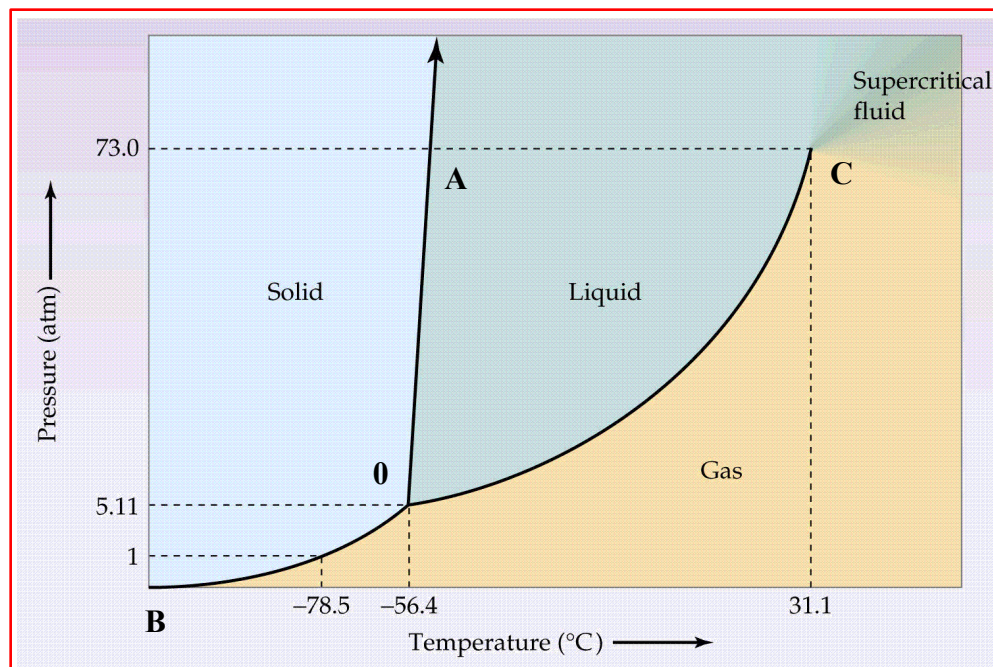
POLIMORFIZAM LEDA



Fazni dijagram vode za slučaj šireg domena pritiska. s označava čvrstu, a l tečnu fazu. Rimskim brojevima su naznačene polimorfne faze.

- Javlja se na pritiscima od oko 2 000 bar kao posledica modifikacije međumolekulskih sila pod dejstvom pritiska.
- Obični led (led I) kristališe u heksagonalnom sistemu jedino može kao čvrsta faza postojati pri pritiscima manjim od 2 000 bar .
- Promenom pritiska i temperature iz tečne vode se mogu dobiti led I, led III, led V, led VI i led VII.
- Led IV egzistira u istoj oblasti kao i led V.
- Led II se ne može dobiti iz tečne vode već iz neke od čvrstih modifikacija (iz leda I, III, V ili VI).
- Četiri trojne tačke u kojima postoji ravnoteža između dve čvrste i jedne tečne faze.
- Četiri trojne tačke u kojima postoji ravnoteža između tri čvrste faze.

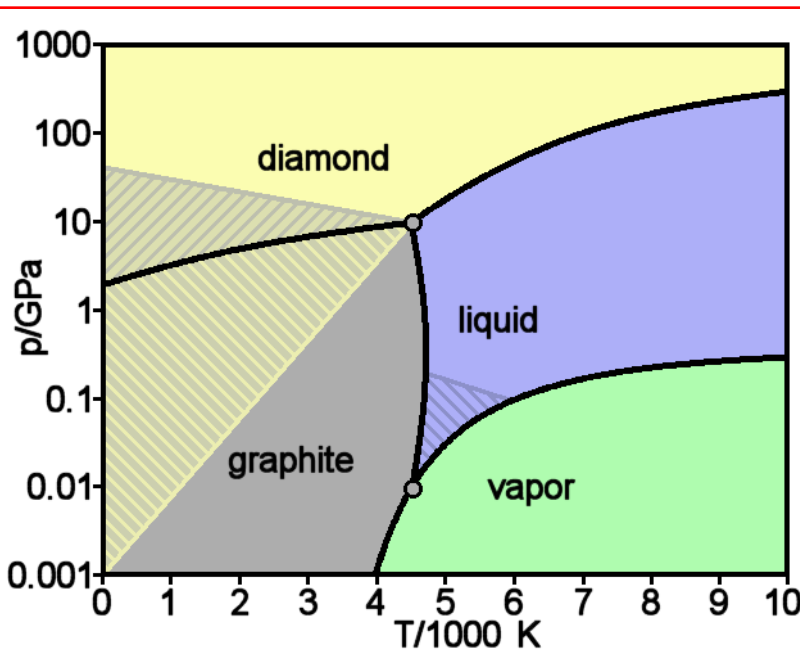
DIJAGRAM FAZA ZA UGLJEN DIOKSID



- Pozitivan nagib krive tačke topljenja od pritiska (OA), tj. porast pritiska povećava tačku topljenja.
- Trojna tačka se javlja na pritisku od 5,18 bar (tečni ugljen dioksid ne može postojati na atmosferskom pritisku bez obzira na temperaturu)
- Čvrsta faza sublimuje pri uslovima atmosferskog pritiska i sobne temperature (“suvi led”)
- Na sobnoj temperaturi, gas i tečnost su u ravnoteži pri pritisku od 68 bar
- Superkritični ugljen dioksid – komprimovani ugljen dioksid i zagrejan iznad kritične tačke.

Primena u superkritičnoj hromatografiji i u ekstrakciji.

DIJAGRAM FAZA ZA UGLJENIK



Tri alotropske modifikacije kristalnog ugljenika:

- grafit
- dijamant
- fularen (C_{60} , Kroto, 1996., Nobelova nagrada za hemiju)

Za postojanje tečnog ugljenika potrebna npr.

- na atmosferskom pritisku temperatura iznad 4000 K

ili

- pritisak od 550 kbar i temperatura od 2000 K

Za dobijanje dijamanta potrebna je:

- temperatura od 1000 K i pritisak od 400 kbar

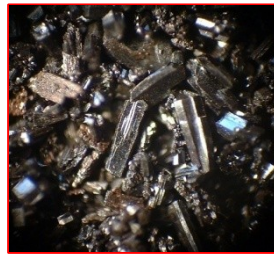
Za prevođenje grafita u dijamant potrebna je temperatura oko 4000 K.



Grafit



Dijamant



Fularen

Razvijanje novih tehnologija proizvodnje dijamanta

RAVNOTEŽA FAZA - pregled

- Definicija faze, faznog prelaza, nezavisne komponente, stepena slobode.
- Termodinamički uslov ravnoteže faza
- Gibsovo pravilo faza
- Ravnoteža faza jednokomponentnih sistema:
 - ✓ Clapeyron-ova jednačina
 - ✓ Clausius - Clapeyron-ova jednačina
 - ✓ Fazni dijagram
 - ✓ Polimorfizam: enantropija i monotropija
 - ✓ Primeri faznih dijagrama:
 - fazni dijagram sumpora
 - fazni dijagram vode
 - fazni dijagram ugljen dioksida
 - fazni dijagram ugljenika