

Ravnoteže na granici faza

Bjelić, Mirna

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:527262>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Mirna Bjelić

Ravnoteže na granici faza

Završni rad

Mentorica: doc.dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović

Osijek, 2017.

SAŽETAK

Kako u homogenim tako i u heterogenim sustavima, pri određenim uvjetima nakon nekog vremena, dolazi do uspostave ravnoteže. Promatramo li heterogene ravnoteže samo s gledišta broja faza i komponenata govorimo o faznim ravnotežama. U ovom radu opisane su ravnoteže na granici faza čvrsto-tekuće, tekuće-plinovito, čvrsto-plinovito. Opisane su i ostale granice prijelaza kao i fazne promjene koje ih prate te fazni dijagram vode i smjese vode i etanola. Uz to je opisana i njihova primjena te primjeri u svakodnevnom životu.

KLJUČNE RIJEČI: fazni dijagram, granice faza, fazne promjene, Clausius-Clapeyronova jednačina

ABSTRACT

Under certain conditions and after a while, equilibrium is established in both homogeneous and heterogeneous systems. By observing number of phases and components of heterogeneous equilibrium we talk about phase equilibriums. In this thesis equilibrium at solid-liquid, liquid-gaseous and solid-gaseous phase boundary is described. Other phase transition boundaries, the phase changes and phase diagrams of water and mixture of water and alcohol are also described. In addition, application and examples in real life are also described.

KEY WORD: phase diagram, phase boundary, phase change, Clausius-Clapeyron equation

SADRŽAJ

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	FAZNI DIJAGRAM	2
2.1.	Fazni dijagram vode.....	4
2.2.	Fazni dijagram smjese etanola i vode.....	6
3.	GRANICE FAZA I FAZNE PROMJENE	7
3.1.	Fazna granica čvrsto-tekuće	9
3.2.	Fazna granica tekuće-plinovito.....	11
3.3.	Fazna granica čvrsto-plinovito.....	13
3.4.	Ostale granice prijelaza	14
4.	ADSORPCIJSKE RAVNOTEŽE.....	15
5.	PRIMJERI I PRIMJENA U SVAKODNEVNOM ŽIVOTU	16
6.	ZAKLJUČAK.....	20
7.	LITERATURA.....	21

1. UVOD

Neki se sistem nalazi u stanju ravnoteže ako pri danim vanjskim uvjetima u njemu ne dolazi do spontane pretvorbe tvari ili izmjene energije. Pri nepromijenjenim vanjskim uvjetima takav se sistem zadržava neodređeno dugo vrijeme u stanju ravnoteže. Tako se, na primjer, ravnoteža se uspostavlja na određenoj temperaturi između neke tekućine i njene pare, između krute tvari i njene pare ili između otopine i pare otapala, pri čemu tlak pare uvijek dostiže sasvim određenu ravnotežnu vrijednost. Prema tome da li promatramo ravnotežu u jednoj fazi ili u sistemu koji obuhvaća više faza, razlikujemo homogene i heterogene ravnoteže. Promatramo li heterogene ravnoteže samo s gledišta broja faza i komponenata, govorimo o faznim ravnotežama. Poseban slučaj heterogenih ravnoteža predstavljaju adsorpcijske ravnoteže.⁽¹⁾

Općenito, kemijske reakcije nastoje postići stanje dinamičke ravnoteže. To je stanje koje se uspostavlja kada se dva suprotna procesa zbivaju približno istom brzinom tako da se u promatranom sustavu ne primjećuje promjena tijekom dužeg vremenskog perioda. Pomoću termodinamike možemo predvidjeti da li će smjesa reaktanata spontano prijeći u produkte, sastav reakcijske smjese u ravnoteži te kako će se taj sastav mijenjati s promjenom uvjeta.

Termodinamički kriteriji za spontanost promjene pri konstantnoj temperaturi i tlaku je $\Delta G < 0$, tj. reakcijska smjesa nastoji postići sastav u kojem je Gibbsova energija minimalna. Da bi odredili taj minimum koristi se reakcijska Gibbsova energija, a to je razlika umnožaka kemijskih potencijala i odgovarajućih stehiometrijskih koeficijenata reaktanata i produkata. Za općenitu reakciju $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ ona glasi:

$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (1.1.)$$

Kako kemijski potencijal ovisi o sastavu smjese u kojoj je pojedina komponenta prisutna tako se promjenom sastava reakcijske smjese mijenja i $\Delta_r G$. Kada je $\Delta_r G = 0$, reakcija nema tendenciju odvijanja, tj. ona je u ravnoteži.

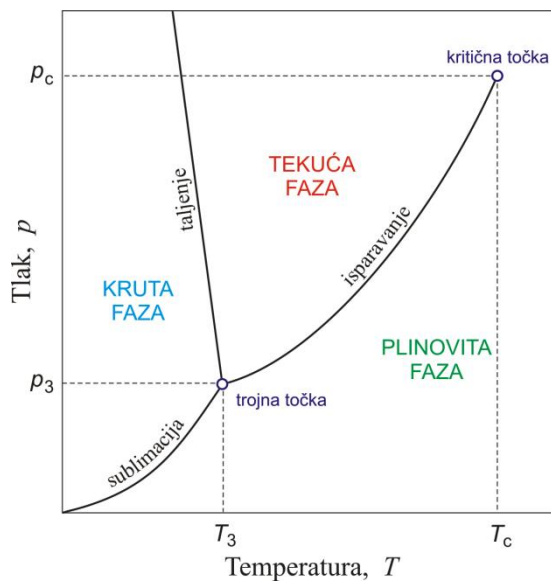
Ono što je karakteristično za reakcije u ravnoteži je konstanta ravnoteže reakcije, K . Tu konstantu možemo dobiti iz jednadžbe $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, gdje je $\Delta_r G^\circ$ standardna reakcijska Gibbsova energija, T termodinamička temperatura, a R opća plinska konstanta. Vrijednost

konstante ravnoteže je dobar kvalitativan pokazatelj da li se reakcija može odvijati ili ne. Tako za reakcije koje imaju jaku tendenciju odvijanja u smjeru nastajanja produkata $K \gg 1$, a ako je $K \ll 1$ reakcijska smjesa će uglavnom sadržavati neizreagirane reaktante. Temperatura, tlak i volumen mogu utjecati na sistem u ravnoteži dok prisutnost katalizatora ne utječe. Pri tome može, ali i ne mora doći do promjene vrijednosti K i $\Delta_r G^\circ$.⁽²⁾

2. FAZNI DIJAGRAM

Hoće li u stanju termodinamičke ravnoteže stabilno stanje jedne čiste komponente biti čvrsto, tekuće ili plinovito, ili će to biti stanje dvije ili tri od spomenutih faza u ravnoteži, ovisi o vrijednosti već spomenutih kemijskih potencijala supstance u fazama pri određenim uvjetima temperature i tlaka. Te ravnoteže faza mogu se grafički prikazati u obliku tzv. faznih dijagrama.⁽³⁾ Fazni dijagram tvari je graf na kojem su prikazani uvjeti temperature i tlaka pri kojima su različite faze termodinamički stabilne. Granice između područja u faznom dijagramu nazivaju se granice faza, a prikazuju vrijednosti tlaka i temperature pri kojima su dvije susjedne faze u ravnoteži. Tako su na slici 1 prikazane fazne granice tekuće-plinovito, tekuće-čvrsto te čvrsto-plinovito.

Ako bi povukli okomitu liniju na grafički prikaz fazne granice tekućina-para pri tlaku od 101 325 Pa dobili bi vrijednost temperature koja odgovara temperaturi normalnog vrelišta. Kada bi napravili istu stvar samo sa faznom granicom tekućina-krutina dobili bi temperaturu tališta koja je ujedno jednaka temperaturi ledišta.⁽²⁾



Slika 1. Fazni dijagram jednokomponentnog sistema. ⁽⁴⁾

Ono što je još karakteristično za svaki fazni dijagram su trojna točka i kritična točka. Trojna točka je točka u p, T dijagramu gdje su čvrsta, tekuća i plinovita faza u termodinamičkoj ravnoteži. Ako je nagib fazne granice kruto-tekuće pozitivan tada je trojna točka najniža temperatura na kojoj tekućina može postojati. Kritična točka je točka na faznom dijagramu dvofaznog sustava u kojoj dvije faze imaju jednaka svojstva i zbog toga čine jednu fazu. U kritičnoj točki za tekuću i plinovitu fazu čiste tvari nestaje razlika između tekućine i plina i u njoj završava krivulja napona pare. Iznad kritične temperature fluid se više ne može ukapljiti.⁽⁵⁾

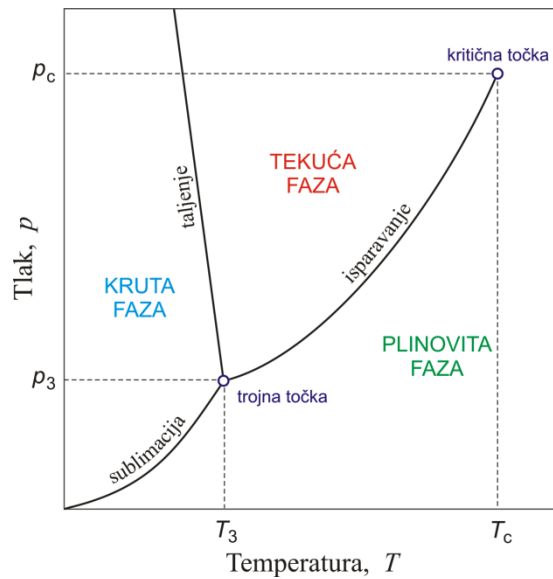
Ako si postavimo pitanje koliko se faza neke tvari može istovremeno naći u ravnoteži odgovor ćemo naći u Gibbsovom pravilu faza koje glasi: $F = C - P + 2$, gdje je F broj stupnjeva slobode (broj intenzivnih varijabli, u našem slučaju tlaka i temperature, koji se mogu neovisno mijenjati a da se ne promijeni broj faza u ravnoteži), C broj komponenti (najmanji broj neovisnih vrsta neophodan da bi se definirao sastav svih faza prisutnih u sistemu), a P je broj faza. Za jednokomponentni sistem, prikazan na slici 1, $C = 1$ pa fazno pravilo glasi $F = 3 - P$. Kada je prisutna samo jedna faza $F = 2$, što znači da se i tlak i temperatura mogu neovisno mijenjati. Tako je jedna faza u dijagramu predstavljena površinom u faznom dijagramu. Ako su dvije faze u ravnoteži $F = 1$, što znači da možemo proizvoljno mijenjati samo tlak ili samo temperaturu. Promjenom jedne od varijabli tako može doći do faznog prijelaza kao što su sublimacija, taljenje i isparavanje. Ravnoteže dviju faza predstavljene su krivuljom, odnosno granicom faza, u faznom dijagramu. U

slučaju kada su tri faze u ravnoteži $F = 0$, dakle to stanje se postiže samo pri određenom tlaku i temperaturi i u dijagramu je prikazano točkom (trojna točka).⁽²⁾

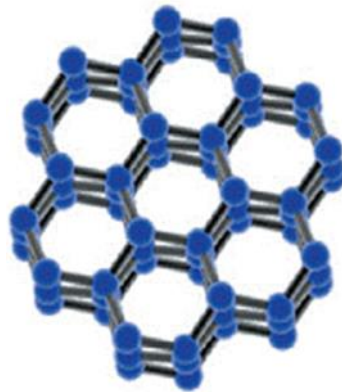
Za sustav koji sadrži dvije komponente, $C = 2$ pa fazno pravilo glasi $F = 4 - P$. U prisutnosti jedne faze $F = 3$ pa bi za potpuno prikazivanje ravnoteža faza ovakvog sistema bilo potrebno konstruirati prostorni dijagram stanja čije bi varijable bile temperatura, tlak te sastav sistema. Kako bi se taj dijagram pojednostavio pretpostavlja se da je jedna od varijabli konstantna. Tako se primjerice pri konstantnom tlaku F smanjuje s tri na dva te se njegovo stanje može prikazati u dijagramu sa koordinatama temperatura-sastav sistema. Takva vrsta dijagrama se najčešće koristi za prikazivanje dvokomponentnih sistema.⁽³⁾ Dakle, pomoću Gibbsovog pravila faza lakše tumačimo fazne dijagrame.

2.1. Fazni dijagram vode

Slika 2 prikazuje fazni dijagram vode. Prvo što se može uočiti je da je nagib fazne granice kruto-tekuće negativan, što znači da se povećavanjem tlaka smanjuje temperatura taljenja. Tako se pri tlaku od 1 atm led tali pri 0°C , a pri tlaku od 130 bara pri -1°C . To ponašanje posljedica je smanjenja volumena pri taljenju leda ($V_{m,l} < V_{m,s}$). Otvorena struktura leda posljedica je vodikovih veza i ona se urušava pri taljenju, te je zbog toga tekuća voda gušća od leda. Nadalje, voda ima, pod djelovanjem vrlo velikih tlakova, nekoliko kristalnih modifikacija leda. Uzrok tome su također vodikove veze koje se pod djelovanjem visokog vanjskog tlaka savijaju te zbog toga molekule vode zauzimaju različite položaje. Tako je led I običan led, led koji poznajemo pod atmosferskim uvjetima (Slika 3), dok su polimorfi II, III, V i VI stabilni na visokim tlakovima. Ono što je zanimljivo je da su ti polimorfi odgovorni za pomicanje glečera, jer je led na dnu glečera izložen velikom tlaku.⁽³⁾



Slika 2. Fazni dijagram vode.⁽⁶⁾

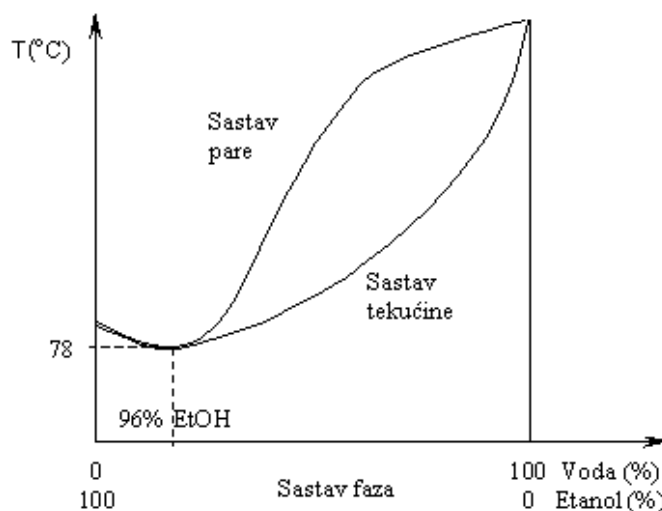


Slika 3. Struktura leda I.⁽⁷⁾

Što se tiče nagiba fazne granice tekućina-para on je pozitivan, tj. tlak para tekućine raste s porastom njezine temperature. To zapravo znači da porastom temperature sve više molekula ima dovoljnu energiju da napusti svoje susjede u tekućini. Isto tako fazna granica kruto-para ima pozitivan nagib, no on je znatno manji od onoga za tekućinu i paru jer su molekule čvršće vezane u krutini nego u tekućini. Trojna točka vode se nalazi pri 0.01°C i 0.006 atm i samo pri tim uvjetima se u ravnoteži nalaze led, voda i para. Kritična točka nalazi se pri 373.99°C i 217.75 atm . Kao što znamo normalna temperatura vrelišta vode je 100°C .⁽²⁾

2.2. Fazni dijagram smjese etanola i vode

Za razliku od faznog dijagrama vode koji sadrži jednu komponentu, fazni dijagram etanola i vode sadrži dvije komponente. Dijagram je prikazan sa koordinatama temperature i sastava smjese, u ovom slučaju masenog udjela pojedine komponente, pri konstantnom tlaku. Na slici 4 prikazana je krivulja vrelišta smjese etanola i vode iz koje vidimo da je para, koja se nalazi u ravnoteži sa vrijućom smjesom, također smjesa dviju komponenti. Može se uočiti da krivulja ima minimum, što ukazuje da je međudjelovanje molekula etanola i vode nepovoljno i da je smjesa hlapivija nego što bi se očekivalo na temelju miješanja. Taj minimum nastupa kada smjesa sadrži 95.6% etanola u smjesi. Temperatura vrelišta smjese iznosi 78.2°C , dok ona za čisti etanol iznosi 78.5°C , a za vodu 100°C . Razlika od 0.3°C ima veliki utjecaj na razdvajanje takve azeotropne smjese. Kada nastane takva smjesa frakcijskom destilacijom više nije moguće odijeliti dvije tekućine jer se para kondenzira u tekuću smjesu istog sastava. Dakle, destilacijom smjese etanola i vode destilat će, u slučaju pažljive kontrole temperature i dovoljno duge frakcijske kolone, sadržavati 95.6% etanola.⁽⁸⁾



Slika 4. Fazni dijagram smjese etanola i vode.⁽⁹⁾

3. GRANICE FAZA I FAZNE PROMJENE

Termodinamika nam omogućava predviđanje položaja granica faza. Ako pretpostavimo da su dvije faze u ravnoteži pri određenom tlaku i temperaturi tada su im i kemijski potencijali jednaki. Tako za faze α i β vrijedi:

$$\mu_{\alpha}(p,T) = \mu_{\beta}(p,T) \quad (3.1.)$$

rješavanjem te jednadžbe za p u ovisnosti o T dobijemo jednadžbu za granicu faza. Drugim riječima, ako promijenimo tlak moramo podesiti temperaturu na vrijednost koja će omogućiti da dvije faze i dalje budu u ravnoteži. Te promjene moraju biti infinitezimalne kako bi faze α i β ostale u stanju ravnoteže.⁽²⁾ Ako se tlak u sistemu promijeni na novu proizvoljnu vrijednost $p + dp$, faze α i β će ostati u ravnoteži ako se i temperatura promijeni na novu vrijednost $T + dT$. Na primjer, pri tlaku od 101.3 kPa tekuća voda i vodena para su u ravnoteži pri 100°C, ako se tlak poveća na 120.7 kPa tada su one u ravnoteži na temperaturi od 105°C. To znači da će pri tlaku od 120.7 kPa temperatura vrenja vode iznositi 105°C. Kako se tlak i temperatura mijenjaju tako se mijenja i kemijski potencijal supstance u fazama α i β na nove vrijednosti $\mu_{\alpha} + d\mu_{\alpha}$, tj. $\mu_{\beta} + d\mu_{\beta}$. Sada termodinamički odnos glasi:

$$\mu_{\alpha}(p,T) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(p,T) + d\mu_{\beta} \quad (3.2.)$$

Oduzimanjem (3.1.) od (3.2.) dobije se:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad (3.3.)$$

Ako znamo da je $d\mu = V_m dp - S_m dT$ tada ono za faze α i β glasi:

$$d\mu_{\alpha} = V_{\alpha,m} dp - S_{\alpha,m} dT \quad (3.4.)$$

$$d\mu_{\beta} = V_{\beta,m} dp - S_{\beta,m} dT \quad (3.5.)$$

S obzirom na uvjet opisan relacijom (3.3.), slijedi:

$$dT(S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) = dp(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) \quad (3.6.)$$

Gdje su $S_{\beta,m} - S_{\alpha,m} = \Delta S_{\alpha,\beta,m}$ razlika molarnih entropija faza α i β , a $V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta V_{\alpha,\beta,m}$ razlika molarnih volumena pri faznom prijelazu.

Pa je jednačba (3.6.) napisana kao :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha,\beta,m}}{\Delta V_{\alpha,\beta,m}} \quad (3.7.)$$

poznata je pod imenom Clapeyronova jednačba. Ona kvantitativno određuje ovisnost tlaka pri kojemu dolazi do fazne promjene u ovisnosti o temperaturi i obrnuto. Za faznu promjenu razlika molarnih entropija faza, tj. molarna promjena entropije promatrane promjene jednaka je:

$$\Delta S_{\alpha,\beta,m} = \frac{Q_{p,m}(rev)}{T} = \frac{\Delta H_{\alpha,\beta,m}}{T} \quad (3.8.)$$

gdje je $\Delta H_{\alpha,\beta,m}$ promjena entalpije pri promjeni iz faze α u fazu β . Uvrštavanjem jednačbe (3.8.) u (3.7.) dobivamo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\alpha,\beta,m}}{T \Delta V_{\alpha,\beta,m}} \quad (3.9.)$$

Clapeyronova jednačba može se primijeniti na sve fazne ravnoteže čiste tvari u stanjima kao što su čvrsto-tekuće, čvrsto-plinovito, tekuće-plinovito ili dvije kristalne modifikacije čvrste tvari.⁽³⁾ Praktičnu primjenu Clausius-Clapeyronove jednačbe možemo vidjeti na sljedećem primjeru.

Zadatak: Koliki je tlak para benzena pri 25.5°C? Normalna točka vrelišta benzena je 80.1°C, a molarna entalpija isparavanja 30.8 kJ/mol. Rezultat izrazi u atm.⁽¹⁰⁾

Rješenje:

1) Uvrštavanjem podataka u Clausius-Clapeyronovu jednačbu:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

dobijemo:

$$\ln\left(\frac{x}{1.00}\right) = \left(\frac{30800}{8.31447}\right) \left(\frac{1}{353.25} - \frac{1}{298.65}\right)$$

kako bi olakšali računanje umjesto P_1 pišemo 1.00, a P_2 je zamijenjen sa x .

$$2) \ln\left(\frac{x}{1.00}\right) = (3704.385) (-0.000517545)$$

$$\ln x = -1.9172$$

$$x = 0.147 \text{ atm}$$

3.1. Fazna granica čvrsto-tekuće

Za faznu promjenu: čvrsto→tekuće sistemu se mora dovoditi toplina $\Delta_{\text{fus}}H$, te jednačba (3.9.) sada glasi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{T\Delta V_m} \quad (3.10.)$$

Promjena molarnog volumena, $\Delta V_m = V_{m,l} - V_{m,s}$, u ovom procesu je uglavnom pozitivna, ali postoje izuzeci kao što su voda i galij kod kojih je $V_{m,s} > V_{m,l}$. Što znači da je za većinu tvari nagib $\frac{dp}{dT}$ velik i pozitivan, te zato veliko povećanje tlaka uzrokuje malo povećanje tališta.

Dok je za vodu nagib fazne granice led-tekuća voda velik ali negativan, te veliko povećanje tlaka rezultira malim smanjenjem tališta.⁽³⁾ Ako uzmemo da se $\Delta_{\text{fus}}H_m$ i ΔV_m malo mijenjaju promjenom tlaka i temperature možemo ih smatrati konstantama. Ako je talište neke tvari T^* pri tlaku p^* , a T kada je tlak p , integral promjene glasi:

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{\Delta V_m} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T} \quad (3.11.)$$

te aproksimativna jednačba, Thomson-James, za faznu granicu čvrsto-tekuće glasi:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T}{T^*} \quad (3.12.)$$

Kada je T približno jednako T^* vrijedi relacija:

$$\ln \frac{T}{T^*} = \ln \left(1 + \frac{T - T^*}{T^*} \right) \approx \frac{T - T^*}{T^*} \quad (3.13.)$$

pa uvrštavanjem (3.13.) u (3.12.) dobijemo:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus} H_m}{T^* \Delta V_m} (T - T^*) \quad (3.14.)$$

Na granici faza čvrsto-tekuće promjenom tlaka ili temperature dolazi do fazne promjene i to do taljenja ili smrzavanja.⁽²⁾ Kada zagrijavamo neku tvar koja se nalazi u čvrstom stanju, molekule počinju jače vibrirati što uzrokuje povećavanje međusobne udaljenosti među njima, te pri određenoj temperaturi ona prelazi u tekućinu. Temperatura pri kojoj čvrsta tvar prelazi u tekuće stanje pri normalnom tlaku naziva se talište. Temperatura tališta je jednaka leđištu, temperaturi pri kojoj tekućina prelazi u čvrsto stanje.⁽¹¹⁾ Prevođenje čvrste tvari u tekućinu praćeno je trošenjem topline. Primljena toplina koja ne izaziva povišenje temperature nego samo promjenu agregatnog stanja naziva se latentna toplina. Ako pri konstantnom tlaku dolazi do taljenja, ta energija se označava kao entalpija taljenja, $\Delta_{fus} H$, i jednaka je entalpiji skrućivanja, koja ima suprotan predznak. Molarna entalpija taljenja jednaka je razlici molarnih entalpija tekuće i krute tvari:

$$\Delta_{fus} H_m = H_{l,m} - H_{s,m} \quad (3.15)$$

Kako jedan mol neke tekućine na temperaturi taljenja općenito zauzima drukčiji volumen nego jedan mol te krute tvari pri konstantnom tlaku toj promjeni stanja odgovara određeni volumni rad. Veličina tog volumnog rada, A , dana je relacijom:

$$A = -p(V_l - V_s) \quad (3.16.)$$

Razlika $V_l - V_s$ obično je vrlo malena stoga se može zanemariti prema $\Delta_{fus} H_m$. Zbog toga je molarna entalpija taljenja ($\Delta_{fus} H_m$) uvijek približno jednaka molarnoj unutrašnjoj energiji taljenja ($\Delta_{fus} U_m$):

$$\Delta_{fus} U_m = \Delta_{fus} H_m \quad (3.17.)$$

Za razliku od vrelišta, talište malo ovisi o tlaku. Prema Clausiusu za tu ovisnost vrijedi jednadžba:

$$\frac{dT_{fus}}{dp} = \frac{T_{fus}(V_l - V_s)}{\Delta_{fus} H} \quad (3.18.)$$

koja je analogna Clapeyronovoj jednadžbi. Kao što je već spomenuto nagib fazne granice, $\frac{dT}{dp}$ je pozitivan za većinu tvari, dok je primjerice za vodu on negativan.⁽¹⁾

3.2. Fazna granica tekuće-plinovito

Tipično svojstvo tekućine je njeno isparavanje. Na svakoj temperaturi određeni dio molekula prelazi pod utjecajem toplinske energije u plinovito stanje. Težnja za isparavanjem je veća što je temperatura viša. Ako do isparavanja dolazi u nekom zatvorenom sustavu koji je samo dijelom ispunjen tekućinom, preostali se dio sustava zasiti parom, te se između tekućine i pare uspostavlja ravnoteža koja ovisi o temperaturi i koja je karakterizirana određenim tlakom pare. Taj je tlak najveći na kritičnoj temperaturi, gdje je jednak kritičnom tlaku i opada sniženjem temperature.

Uspostavljanje nekog ravnotežnog tlaka može se kinetički prikazati na sljedeći način. Molekule tekućine su kao i molekule plina u stalnom pokretu. Gibanje molekula u tekućini je, međutim, uslijed privlačnih sila vrlo ograničeno. Ove sile otežavaju prijelaz molekula iz tekućeg u plinovito stanje, tako da u tom smjeru prelazi samo onaj dio molekula koji za to ima dovoljno energije. Istom brzinom kojom molekule napuštaju tekuću i prelaze u plinovitu fazu, molekule prelaze iz plinovite u tekuću fazu. Ravnoteža se uspostavlja ako je broj molekula koje isparavaju u jedinici vremena jednak broju molekula koje kondenziraju. Tlak pare tekućine ne ovisi o prisutnosti nekog inertnog plina u prostoru iznad tekućine, osim ako je tlak tog plina visok. Da bi neka tekućina prešla u paru potrebno je dovesti toplinu, tj. nekakav oblik energije. Dio dovedene topline otpada na svladavanje unutarnjih privlačnih sila između molekula u tekućini, a dio na vanjski rad koji odgovara povećanju volumena pri konstantnom tlaku. Toplina utrošena na isparavanje ne povisuje temperaturu i nazivamo je latentnom toplinom. Ona se oslobađa pri suprotnom procesu, kondenzaciji. Ta toplina ovisi o prirodi tekućine i mijenja se s temperaturom. Uz konstantan tlak i temperaturu volumni rad koji se izvrši pri prijelazu iz tekuće u plinovitu fazu jednak je:

$$A = -p(V_g - V_l) = -pdV \quad (3.19.)$$

A promjena unutarnje energije jednaka je:

$$\Delta_{\text{vap}}U = \Delta_{\text{vap}}H - pdV \quad (3.20.)$$

Ako zanemarimo razliku između volumena tekućine i pare, a volumen pare izrazimo pomoću jednadžbe stanja idealnog plina ($pV_g = RT$) tada dobijemo da je promjena unutrašnje energije jednaka:

$$\Delta_{\text{vap}}U = \Delta_{\text{vap}}H - RT \quad (3.21.)$$

Ova unutrašnja energija se troši samo na svladavanje privlačnih sila između molekula u tekućini. Već je spomenuto da je molarna entalpija isparavanja tekućine povezana s promjenom tlaka zasićene pare u ovisnosti o temperaturi, $\frac{dp}{dT}$.⁽¹⁾ Tu je vezu prvi ustanovio Clapeyron, a upotpunio Clausius i ona glasi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T\Delta_{\text{vap}}V_m} \quad (3.22.)$$

Kako su entalpija isparavanja i promjena volumena pozitivne, tako je nagib $\frac{dp}{dT}$ velik i pozitivan, no ipak je manji od nagiba za čvrsto-tekuću granicu faza. Slijedi da povećavanjem temperature raste tlak para, odnosno da vrelište ovisi više o tlaku nego ledište.⁽²⁾ Temperatura pri kojoj je tlak pare jednak vanjskom tlaku naziva se temperaturom vrelišta. Standardna točka vrenja je ona kod koje je tlak pare tekućine jednak standardnom atmosferskom tlaku (101 325 Pa).⁽¹²⁾ Nadalje, kako je molarni volumen plina puno veći od molarnog volumena tekućine pišemo da je $\Delta_{\text{vap}}V_m \approx V_{\text{g,m}}$ odnosno da je $V_{\text{g,m}} = \frac{RT}{p}$. Uvrštavanjem u jednadžbu (3.22.) dobivamo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T\left(\frac{RT}{p}\right)} \quad (3.23.)$$

Sređivanjem jednadžbe (3.16.) dobivamo Clausius-Clapeyronovu jednadžbu za odnos između tlaka pare i temperature:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2} \quad (3.24.)$$

Ova jednadžba je važna za razumijevanje samog položaja i oblika fazne granice tekuće-plinovito kao i fazne granice čvrsto-plinovito o čemu će biti riječi kasnije. Pomoću nje možemo predvidjeti kako tlak pare ovisi o temperaturi, ali i kako temperatura vrelišta ovisi o tlaku. Na primjer, ako pretpostavimo da je entalpija isparavanja neovisna o temperaturi, jednadžba se može integrirati:

$$\int_{\ln p^*}^{\ln p} d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2} = - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (3.25.)$$

gdje je p^* tlak pri temperaturi T^* , a p tlak pare pri T . Fazna granica tekuće-plinovito završava u kritičnoj točki, jer iznad te vrijednosti tekuća faza više ne postoji.⁽²⁾

3.3. Fazna granica čvrsto-plinovito

Za fazni prijelaz: čvrsto→plinovito Clausiusova jednačba glasi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H_m}{T\Delta V_m} \quad (3.26.)$$

te je $\frac{dp}{dT} > 0$ jer su i promjena entalpije i promjena molarnog volumena sublimacije pozitivne veličine. Kako se $(V_{g,m} - V_{s,m})$ ne razlikuje puno od $(V_{g,m} - V_{l,m})$ slijedi da je $\Delta_{sub}H_m \approx \Delta_{fus}H_m + \Delta_{vap}H_m$. To je moguće jer se prijelaz iz čvrste u plinovitu fazu može dogoditi direktno, ali isto tako se čvrsta faza prvo mogla istaliti (nastaje tekuća faza), a zatim je tekuća faza mogla ispariti. Kako je entalpija funkcija stanja ukupna promjena entalpija mora biti jednaka razlici između konačnog i početnog stanja. Posljedica toga je da je krivulja sublimacijskog tlaka para strmija i manja od krivulje tlaka para, zato što su molekule u krutini čvršće vezane nego one u tekućini.⁽³⁾ Kako vrelište ovisi o vanjskom tlaku tako i točka sublimacije ovisi o njemu. Povećanjem vanjskog tlaka raste i točka sublimacije. Kako promjena tališta relativno malo ovisi o temperaturi, tvarima koje pri normalnom tlaku sublimiraju prije nego što se rastale povećanjem tlaka im se može pomaknuti točka sublimacije iznad vrelišta, pa se tako mogu dobiti u tekućem stanju. Za tvari koje se pri normalnom tlaku tale na nižoj temperaturi od one na kojoj bi tlak pare kristaličnog oblika dostigao 1 atm može se izvesti sublimacija pri nižem tlaku, pri čemu bi se točka sublimacije spustila ispod tališta. To se u praksi upotrebljava za čišćenje krutih tvari s relativno visokim tlakom pare, pa se one pri sniženom tlaku pretvore u paru iz koje se hlađenjem dobiju čisti kristali.⁽¹⁾

3.4. Ostale granice prijelaza

Osim dobro poznatih i već opisanih faznih promjena kao što su isparavanje i taljenje, postoje prijelazi na granicama čvrsto-čvrsto, vodljivost-supravodljivost te fluid-superfluid. Koristeći termodinamička svojstva tvari i kemijski potencijal Ehrenfest je podijelio fazne promjene na različite tipove. Fazne promjene, kao što su isparavanje i taljenje, praćene su promjenom entalpije i volumena što utječe na kemijski potencijal odgovarajućih faza. Stoga za prijelaz iz faze α u fazu β vrijedi:

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial p}\right)_T = V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} = \Delta_{trs}V \quad (3.27.)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_p = -S_{m,\beta} + S_{m,\alpha} = \Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \quad (3.28.)$$

Kako su $\Delta_{trs}V$ i $\Delta_{trs}H$ različiti od nule za procese taljenja i isparavanja, slijedi da su krivulje kemijskog potencijala takvih faznih prijelaza različite na svakoj strani promjene. Drugim riječima, prva derivacija kemijskog potencijala u ovisnosti o temperaturi i tlaku nije kontinuirana pri faznom prijelazu. Takve promjene nazivamo faznim prijelazima prvog reda. Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku, C_p , opisuje ovisnost entalpije, H , o temperaturi.

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (3.29.)$$

Kod faznih prijelaza prvog reda, infinitezimalnom promjenom temperature mijenja se i entalpija reakcije te je pri prijelazu toplinski kapacitet beskonačan. Upravo zbog toplinskog kapaciteta zagrijavanjem dolazi do fazne promjene a ne do povećavanja temperature. Kod faznih prijelaza drugog reda prva derivacija je kontinuirana, dok druga derivacija nije. Konstantnost prve derivacije upućuje na to da do fazne promjene ne dolazi zbog entropije i volumena, uz to toplinski kapacitet ne postaje beskonačan. Primjer faznog prijelaza drugog reda je vodljivost-supravodljivost metala pri niskim temperaturama.^a Pojam λ -prijelaza odnosi se na faznu promjenu koja nije prvog reda, ali joj toplinski kapacitet joj postaje beskonačan pri temperaturi prijelaza. Primjer takvog prijelaza je prijelaz fluid-superfluid prijelaz kod tekućeg helija.⁽²⁾

^a Supravodljivost je stanje pojedine tvari koje se na niskim temperaturama očituje u nestanku njihovog električnog otpora, pri prolasku električne struje kroz tanku izolatorsku barijeru unutar njih bez električnog otpora i lebdenja magneta iznad njihove površine.

4. ADSORPCIJSKE RAVNOTEŽE

Na početku je spomenuto da posebnu vrstu heterogenih ravnoteža čine adsorpcijske ravnoteže. Pri istraživanju heterogenih ravnoteža sa gledišta Gibbsova zakona promatramo u pravilu svaku fazu kao potpuno homogenu tvorevinu koja u svim svojim dijelovima ima isti sastav. U stvarnosti se, međutim, na granici dviju faza stvara prijelazno područje, tzv. granično područje faza, čiji sastav, s obzirom na kvantitet, nije identičan sa sastavom unutrašnjosti ijedne od faza. To područje nastaje pod utjecajem sila na graničnim površinama koje su određene prirodom i sastavom faza koje se međusobno dodiruju. Obogati li se međufazna površina uslijed djelovanja sila na graničnoj površini nekom tvari iznad koncentracije koju ta tvar ima unutar faze, tada takvo nakupljanje tvari na graničnoj površini obiju faza nazivamo adsorpcijom. Ona se javlja kada plinovi ili otopine dođu u dodir s nekom krutom fazom, kao što je primjerice aktivni ugljen.

Postoji više vrsta adsorpcije kao što su fizikalna i kemijska adsorpcija. Fizikalna adsorpcija se zasniva na van der Waalsovima silama, dok kod kemisorpcije dolazi do nastajanja kemijske veze između adsorbensa i tvari koja se adsorbira. I pri fizikalnoj i pri kemijskoj adsorpciji uspostavlja se, slično kao u već opisanim sistemima, pod određenim uvjetima nakon nekog vremena ravnotežno stanje. Adsorpcijska ravnoteža općenito je opisana funkcijom:

$$f(n_a, p, T) = 0$$

gdje je n_a broj molova adsorbirane tvari izražene preko mase ili površine adsorbensa, p je tlak, a T temperatura. Kod otopina tlak se zamjenjuje koncentracijom. Pri mjerenju ravnoteža držimo uvijek jednu od varijabli konstantnom. Tako pri konstantnoj temperaturi dobivamo adsorpcijsku izotermu ($n_a = n_a(p)_T$), pri konstantnom tlaku adsorpcijsku izobaru ($n_a = n_a(T)_p$), a pri konstantnom broju molova adsorbirane tvari adsorpcijsku izosteru ($p = p(T)_{n_a}$). Iz ove posljednje funkcionalne ovisnosti možemo izračunati tzv. izosteričnu adsorpcijsku molarnu entalpiju, $\Delta_a H$, za koju vrijedi:

$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_{n_a} = - \frac{\Delta_a H}{RT^2} \quad (4.1.)$$

Ta se jednadžba može izvesti na sličan način kao i Clausius-Clapeyronova jednadžba.⁽¹⁾

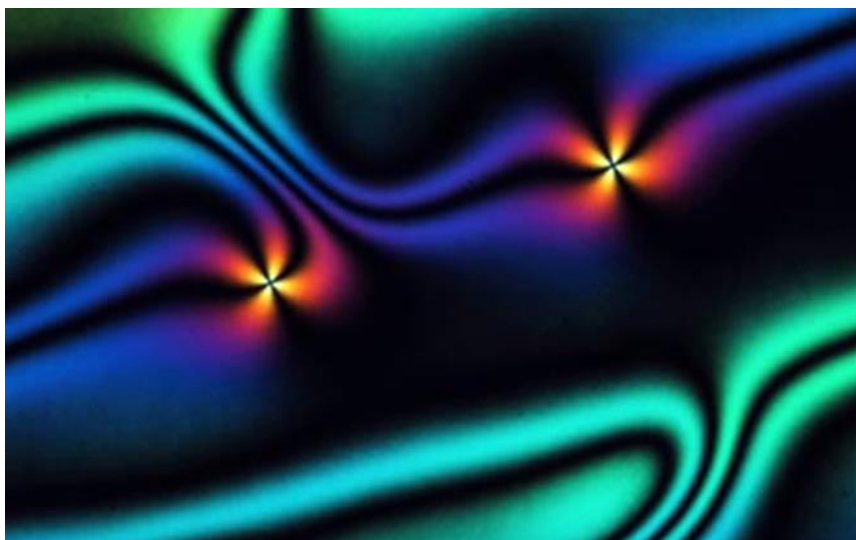
5. PRIMJERI I PRIMJENA U SVAKODNEVNOM ŽIVOTU

Neke fazne promjene su češće od ostalih, kao na primjer zaleđivanje, taljenje i isparavanje vode koje smo svi vidjeli. Dok smo kondenzaciju mogli vidjeti na stijenkama čaše koja sadrži hladno piće.⁽¹³⁾ Najpoznatiji primjer sublimacije je „suhi led“, to je zapravo CO_2 koji isparava na temperaturi iznad -78.5°C pri atmosferskom tlaku što vidimo kao maglu (Slika 5).



Slika 5. Sublimacija krutog CO_2 .⁽¹⁴⁾

Osim navedenih faznih promjena postoje i neuobičajene promjene. Primjer takvih promjena su tekući kristali (Slika 6). To su tvari koje u specifičnom temperaturnom području pokazuju svojstva i tekućine i kristala. Ispod temperaturnog područja tvar je čvrsta, dok se iznad tog temperaturnog područja tvar nalazi u tekućem stanju. Unutar tog područja tvar se ponaša kao tekućina, jer može teći, i kao krutina jer njezine molekule posjeduju određenu kristalnu strukturu. Svoju primjenu su našli u LCD monitorima.

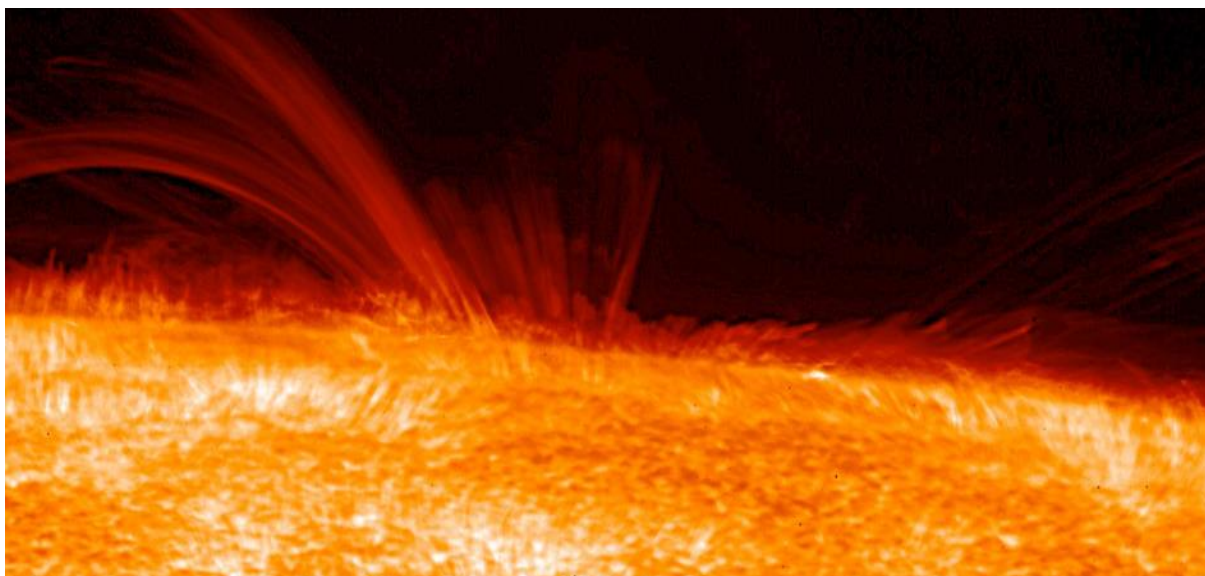


Slika 6. Prikaz tekućih kristala.⁽¹⁵⁾

Sljedeća zanimljiva i korisna primjena faznih promjena je ukapljivanje plinova. Ukapljeni prirodni plin i ukapljeni petrolej samo su neki od primjera ukapljenih plinova koji se svakodnevno koriste. U oba slučaja volumen ukapljenog plina je manji nego što bi bio da je plin ispario. Općenito se koriste kao goriva za grijanje motora, brodova i domova dok se ukapljeni kisik i vodik koriste za motore raketa, a ukapljeni kisik i petrolej za varenje.

Pretvaranje ugljena u plin sljedeća je fazna promjena koja je široko korištena kao gorivo, no zbog velikog zagađenja zraka njezina upotreba je smanjena. Ta pretvorba uključuje brojne kemijske reakcije od kojih su neke egzotermne a neke endotermne. Produkt tih reakcija je smjesa koja sadrži ugljikov monoksid, metan, vodik i ostale tvari koje služe kao gorivo.

Kao što postoje različite vrste faznih promjena tako uz već poznata stanja tvari (kruto, tekuće, plinovito) postoje stanja koja nisu uobičajena, npr. plazma, kvazi stanje, tamna materija te Bose-Einsteinov kondenzat. Plazma (Slika 7a) ima svojstva različita od ostalih stanja, kao i kod plinova čestice plazme se sudaraju pri visokim brzinama samo što su te brzine puno veće kao i kinetička energija. Ona nema atomsku strukturu tipičnu za plin, nego se ona sastoji od pozitivnih iona i elektrona zbog kojih na nju jako utječe elektromagnetsko polje. Plazma nastaje pri jako visokim temperaturama kao što su temperature na zvijezdama. U reakciji sa česticama u gornjoj atmosferi manifestira se kao polarna svjetlost (aurora borealis) (Slika 7b).



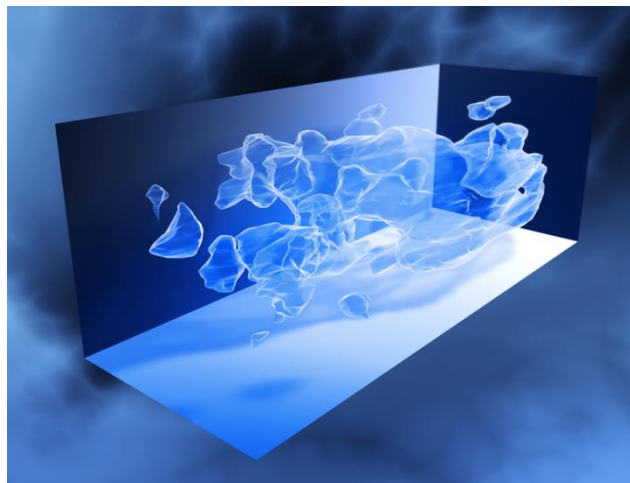
Slika 7a. Plazma.⁽¹⁶⁾



Slika 7b. Polarna svjetlost.⁽¹⁷⁾

Kvazi stanje je opisano kao struktura u kojoj su čestice ujedinjene na poseban način. Tako da stanja kao što su kristalično, amorfno, stakleno možemo nazvati koloidnim. Koloidne čestice imaju dimenzije između molekule i vidljive čestice te imaju tendenciju da dispergiraju u drugu mediju. Primjer koloidnog sustava je dim. Stanje tvari otkriveno u svemiru nazvano je tamna materija (Slika 8). Ona ne reflektira i emitira svjetlost što ju čini nevidljivom, a na njezino postojanje upućuju astronomska opažanja njezinih gravitacijskih učinaka.⁽⁶⁾

Agregatno stanje razrijeđenog plina bozona ohlađenog na temperaturu blizu apsolutne nule u kojem bozoni zauzimaju najniže kvantno stanje te se kondenziraju u zasebne jedinice nazivamo Bose-Einsteinov kondenzat.⁽¹⁸⁾



Slika 8. 3D mapa distribucije tamne materije.⁽¹⁹⁾

Kao što vidimo broj stanja materije nije nepromjenjiv i vrlo je vjerojatno da će se otkriti još novih stanja u kojima se tvar može nalaziti. Spomenute adsorpcijske ravnoteže našle su primjenu u kemijskoj industriji kao heterogeni katalizatori i zeoliti. Kao primjer katalize možemo uzeti hidrogenaciju alkena. Alkeni se adsorbiraju na površinu katalizatora, najčešće metala kao što su nikal, platina ili paladij, tvoreći s njime dvije veze. Kada dođe u doticaj sa vodikom, dolazi do pucanja veze alken-katalizator i alken se otpušta s površine katalizatora kao alkan koji je termodinamički stabilniji. Proces katalitičke hidrogenacije je našao veliku industrijsku primjenu pri stvaranju jestivih masti iz biljnih i životinjskih ulja. Zeoliti, i alumosilikati opće formule $[(M^{n+})_{x/n}(H_2O)_m][(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-}$, gdje je M^{n+} metalni kation; pripadaju u skupinu mikroporoznih materijala kod kojih je proširena unutrašnja površina i u toj se površini unutar šupljina nalaze molekule vode. Male neutralne molekule kao što su CO_2 , NH_3 i alkani se mogu adsorbirati unutar šupljine zeolita, pri čemu se očituje njihova katalitička moć.⁽²⁾

6. ZAKLJUČAK

Sustav koji sadrži više od jedne faze predstavlja heterogeni sustav, dok je homogeni onaj koji sadrži samo jednu fazu. Pod fazom podrazumijevamo homogeni dio sustava u pogledu kemijskog sastava i fizikalnih osobina, tj. dio sustava u kojemu intenzivna svojstva imaju određene vrijednosti. Faze sustava dijele granične površine u kojima se jedno ili više intenzivnih svojstava mijenja. Faze se međusobno nalaze u ravnoteži i mogu se grafički prikazati u obliku tzv. dijagrama stanja. Tako je prikazan fazni dijagram vode i smjese vode i etanola koji se razlikuje po broju komponenti.

Vrsta grafičkog prikaza koji se koristi za ovakve dijagrame ovisi o osobinama sustava i to upravo o broju stupnjeva slobode, koji se može lako odrediti Gibbsovim pravilom faza: $F = C - P + 2$. Tako su za koordinate grafičkog prikaza uzeti tlak i temperatura. Na jednom običnom faznom dijagramu prikazane su kritična i trojna točka, točka vrelišta i tališta te granice faza.

Nagibe pojedinih faznih granica moguće je odrediti pomoću Clausius-Clapeyronove jednadžbe. Tako postoje fazne granice kruto-tekuće, kruto-plinovito, plinovito-tekuće, kruto-kruto, fluid-superfluid itd. Na svakoj od tih granica faza dvije se faze nalaze u dinamičkoj ravnoteži. To je stanje u kojem su brzina povratne i napredne reakcije jednake.

Mijenjanjem uvjeta, tlaka i temperature, te se granice mogu pomaknuti pa može doći do faznog prijelaza. Uobičajeni fazni prijelazi su isparavanje, sublimacija, kondenzacija, depozicija pare, taljenje, skrućivanje a poznati su još i tekući kristali te ukapljivanje plinova. Spomenuta su još stanja tvari a to su kruto, tekuće, plinovito, plazma, kvazi stanje, tamna materija i Bose-Einsteinov kondenzat.

Što se tiče primjera faznih prijelaza nalazimo ih svuda oko nas rosa, mraz, isparavanja i smrzavanja vode. Također smo ustvrdili da posebnu vrstu heterogene ravnoteže čine adsorpcijske ravnoteže koje su svoju primjenu našle u kemijskoj industriji kao katalizatori.

7. LITERATURA

1. Brdička R.: *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga Zagreb, 1969.
2. Atkins P., de Paula J.: *Physical Chemistry 8th edition*, W.H.Freeman and Company New York, 2006.
3. Dražić V.J., Đorđević S.Đ.: *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1987.
4. https://www.google.hr/search?q=fazni+dijagram&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj95I7KocTSAhVKMJ0KHxq2BmEQ_AUICCGB&biw=1366&bih=662#imgsrc=RAqgHRirgoZ_OM (7.3.2017.)
5. <http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=trojna+to%C4%8Dka> (7.3.2017.)
6. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=fazni+dijagram> (20.3.2017.)
7. http://eskola.hfd.hr/clanci/pahuljice/Pahuljice_datoteke/image013.gif (17.3.2017.)
8. <http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/nonideal.html> (7.3.2017.)
9. http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/07/072.htm (20.3.2017.)
10. <http://www.chemteam.info/GasLaw/Clasius-Clapeyron-Equation.html> (17.3.2017.)
11. <http://www.scienceclarified.com/everyday/Real-Life-Chemistry-Vol-1/Properties-of-Matter-Real-life-applications.html> (10.3.2017.)
12. <http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=boiling+point> (10.3.2017.)
13. <http://study.com/academy/lesson/phase-changes-of-matter-types-examples-quiz.html> (14.3.2017.)
14. <https://s-media-cacheak0.pinimg.com/originals/df/23/a8/df23a839792d5078b2a77e0809e6c7c7.jpg> (17.3.2017.)
15. <http://physicsworld.com/cws/article/news/2010/oct/22/liquid-crystals-go-with-the-flow#http://images.iop.org/objects/phw/news/thumb/14/10/22/liq4.jpg> (17.3.2017.)
16. [https://www.imperial.ac.uk/ImageCropToolT4/imageTool/uploaded-images/171887main_NASA_Flare11Nov_lg-\(2\)--tojpeg_1448986671168_x1.jpg](https://www.imperial.ac.uk/ImageCropToolT4/imageTool/uploaded-images/171887main_NASA_Flare11Nov_lg-(2)--tojpeg_1448986671168_x1.jpg) (17.3.2017.)
17. <https://i.vimeocdn.com/video/283567957.jpg?mw=1920&mh=1080&q=70> (17.3.2017.)
18. <http://struna.ihjj.hr/naziv/bose-einsteinov-kondenzat/18335/> (14.3.2017.)
19. https://en.wikipedia.org/wiki/Dark_matter (17.3.2017.)

