สมดุลวัฏภาค 2
Phase Equilibria

คม 260 เคมีเชิงฟิสิกส์ Physical Chemistry 29/08/2556

อ.ดร.นเร ผิวนิ่ม Naray Pewnim Mon, Thu Sec 1-3 0800-0900 น.

Sec 4-6 0900-1000 น.

Phase rule, 1-component system

สารบริสุทธิ์ ส่วนประกอบ C = 1

ตัวอย่างเช่น น้ำบริสุทธิ์

$$F = C - P + 2$$

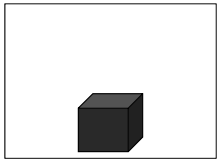
$$F = 1 - P + 2$$

$$F = 3 - P$$

วัฏภาคหรือเฟสของน้ำ P นั้นมีค่าได้ตั้งแต่ 1 ถึง 3 ซึ่งเท่ากับจำนวนสถานะทั้งสามของน้ำได้แก่ ของแข็ง / ของเหลว / ก๊าซ

1 component, 2 phase system (C=1, P=2)

Solid / Liquid



Solid / Gas

Liquid / Gas

Chemical Potential ศักย์เคมี μ

Gibbs free energy <u>per mole</u>

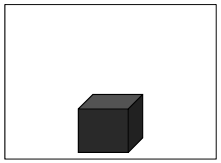
$$\mu = \frac{G}{N}$$

G = Gibbs energy
N = number of components

- ศักย์เคมีบอกเราได้ว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสทิศทางใด
- ระบบใดๆก็ตามต้องการเข้าสู่สภาวะที่ศักย์เคมีต่ำสุด Thermodynamics
- แต่ไม่สามารถบอกได้ถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา Rate of reaction

ที่สภาวะปกติธรรมดา (ไม่สมดุล non-equilibrium)

Solid / Liquid



Solid / Gas

$\mu_s > \mu_g$ การระเหิด

Liquid / Gas

$\mu_l > \mu_g$ การระเหย

ที่สภาวะสมดุล Phase Equilibria

$\mu_s(T,P) > \mu_l(T,P)$ น้ำแข็ง → น้ำ

$\mu_s(T,P) = \mu_l(T,P)$ สมดุลน้ำแข็ง/น้ำ

$\mu_s(T,P) < \mu_l(T,P)$ น้ำ → น้ำแข็ง

ในที่นี้เราสนใจเฉพาะเฟสต่างๆที่อยู่ในสภาวะสมดุล

การเปลี่ยนแปลงของ P(T) หรือ T(P) ที่สมดุลบอกอะไรเรา

Any 2 Phase system, Phase α and Phase β (solid, lq, gas)

ที่สมดุลเรารู้ว่า $\mu_\alpha(T,P) = \mu_\beta(T,P)$

$$\mu_\alpha \rightarrow \mu_\alpha + \delta\mu_\alpha$$

$$\mu_\beta \rightarrow \mu_\beta + \delta\mu_\beta$$

$$\therefore \delta\mu_\alpha = \delta\mu_\beta$$

$$\mu = \delta G = -S\delta T + V\delta P$$

$$-S_\alpha \delta T + V_\alpha \delta P = -S_\beta \delta T + V_\beta \delta P$$

$$(S_\beta - S_\alpha)\delta T = (V_\beta - V_\alpha)\delta P$$

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{eq} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_{\alpha \rightarrow \beta}$$

Clausius–Clapeyron equation

$$G = H - TS$$

$$H_\alpha - TS_\alpha = H_\beta - TS_\beta$$

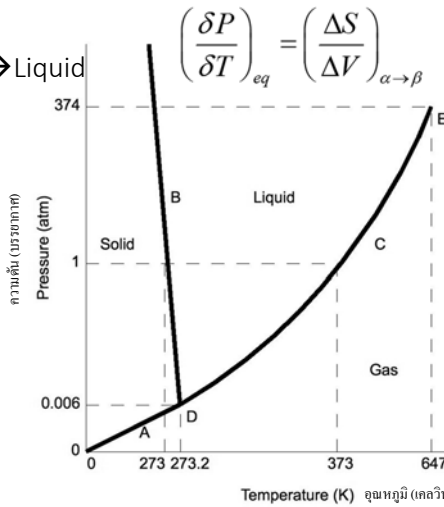
$$H_\beta - H_\alpha = T(S_\beta - S_\alpha)$$

$$\therefore \Delta S = \Delta H / T$$

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{eq} = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_{\alpha\to\beta} = \left(\frac{\Delta H}{T\Delta V}\right)_{\alpha\to\beta}$$

Solid → Liquid
ΔV ≥ 0
ΔS > 0

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{eq} = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_{\alpha\to\beta}$$



Liquid → Gas
ΔV >> 0
ΔS > 0

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{eq} > 0$$

Solid → Gas
ΔV >> 0
ΔS >> 0

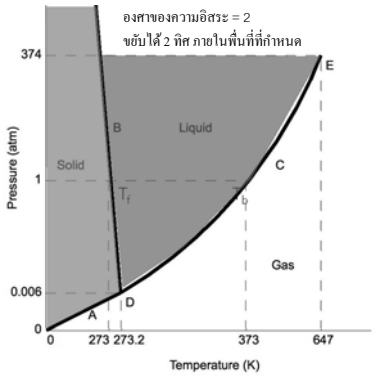
สมดุลวัฏภาค 1 Phase

ส่วนประกอบ C = 1, P = 1 F = 3 – P = 3 – 1 = 2

บริเวณพื้นที่ใดๆบนแผนภาพ
คือจุดสมดุลของ 1 เฟส
ของแข็ง ของเหลว ก๊าซ

T_f = จุดเยือกแข็ง

T_b = จุดเดือด



สมดุลวัฏภาค 2 Phase

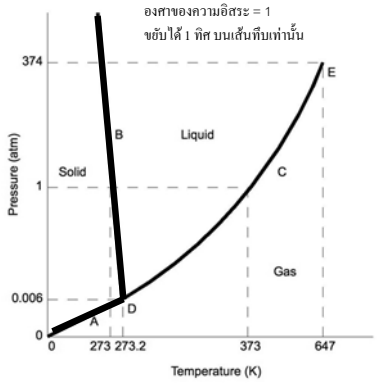
ส่วนประกอบ C = 1, P = 2 F = 3 – P = 3 – 2 = 1

จุดใดๆบนเส้นทึบของแผนภาพ
คือจุดสมดุลของ 2 เฟส

AD = สมดุลของแข็ง-ก๊าซ

DB = สมดุลของแข็ง-ของเหลว

DC = สมดุลของเหลว-ก๊าซ

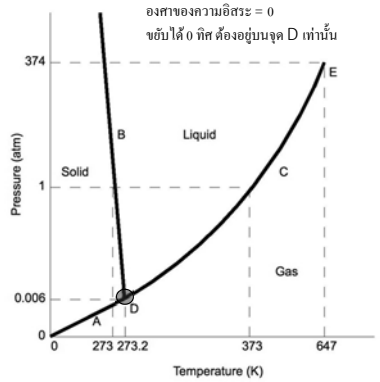


สมดุลวัฏภาค 3 Phase

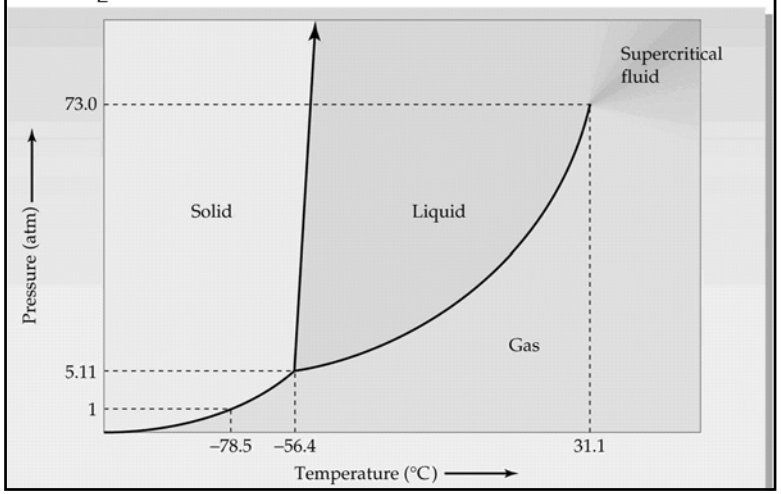
ส่วนประกอบ C = 1, P = 3 F = 3 – P = 3 – 3 = 0

จุด D คือ จุดทริปเปิ้ลของน้ำ (triple point) ซึ่งที่อุณหภูมิและความดันนี้ น้ำจะอยู่อย่างสมดุลทั้ง 3 เฟส

จุด E คือ จุดวิกฤติของน้ำ (critical point)



CO_2 Phase Diagram



CO_2 Phase Diagram