

Fazni prijelazi i Clausius-Clapeyronova jednađba

Puzić, Jelena

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:464519>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za kemiju

Jelena Puzić

**FAZNI PRIJELAZI I CLAUSIUS-
CLAPEYRONOVA JEDNADŽBA**

Završni rad

Split, 2022.

Ovaj rad, izrađen u Splitu 2022. godine pod vodstvom doc. dr. sc. Perice Boškovića, predan je na ocjenu Odjelu za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnica biologije i kemije

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu

Završni rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za kemiju

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Fazni prijelazi i Clausius-Clapeyronova jednadžba

Jelena Pužić

Sažetak:

Faza označava oblik tvari u kojem su ujednačena i fizikalna i kemijska svojstva. Spontani prijelaz između dvije faze naziva se fazni prijelaz i odvija se pri određenim uvjetima. Ti se uvjeti mogu vizualizirati pomoću faznih dijagrama. Klasifikacija faza se temelji na ponašanju Gibbsove energije u ovisnosti o drugim termodinamičkim varijablama. Koristeći Clausius-Clapeyronovu jednadžbu, cilj je odrediti entalpiju isparavanja hlapljive tekućine na način da se mjeri tlak pare te tekućine pri različitim temperaturama. Osim što povezuje tlak pare i temperaturu, Clausius-Clapeyronova jednadžba daje podatke o obliku i položaju fazne granice tekuće-plinovito te granice kruto-plinovito.

Ključne riječi: fazni prijelaz, fazne granice, fazni dijagrami, Gibbsova energija, Clausius-Clapeyronova jednadžba

Rad sadrži: 22 stranica, 10 grafičkih prikaza, 1 tablica, 17 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku

Mentor: doc. dr. sc. Perica Bošković

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Perica Bošković

dr. sc. Marina Kranjac, pred.

Martina Gudelj, mag. educ. biol. et chem.

Rad prihvaćen: 21. rujna 2022.

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu

Basic documentation card

University of Split

B. Sc. Thesis

Faculty of Science

Department of Chemistry

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Phase transitions and the Clausius-Clapeyron equation

Jelena Puzić

Abstract:

A phase is a state with uniformity in both physical and chemical properties. A spontaneous process of transition between two phases is called a phase transition and it occurs at certain conditions. Those conditions can be visualized with phase diagrams. The classification of phases is based on the behaviour of the Gibbs energy that is dependent on other thermodynamic variables. Using the Clausius-Clapeyron equation, the aim is to determine the enthalpy of vaporization of a volatile liquid by measuring the vapour pressure at different temperatures. Other than connecting the vapour pressure and the temperature, the Clausius-Clapeyron equation gives information about the shape and placement of the liquid-gas boundary and the solid-liquid boundary.

Keywords: phase transition, phase boundaries, phase diagrams, Gibbs energy, Clausius-Clapeyron equation

Thesis consists of: 22 pages, 10 figures, 1 table, 17 references. Original in: Croatian

Mentor: Perica Bošković, Ph.D. Assistant Professor of Faculty of Science, University of Split

Reviewers: Perica Bošković, Ph.D. Assistant Professor of Faculty of Science, University of Split

Marina Kranjac, Ph.D. Lecturer of Faculty of Science, University of Split

Martina Gudelj, mag. educ. biol. et chem. of Faculty of Science, University of Split

Thesis accepted: September 21st, 2022.

Thesis deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

Sadržaj

<u>1.</u>	<u>Uvod</u>	1
<u>2.</u>	<u>Fazni dijagrami</u>	2
2.1.	<u>Fazni dijagram vode</u>	3
2.2.	<u>Fazni dijagram ugljikova dioksida</u>	4
2.3.	<u>Fazni dijagram helija</u>	5
2.4.	<u>Superkritični fluidi</u>	6
<u>3.</u>	<u>Fazni prijelazi</u>	7
3.1.	<u>Granica kruto-tekuće</u>	9
3.2.	<u>Granica tekuće-plinovito</u>	10
3.3.	<u>Granica kruto-plinovito</u>	11
<u>4.</u>	<u>Ehrenfestova klasifikacija faznih prijelaza</u>	12
<u>5.</u>	<u>Eksperimentalni dio</u>	14
5.1.	<u>Tlak pare i toplina isparavanja</u>	14
5.2.	<u>Postupak izvođenja eksperimenta</u>	16
5.3.	<u>Rezultati i rasprava</u>	17
<u>6.</u>	<u>Zaključak</u>	21
<u>7.</u>	<u>Literatura</u>	22

Uvod

Faza je pojam koji označava oblik tvari kojem su u cijelosti ujednačena i fizikalna i kemijska svojstva. Razlikujemo krutu, tekuću i plinovitu fazu kao tri osnovne, ali postoje i varijacije krute faze poput alotropskih modifikacija. Čestice krute faze međusobno su povezane snažnim privlačenjima koja omogućavaju stvaranje rigidnih struktura. Među česticama tekuće faze djeluju slabija privlačenja zbog čega su tekućine, za razliku od krutina, fluidne te njihov oblik i volumen ovise o posudi u kojoj se nalaze. Plinovitu fazu karakteriziraju slobodno gibajuće čestice koje su raširene u prostoru bez definiranog oblika ili volumena.

Može doći do spontanog prijelaza iz jedne faze u drugu. Takav prijelaz nazivamo faznim prijelazom i on se odvija pri određenim uvjetima tlaka i temperature. Različite faze stabilne su pri različitim uvjetima pa se tako voda pri 0°C nalazi u krutoj fazi, a iznad te temperature tekuća faza je stabilnija. To ukazuje da će se Gibbsova energija smanjivati pri prijelazu iz tekućine u krutinu pri temperaturama ispod 0°C.

Fazni dijagrami se koriste kao grafički prikaz faznih prijelaza te određenih uvjeta pri kojima se faze neke tvari nalaze u ravnotežni. Linije koje odvajaju faze na grafu nazivaju se faznim granicama. Podatke o nagibu fazne granice za čistu tvar dobivamo iz Clapeyronove odnosno iz Clausius-Clapeyronove jednadžbe.

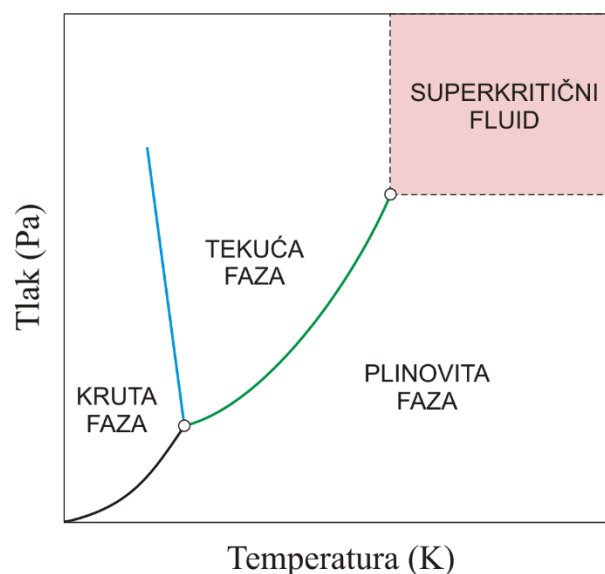
Cilj ovog završnog rada je objasniti pojmove važne za razumijevanje faza i njihovih prijelaza. Objašnjavaju se i uspoređuju fazni dijagrami vode, ugljikovog dioksida i helija pomoću kojih vizualiziramo njihova fazna stanja kao i uvjete pri kojima se odvijaju fazni prijelazi. Tumače se fazne granice te načini njihova određivanja. Kraj rada se temelji na eksperimentalnom dijelu u kojem se određuje $\Delta_{isp}H$ pomoću Clausius-Clapeyronove jednadžbe koja opisuje fazni prijelaz između dvije faze istog sastava.

Fazni dijagrami

Za svaku tvar možemo prikazati njezin fazni dijagram iz kojeg možemo vidjeti uvjete tlaka i temperature odnosno područja pri kojima su određene faze termodinamički stabilne ili međusobno u ravnoteži. Faze su međusobno odijeljene linijama koje nazivamo faznim granicama. One također označavaju područja u kojima dvije susjedne faze postoje u ravnoteži te uvjete koji omogućavaju fazni prijelaz. Temperatura koja odgovara tom stanju naziva se temperatura prijelaza, T_{tr} .

Na nekom općem prikazu faznog dijagrama (*slika 1.*) razlikujemo tri karakteristične linije:

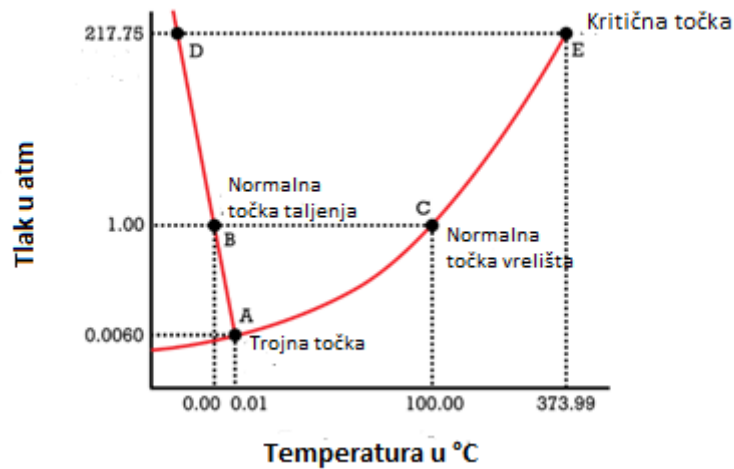
- Krivulja taljenja – odvaja krutu i tekuću fazu (plava linija)
- Krivulja sublimacije – odvaja krutu i plinovitu fazu (crna linija)
- Krivulja isparavanja – odvaja tekuću i plinovitu fazu (zeleno linija)



Slika 1. Opći prikaz faznog dijagrama (E. Generalic, <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=superkriti%C4%8Dni+fluid>)

Trojna točka na faznom dijagramu označava uvjete pri kojim su sve tri faze u ravnoteži te se nalazi na mjestu križanja faznih granica. Uvjeti koji odgovaraju trojnoj točki su karakteristični za svaku tvar. Kritična točka na faznom dijagramu označava uvjete pri kojima tekuća i plinovita faza postoje u ravnoteži jer u tim uvjetima temperature i tlaka, granica između tih dviju faza više ne postoji.

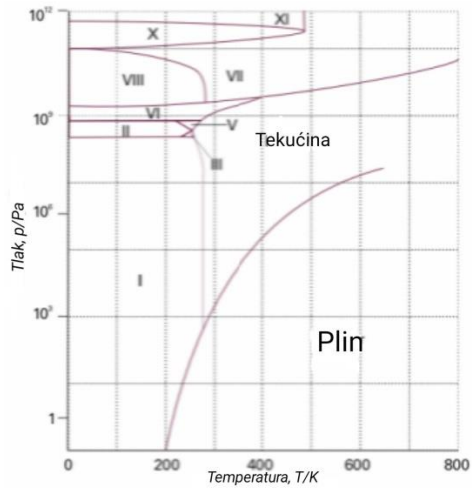
2.1. Fazni dijagram vode



Slika 2. Fazni dijagram vode (Cuorse Hero, <https://www.coursehero.com/study-guides/cheminter/phase-diagram-for-water/>)

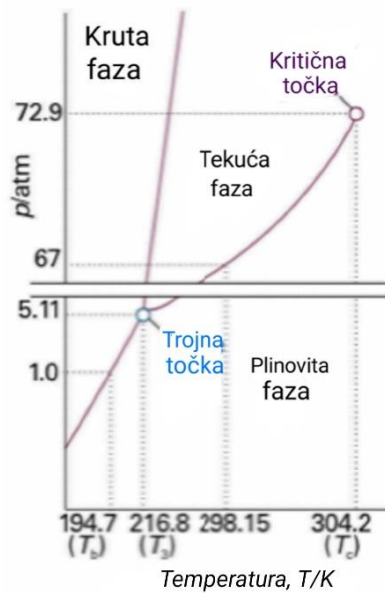
Pri normalnim uvjetima voda se nalazi u tekućoj fazi. Trojna točka se nalazi pri temperaturi od $0,01^{\circ}\text{C}$ i tlaku od $0,611\text{ kPa}$. To su najniži uvjeti tlaka i temperature u kojima voda može postojati kao tekućina. Ispod tih vrijednosti dolazi do izravnog prijelaza iz krute u plinovitu fazu. Za razliku od većine tvari, na faznom dijagramu vode uočavamo da je krivulja taljenja negativnog nagiba što nam govori da porastom tlaka dolazi do smanjenja temperature taljenja. To se događa zbog smanjenja volumena tijekom procesa taljenja. Ovakvo ponašanje vode možemo objasniti promatrajući njenu strukturu. Naime, svaka molekula vode povezana je vodikovim vezama sa četiri susjedne molekule vode. U čvrstom stanju, molekule vode su u prosjeku udaljenije pa led u svojoj strukturi ima šupljine. Zagrijavanjem leda dolazi do urušavanja njegove strukture uslijed postepenog pucanja vodikovih veza. To omogućava molekulama vode da se gušće pakiraju čime se šupljine popunjavaju. Zbog ovakvog ponašanja, voda je najgušća pri temperaturi od 4°C (anomalija vode).

Postoje i kompleksniji fazni dijagrami vode koji ukazuju na postojanje više krutih faza. Normalni led odnosno led I je onaj s kojim se inače susrećemo, ali postoji još jedanaest drugih oblika leda od kojih se neki tale pri visokim temperaturama. Primjerice, led VIII se tali pri temperaturi od 100°C , ali postoji samo pri visokim tlakovima. Zbog većih vrijednosti tlaka dolazi do savijanja vodikovih veza zbog čega se oblici leda razlikuju po strukturi odnosno po rasporedu i obliku molekula.



Slika 3. Prikaz potpunog faznog dijagrama vode (Preuzeto i prilagođeno iz P. Atkins i J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry 8, (2006.))

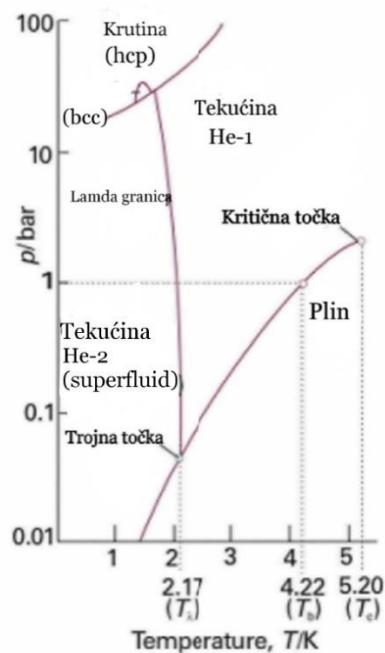
2.2. Fazni dijagram ugljikova dioksida



Slika 4. Fazni dijagram ugljikova dioksida (Preuzeto i prilagođeno iz P. Atkins i J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry 8, (2006.))

Ako promotrimo fazni dijagram za CO₂, možemo uočiti da je krivulja taljenja pozitivnog nagiba što je karakteristično za većinu tvari. Takav nagib ukazuje na to da se temperatura taljenja povećava porastom tlaka. Temperatura pri kojoj je uspostavljena ravnoteža kruto-tekuće naziva se temperatura taljenja. Trojna točka ovog faznog dijagrama nalazi se pri tlaku od 5,11 atm što ukazuje na to da CO₂ ne može postojati kao tekućina pri atmosferskom tlaku odnosno pri bilo kojem tlaku nižem od te vrijednosti. Kruti led je poznat pod nazivom „suhi led” jer kada ga zagrijavamo pri tlaku od 1 atm, dolazi do izravnog prijelaza iz krute faze u plinovitu.

2.3. Fazni dijagram helija



Slika 5. Fazni dijagram helija (Preuzeto i prilagođeno iz P. Atkins i J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry 8, (2006.))

Pri niskim temperaturama kruta i plinovita faza helija ne postoje u ravnoteži. Atomi helija su lagani te oni i pri jako niskim temperaturama neprestano vibriraju velikim amplitudama. Za dobivanje čvrste faze helija potrebno je djelovati tlakom. Izotopi ³He i ⁴He imaju različite fazne dijagrame. ⁴He ima dvije tekuće faze od kojih se jedna ponaša kao

normalna tekućina, a druga kao superfluid niske viskoznosti. Između dvije tekuće faze nalazi se „lambda granica“ koja je karakteristična za helij.

2.4. Superkritični fluidi

Ako neku tekućinu izložimo temperaturi odnosno tlaku iznad kritične točke, dolazi do stvaranja superkritičnih fluida. Svojstva ovih fluida mogu se regulirati povećanjem tlaka ili temperature. Primjerice, ako ugljikovom dioksidu povećamo temperaturu iznad 31°C i tlak iznad 73 bar, on prelazi u superkritičnu fazu. Ta faza po svojoj prirodi nije ni tekuća ni plinovita pa tako superkritični fluidi imaju svojstva i tekućine i plina. Niske su viskoznosti poput plinova te ih karakterizira velika gustoća što je svojstvo tekućina. Upravo ovakva svojstva onemogućavaju pretvorbu ovih fluida u tekuće stanje na bilo kojem tlaku. Superkritični fluidi nemaju površinsku napetost jer ne podliježu granici tekuće-plinovito. Superkritični fluid neke tvari može imati različita svojstva od same tvari. Voda kao superkritični fluid, na primjer, razlikuje se od normalne vode po tome što je nepolarna i ima kisela svojstva.

3. Fazni prijelazi

Svaki sustav sastoji se od kemijski nezavisnih sastojaka koje nazivamo komponentama. Broj komponenata, C , je najmanji broj sastojaka potreban za određivanje sastava svih faza u nekom sustavu. U sustavu u kojem ne dolazi do reakcije broj komponenti jednak je broju sastojaka. Čista voda je primjer jednokomponentnog sustava ($C=1$) jer nam je potrebna jedino voda kao specija za određivanje sastava. Gibbsovo fazno pravilo dovodi u ovisnost broj faza (P), broj komponenti (C) te broj stupnjeva slobode (F) što označava promjenjive varijable poput tlaka i temperature:

$$F = C - P + 2$$

Može se zaključiti da neki sustav, koji se nalazi u ravnoteži, ima određen broj faza, a taj broj može biti za do dva veći od broja komponenata sustava. Ako pričamo o jednokomponentnom sustavu, kao što je to čista voda, možemo zaključiti da se takav sustav može sastojati od najviše tri faze. U jednokomponentnom sustavu s jednom fazom, vrijednosti tlaka i temperature se mogu neovisno mijenjati jer je u takvom sustavu $F=2$ što možemo matematički dokazati:

$$F = 1 - 1 + 2$$

$$F = 0 + 2$$

$$F = 2$$

U jednokomponentnom sustavu s dvije faze, kao što je to tekuća voda u ravnoteži s krutom vodom, tlak ovisi o temperaturi što znači da je $F=1$ odnosno riječ je o sustavu koji ima jedan stupanj slobode.

Proces koji uključuje prijelaz neke tvari iz jedne faze u drugu nazivamo faznim prijelazom. Riječ je o spontanom procesu koji se odvija pri određenom tlaku i temperaturi. Ta se promjena obično odvija dodavanjem ili uklanjanjem topline.

Pri temperaturi tališta ili vrelišta neke tvari, dvije faze koegzistiraju. Možemo za primjer uzeti vodu. Temperatura tališta vode iznosi 0°C te pri toj temperaturi postoje i kruta i tekuća faza. Ako dodamo toplinu, dio krute vode će se rastaliti i prijeći će u tekući oblik. S druge strane, ako uklonimo toplinu, dogodit će se obrnuti proces. U tom slučaju dio tekuće vode prelazi u kruto stanje. Sličan proces odvija se i pri temperaturi vrelišta gdje će se dovođenjem topline povećavati količina plinovite faze vode dok će se uklanjanjem topline povećavati količina

tekuće vode. Fazni prijelazi su izotermni procesi što znači da je promjena temperature jednaka nuli. Kruta voda odnosno led postoji stabilan pri temperaturi od 0°C. Dodatkom topline, dio krute faze prelazi u tekuću, ali i dalje pri temperaturi od 0°C. Tek nakon što se sav led rastali dodatak topline će uzrokovati porast temperature.

Sve čiste tvari teže promjeni u smjeru snižavanja molarne Gibbsove energije, G_m . Primjerice, pri normalnim uvjetima tlaka i temperature grafit ima nižu molarnu Gibbsovu energiju od dijamenta. Zbog razlike u iznosima G_m postoji termodinamička težnja prijelaza dijamenta u grafit.

Za razumijevanje faznog prijelaza potrebno je objasniti Gibbsovu energiju koja opisuje oslobođenu odnosno apsorbiranu energiju nekog reverzibilnog procesa. Kada neki sustav podliježe promjeni, poput faznog prijelaza, Gibbsova energija se mijenja zbog promjene entalpije H , temperature T i entropije S .

$$G = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (1)$$

Vrijedi $H = U + pV$ te iz toga slijedi:

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \quad (2)$$

Iz jednakosti (1) i (2) možemo zaključiti:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (3)$$

Ako zatvoreni sustav ne obavlja rad prema okolini, umjesto dU možemo koristiti jednakost $dU = TdS - pdV$ te dobivamo:

$$dG = Vdp - SdT \quad (4)$$

Jednakost (4) nam pokazuje da je Gibbsova energija proporcionalna promjenama tlaka i temperature što su često varijable na koje možemo utjecati.

Za neki jednokomponentni sustav kažemo da vrijednost kemijskog potencijala tog sustava odgovara vrijednosti molarne Gibbsove energije. Iznos G_m dobijemo ako Gibbsovu energiju podijelimo s brojem čestica u sustavu. Zamislimo da takav sustav u jednom svom dijelu ima kemijski potencijal μ_1 te μ_2 u drugom dijelu. Premještanjem čestica dn iz jednog dijela sustava u drugi dolazi do promjene Gibbsove energije. Za dio sustava koji gubi čestice promjena je $-\mu_1 dn$, a dio sustava koji prima čestice ima promjenu $+\mu_2 dn$. Zaključujemo da je ukupna promjena jednaka $dG = (\mu_2 - \mu_1)dn$.

Fazne granice lako možemo odrediti promatramo li nagib dp/dT . Zamislimo da nekom sustavu, koji ima dvije faze u ravnoteži, povećamo tlak. Takvu ometanu ravnotežu možemo ponovno uspostaviti ako povećamo temperaturu sustava. Može se zaključiti da postoji odnos između dp i dT koji osigurava da sustav ostaje u ravnoteži usprkos promjenama varijabli. Iz toga slijedi da $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$.

Budući da je molarna Gibbsova energija jednaka kemijskom potencijalu, znamo da:

$$d\mu = V_m dp - S_m dT \quad (5)$$

Pa za sustav s dvije faze vrijedi:

$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})dT \quad (6)$$

Gdje V_m označava molarne volumene za pojedinu fazu, a S_m molarnu entropiju. Ako preuredimo jednadžbu (6) dobivamo Clapeyronovu jednadžbu:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V} \quad (7)$$

$\Delta_{trs}V$ označava promjenu molarnog volumena, a $\Delta_{trs}S$ promjenu molarne entropije. Clapeyronova jednadžba daje nam podatke o nagibu fazne granice za neku čistu tvar koja se nalazi u faznoj ravnoteži.

3.1. Granica kruto-tekuće

Taljenje je fazni prijelaz koji odgovara promjeni iz krute u tekuću fazu. Promjena entalpije koja prati taj fazni prijelaz odvija se pri nekoj temperaturi T . Ako uzmemo u obzir da promjena molarne entropije prilikom taljenja odgovara $\Delta_{fus}H/T$, dobivamo novi oblik Clapeyronove jednadžbe:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V} \quad (8)$$

Taljenje prati molarna promjena volumena. Entalpija taljenja je pozitivna te je molarani volumen uglavnom pozitivan i malih je iznosa iz čega slijedi da je nagib pravca dp/dT uglavnom pozitivan. Ako pretpostavimo da je promjena $\Delta_{fus}H$ i $\Delta_{fus}V$ mala s tlakom i temperaturom, možemo te vrijednosti uzeti kao konstantne. Ako temperaturu taljenja označimo kao T^* i odgovarajući tlak s p^* možemo zapisati integral na idući način:

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T} \quad (9)$$

Iz čega slijedi da je jednačba kruto-tekuće granice jednaka:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \ln \frac{T}{T^*} \quad (10)$$

Koristeći izraz:

$$\ln \frac{T}{T^*} = \ln \left(1 + \frac{T-T^*}{T^*} \right) = \frac{T-T^*}{T^*} \quad (11)$$

jednačbu (10) možemo zapisati u obliku:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{T^* \Delta_{fus}V} (T - T^*) \quad (12)$$

3.2. Granica tekuće-plinovito

Za proces isparavanja pri nekoj temperaturi T molarna entropija je jednaka $\Delta_{isp}H/T$.

Uvrštavanjem u Clapeyronovu jednačbu ona poprima novi oblik:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{isp}H}{T \Delta_{isp}V} \quad (13)$$

Iako je nagib dp/dT pozitivan zbog pozitivne entalpije i promjene molarnog volumena, manji je od nagiba kod kruto-tekuće granice. Iznos molarnog volumena plina, V_m , je veći u odnosu na molarni volumen tekućine pa vrijedi $\Delta_{isp}V = V_m(plin)$ te ako je riječ o idealnom plinu vrijedi $V_m(plin) = RT/p$. Uzimajući u obzir ove dvije jednakosti, jednačba (13) poprima novi oblik:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{isp}H}{RT^2} \quad (14)$$

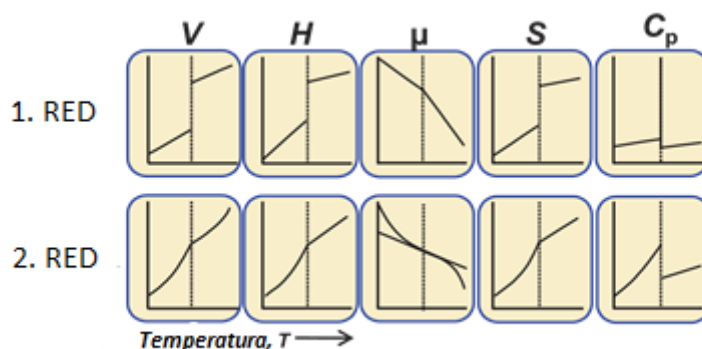
Dobivena jednačba naziva se Clausius-Clapeyronova jednačba iz koje možemo dobiti podatke o položaju i obliku granice između tekuće i plinovite te između krute i plinovite faze.

3.3. Granica kruto-plinovito

Prilikom određivanja granice između krute i tekuće faze također se koristimo jednačbom (14). Razlika je u tome što je entalpija isparavanja manja po iznosu u odnosu na entalpiju sublimacije pa vrijedi $\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{isp}H$. To upućuje na to da će krivulja sublimacije imati strmiji nagib od krivulje isparavanja pri sličnim temperaturama u području oko trojne točke.

4. Ehrenfestova klasifikacija faznih prijelaza

Paul Ehrenfest klasificirao je fazne prijelaze na temelju termodinamičkih svojstava te prema ovoj podjeli razlikujemo fazne prijelaze prvog i drugog reda. Temelj klasifikacije je ponašanje slobodne Gibbsove energije u funkciji drugih termodinamičkih varijabli.



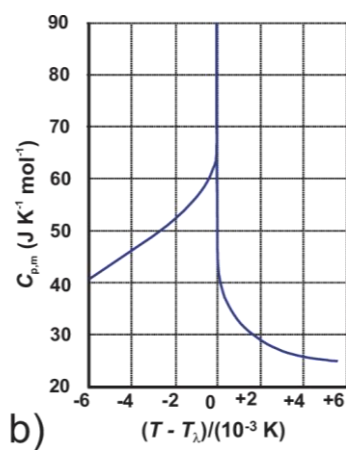
Slika 6. Prikaz promjena termodinamičkih varijabli (volumena, entalpije, kemijskog potencijala, entropije i toplinskog kapaciteta) u faznim prijelazima prvog i drugog reda (Preuzeto iz P. Atkins i J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry 8, (2006.))

Za fazne prijelaze prvog reda karakteristično je postojanje diskontinuiteta prve derivacije kemijskog potencijala u funkciji tlaka i temperature. U stanju ravnoteže entalpije su jednake u obje faze. Međutim kod faznih prijelaza prvog reda dolazi do skokovitih promjena u volumenu i entropiji. Prijelazi prvog reda su u svezi s latentnom toplinom. Riječ je o toplini koju oslobađa ili apsorbira neka tvar ili termodinamički sustav za vrijeme faznog prijelaza bez da dolazi do promjene temperature. Upravo je zbog toga u faznim prijelazima prvog reda toplinski kapacitet beskonačan. U ove prijelaze ubrajamo taljenje, sublimaciju, isparavanje i sl. U takvim su prijelazima promjene volumena i entalpije različite od nule pa kažemo da je kemijski potencijal u funkciji tlaka i temperature različit s jedne i s druge strane prijelaza. Derivacijom tog prijelaza dobivamo diskontinuitet. Za fazne prijelaze u čvrstom stanju kažemo da je riječ o rekonstruktivnim prijelazima jer se početni i završni oblik faze značajno razlikuju.

Fazni prijelazi drugog reda nemaju diskontinuitet prve derivacije već se javlja diskontinuitet druge derivacije kemijskog potencijala u funkciji tlaka i temperature. To znači da pri temperaturi prijelaza ne dolazi do promjene volumena, entropije ni entalpije te da je toplinski

kapacitet diskontinuiran i nije beskonačan. U fazne prijelaze drugog reda spadaju prijelazi kod kojih, na primjer, tvar gubi feromagnetička svojstva, pretvorba iz grafitu u dijamant, prijelazi vodljivih metala u supravodljive i sl.

Postoje prijelazi koji nisu prvog reda, ali pri temperaturi prijelaza toplinski kapacitet je beskonačan. Riječ je o λ -prijelazima koji su dobili naziv po obliku grafa koji nalikuje na malo slovo lambda.



Slika 7. Grafički prikaz λ -prijelaza (Preuzeto iz P. Atkins i J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry 8, (2006.))

5. Eksperimentalni dio

5.1. Tlak pare i toplina isparavanja

Pritisak odnosno tlak koji para stvara s tekućinom u ravnoteži nazivamo tlak pare. Zagrijavamo li neku tekućinu u zatvorenoj posudi, povećanjem temperature molekule na površini te tekućine imaju sve veću kinetičku energiju. To im omogućava da prijeđu iz tekuće u plinovitu fazu što dovodi do povećanja tlaka pare.

Ako zagrijavamo tekućinu u otvorenoj posudi, tekućina će isparavati. Kada se tlak pare tekućine izjednači s vanjskim odnosno atmosferskim tlakom, doći će do slobodnog isparavanja te se para širi u okolinu. Taj se proces odvija pri temperaturi vrelišta, T_v . Kada je vanjski tlak jednak 1 atm govorimo o normalnoj temperaturi vrelišta. Zagrijavanjem tekućine u zatvorenoj posudi porastom temperature dolazi i do povećanja gustoće pare te istovremeno gustoća tekućine opada uslijed povećanja volumena. Kada se gustoće tih dviju faza izjednače, nestaje granica između njih i to se događa pri temperaturi koju nazivamo kritičnom temperaturom (T_c). Tlak koji odgovara toj temperaturi je kritični tlak (p_c).

Ako se tekućina u zatvorenoj posudi ne zagrijava, molekule s površine te tekućine će s vremenom isparavati te će u posudi nastati plin odnosno para koja se ne može širiti. Dio novonastalog plina će stvarati tlak u posudi, a dio će se kondenzacijom ponovno vratiti u tekuće stanje. Ako ne mijenjamo temperaturu unutar posude, u jednom će trenutku nastupiti dinamička ravnoteža između tekućine i plina odnosno brzina isparavanja tekućine biti će jednaka brzini kondenzacije plina. Tlak nastao u ravnotežnom stanju nazivamo tlakom pare. Njegova vrijednost ostaje ista sve do promjene temperature.

Odnos između tlaka pare neke tekućine i temperature možemo matematički prikazati Clausius-Clapeyronovom jednačbom:

$$\ln p = \frac{-\Delta_{isp}H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (15)$$

Gdje $\ln P$ označava prirodni logaritam tlaka pare, $\Delta_{isp}H$ je molarna entalpija isparavanja, R je opća plinska konstanta koja iznosi $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, T je oznaka za apsolutnu temperaturu, a C je konstanta. Clausius-Clapeyronova jednačba opisuje ovisnost tlaka pare o temperaturi te povezuje te veličine s molarnom entalpijom isparavanja, $\Delta_{isp}H$, koja označava količinu energije potrebnu za isparavanje jednog mola neke tekućine pri konstantnom tlaku. Izrazimo li

je po jedinici mase, govorimo o specifičnoj entalpiji isparavanja, a ako je izrazimo po jedinici množine tvari, dobivamo molarnu entalpiju isparavanja. Entalpija isparavanja je u funkciji tlaka na kojem se odvija sam fazni prijelaz. Često se poistovjećuje s normalnom temperaturom vrelišta neke tvari.

$$\Delta H_{isp} = \Delta U_{isp} + p\Delta V \quad (16)$$

Promjena odnosno povećanje unutarnje energije je posljedica dovođenja energije u sustav kako bi se nadvladala međumolekulska privlačenja u tekućoj fazi. Helij, na primjer, ima jako nisku entalpiju isparavanja u iznosu od 0,0845 kJ/mol upravo zbog toga što među njegovim atomima djeluju slaba van der Waalsova privlačenja. Ako imamo jača privlačenja, kao što su to vodikove veze kojima su povezane molekule vode, entalpija isparavanja će u tom slučaju biti puno većeg iznosa, 41,65 kJ/mol.

Molekule u tekućem stanju se neprestano gibaju te imaju određenu kinetičku energiju. U nekom trenutku dio tih molekula ima dovoljno energije da „pobjegne“ s površine tekućine te mogu prijeći u plinovitu fazu. Entalpija isparavanja je endoterman proces jer sustav apsorbira energiju, odnosno $\Delta_{isp}H > 0$:

$$\Delta_{isp}H = H_{plin} - H_{tekućina} \quad (17)$$

Vrijednosti $H_{tekućina}$ odnosno H_{plin} označavaju entalpiju tekuće odnosno plinovite faze za odgovarajući spoj ili element.

Iznos $\Delta_{isp}H$ se može eksperimentalno odrediti na način da se određeni volumen neke hlapljive tekućine stavi u zatvorenu posudu i mjeri se tlak unutar posude pri različitim temperaturama.

5.2. Postupak izvođenja eksperimenta

U svrhu izvođenja eksperimenta korišteni su:

Materijali i kemikalije

- Termostatska kupelj (Brosan Ultratherm BWT-U)
- Senzor tlaka
- Uređaj za mjerenje tlaka i temperature (Vernier LabQuest 2, USA)
- Plastična cijev
- Gumeni čep
- Injekcija
- Tikvica s okruglim dnom
- 2,2,4-trimetilpentan (izooktan), (Sigma-Aldrich St. Louis, USA ACS čistoće $\geq 99,5\%$)

Svojstva 2,2,4-trimetilpentana (izooktana)

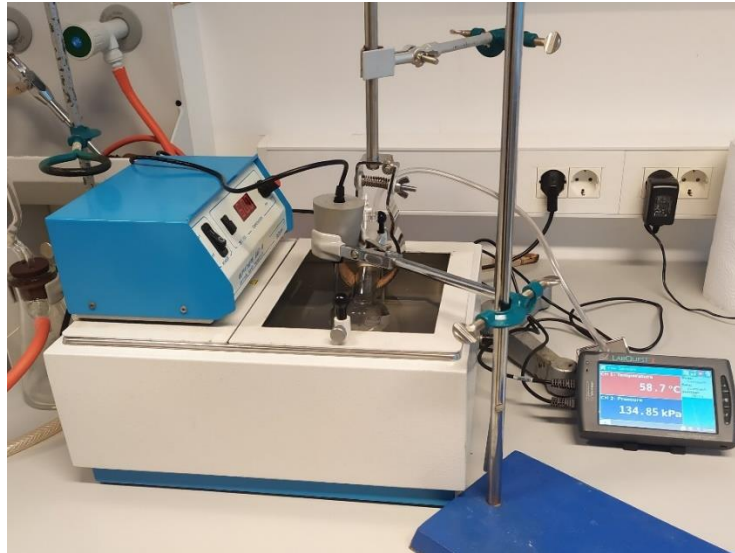
- bezbojna tekućina, $M_r = 114,23 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 0,692 \text{ g cm}^{-3}$, $t_t = -107^\circ\text{C}$,
 $t_v = 99,30^\circ\text{C}$
- $\Delta_{isp}H = 35,1 \pm 0,2 \text{ kJ/mol}$ (literaturna vrijednost – NIST baza)

Za početak potrebno je postaviti termostatsku kupelj na sobnu temperaturu (25°C). Senzor tlaka se poveže s uređajem za očitavanje vrijednosti tlaka i temperature. Zatim se taj uređaj pomoću gumene cijevi spoji s gumenim čepom. Taj se gumeni čep postavi u grlo tikvice te se otvori pipac na čepu. Tako pripremljena tikvica se postavi u kupelj te se zatvori pipac. U prvom se mjerenju zapravo mjeri tlak zraka pri sobnoj temperaturi unutar prazne tikvice.

Za iduća mjerenja u tikvicu se stavlja određena količina neke tekućine. U ovom eksperimentu se koristio izooktan. Pomoću injekcije se uzme 3 mL izooktana te se injekcija postavi na otvor iznad pipca na gumenom čepu. Pipac se potom otvori te se potisne klip injekcije do razine 3 mL. Pipac se zatvori te se ukloni injekcija iz otvora pazeći da se čep ne pomakne kako ne bi došlo do gubitka plina nastalog isparavanjem. Unutar kupelji tikvica se lagano promiješa kako bi se ubrzao proces isparavanja tekućine.

Tikvica se postavi u stabilan položaj. Kada se iznosi tlaka i temperature očitanih na uređaju stabiliziraju, očitaju se dobiveni podatci mjerenja. Za iduće mjerenje potrebno je povećati temperaturu termostatske kupelji za 5°C . Nakon stabilizacije ponovno se očitaju podatci

temperature i tlaka. Postupak se tako ponavlja sve dok temperatura kupelji ne dosegne 60°C. Nakon završnog mjerenja otvori se pipac te se ukloni tikvica iz kupelji.



Slika 8. Aparatura korištena u eksperimentu za određivanje tlaka pare

5.3. Rezultati i rasprava

Kao što je već spomenuto, izmjereni tlak u prvom mjerenju je tlak zraka. Za ostala mjerenja u kojima smo koristili hlapljivu tekućinu, tlak zraka se mora izračunati. Naime, prilikom zagrijavanja kupelji u tikvici se stvarao tlak kao posljedica nastajanja plina uslijed isparavanja. Izračun se može napraviti pomoću jednakosti koja povezuje plinske zakone.

Ponašanje nekog plina možemo opisati sa četiri veličine: tlak, temperatura, volumen i količina. Odnos tih veličina opisan je plinskim zakonima. Boyleov zakon kaže da je volumen nekog plina obrnuto proporcionalan tlaku pri konstantnoj temperaturi. Naime, molekule plina se gibaju i nalaze se na određenoj udaljenosti. Ako se poveća tlak, molekule plina se približavaju te se volumen smanjuje. Ako se tlak smanji, molekule plina se gibaju u većem volumenu. Ovaj odnos se može prikazati na idući način:

$$p \propto \frac{1}{V} \quad T, n = konst.$$

Konstanta za promatrani uzorak plina ovisi samo o količini tog plina i temperaturi. Boyleov zakon se može primjeniti u svrhu određivanja promjena za neki plin. Početno stanje tlaka i temperature označimo sa p_1 i V_1 . Nakon što je došlo do promjene, imamo nove iznose tlaka odnosno temperature:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad (18)$$

Charlesov zakon povezuje volumen i temperaturu plina te kaže da ako je tlak konstantan, temperatura i volumen neke određene količine plina su proporcionalne vrijednosti. Navedeni zakon možemo zapisati kao:

$$V \propto T \quad p, n = \text{konst.}$$

Kao i Boyleov tako i Charlesov zakon možemo koristiti za izračunavanje novih iznosa temperature i volumena koji su posljedica nekakve promjene:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (19)$$

Povežemo li Boyleov i Charlesov zakon, dobivamo izraz koji dovodi u ovisnost tlak i temperaturu:

$$p \propto T \quad V, n \neq \text{konst.}$$

$$\frac{p}{T} = \text{konst.}$$

Boyleov i Charlesov zakon uzimaju jednaku količinu plina. Avogadrov zakon upravo ispituje način na koji međusobno utječu količina i volumen nekog plina. Zakon kaže da pri konstantnim uvjetima tlaka i temperature, količina nekog plina je proporcionalna s volumenom kojeg taj plin zauzima:

$$V \propto n \quad p, T = \text{konst.}$$

Izračun potreban za ovaj eksperiment možemo dobiti kombinirajući Boyleov zakon i Charlesov zakon:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (20)$$

Za vrijednost p_1 uzima se vrijednost tlaka zraka iz prvog mjerenja te temperaturu u Kelvinima iz prvog mjerenja za T_1 . Za svako mjerenje može se izračunati tlak pare ako se od ukupnog tlaka oduzme izračunata vrijednost tlaka.

Tablica 1. Eksperimentalni podatci i rezultati

1- Puk	2- $t/^\circ\text{C}$	3- T/K	4- Pzraka	5- Ppara	6- $\ln P_{\text{para}}$	7- $1/T$
106100,0000	25,5000	298,6500	100160,6134	5939,3866	8,6894	0,0033484
108880,0000	30,4000	303,5500	101803,9651	7076,0349	8,8645	0,0032944
112390,0000	35,3000	308,4500	103447,3169	8942,6831	9,0986	0,0032420
115820,0000	40,3000	313,4500	105124,2065	10695,7935	9,2776	0,0031903
119950,0000	45,3000	318,4500	106801,0960	13148,9040	9,4841	0,0031402
121770,0000	47,3000	320,4500	107471,8519	14298,1481	9,5679	0,0031206
124420,0000	50,2000	323,3500	108444,4478	15975,5522	9,6788	0,0030926
126390,0000	52,2000	325,3500	109115,2036	17274,7964	9,7570	0,0030736
129400,0000	55,2000	328,3500	110121,3374	19278,6626	9,8668	0,0030455
131770,0000	57,2000	330,3500	110792,0932	20977,9068	9,9512	0,0030271
134990,0000	60,1000	333,2500	111764,6891	23225,3109	10,0530	0,0030008

Izračunate vrijednosti sada možemo grafički prikazati. Na y-os se unesu vrijednosti tlaka pare, a na x-os temperaturu u Kelvinima (*slika 9.*). Za određivanje iznosa entalpije isparavanja, $\Delta_{isp}H$, dobiveni graf potrebno je izmijeniti. Na y-os se unesu vrijednosti prirodnog logaritma tlaka pare, $\ln p$, a na x-os recipročne vrijednosti apsolutne temperature, $1/T$ (*slika 10.*). Na ovakvom grafičkom prikazu dobivamo padajući pravac iz čijeg nagiba možemo izračunati $\Delta_{isp}H$.

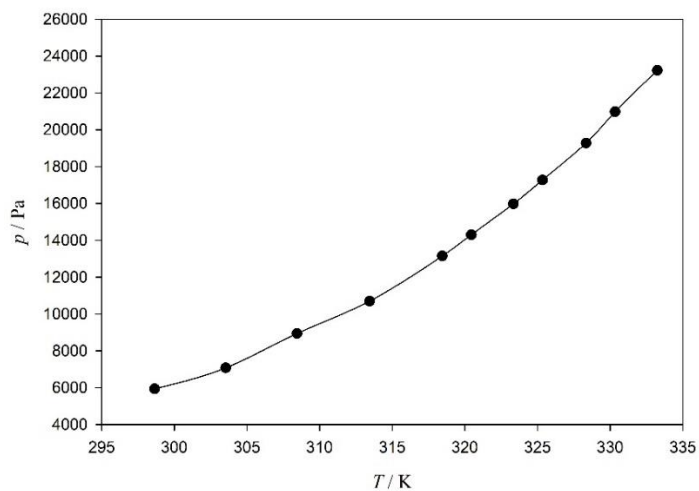
Ako promatramo Clausius-Clapeyronovu jednadžbu (15) kao jednadžbu pravca, $y = ax + b$, onda vrijedi da je $-\Delta_{isp}H/R$ jednak nagibu pravca (*slika 10.*):

$$-\text{nagib} = \Delta_{isp}H/R \quad (21)$$

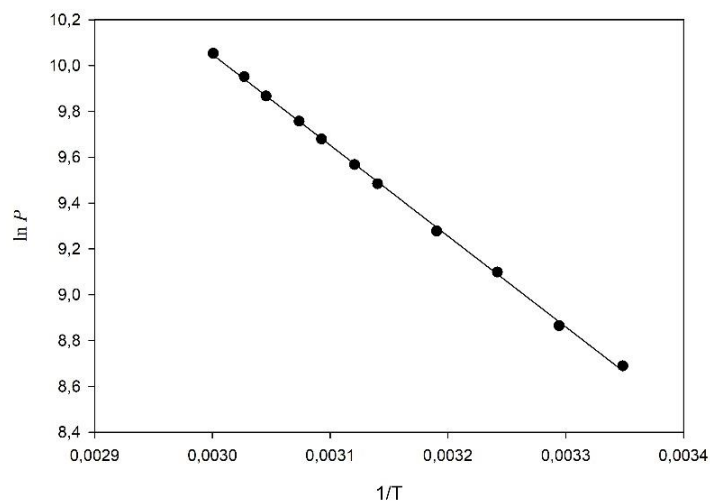
$$-\text{nagib} \cdot R = \Delta_{isp}H \quad (22)$$

Iznos za nagib dobivamo iz eksperimentalnih vrijednosti (*tablica 1.*) te on iznosi $-3,963 \cdot 10^3$. Uvrštavajući tu vrijednost u jednadžbu (22) dobivamo konačnu vrijednost molarne entalpije isparavanja $\Delta_{isp}H = 32,948 \text{ kJ/mol}$.

Korištenjem ove metode, rezultat mjerenja ukazao je na relativnu usklađenost dobivene entalpije isparavanja s literaturnom vrijednošću. Govorimo o relativnoj usklađenosti jer literaturna vrijednost pokazuje srednju vrijednost sedam literaturnih navoda gdje se vrijednosti dosta razlikuju.



Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti temperature (K) i tlaka pare (Pa)



Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti lnP i 1/T

Dobivena vrijednost entalpije isparavanja u ovom eksperimentu najbolje je usklađena s literaturnim izvodima novijega datuma iz NIST baze podataka koje možemo smatrati i relevantnijima s obzirom na tehnološki razvoj što ukazuje na zadovoljavajuću preciznost i točnost korištene metode.

6. Zaključak

Faza označava oblik tvari s ujednačenim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Ako se zadovolje određeni uvjeti tlaka i temperature, dolazi do spontanog prijelaza iz jedne faze u drugu odnosno dolazi do faznog prijelaza. Ti se uvjeti vizualiziraju pomoću faznih dijagrama. Na faznom dijagramu trojna točka označava uvjete u kojim su sve faze u ravnoteži. Druga karakteristična točka je kritična točka. Ako tvar izložimo uvjetima iznad kritične točke, dolazi do nastanka superkritičnih fluida koji imaju karakteristike i tekuće i plinovite faze. Fazni se prijelazi, prema Ehrenfestovoj klasifikaciji, dijele na prijelaze prvog i drugog reda. Temelj podjele je ponašanje Gibbsove energije u funkciji drugih varijabli. Linije na faznim dijagramima koje odvajaju dvije faze nazivaju se faznim granicama. Fazna granica kruto-tekuće određuje se pomoću Clapeyronove jednadžbe koja daje podatke o nagibu fazne granice za neku čistu tvar koja se nalazi u faznoj ravnoteži. Granice kruto-plinovito odnosno tekuće-plinovito određuju se pomoću Clausius-Clapeyronove jednadžbe koja dovodi u ovisnost tlak pare tekućine i temperaturu i te vrijednosti povezuje s entalpijom isparavanja. Riječ je o količini energije koja je potrebna za isparavanje jednog mola neke tekućine pri konstantnom tlaku. Ekperimentalno se može odrediti na način da se mjeri tlak pare hlapljive tekućine pri različitim temperaturama. Ovakva eksperimentalna metoda ispitivana je na 2,2,4-trimetilpentanu (izooktanu) te se metoda pokazala točnom i preciznom jer je dobivena vrijednost molarne entalpije isparavanja relativno usklađena s literaturnim vrijednostima iz NIST baze podataka.

7. Literatura

- [1] P. Atkins, J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry 8th Ed., Oxford University Press, 2006.
- [2] J. Randall, Advanced Chemistry with Vernier 4th Ed., Vernier Software & Technology, Beaverton, 2018.
- [3] Britannica, Phase, State of Matter,
<https://www.britannica.com/science/phase-state-of-matter>
- [4] CourseHero, Phase diagrams,
<https://www.coursehero.com/study-guides/trident-boundless-chemistry/phase-diagrams/>
- [5] LibreTexts, Unusual Properties of Water,
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Properties_of_Liquids/Unusual_Properties_of_Water](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Properties_of_Liquids/Unusual_Properties_of_Water)
- [6] LibreTexts, Supercritical Fluids,
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Supercritical_Fluids](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Supercritical_Fluids)
- [7] E. Generalic, Superkritični fluid,
<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=superkriti%C4%8Dni+fluid>
- [8] Purdue University, Gibbs free energy,
<https://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch21/gibbs.php>
- [9] Britannica, Phase, Phase Rule,
<https://www.britannica.com/science/phase-state-of-matter>
- [10] Gibbs phase rule,
<https://web.mit.edu/10.213/oldpages/f99/diagrams/phase/gibbs/index.html>
- [11] Phase transition
<https://scholar.harvard.edu/files/schwartz/files/9-phases.pdf>
- [12] Ehrenfest Classification of Phase Transitions,
https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/td_kin_i/kap_1/backbone/r_se67.html
- [13] Purdue University, Gas Laws,
<https://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch4/gaslaws3.html>
- [14] ChemTeam, Gas laws, Boyle's law,
<https://www.chemteam.info/GasLaw/Gas-Boyle.html>
- [15] LibreTexts, Transition Enthalpies,
https://chem.libretexts.org/Courses/Valley_City_State_University/Chem_115/Chapter7%3A_States_of_Matter/7.8%3A_Transition_Enthalpies
- [16] E. Generalic, toplina isparavanja,
<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=toplina+isparavanja>
- [17] NIST Chemistry WebBook, 2,2,2-trimethylpentane
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C540841&Mask=4#Thermo-Phase>