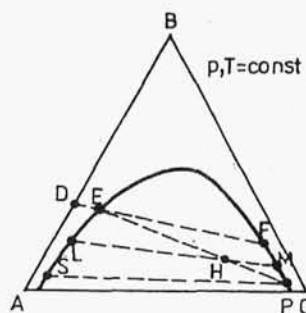


roztworu bogatszego w składnik C. W punkcie F układ stanie się jednorodny, przy czym ostatnia kropla znikającego roztworu bogatego w składnik C będzie miała skład reprezentowany przez punkt G. Współistniejące ze sobą roztwory połączone są tzw. cięciwami równowagi (np. EH, FG). Cięciwy zanikają w punkcie krytycznym K, w którym składy obu faz stają się identyczne. Roztwór będzie wówczas jednofazowy. Krzywa DKJ nie jest symetryczna, ponieważ rozpuszczalności A w C i C w A są różne.

Rozpatrzmy teraz proces przeciwny - przejście z układu homogenicznego w układ heterogeniczny (rys.1.21). Do roztworu powstałego przez zmieszanie składników A i B o składzie D dodajemy składnik C. Z chwilą osiągnięcia punktu E roztwór staje się nasycony w stosunku do C. Dodanie bardzo małej ilości składnika C powoduje zmętnienie roztworu wywołane pojawieniem się nowej fazy o składzie F. Jeśli dodamy tyle cieczy C, że skład całej mieszaniny będzie określony punktem H, to układ będzie składał się z dwóch roztworów nasyconych o składach L i M, a stosunek ilości tych faz będzie odpowiadał stosunkowi  $\overline{MH}/\overline{HL}$  (reguła dźwigni). W końcu po osiągnięciu punktu P układ stanie się ponownie homogeniczny, przy czym ostatnia kropla znikającej fazy będzie miała skład S.



Rys.1.21

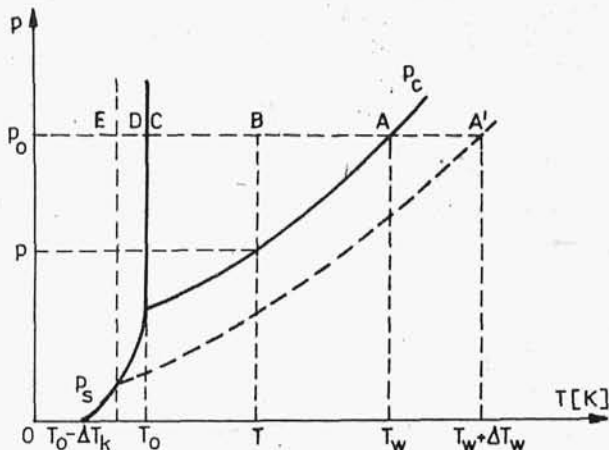
Wraz ze zmianą temperatury zmienia się wzajemna rozpuszczalność substancji i zmienia się także położenie krzywej binodalnej.

## 1.5. Równowaga ciecz-ciało stałe w układzie dwuskładnikowym

Rozpatrzmy równowagę ciecz-ciało stałe na wykresie fazowym.

Rysunek 1.22 przedstawia wykres fazowy dla czystego rozpuszczalnika (linia ciągła) i dla roztworu substancji niet-

nej (linia przerywana). Na podstawie przebiegu krzywych z rys.1.22 można dojść do wniosku, że dodatek substancji nie-  
lotnej powoduje obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu  
o wartość  $\Delta T_k$  i podwyższenie temperatury wrzenia o wartość  $\Delta T_w$ .



Rys.1.22

Rozpatrzmy izobaryczne chłodzenie ustalonej objętości wrzącej cieczy o temperaturze  $T_w$  (proces ilustruje na rys.1.22 prosta AE). Poniżej temperatury  $T_w$  ciecz przestanie wrzeć. Na przykład w punkcie B istnieje będzie ciecz o temperaturze  $T$ , nad którą znajduje się para nasycona o prężności  $p$ . Po osiągnięciu temperatury  $T_0$  ciecz zakrzepnie (punkt C na rys.1.22). Dla wody krzywa krzepnięcia jest prawie pionowa, stąd też temperatura krzepnięcia wody pod ciśnieniem atmosferycznym różni się od temperatury punktu potrójnego zaledwie o  $0,01^{\circ}\text{C}$ . Dalej odbywa się już chłodzenie ciała stałego.

Rozpatrzmy teraz sytuację, gdy do rozpuszczalnika dodamy niewielką ilość substancji nie-  
lotnej. Odpowiada temu na rys.1.22 linia przerywana, która jest rzutem wykresu fazowego roztworu o składzie  $x$  z układu przestrzennego  $(0,p,T,x)$  na płaszczyznę współrzędnych  $(0,p,T)$ . Badany roztwór będzie wrzał pod ciśnieniem  $p_0$  w temperaturze  $(T_w + \Delta T_w)$ , czyli w punkcie  $A'$ . Natomiast punkt A znajdzie się w obszarze cieczy i nie będzie odpowiadał cieczy wrzącej. Podobnie, proces izobarycznego chłodzenia układu na drodze ABCD będzie tylko chłodzeniem

roztworu ciekłego, ponieważ krzepnięcie nastąpi dopiero w punkcie E.

Roztwór, który pozostaje w równowadze z fazą stałą, nazywamy roztworem nasyconym.

Rozpuszczalnością nazywamy ilość fazy stałej rozpuszczonej w tym roztworze, w warunkach stałości ciśnienia i temperatury. Przedstawioną graficznie zależność między stężeniem składnika w roztworze nasyconym a temperaturą nazywamy krzywą rozpuszczalności, którą można utożsamić z linią likwidus.

Rozpatrzmy przebieg tej krzywej teoretycznie. Równania różniczkowe opisujące krzywą prężności pary nasyconej nad fazą stałą i nad ciekłą mają postać

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{L_s}{RT^2}, \quad \frac{d \ln p_c}{dT} = \frac{L_t}{RT^2}. \quad (1.30)$$

Odejmując stronami te równania otrzymujemy

$$\frac{d \ln \frac{p_s}{p_c}}{dT} = \frac{L_s - L_c}{RT^2} = \frac{L_t}{RT^2}, \quad (1.31)$$

gdzie:  $p_s$  - prężność pary nad fazą stałą,  
 $p_c$  - prężność pary nad fazą ciekłą,  
 $L_s$  - molowe ciepło sublimacji,  
 $L_c$  - molowe ciepło parowania,  
 $L_t$  - molowe ciepło topnienia.

W temperaturze ( $273 \text{ K} - \Delta T_k$ ), w punkcie krzepnięcia roztworu prężność pary nad fazą stałą równa jest cząstkowej prężności pary składnika rozpuszczonego nad roztworem nasyconym, ponieważ roztwór i faza stała pozostają w równowadze.

W przypadku roztworów doskonałych możemy napisać

$$\frac{p_s}{p_c} = \frac{p_r}{p_c} = \frac{p_c x}{p_c} = x, \quad (1.32)$$

stąd

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{L_t}{RT^2}. \quad (1.33)$$

Całkując tę zależność w granicach od  $T_0$  do  $(T_0 - \Delta T_k)$  otrzymujemy

$$\ln x = -\frac{L_t}{R} \left( \frac{1}{T_0 - \Delta T_k} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (1.34)$$

Równanie to określa stężenie składnika rozpuszczonego w roztworze nasyconym w zależności od temperatury, jest więc równaniem doskonałej krzywej rozpuszczalności, dla roztworu spełniającego prawo Raoult'a.

Z zależności (1.34) wynika, że obniżenie temperatury krzepnięcia o wartość  $\Delta T_k$  zależy od ułamka molowego dodanej substancji. Można to również wykazać wychodząc z prawa Raoult'a

$$p_c = p_c^0 x_0, \quad (1.35)$$

gdzie:  $p_c$  - prężność cząstkowa rozpuszczalnika nad roztworem,

$p_c^0$  - prężność pary nasyconej czystego rozpuszczalnika,

$x_0$  - ułamek molowy rozpuszczalnika w roztworze.

Oznaczmy przez  $x$  ułamek molowy rozpuszczonej soli, zatem

$$p_c = p_c^0 (1 - x), \quad (1.36)$$

stąd

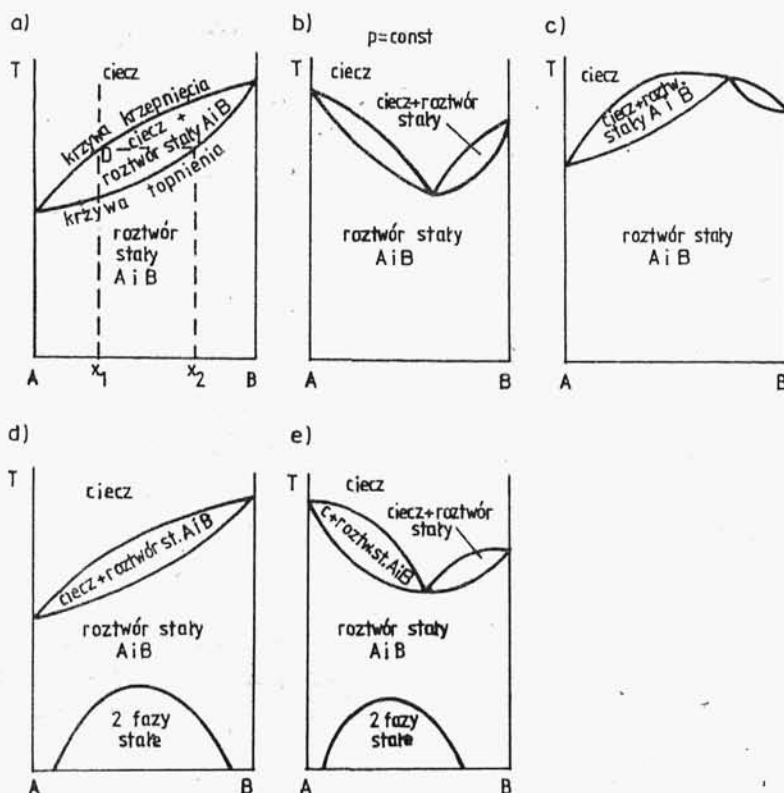
$$\frac{p_c^0 - p_c}{p_c^0} = x. \quad (1.37)$$

Z równania tego wynika, że względne obniżenie prężności pary rozpuszczalnika zależy jedynie od ułamka molowego substancji rozpuszczonej. Obniżenie prężności pary powoduje podwyższenie temperatury wrzenia roztworu i obniżenie temperatury krzepnięcia w stosunku do czystego rozpuszczalnika.

Pomiary temperatury wrzenia zarówno cieczy czystych jak i roztworów wykonuje się za pomocą ebulliometrów. Technika pomiarową związaną z tymi pomiarami nazywamy ebulliometrią. Podobnie, kriometria jest techniką pomiarową związaną z wyznaczaniem temperatur krzepnięcia substancji czystych i roztworów.

W równowadze ciecz-ciało stałe mogą występować układy składające się z wielu faz.

Podstawowe typy układów równowag ciecz-ciało stałe przedstawiono na rys.1.23 i rys.1.24.

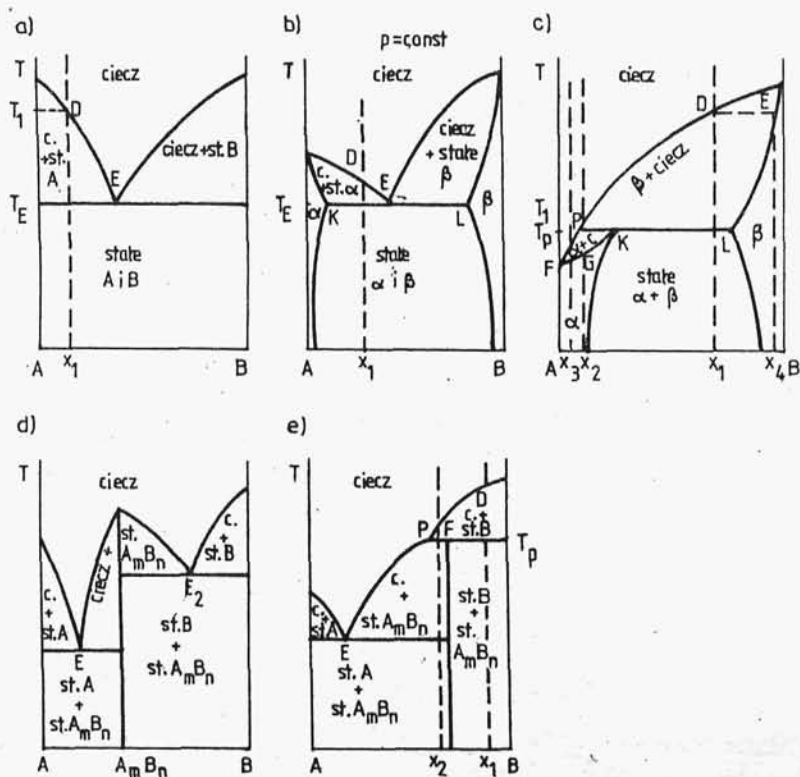


Rys.1.23

Pokazany na rys.1.23a układ charakteryzuje się całkowitą wzajemną rozpuszczalnością zarówno w fazie ciekłej, jak i stałej. W fazie stałej powstaje stop, tzw. substytucyjny. Zjawisko takie występuje zwykle wtedy, gdy atomy obu składników są do siebie bardzo zbliżone wielkością i mogą się wzajemnie zastępować w sieci przestrzennej. Krzywa krzepnięcia, tzw. likwidus, określa temperatury, w których rozpoczyna się krzepnięcie roztworów o różnych składach. Krzywa dolna, krzywa topnienia albo solidus, określa skład fazy wydzielającej się w danej temperaturze krzepnięcia. W układzie takim faza stała jest zawsze bogatsza w składnik trudniej topliwy (tzn. o wyższej temperaturze topnienia).

Rozpatrzmy ochłodzenie cieczy o składzie reprezentowanym przez punkt  $x_1$  (rys.1.23a). W punkcie D rozpocznie się krzepnięcie. Krystalizować będą kryształy o składzie  $x_2$ .

W taki sposób zachowują się układy: Au-Ag, AgCl-NaCl. W wielu układach, tak jak np. w mieszaninie Au-Ni, w nieco niższej temperaturze występuje luka mieszalności - rys.1.23d. Niektóre układy ciecz-ciało stałe wykazują analogię do układów gaz-ciecz.



Rys.1.24

Wykresy fazowe układów, charakteryzujących się minimum temperatury topnienia, pokazano na rys.1.23b i e. Zjawiska te występują w przypadku mieszanin wykazujących mniejsze podobieństwo struktury krystalicznej.

Do azeotropu ujemnego analogiczny jest układ przedstawiony na rys.1.23c. Zjawisko to jest bardzo rzadko spotykane. Jedynymi ze znanych tego typu układów są mieszaniny d- i l-karwoksymu czy estrów kwasu malonowego.

Przedstawiony na rys.1.24a prosty układ eutektyczny wykazuje minimum temperatury krzepnięcia w tzw. punkcie eutektycznym (punkt E). Mieszanina eutektyczna krzepnie w stałej temperaturze, nie zmieniając w trakcie krystalizacji swego składu, przy czym wydziela się mieszanina mechaniczna dwóch faz stałych o ustalonym składzie. W przypadku przedstawionym na rys.1.24a, w punkcie eutektycznym wydzielają się dwie czyste fazy stałe: A i B.

Punkt eutektyczny jest punktem inwariantnym, posiadającym zero stopni swobody. Układy takie wykazują całkowitą niemieszalność w fazie stałej. Przykładami tego typu mieszanin mogą być: o-nitrofenol-kamfora, benzen-naftalen.

Prześledźmy w tym układzie chłodzenie cieczy o składzie  $x_1$ . W temperaturze  $T_1$ , w punkcie D rozpoczyna się krystalizacja. Wydzielają się kryształy czystego składnika A. Skład cieczy w miarę spadku temperatury zmienia się wzdłuż krzywej DE. Gdy układ osiągnie temperaturę eutektyczną, zaczną się wydzielać również kryształy czystego składnika B i krzepnięcie będzie przebiegać w stałej temperaturze, aż do całkowitego zestalenia się cieczy.

Częściej spotykane są układy o ograniczonej mieszalności w stanie stałym (rys.1.24b). W tym przypadku, stała faza  $\alpha$  jest nasyconym roztworem B w A, faza stała  $\beta$  - nasyconym roztworem A w B. Rozpatrzmy i w tym przypadku chłodzenie cieczy o składzie  $x_1$ . Ciecz po osiągnięciu punktu D zaczyna krystalizować. Powstaje stała faza  $\alpha$ , będąca nasyconym roztworem B w A. Skład cieczy w miarę chłodzenia zmienia się wzdłuż krzywej DE. W punkcie eutektycznym zostaje osiągnięty stan, w którym zaczyna się wydzielać jednocześnie druga faza stała  $\beta$ . Wydzielanie dwóch faz stałych przebiega w stałej temperaturze, aż do całkowitego zestalenia się układu. Dalej chłodzimy już tylko ciało stałe. Przykładami takiego układu są: Cu-Ag, CuCl-NaCl, Sn-Pb. Przedstawiony na rys.1.24c układ, podobnie jak eutektyk, ma punkt inwariantny P, zwany punktem perytektycznym. Odcinek linii prostej PKL, leżący na izotermie  $T_p$ , odpowiada równowadze trzech faz, dwóch roztworów stałych  $\alpha$  i  $\beta$  reprezentowanych punktami K i L oraz cieczy, której skład określa punkt P. Temperatura  $T_p$  nazywa się temperaturą perytektyczną.

Rozpatrzmy chłodzenie cieczy o składzie wyjściowym  $x_1$ . Po osiągnięciu punktu D zaczęną się wydzielać kryształy fazy  $\beta$  o składzie  $x_4$ . W miarę dalszego oziębiania skład cieczy będzie się zmieniał wzdłuż krzywej DP, a skład fazy stałej wzdłuż krzywej EL. W temperaturze perytektyku  $T_p$  w cieczy rozpuszczają się kryształy fazy  $\beta$  i wydzielają się kryształy fazy  $\alpha$ . Skład fazy  $\beta$  odpowiada punktowi L, a fazy  $\alpha$  punktowi K, cieczy natomiast punktowi P. Pomimo chłodzenia układ zachowuje stałą temperaturę  $T_p$ . Po wyczerpaniu cieczy układ będzie się składał z dwóch faz stałych  $\alpha$  i  $\beta$ .

Rozpatrzmy teraz chłodzenie cieczy o składzie  $x_2$ . Ciecz ta zacznie krzepnąć w temperaturze  $T_1$  z wydzieleniem kryształów fazy  $\beta$ . Dalszemu chłodzeniu towarzyszy wydzielanie się fazy  $\alpha$  o składzie zmieniającym się według krzywej KF. Krzepnięcie kończy się w warunkach określonych punktem G i otrzymujemy kryształy mieszane fazy  $\alpha$  o składzie wyjściowym  $x_2$ . Chłodząc ciecz o składzie  $x_3$  uzyskamy podczas jej krzepnięcia tylko kryształy fazy  $\alpha$ . Przykładem układów perytektycznych mogą być mieszaniny: Au-Pt, Pt-Re, FeO-MnO, Cu-Co.

Rozpatrzmy teraz układ, którego składniki reagują ze sobą tworząc w stanie stałym trwały związek chemiczny  $A_mB_n$ , topiący się kongruentnie. W takim przypadku jak na rys.1.24d, oba składniki oraz związek w stanie stałym nie wykazują żadnej rozpuszczalności. Wykres ten jest jakby nałożeniem dwóch układów eutektycznych.

Są również mieszaniny, których składniki tworzą w stanie stałym związek niestwały  $A_mB_n$ , topiący się niekongruentnie. Przykład takiego układu przedstawiono na rys.1.24e. Podczas ochładzania cieczy o składzie wyjściowym  $x_1$ , krystalizacja składnika B zaczyna się od punktu D. Skład cieczy zmienia się według krzywej DP. Gdy ciecz osiągnie punkt F zaczęną się rozpuszczać kryształy B, będzie powstawał związek  $A_mB_n$ , aż do wyczerpania cieczy. Przy dalszym chłodzeniu układ będzie zawierał kryształy B i  $A_mB_n$ .

Rozpatrzmy teraz chłodzenie cieczy o składzie  $x_2$ . Od punktu F rozpoczyna się krystalizacja składnika B. Po osiągnięciu temperatury  $T_p$  rozpuszczają się będą kryształy B i będzie powstawał związek  $A_mB_n$ . Dalej chłodzimy ciecz i towarzyszące jej



kryształy związku  $A_mB_n$ . Po osiągnięciu punktu eutektycznego, zakrzepły układ zawierać będzie mieszaninę kryształów A i  $A_mB_n$ . Przykładem takich układów mogą być mieszaniny:  $CaF_2$ - $CaCl_2$ , Na-K,  $CuCl$ - $KCl$ .

Znane są również układy dwuskładnikowe tworzące większą liczbę ekstremów na wykresach: temperatura w funkcji składu.

## 1.6. Adsorpcja

Powierzchnie międzyfazowe w porównaniu do wnętrz faz są obszarami o zwiększonej energii. Na granicy faz oprócz napięcia powierzchniowego występuje napięcie elektryczne o gradencie sięgającym nieraz milionów woltów na metr (są to jednak oddziaływania na odległość rzędu kilku średnic cząsteczek).

Zgodnie z zasadami termodynamiki, należy się spodziewać, że na powierzchni międzyfazowej uprzywilejowane są procesy prowadzące do obniżenia energii powierzchniowej.

Procesom takim często towarzyszy gromadzenie na powierzchni drugiej substancji. Zjawisko takie nazywamy adsorpcją (natomiast w przypadku absorpcji substancja absorbowana gromadzi się w całej objętości absorbentu).

Adsorpcja na powierzchni ciała stałego może być fizyczna lub chemiczna (zwana również chemisorpcją). Podczas adsorpcji fizycznej cząsteczki adsorbentu są wiązane na powierzchni ciała stałego uniwersalnymi siłami van der Waalsa. Natomiast podczas chemisorpcji cząsteczki są wiązane z podłożem siłami typu chemicznego.

Różnice między adsorpcją fizyczną i chemiczną podano w tabeli 1.1.

Model adsorpcji prowadzącej do powstania warstwy monomolekularnej podał w 1916 r. Langmuir. Przyjął on, że na powierzchni adsorbentu istnieje tylko określona liczba równocennych centrów aktywnych, zdolnych do zaadsorbowania na każdym tylko jednej cząsteczki adsorbentu. Zajęcie wszystkich centrów aktywnych przez cząsteczki adsorbentu odpowiada powstaniu monomolekularnej warstwy adsorbentu na adsorbencie. Langmuir założył