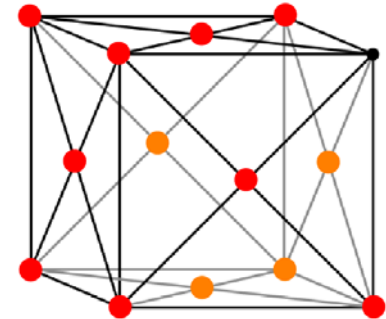
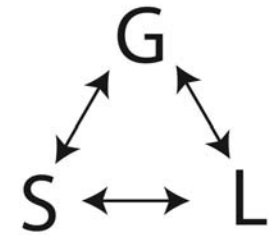
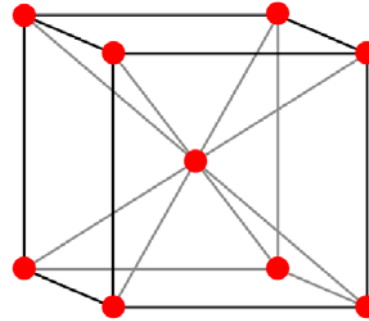


Fasenevenwichten van zuivere stoffen

Fasen

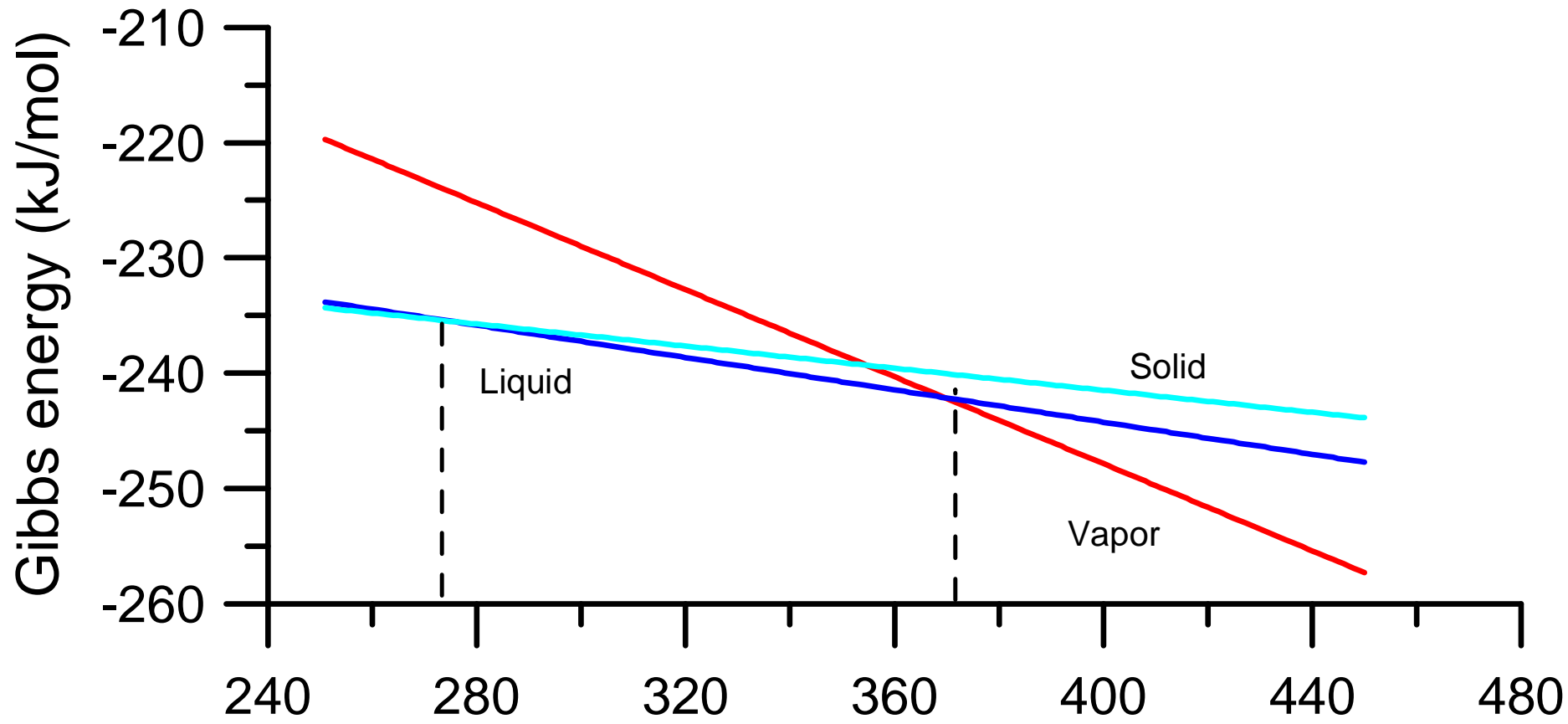
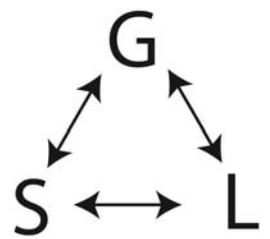
Typen

- Primair
 - Gas
 - Vloeistof
 - Vaste stof
 - Amorf
 - Kristallijn
 - Kubisch (FCC/BCC)
 - Tetragonaal
 - ...
- Secundair
 - magnetisatie
 - ...



Kenmerk fasenovergangen

Kenmerk fasenovergang: Gibbs energie



Orde fasenovergangen

Ehrenfest klassificatie

Gibbs functie heeft

- “knik”, discontinue afgeleide:

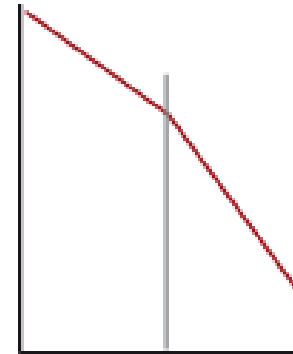
- enthalpie springt
- entropie springt
- molair volume springt
- warmtecapaciteit discontinue
- ...

- discontinue tweede afgeleide

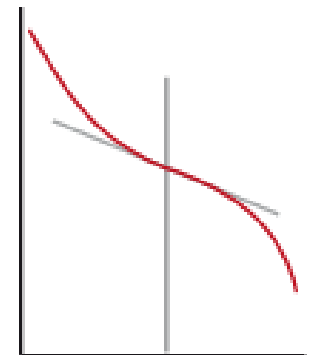
- enthalpie continue
- entropie continue
- molair volume continue
- warmtecapaciteit discontinue
- ...

- ...

1^e orde



2^e orde



P. Ehrenfest (1880 – 1933)

Fasendiagrammen

Fasengebied

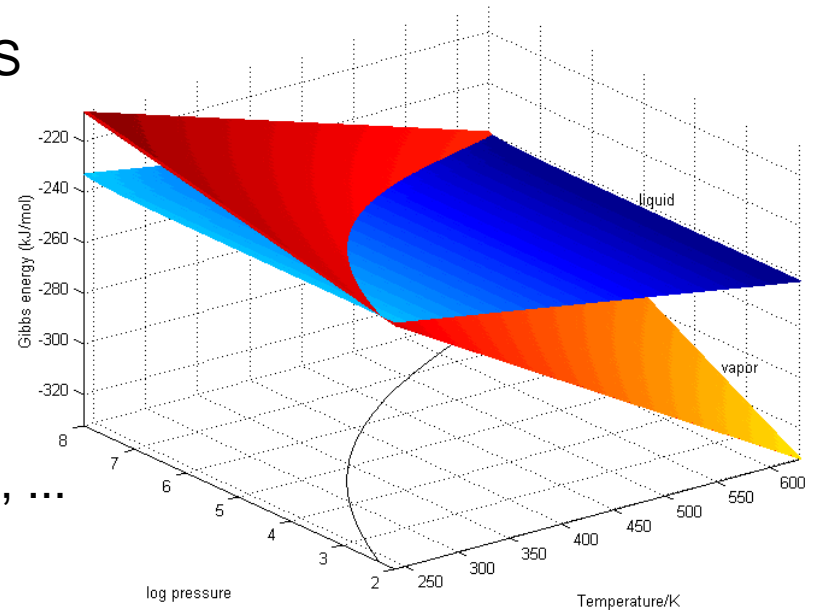
- verzameling punten $\{(p, T)\} \in G, L, S$ met $G_\alpha \neq G_\beta$
- gebieden tussen fasenlijnen
- 2 vrijheidsgraden

Fasenlijnen (fasengrenzen)

- verzameling punten $\{(p, T)\} \in G \cap L, \dots$ met $G_\alpha = G_\beta$
- beschreven door functie $p = p(T)$
- 1 vrijheidsgraad

Fasenpunten

- snijpunten of eindpunten fasenlijnen
- karakteristiek voor stof
- geen vrijheidsgraad



Voorbeeld CO₂

Fasengebieden (vrijheidsgraden: 2)

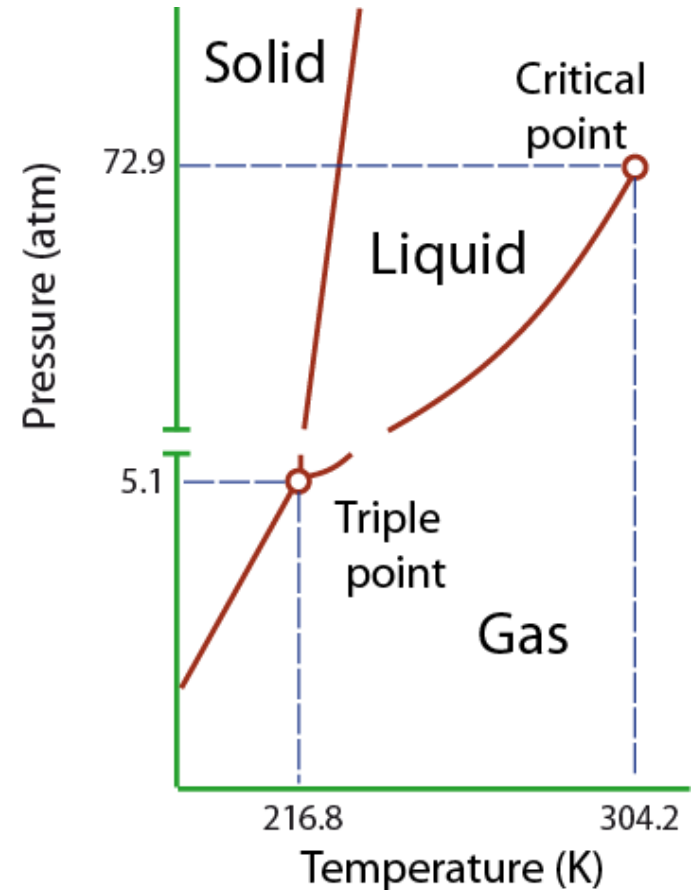
- G, L, S

Fasenlijnen (vrijheidsgraden: 1)

- SL: smelten/stollen
- GL: condenseren/verdampen
- GS: sublimeren (vervluchtigen)/rijpen

Fasenpunten (vrijheidsgraden: 0)

- Tripelpunt
- Kritisch punt



Voorbeeld CO₂

Fasenlijnen

- S → L: smelten

- Clapeyron vergelijking

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{melt}} H^\ominus}{T_{\text{melt}} \Delta_{\text{melt}} V}$$

- smelt-enthalpie

$$\Delta_{\text{melt}} H^\ominus > 0$$

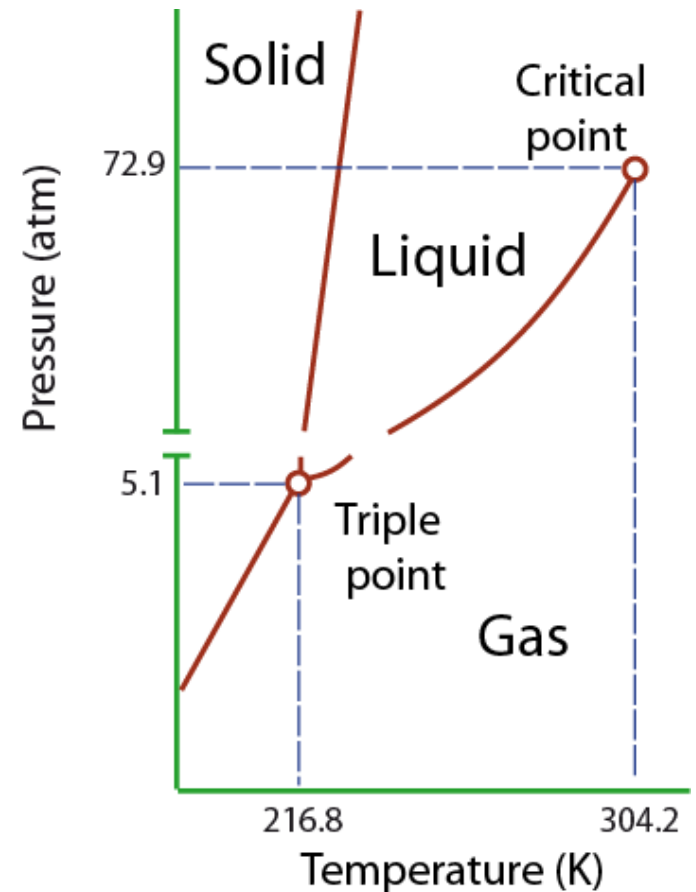
- Helling fasenlijn

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

- Volumeverandering

$$\Delta_{\text{melt}} V > 0$$

- S → G: sublimeren: idem



Voorbeeld CO₂

Fasenlijnen

- L → G: verdampen
 - Clausius-Clapeyron vergelijking

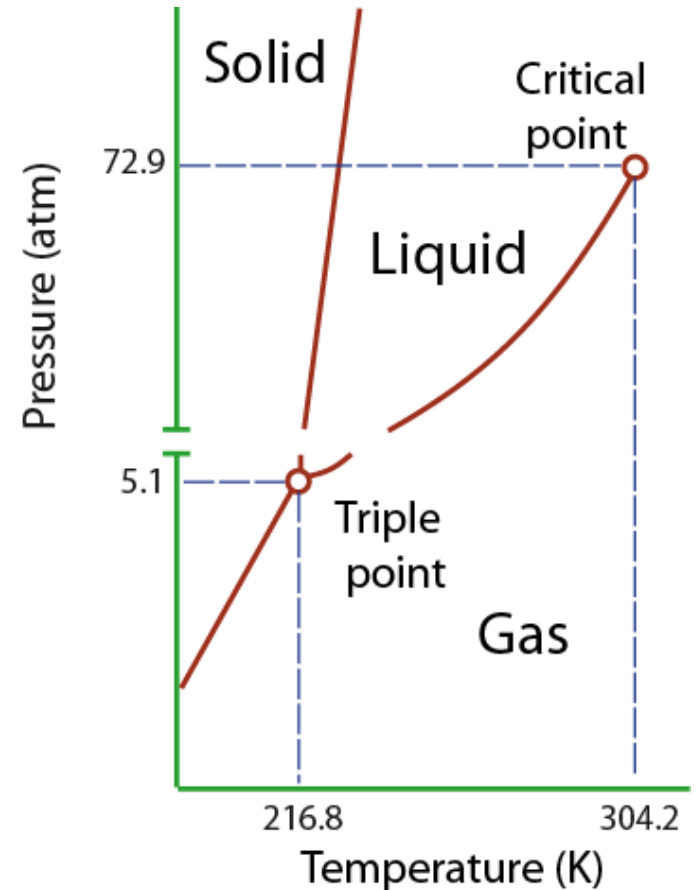
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{RT_{\text{vap}}^2}$$

- Helling fasenlijn

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

- Verdampingsenthalpie

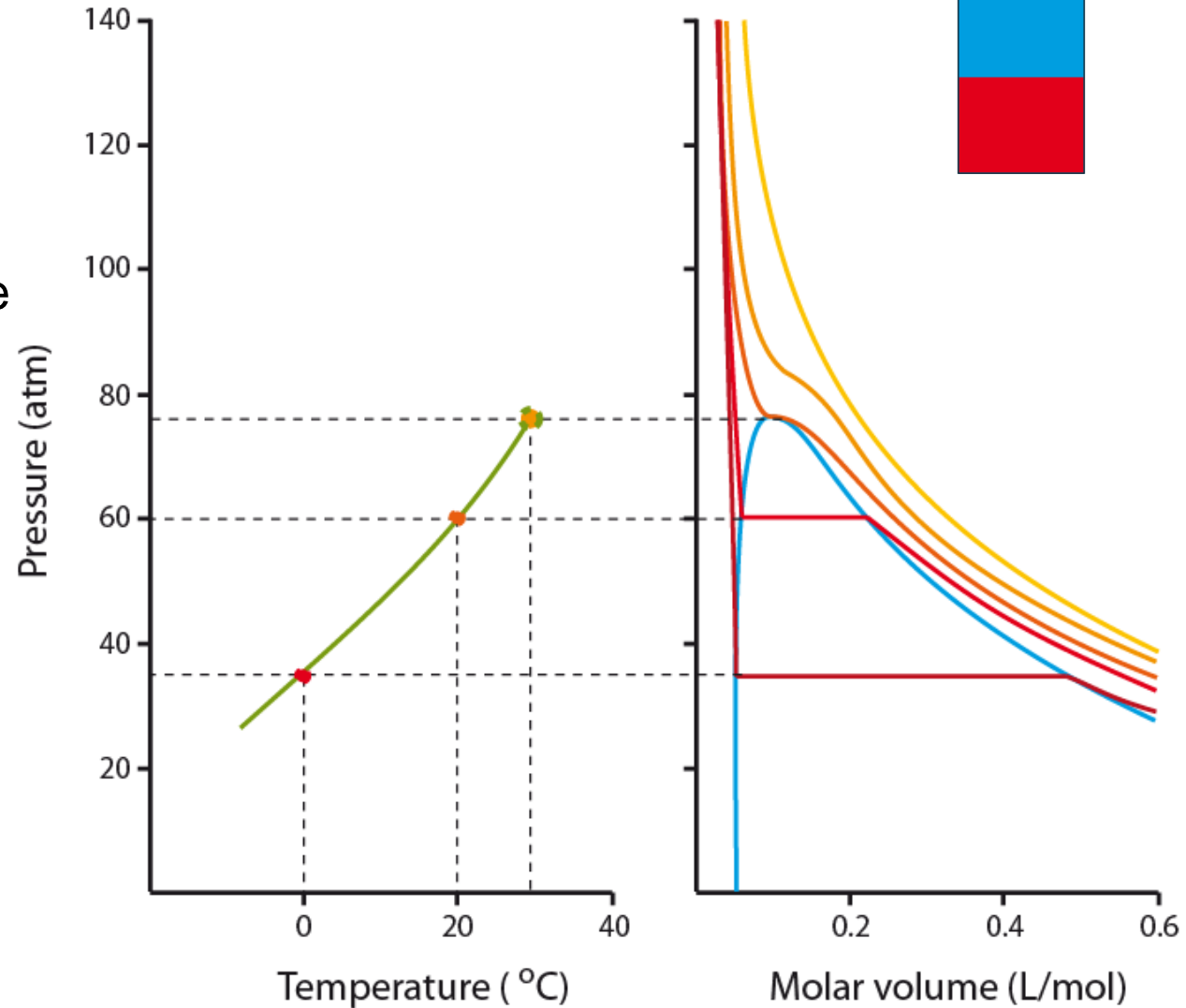
$$\Delta_{\text{vap}} H^\ominus > 0$$



Voorbeeld CO₂

PVT-diagram

- dampspanning
- extensieve variabele
 - 2-fasengebied
- “hefboom”-regel



Voorbeeld H₂O

Fasengebieden (vrijheidsgraden: 2)

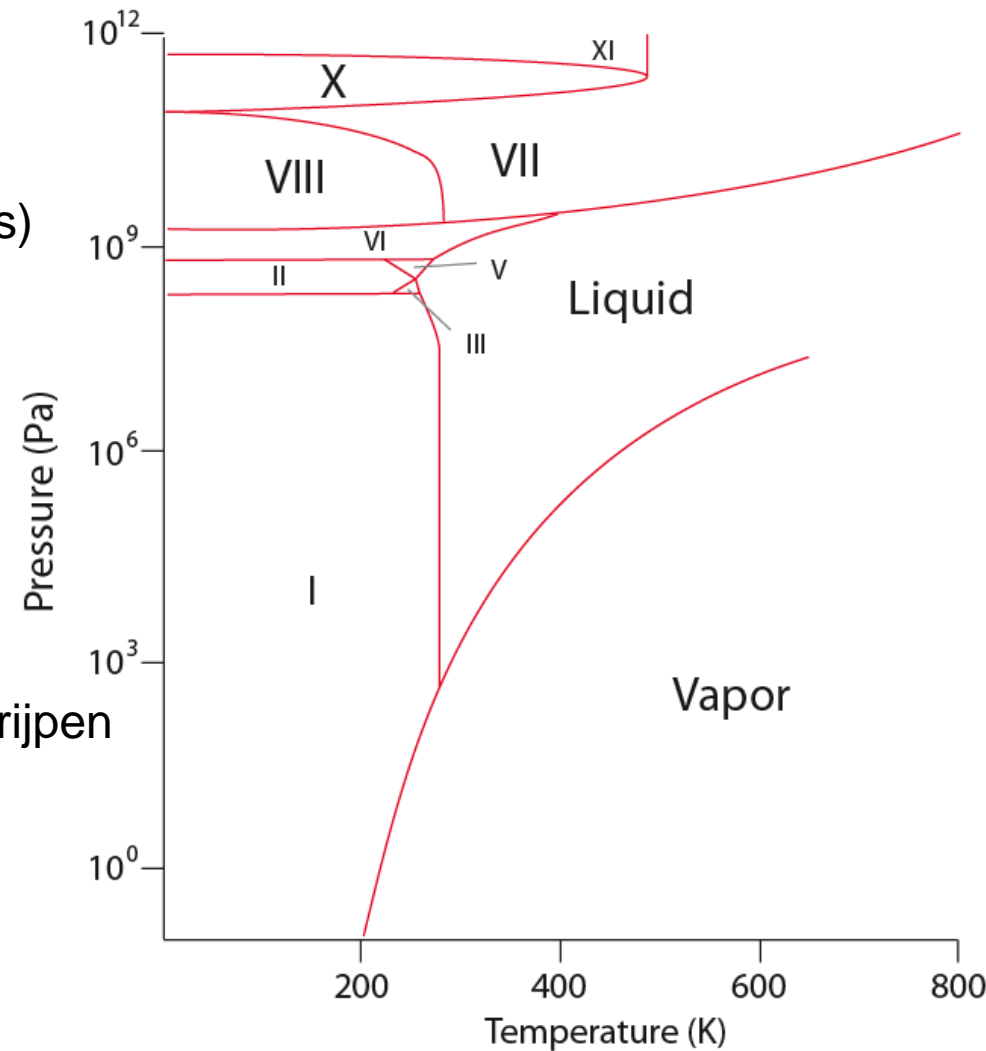
- G, L, I, II, ..., XI (ice polymorphs)

Fasenlijnen (vrijheidsgraden: 1)

- IL: smelten/stollen
- GL: condenseren/verdampen
- GI: sublimeren (vervluchtigen)/rijpen

Fasenpunten (vrijheidsgraden: 0)

- Tripelpunten
- Kritisch punt



Voorbeeld H₂O

Fasenlijnen

- I → L: smelten

- Clapeyron vergelijking

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{melt}} H^\ominus}{T_{\text{melt}} \Delta_{\text{melt}} V}$$

- smelt-enthalpie

$$\Delta_{\text{melt}} H^\ominus > 0$$

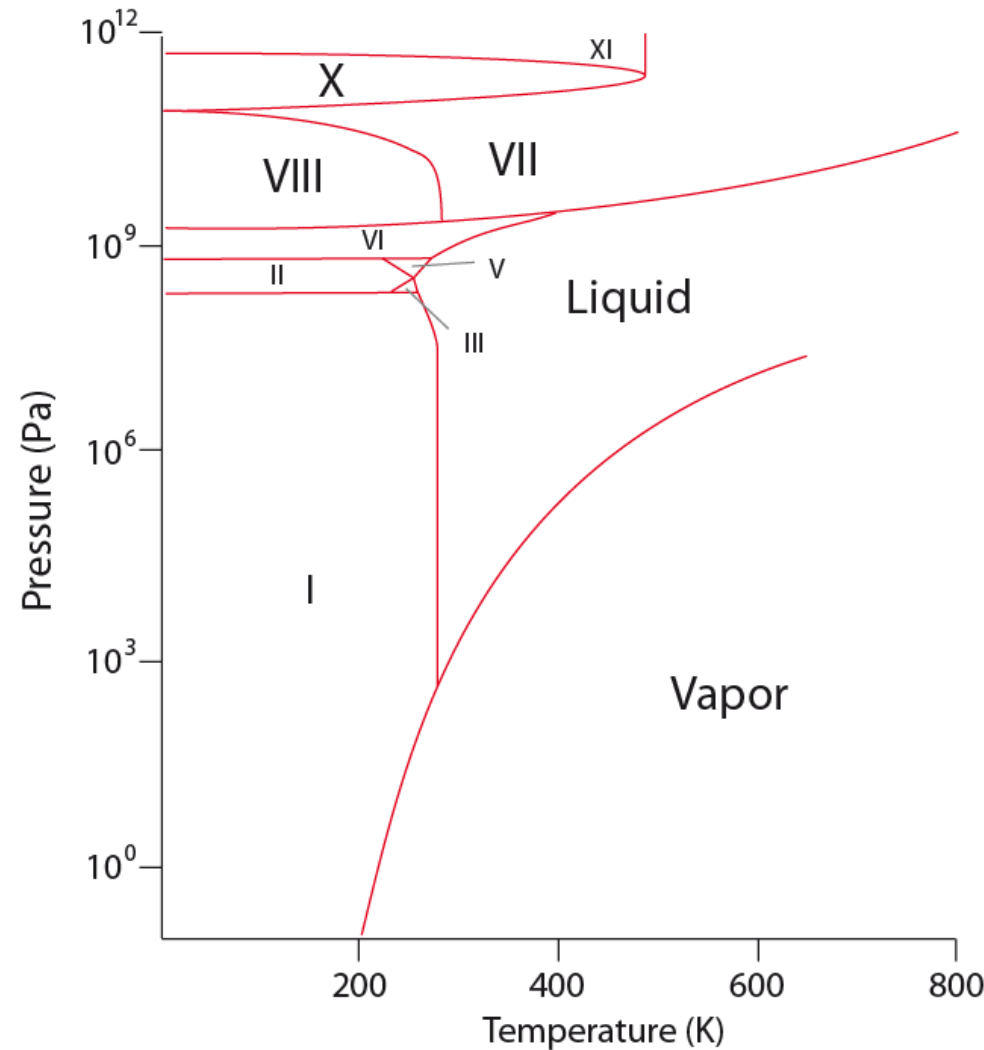
- Helling fasenlijn

$$\frac{dp}{dT} < 0$$

- Volumeverandering

$$\Delta_{\text{melt}} V < 0$$

- S → G: sublimeren: idem



Voorbeeld H₂O

Fasenlijnen

- L → G: verdampen

- Clausius-Clapeyron vgl

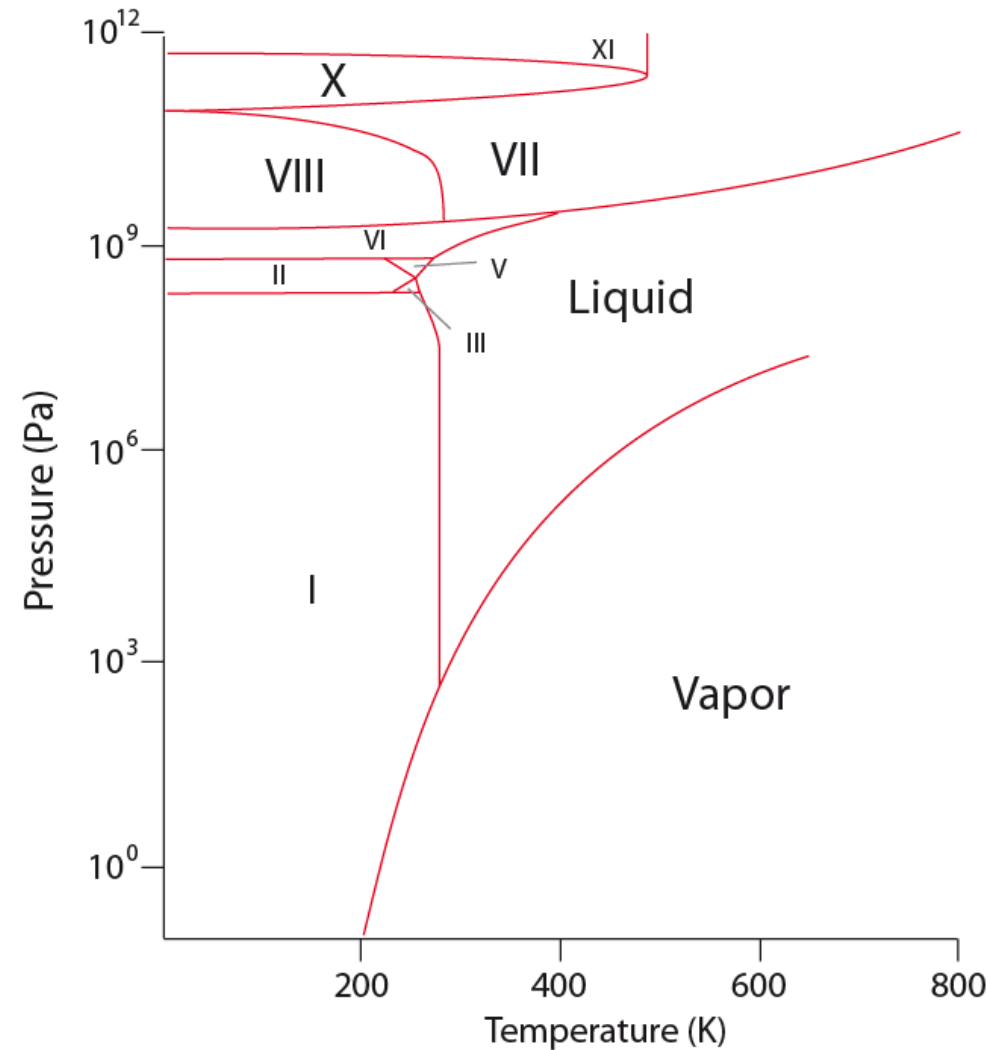
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{RT_{\text{vap}}^2}$$

- Helling fasenlijn

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

- Verdampingsenthalpie

$$\Delta_{\text{vap}} H^\ominus > 0$$



Voorbeeld Koolstof

- Metastabiliteit

- Allotropie

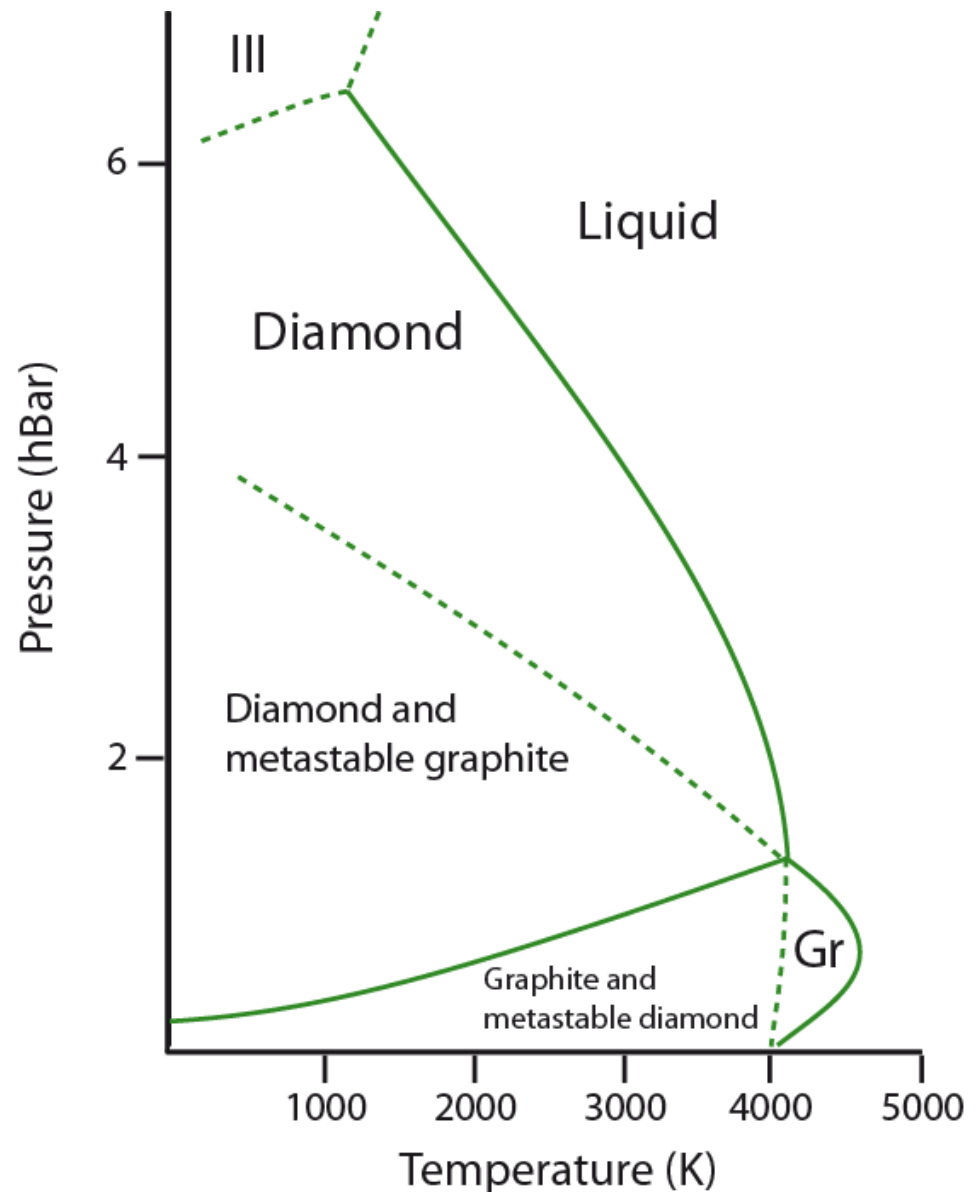
molecuul met verschillende modificaties

- enantiotropie

elke modificatie eigen stabiliteitsgebied

- monotropie

slechts een modificatie stabiel



Toestandsvergelijkingen

Unair

- Viriaalontwikkeling
$$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \right)$$

- Ideale gaswet
$$T = \frac{pV_m}{R}$$

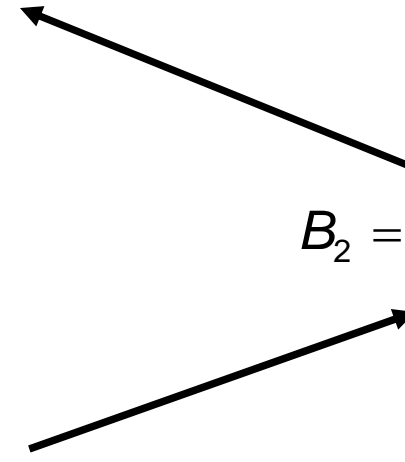
- ...

Binair

- Van der Waalsvergelijking
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

- Peng-Robinson vergelijking

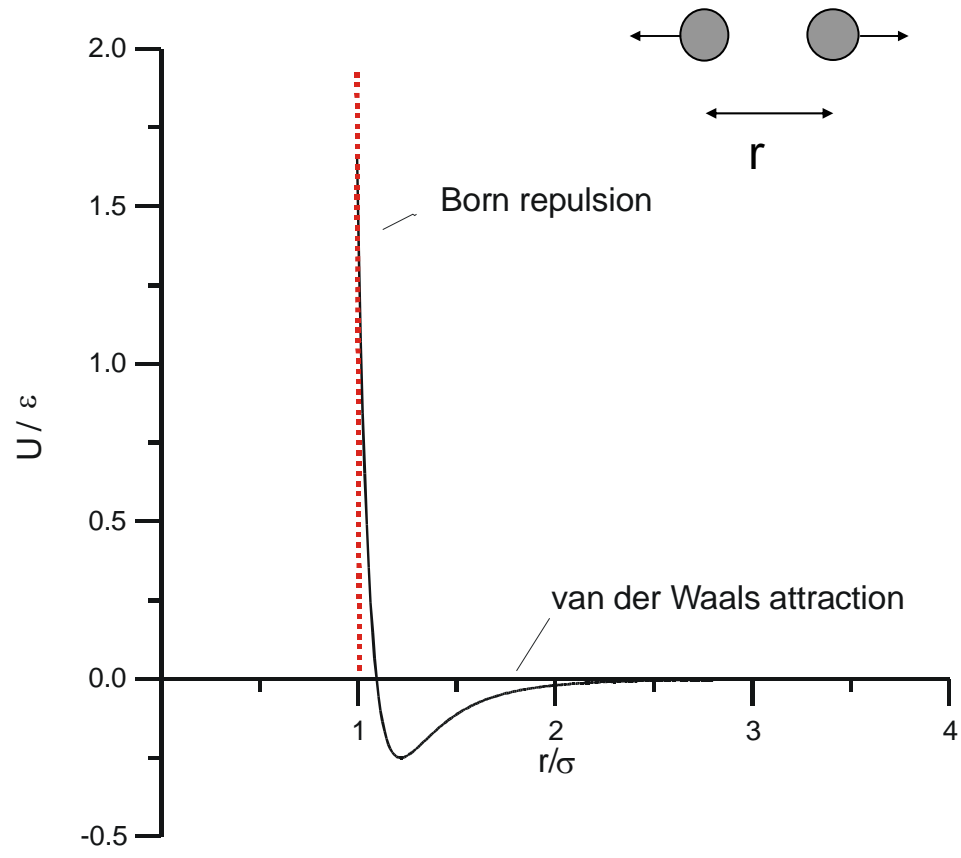
- ...

$$B_2 = b - \frac{a}{RT}$$


Moleculaire interacties



J.D. van der Waals (1837 – 1923)



Carnahan-Starling benadering voor harde bollen



Daan Frenkel (1948 – heden)

Viriaalontwikkeling

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \right)$$

Viriaalcoëfficiënten voor harde bollen

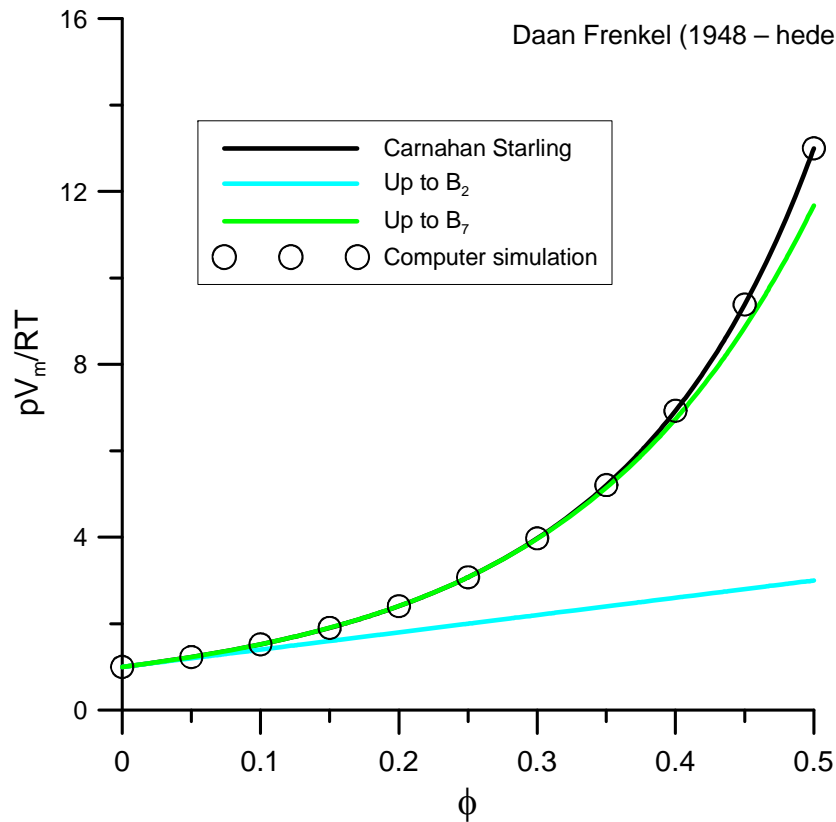
	Exact	$B_{n+1} = (n^2 + 3n)v_0^n$
B_2	$4v_0$	$4v_0$
B_3	$10v_0^2$	$10v_0^2$
B_4	$18.36v_0^3$	$18v_0^3$
B_5	$28.24v_0^4$	$28v_0^4$
B_6	$39.53v_0^5$	$40v_0^5$
B_7	$56.52v_0^6$	$54v_0^6$
\vdots	\vdots	\vdots

$$v_0 = \frac{\pi}{6} \sigma^3$$

$$\phi = \frac{N_A v_0}{V_m}$$

leidt tot

$$\frac{p_{HS} V_m}{RT} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}$$



Van der Waals-vergelijking

L → G-fasenovergang

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

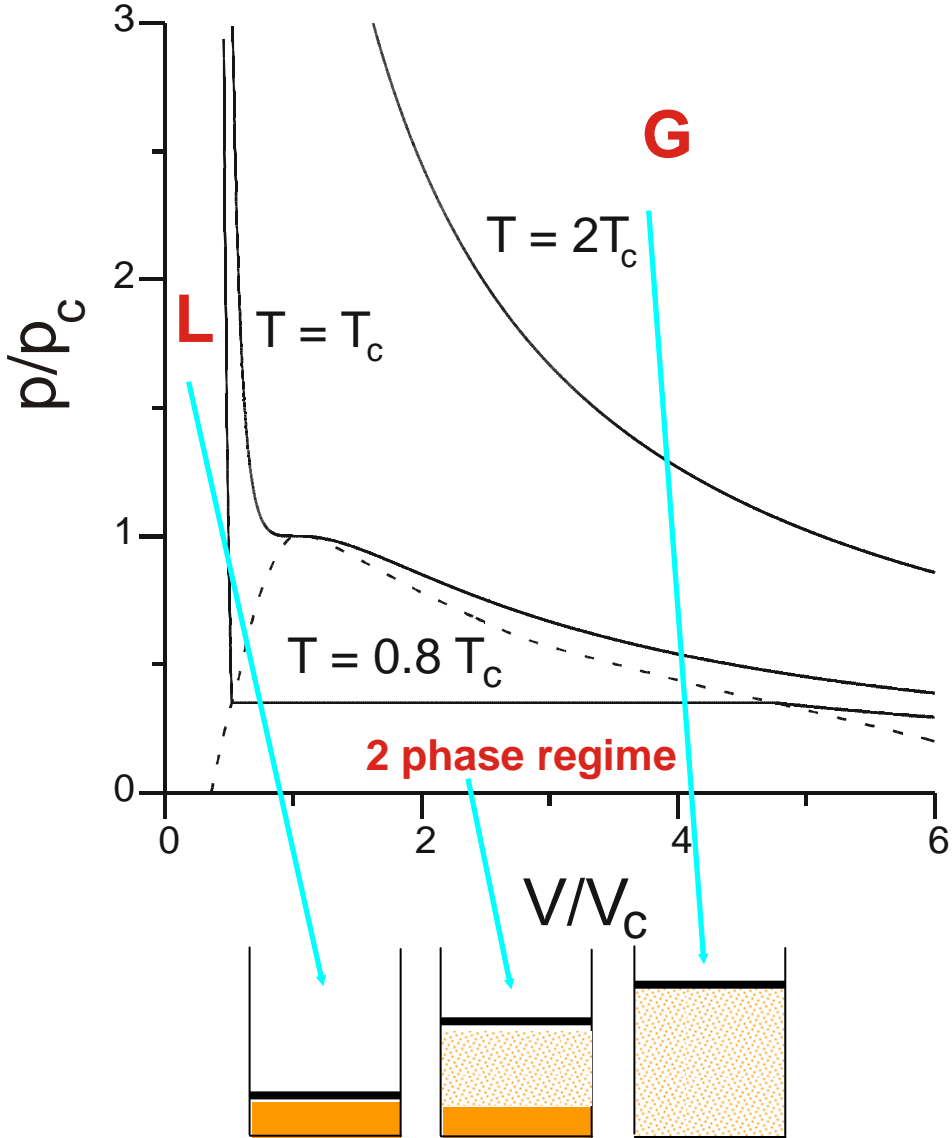
Attractie

Repulsie
uitgesloten volume parameter

Universele vorm

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

leidt tot de "Wet van de
Corresponderende Toestanden"



Compressiefactor

Geeft afwijking van ideaal gas

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

