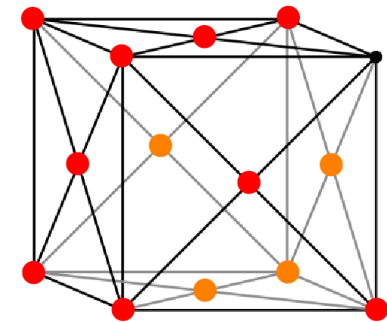
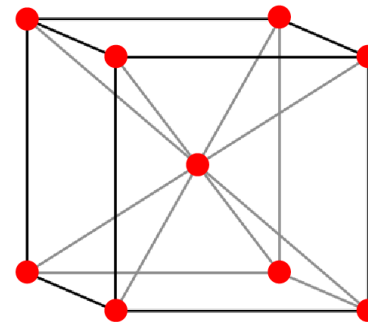
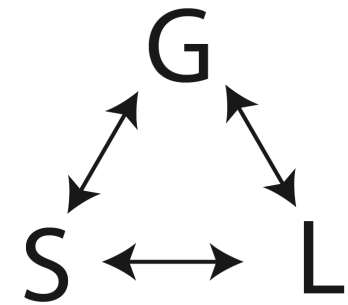


# Fasenevenwichten van zuivere stoffen

# Fasen

## Typen

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

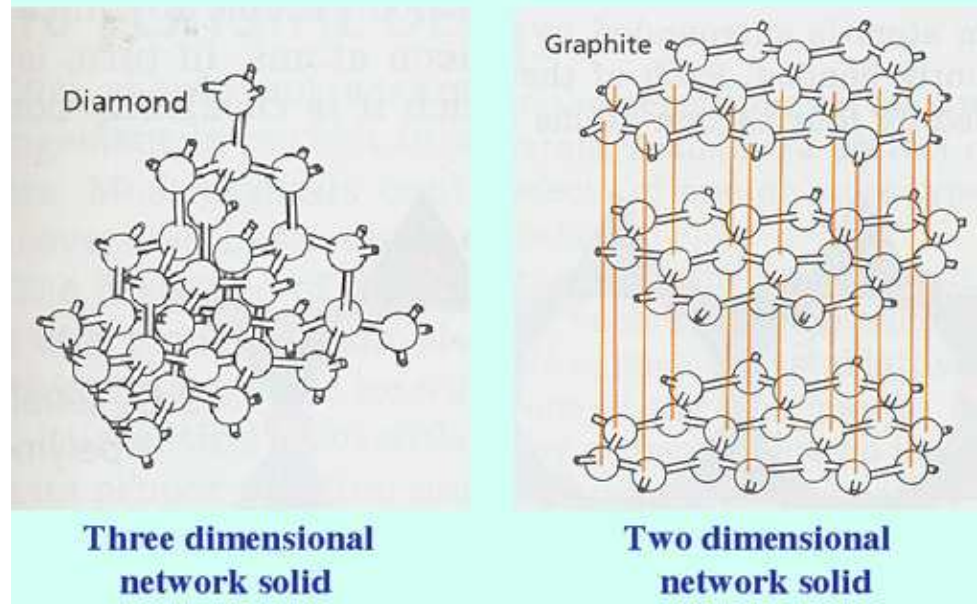


# Fasen

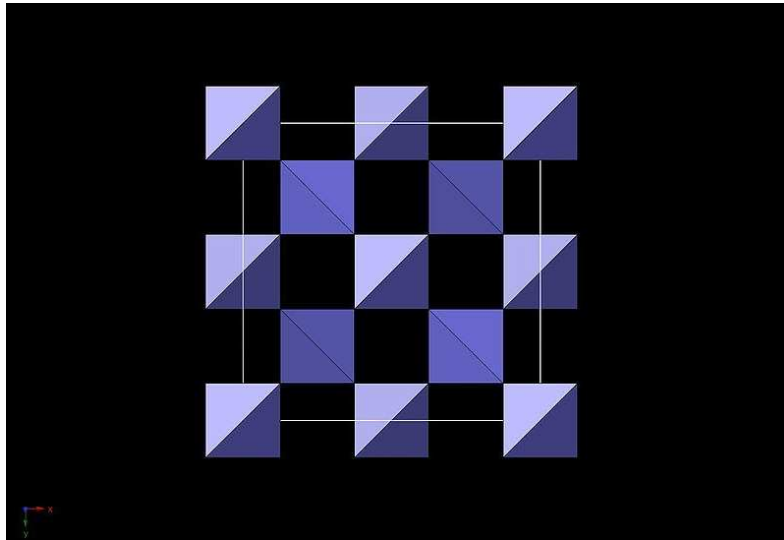


## Diamond & Graphite

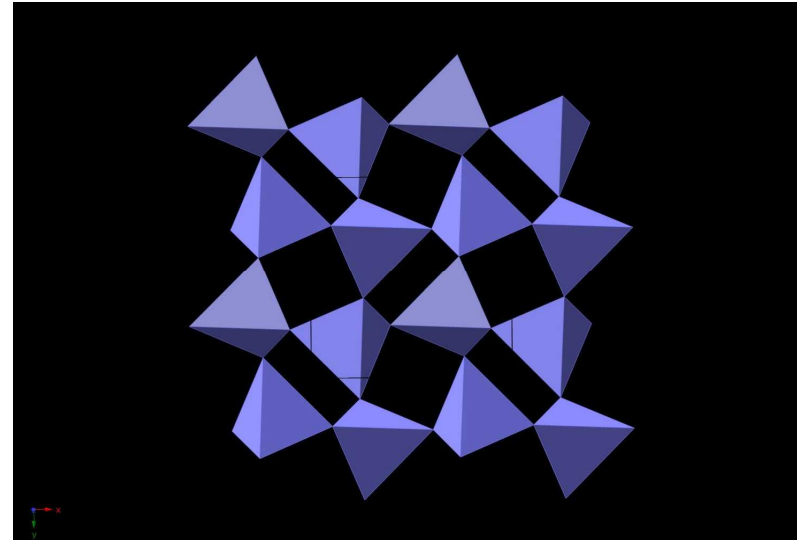
*Allotropes of Carbon*



# Kristallijne silicaten ( $\text{SiO}_2$ )



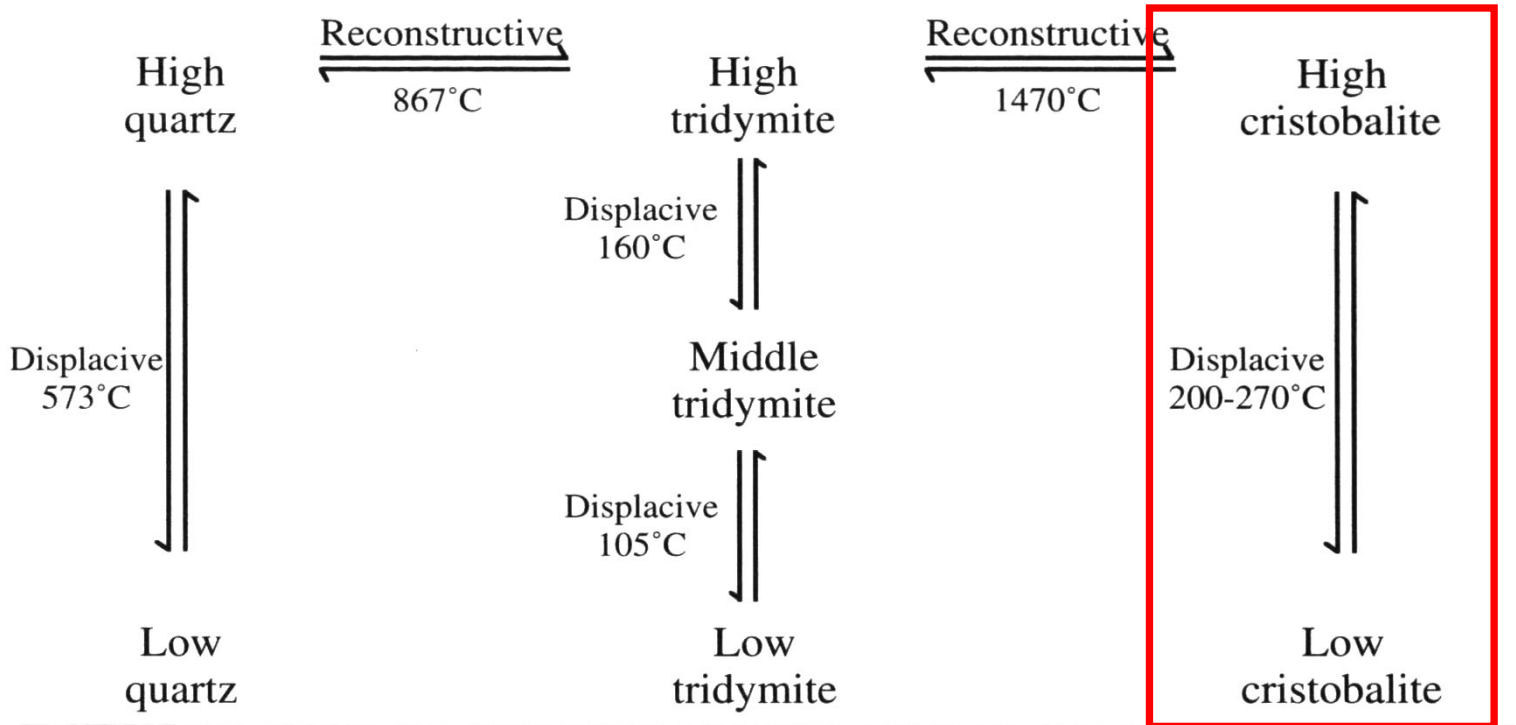
$\text{SiO}_2$ : high-T cristobalite



low-T cristobalite

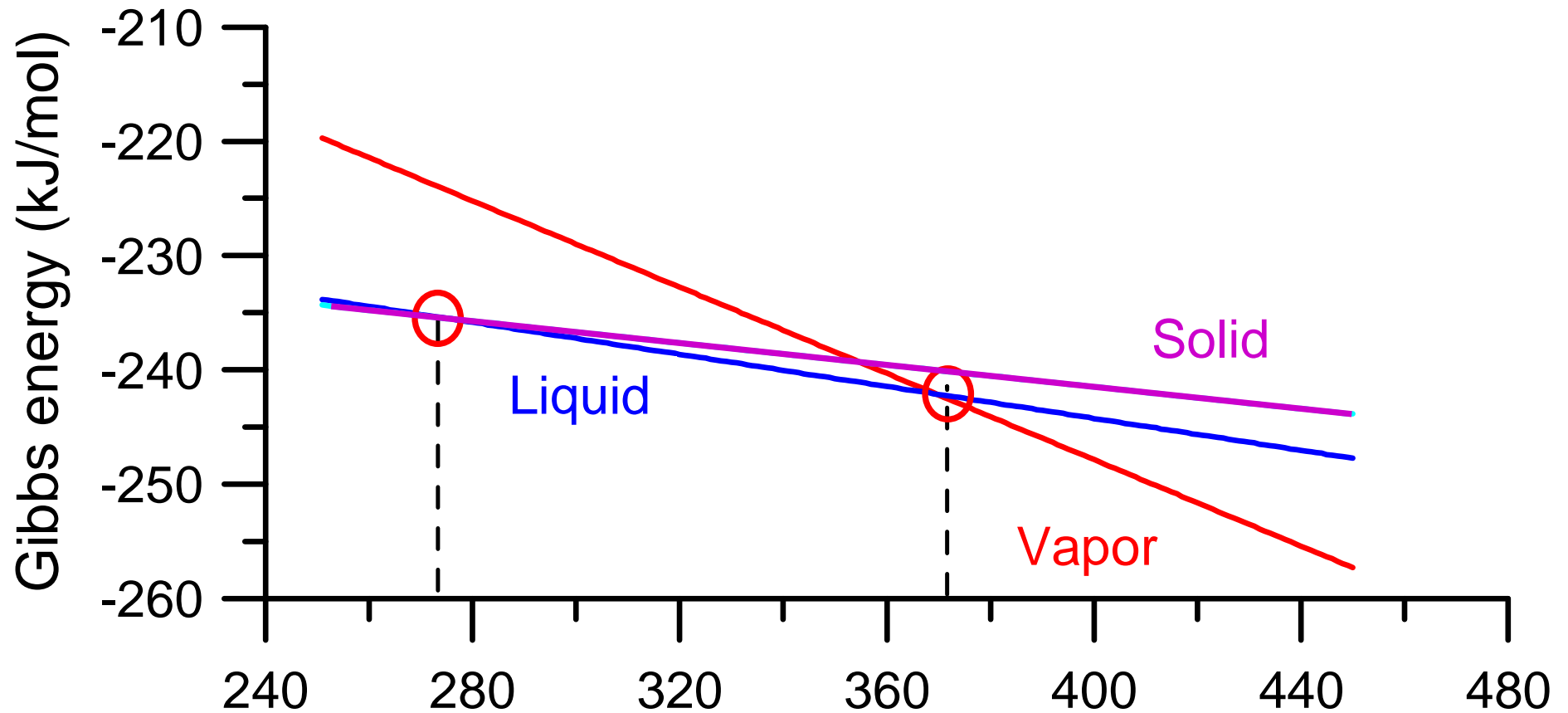
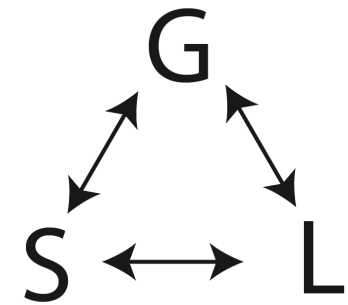
# Kristallijne silicaten

**Table 1.5** Polymorphic Forms of Silica



# Kenmerk fasenovergangen

Kenmerk fasenovergang: Gibbs energie



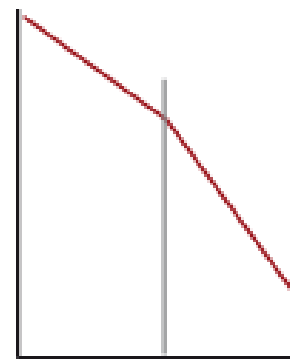
# Orde fasenovergangen

Ehrenfest klassificatie

Gibbs functie heeft

- “knik”, discontinue 1e afgeleide:
  - enthalpie springt
  - entropie springt
  - molair volume springt
  - warmtecapaciteit springt

1<sup>e</sup> orde

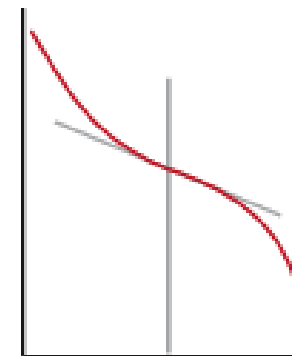


P. Ehrenfest (1880 – 1933)

- discontinue tweede afgeleide

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

2<sup>e</sup> orde



# Fasendiagrammen

## Fasengebied

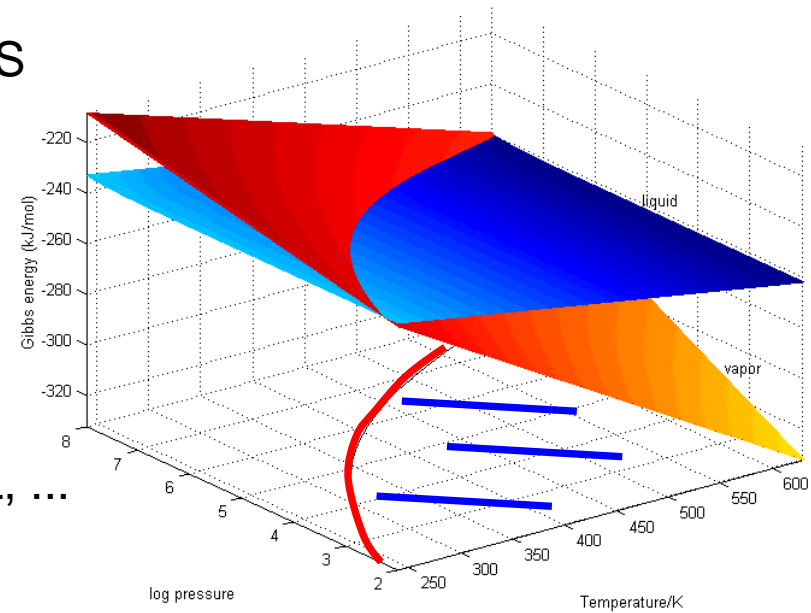
- verzameling punten  $\{(p, T)\} \in G, L, S$  met  $G_\alpha \neq G_\beta$
- gebieden tussen fasenlijnen
- 2 vrijheidsgraden

## 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

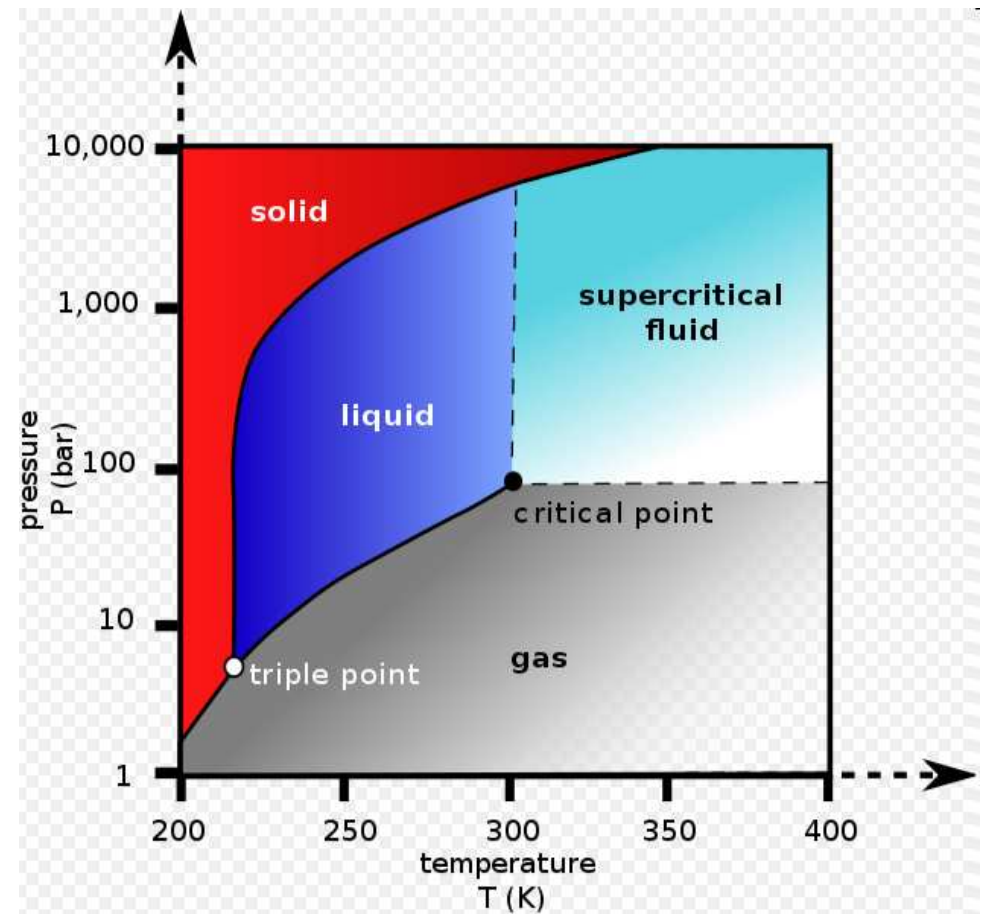




# Voorbeeld CO<sub>2</sub>

Fasenpunten (vrijheidsgraden: 0)

- Tripelpunt
- Kritisch punt



# Voorbeeld CO<sub>2</sub>

Fasengebieden (vrijheidsgraden: 2)

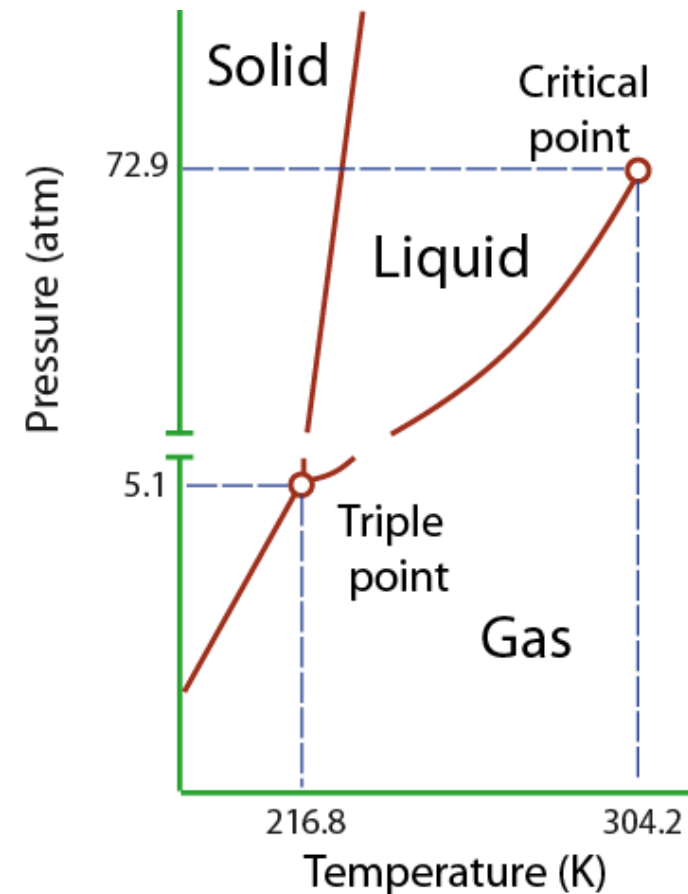
- G, L, S

Fasenlijnen (vrijheidsgraden: 1)

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

Fasenpunten (vrijheidsgraden: 0)

- Tripelpunt
- Kritisch punt



# Voorbeeld CO<sub>2</sub>

## 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

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

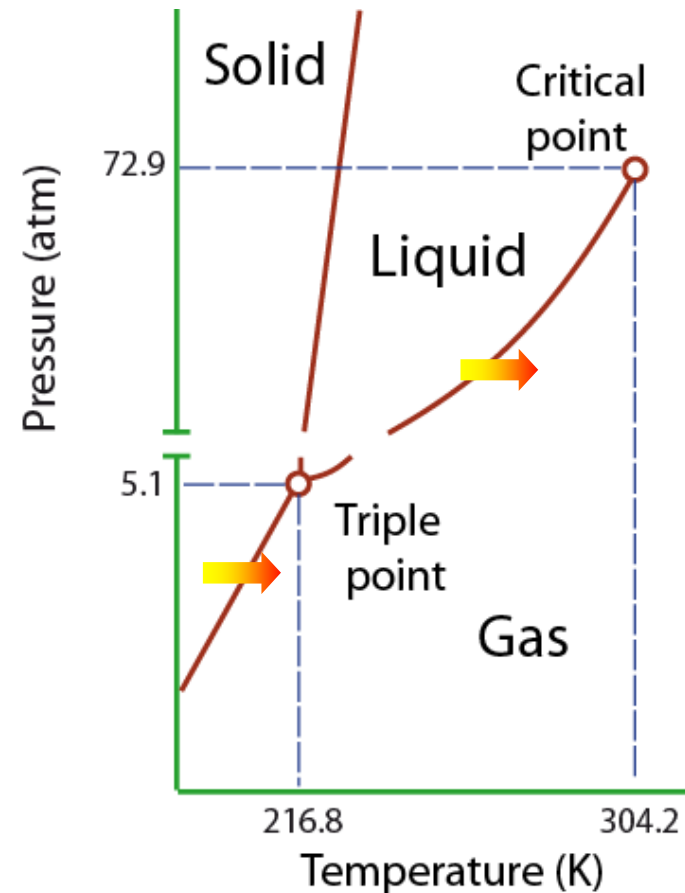
- Volumeverandering

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

- S → G of L → G:

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

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



# Voorbeeld CO<sub>2</sub>

## Fasenlijnen

- L → G: verdampen
  - Clausius-Clapeyron vergelijking

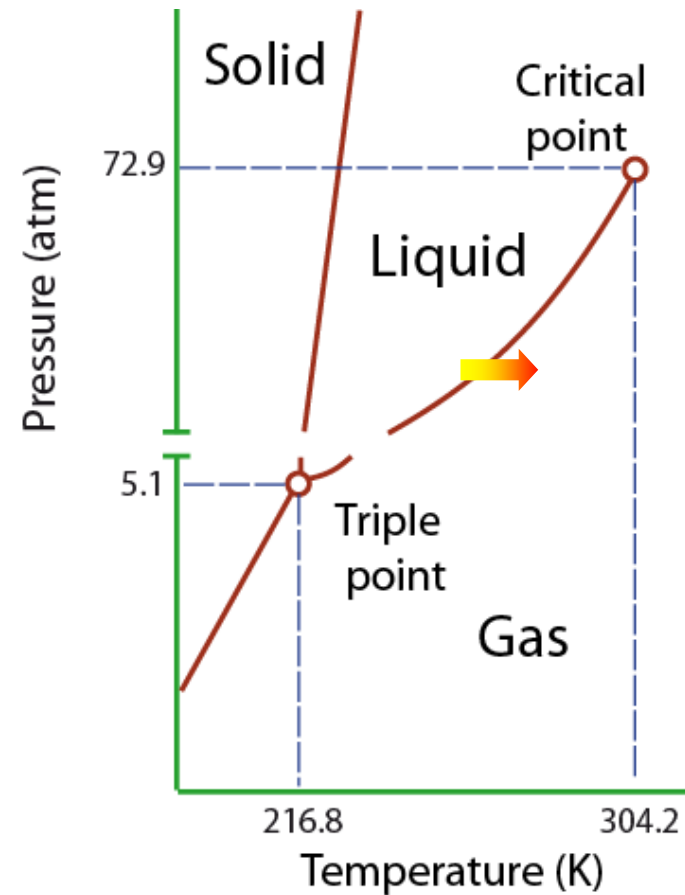
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{RT_{\text{vap}}^2}$$

- Helling fasenlijn

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

- Verdampingsenthalpie

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



# Voorbeeld H<sub>2</sub>O

Fasengebieden (vrijheidsgraden: 2)

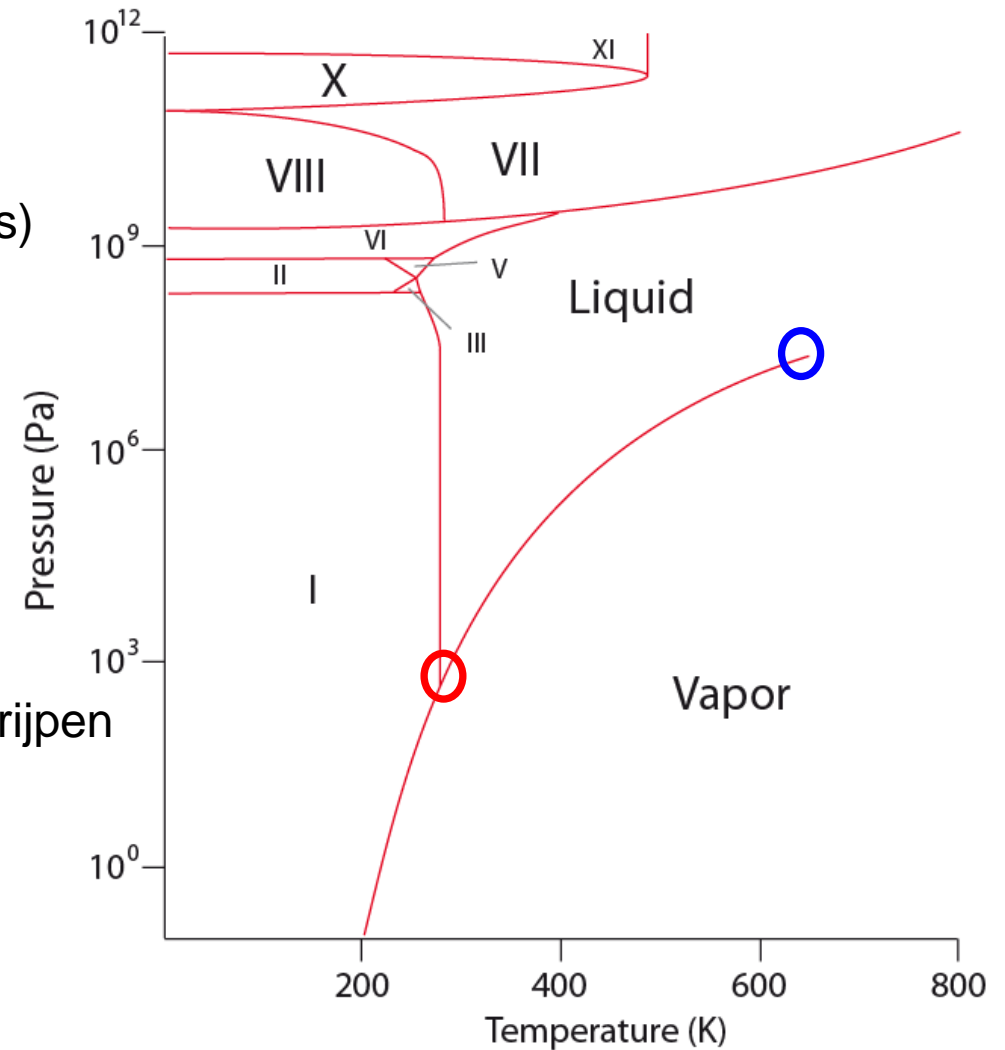
- G, L, I, II, ..., XI (ice polymorphs)

Fasenlijnen (vrijheidsgraden: 1)

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

Fasenpunten (vrijheidsgraden: 0)

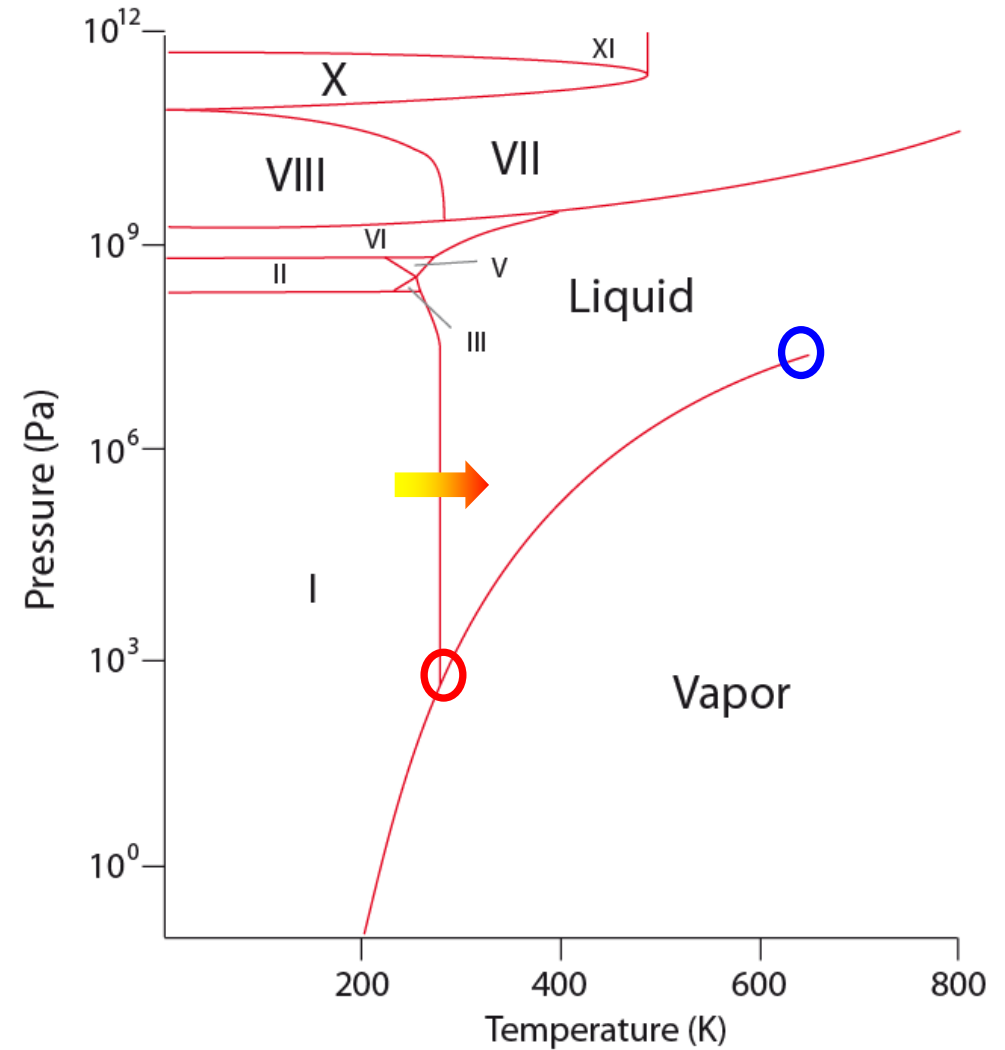
- Tripelpunten
- Kritisch punt



# Voorbeeld H<sub>2</sub>O

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



# Voorbeeld H<sub>2</sub>O

- L → G: verdampen
  - Clausius-Clapeyron vgl

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

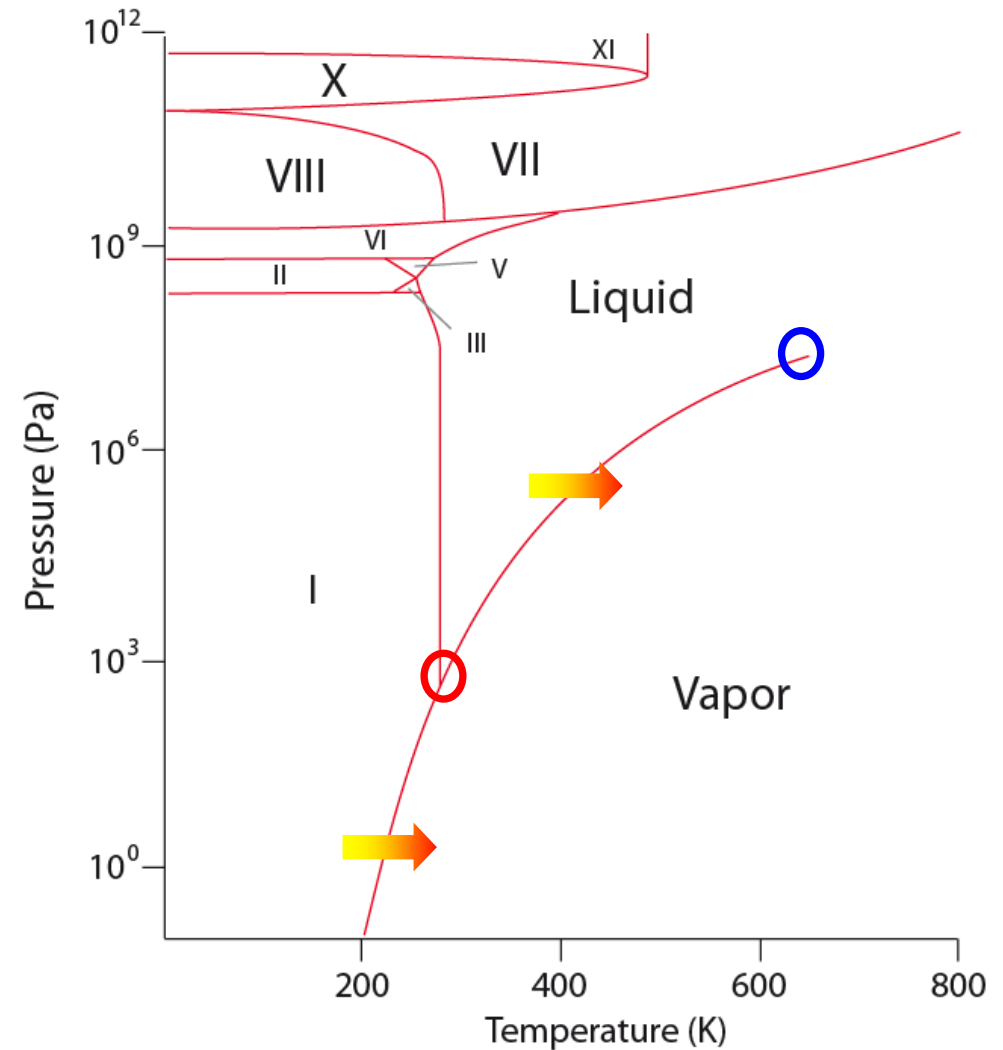
- Helling fasenlijn

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

- Verdampingsenthalpie

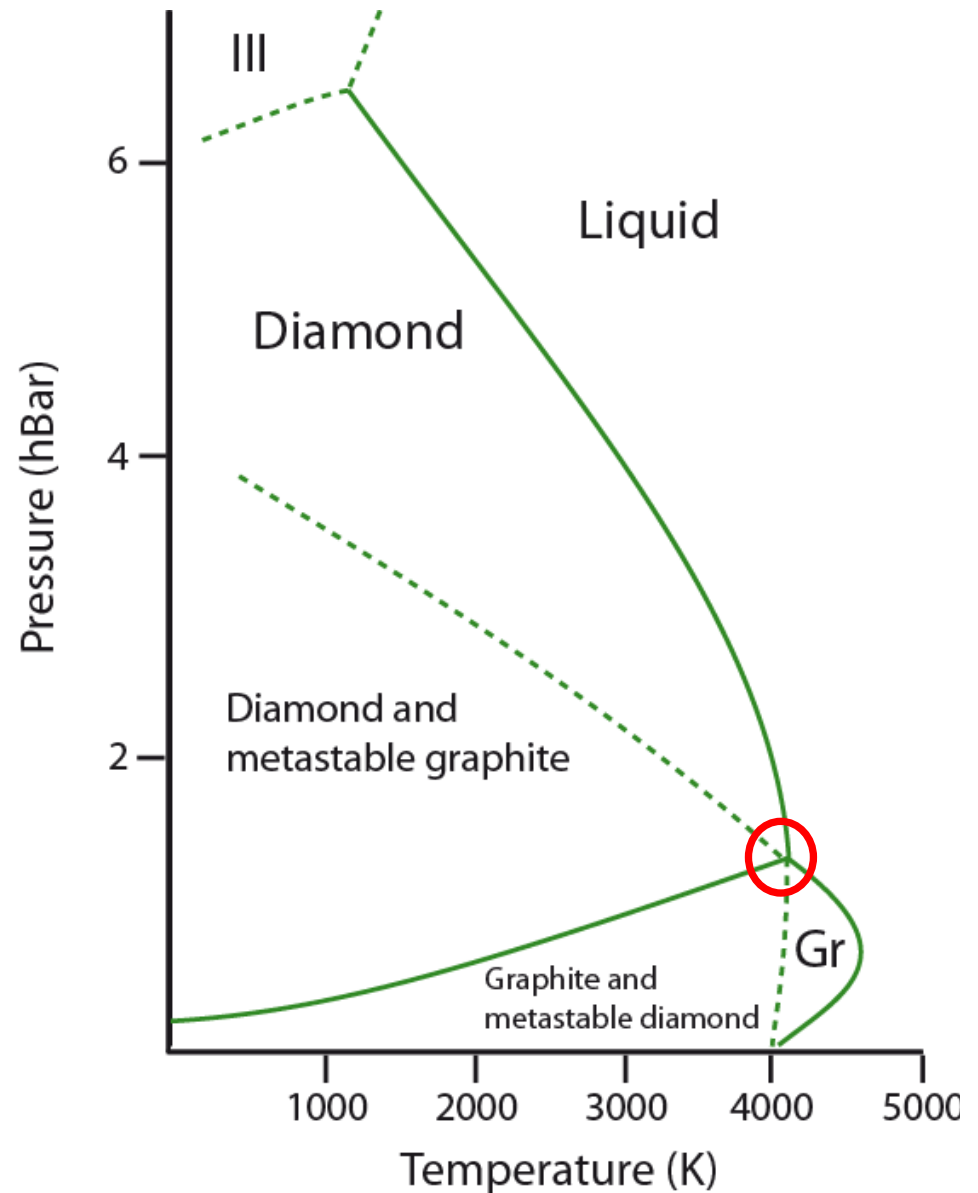
$$\Delta_{\text{vap}} H^\ominus > 0$$

- S → G: zelfde vergelijking met andere waarden



# Voorbeeld Koolstof

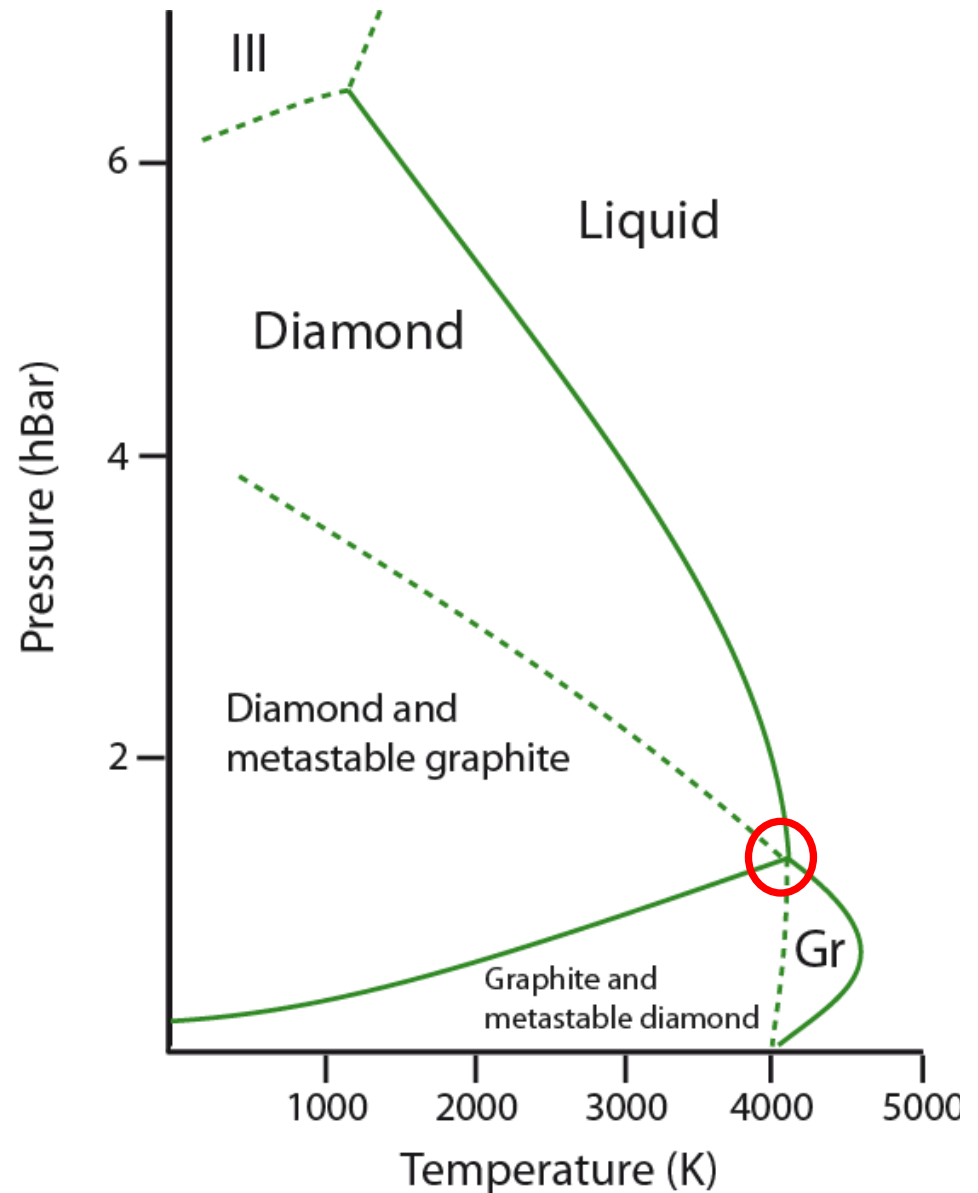
- **Metastabiliteit**
- **Allotropie**  
molecuul met verschillende modificaties binnen dezelfde fase
  - **Enantiotropie:**  
elke modificatie eigen stabiliteitsgebied+reversibele overgang daartussen
  - **Monotropie:**  
slechts een modificatie stabiel





# Voorbeeld Koolstof

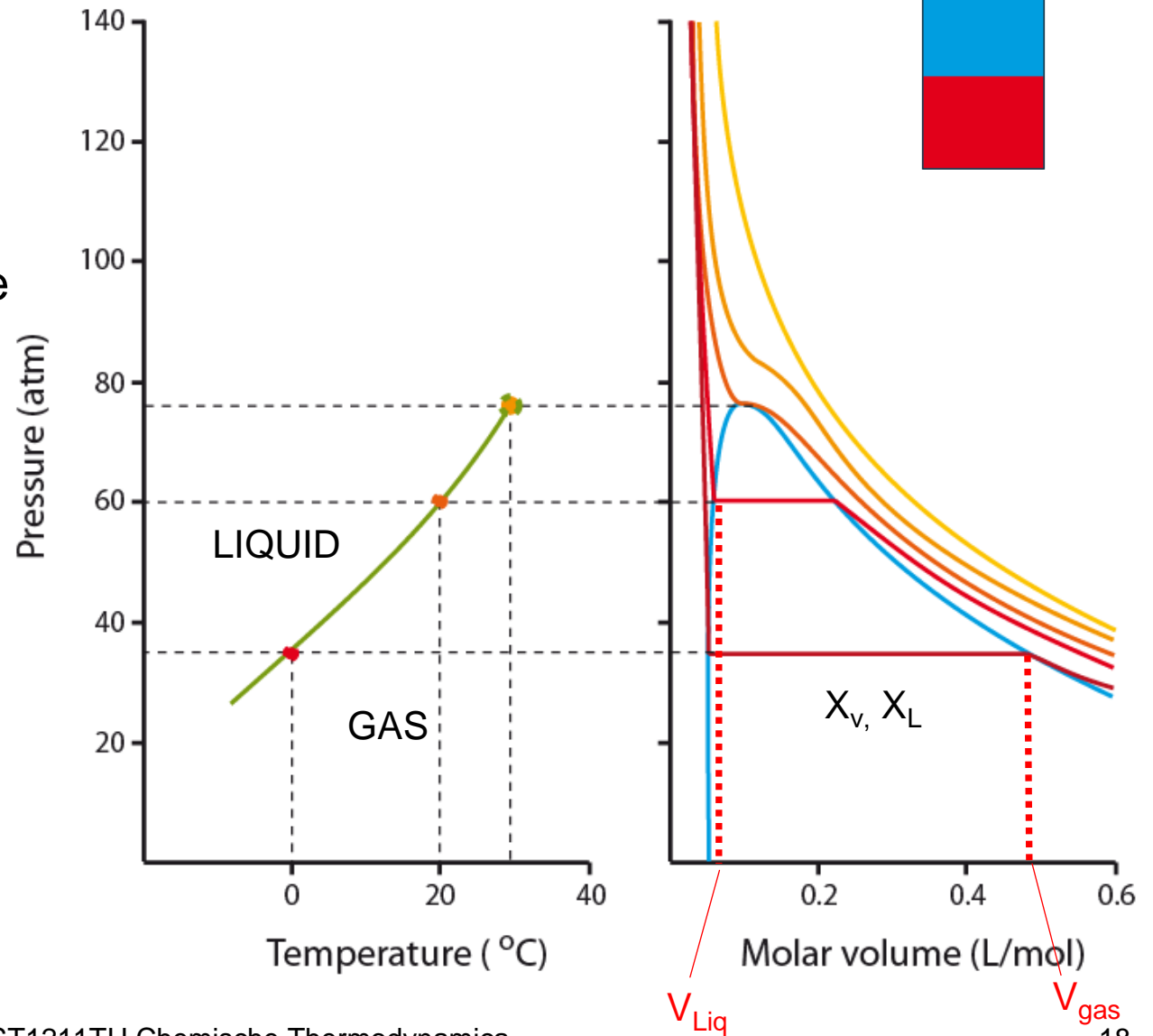
- Grafiet-vloeistof  $\Delta V$  pos/neg
- Diamant grafiet helling positief
  - Dichtheid van diamant is hoger dan van koolstof
  - Diamant  $\Rightarrow$  grafiet,  $\Delta H = \text{pos}$   
er is warmte-input nodig om diamant om te zetten in grafiet



# Coexistentie van fases: CO<sub>2</sub>

## PVT-diagram

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



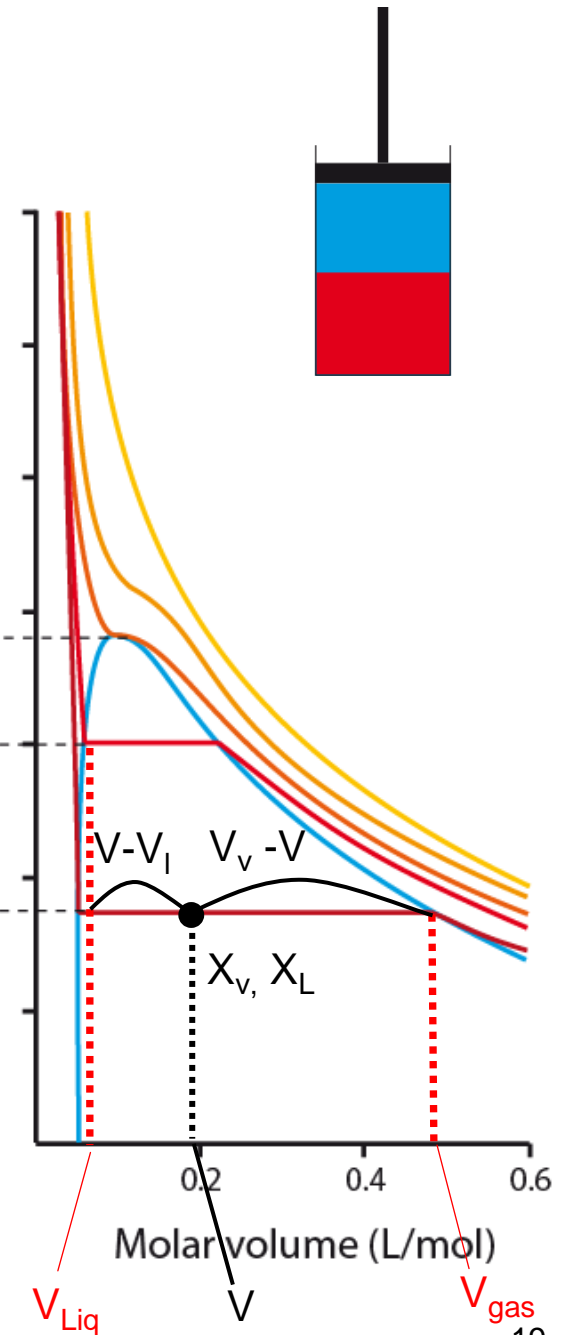
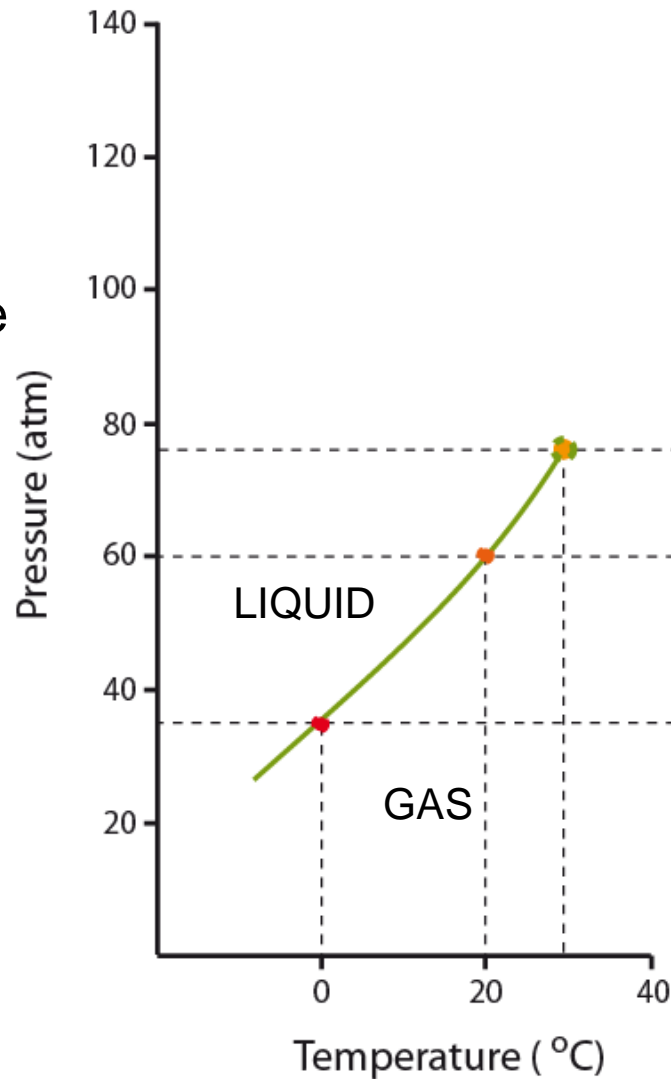
# Coexistentie van fases: CO<sub>2</sub>

## PVT-diagram

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

$$x_l = \frac{V_v - V}{V_v - V_l}$$

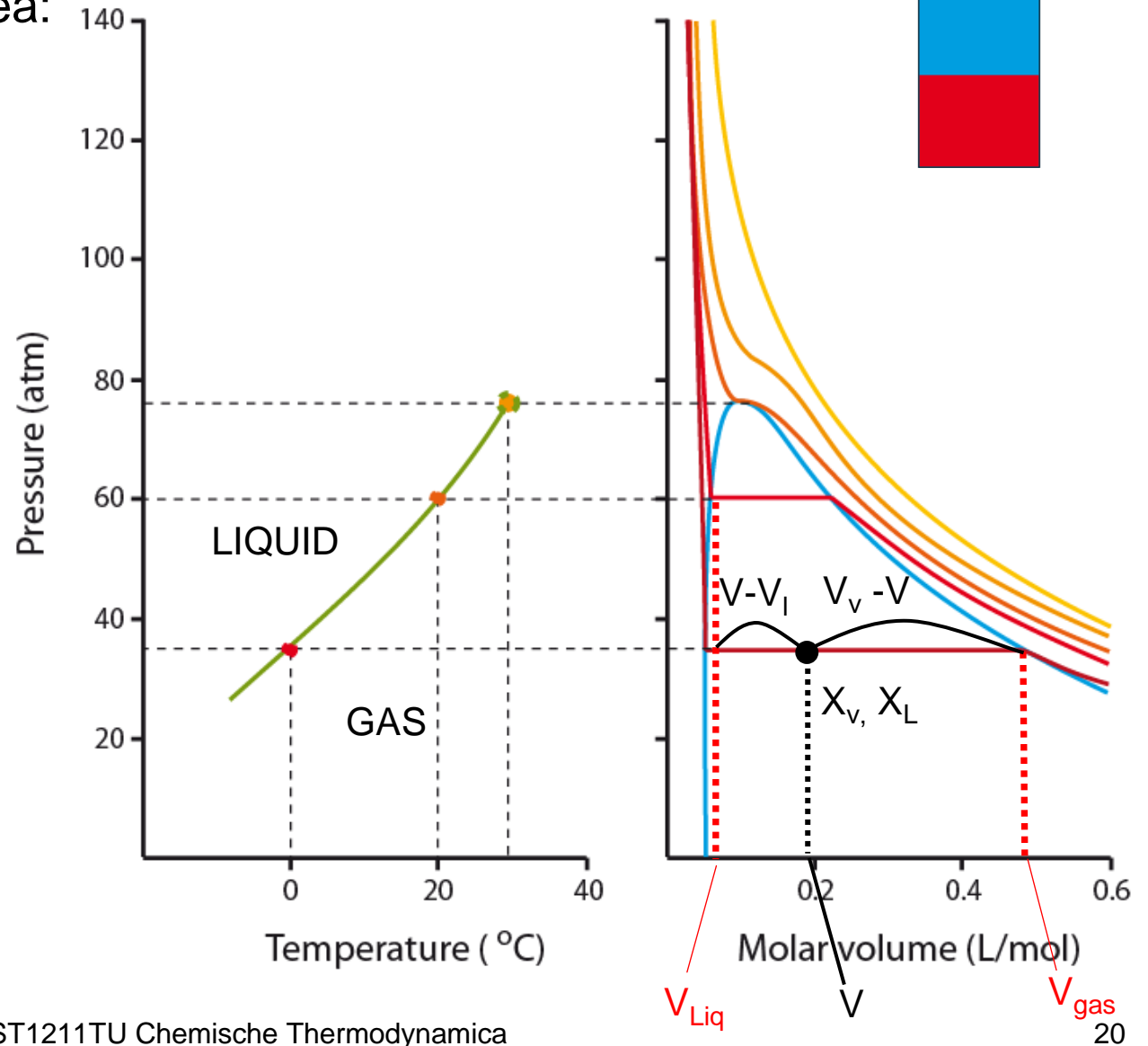
$$\frac{x_l}{x_v} = \frac{V_v - V}{V - V_l}$$



# Coexistentie van fases: CO<sub>2</sub>

No work in two phase area:

- $W \leq \Delta G = 0$
- $T\Delta S = \Delta H$
- $Q_{rev}/T = \Delta S$



# Toestandsgelijkingen

## Unair

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

- Ideale gaswet 
$$p = \frac{RT}{V_m}$$

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

## Binair

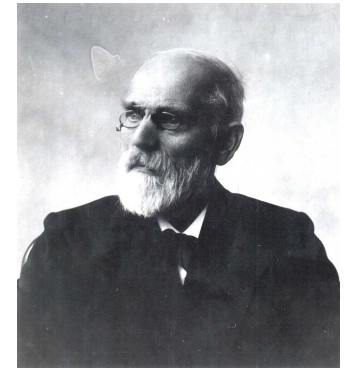
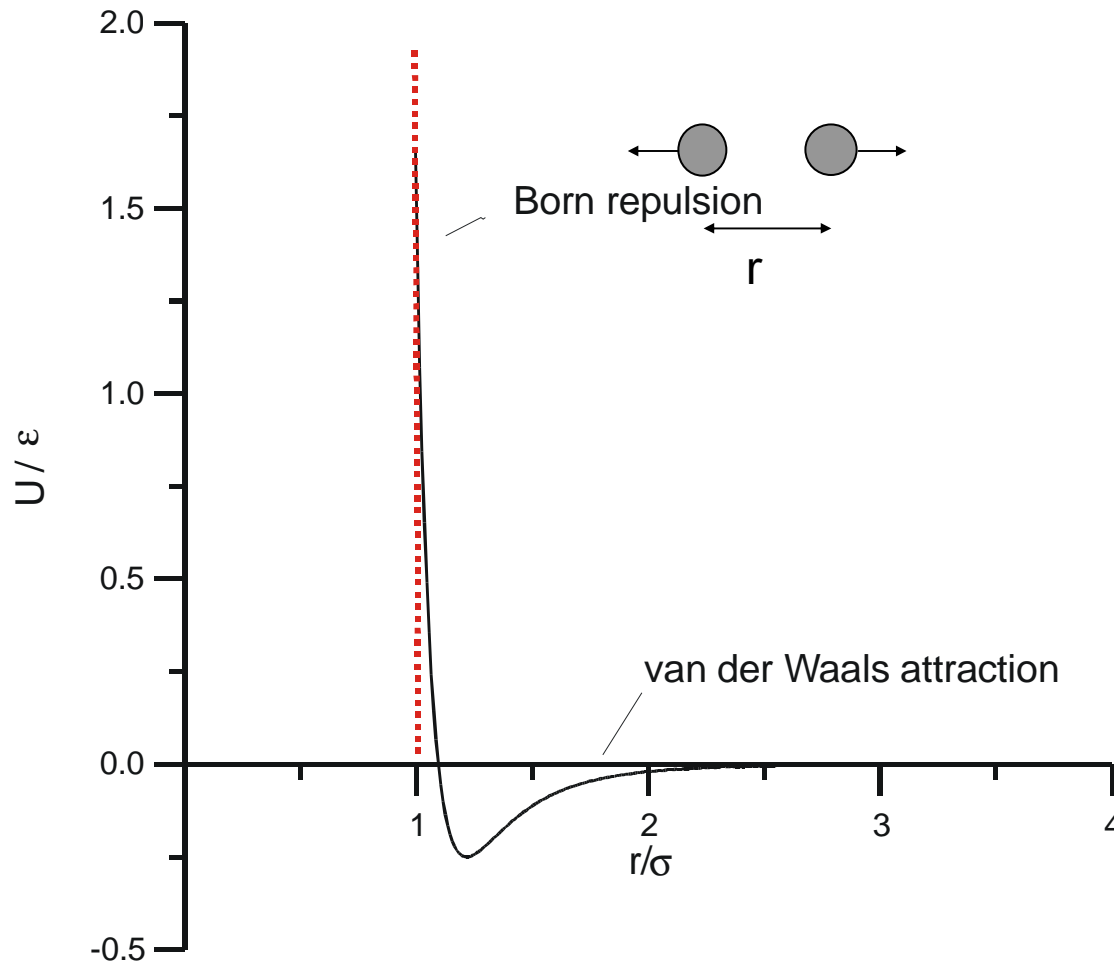
- Van der Waalsvergelijking 
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

- Peng-Robinson vergelijking

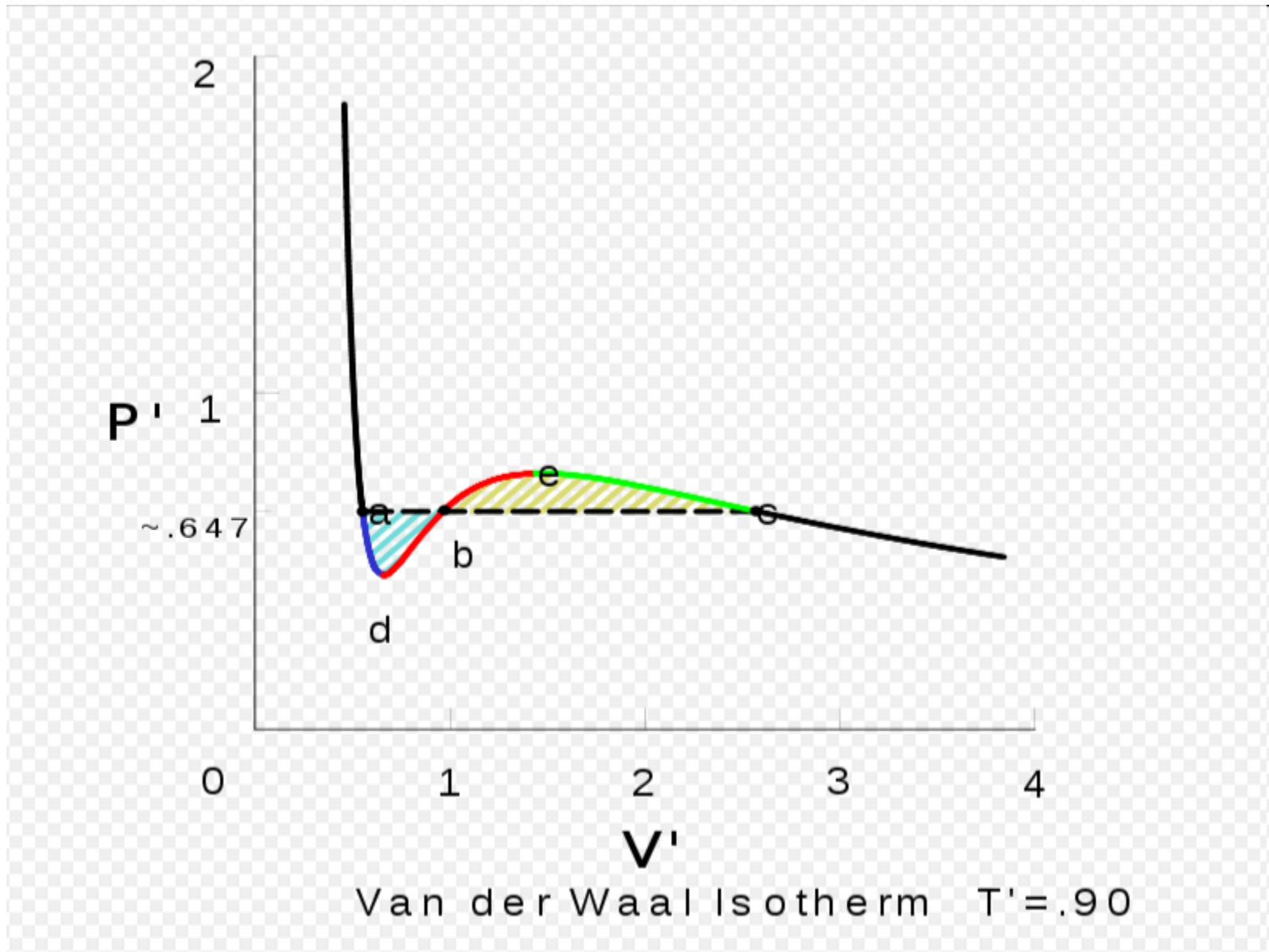
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

- ...

# Moleculaire interacties



J.D. van der Waals (1837 – 1923)



# Van der Waals-vergelijking

L → G-fasenovergang

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

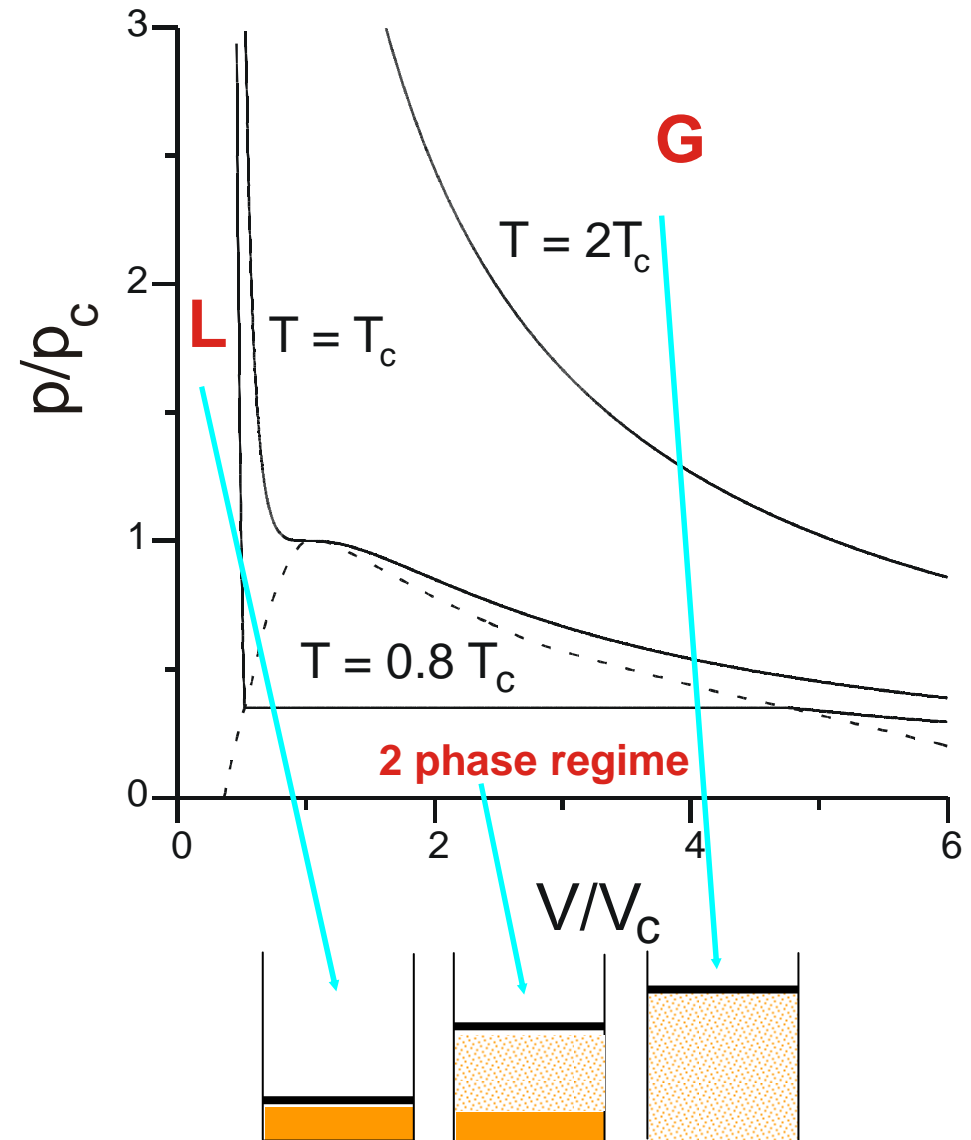
Attractie

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”

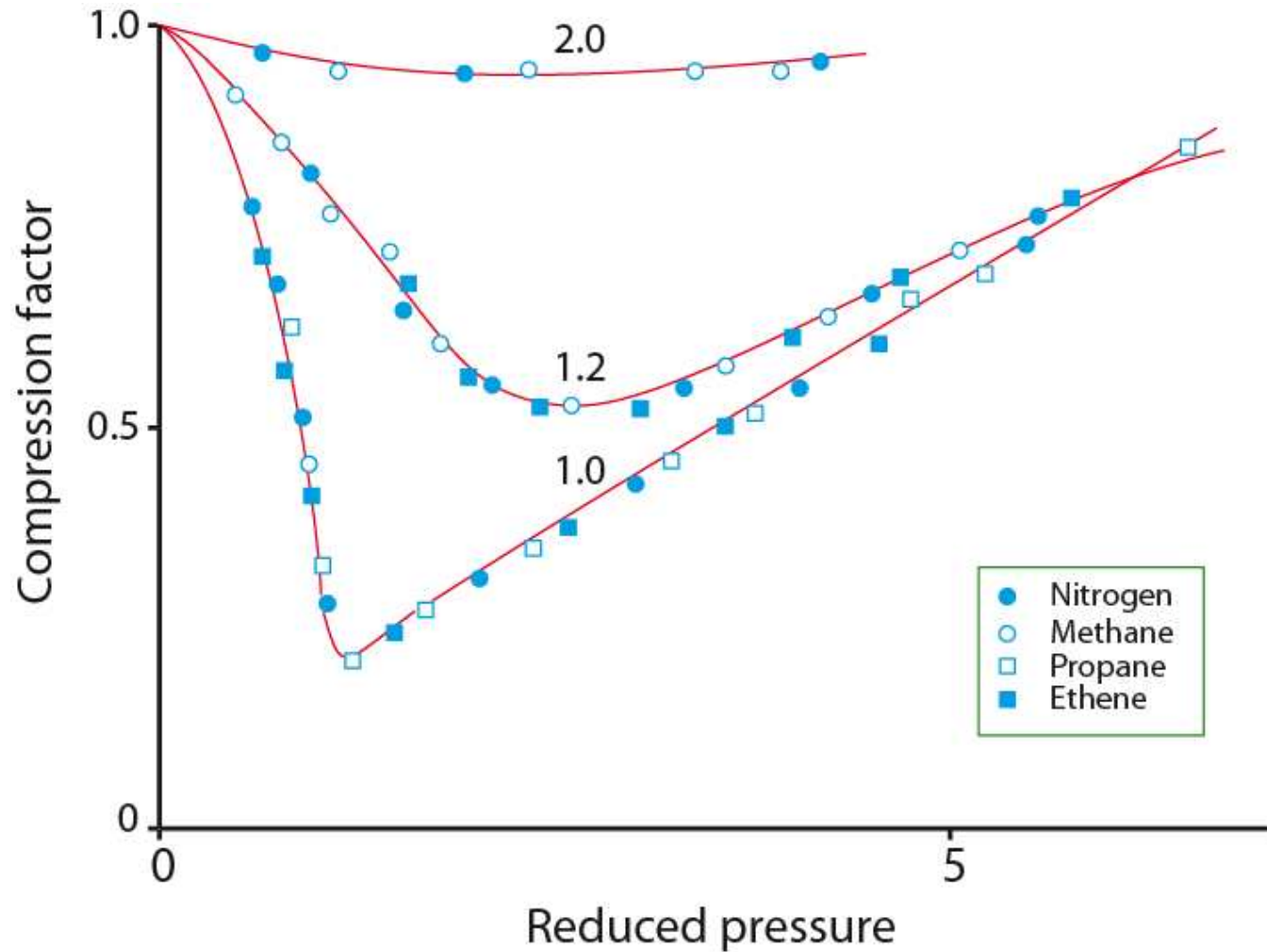




# Compressiefactor

Geeft afwijking van ideaal gas

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



# Carnahan-Starling benadering voor harde bollen

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

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



Daan Frenkel (1948 – heden)

