

สมดุลวัฏภาค

Phase Equilibria

คม 260 เคมีเชิงฟิสิกส์
สาขาวิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้

CH 260 Physical Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Maejo University

แผนภาพวัฏภาคและกฎวัฏภาค

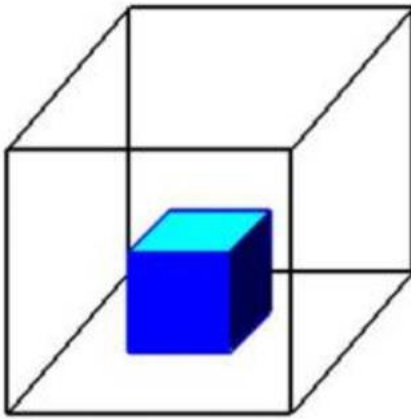
- แผนภาพวัฏภาคคืออะไรและสามารถให้ข้อมูลอะไรได้บ้าง
- กฎวัฏภาค (Phase Rule)
- สมดุลวัฏภาค (Phase Equilibria)
- ตัวอย่างแผนภาพวัฏภาคและการตีความ

*สมดุลวัฏภาค (Lab #5, critical solution temp. Phenol-H₂O)



Phases of Matter

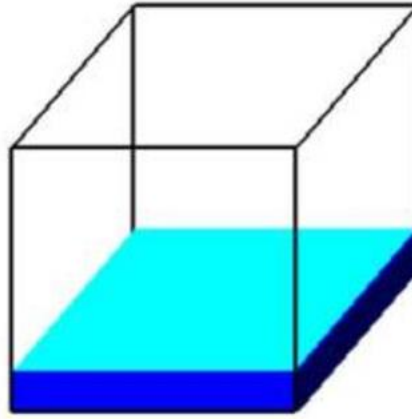
Glenn
Research
Center



Solid

Holds Shape

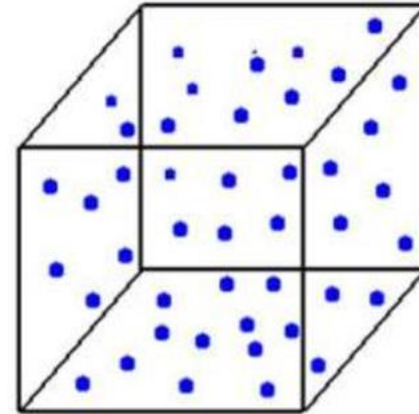
Fixed Volume



Liquid

Shape of Container
Free Surface

Fixed Volume



Gas

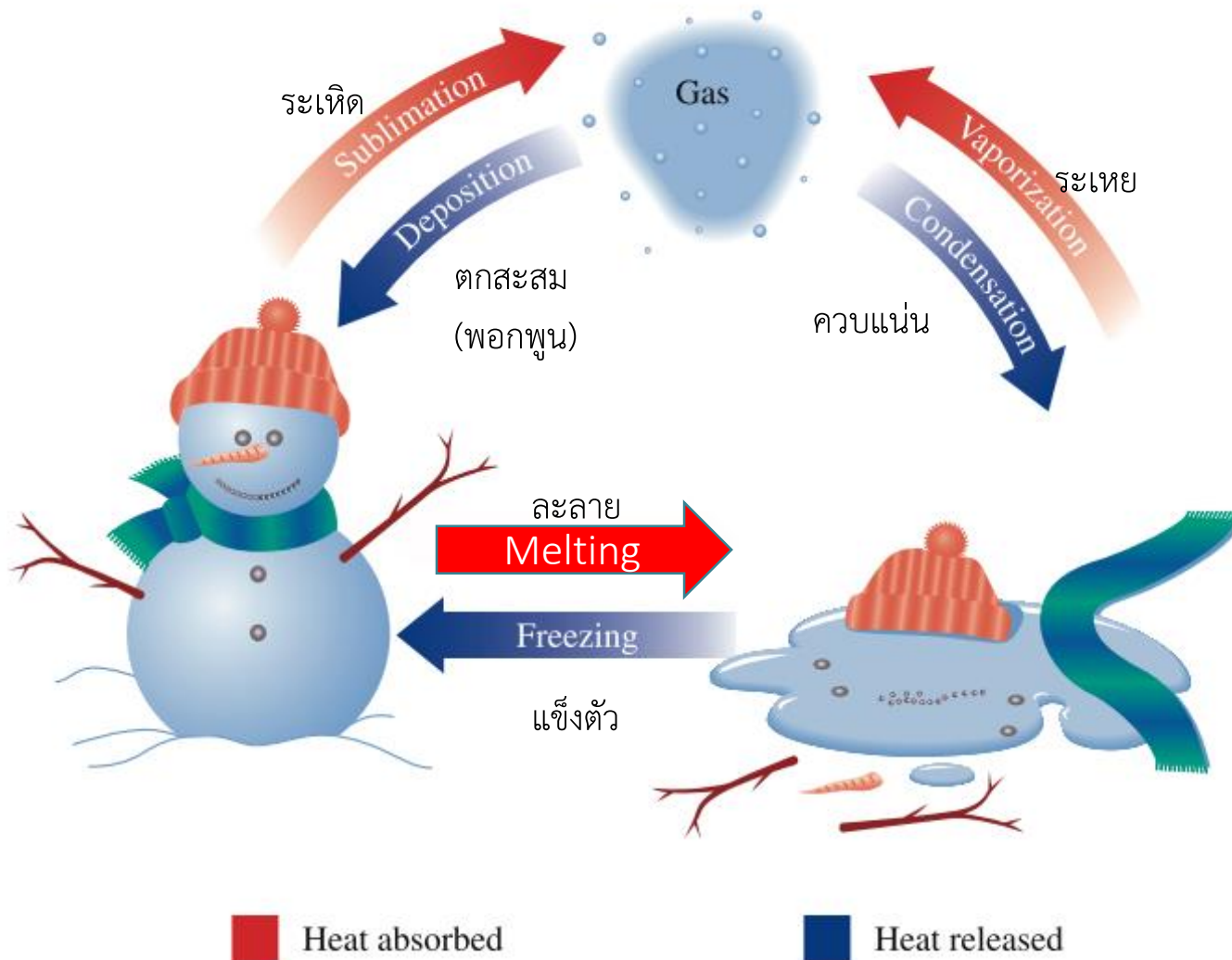
Shape of Container

Volume of Container

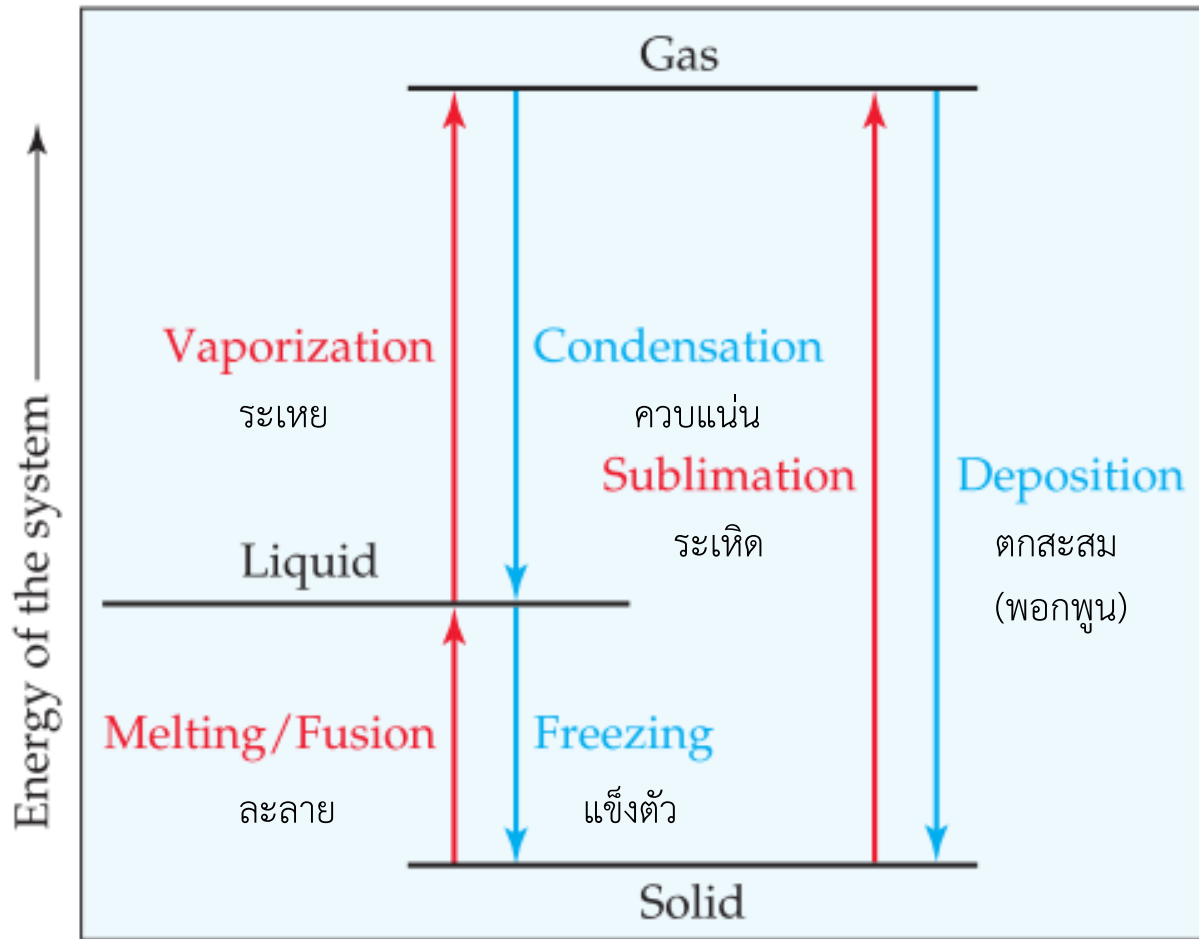
At very high temperatures and pressures (e.g. Sun), atoms themselves begin to break down. Electrons are stripped from their orbit around the nucleus leaving a positively charged **ion** behind. The resulting mixture of neutral atoms, free electrons, and charged ions is called a **plasma**.

*Plasma are special fluids that responds to and generates electro-magnetic forces

การเปลี่ยนแปลงสถานะ



การเปลี่ยนแปลงสถานะ (เชิงระดับพลังงาน)



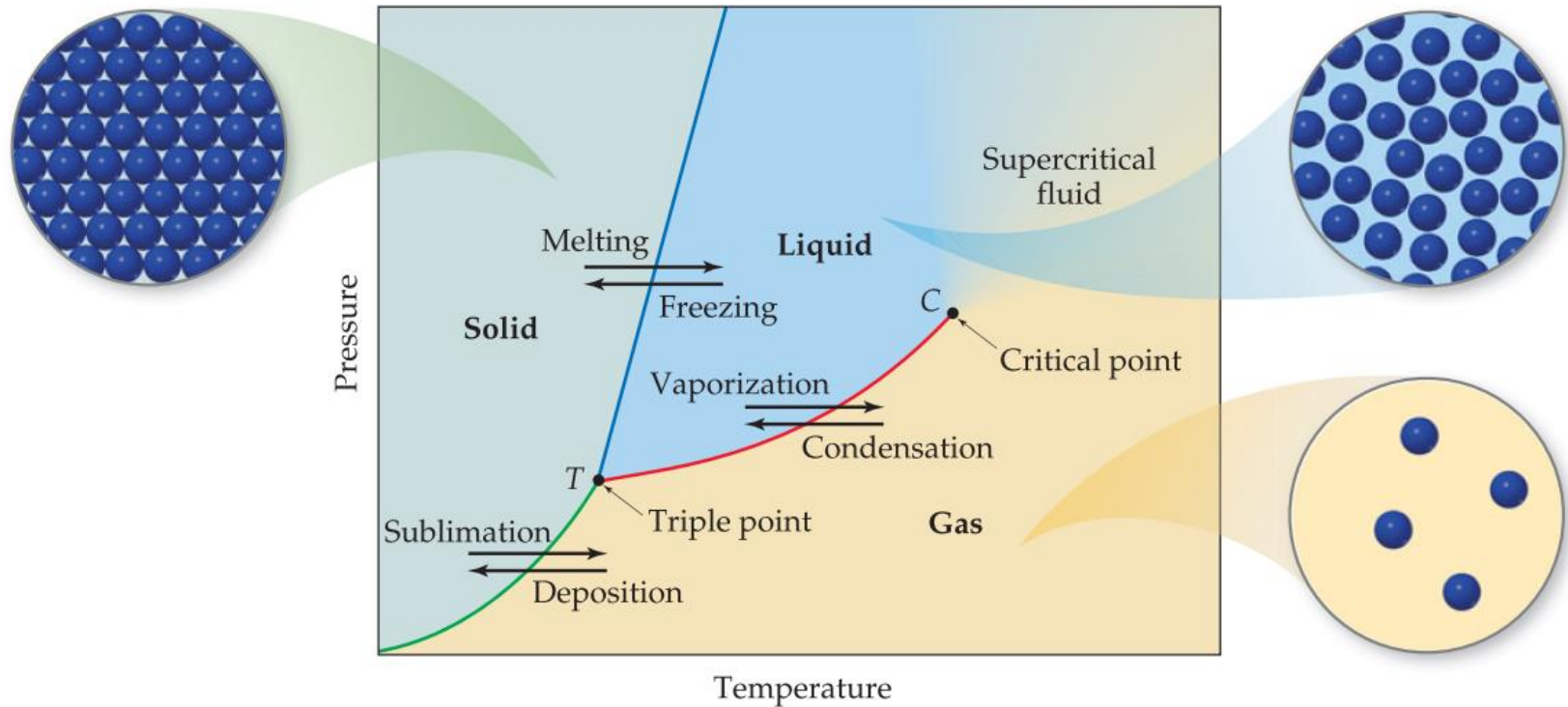
— Endothermic process (energy added to substance)

ดูดพลังงาน

— Exothermic process (energy released from substance)

คายพลังงาน

Phase Diagram (generic) ตัวอย่างแผนภาพวัฏภาค



แผนภาพวัฏภาคบอกถึงสมดุลระหว่างเฟสต่าง ๆ เกิดขึ้นได้ และสามารถทำนายได้ว่าสสารจะอยู่ในสถานะใด ที่คู่ของความดันและอุณหภูมิใดๆ

กฎวัฏภาคของกิบบส์ (Gibb's phase rule)

$$F = C - P + 2$$

F = degrees of Freedom องศาของความอิสระ หรือ จำนวนตัวแปรอิสระที่น้อยที่สุดที่สามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยที่ไม่ส่งผลกระทบต่อจำนวนวัฏภาคในระบบ (ไม่ทำให้จำนวนวัฏภาคเพิ่มขึ้นหรือลดลง) ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และ ความเข้มข้น

C = Component ส่วนประกอบ คือ จำนวนที่น้อยที่สุดที่สามารถแยกส่วนประกอบของระบบที่เป็นอิสระต่อกัน เช่น

น้ำบริสุทธิ์ $C = 1$

โลหะผสม $C = 2$

กฎวัฏภาคของกิบบส์ (ต่อ)

$$F = C - P + 2$$

P = Phase วัฏภาค คือ สถานะของสสารในระบบซึ่งมีส่วนประกอบที่สม่ำเสมอเท่าเทียมกันทั้งทางด้านส่วนประกอบทางเคมีและคุณสมบัติทางด้านกายภาพ ตัวอย่างเช่น

P = 1 ก๊าซ ก๊าซผสม ผลึกของแข็ง น้ำแข็ง โลหะผสมเนื้อเดียว
ของเหลวที่ผสมเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ (น้ำ-เอทานอล)

P = 2 ส่วนผสมของเหลวกับของแข็ง เช่น น้ำแข็งละลายในน้ำ
โลหะที่ผสมเข้ากันไม่ได้

P = 3 สมดุลระหว่างของแข็ง/ของเหลว/ก๊าซ

แผนภาพวัฏภาคที่มีหนึ่งส่วนประกอบ

สารบริสุทธิ์ ส่วนประกอบ $C = 1$

ตัวอย่างเช่น น้ำบริสุทธิ์

$$F = C - P + 2$$

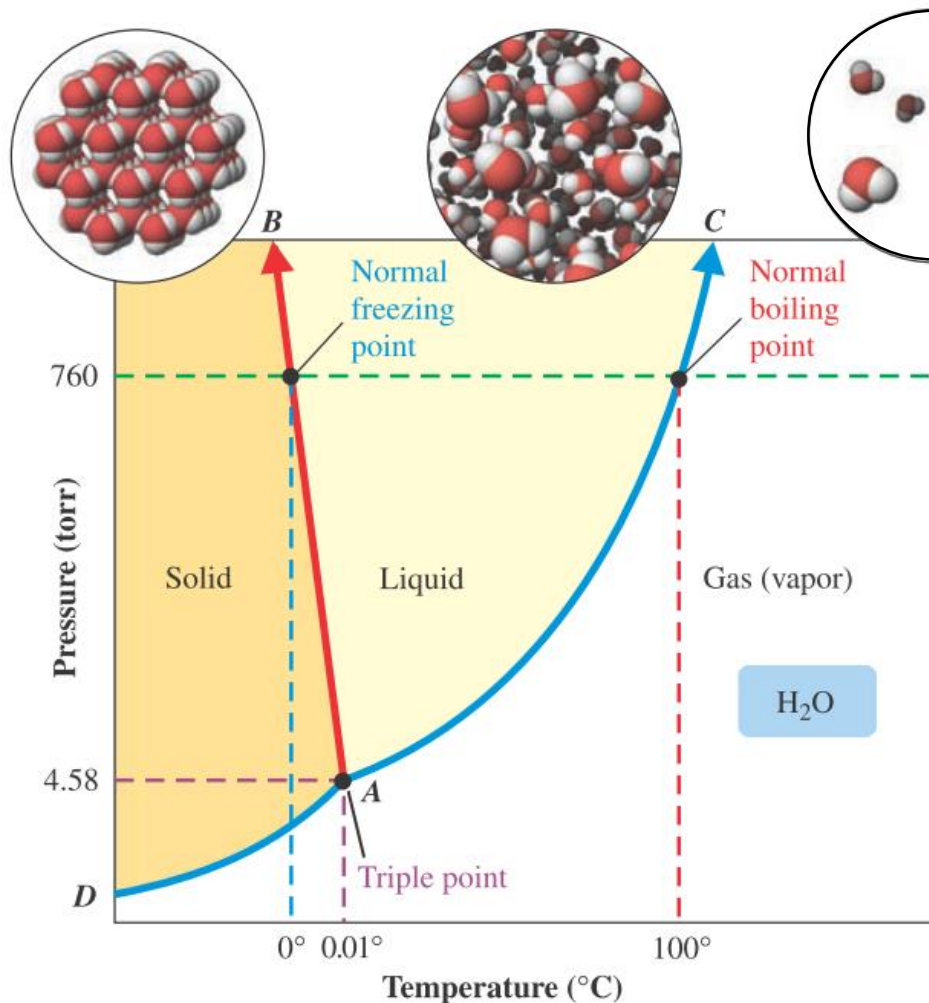
$$F = 1 - P + 2$$

$$F = 3 - P$$

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

$P = 4$ ไม่ได้ เพราะจะทำให้ $F = -1$ และ F ต้องมีค่าเป็นบวกเสมอ ติดลบไม่ได้

Phase Diagram of Water (H_2O)

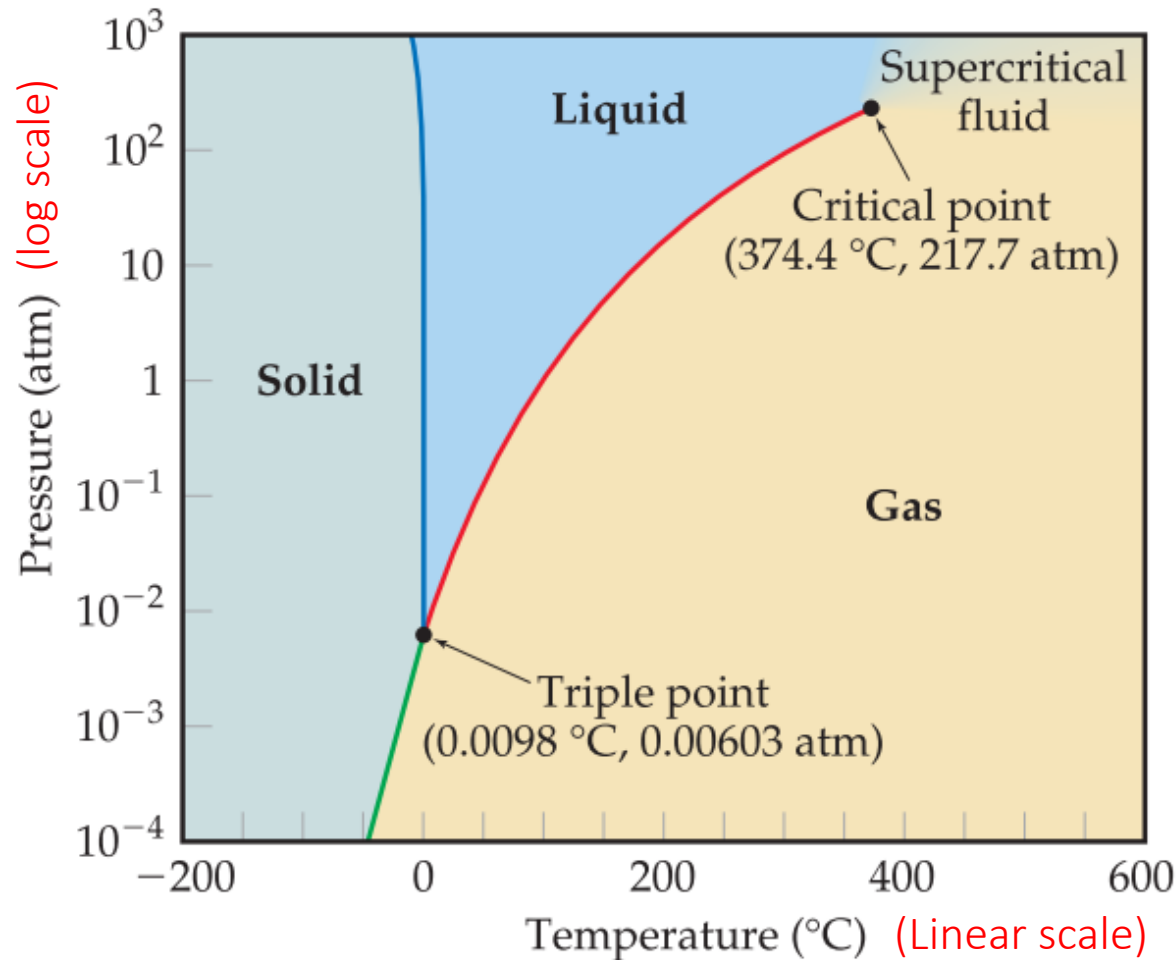


*Melting point decreases with increasing pressure (blue line) because its liquid form is more compact than its solid form

ความหนาแน่นของแข็ง < ของเหลว
เส้น AB มีค่าความชันเป็นลบ
(น้ำเป็นกรณีพิเศษ)

A = จุดรวมสาม (triple point)
4.58 torr (0.006 atm), 0.01 $^{\circ}\text{C}$

Phase Diagram of Water (H_2O)



Critical point:
 374.4°C , 217.7 atm

สมดุลวัฏภาค ($P = 1$)

ส่วนประกอบ $C = 1$, $P = 1$ $F = 3 - P = 3 - 1 = 2$

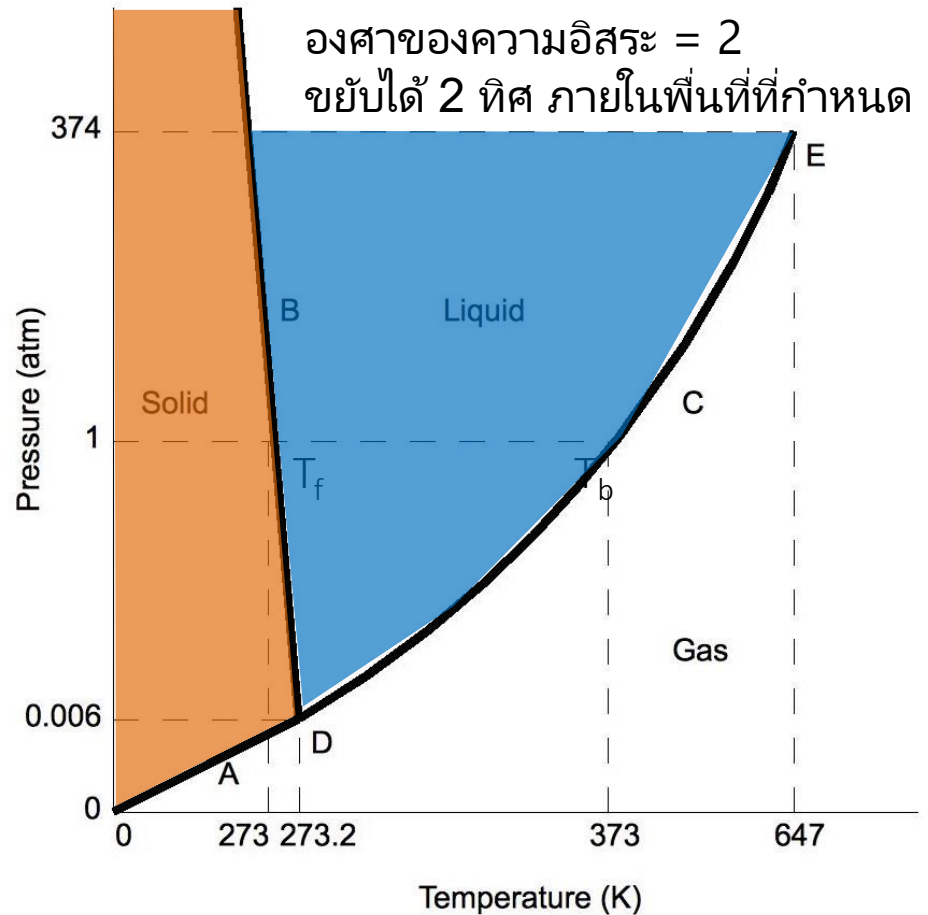
บริเวณพื้นที่ใด ๆ บนแผนภาพ

คือจุดสมดุลของ 1 เฟส

ของแข็ง ของเหลว ก๊าซ

T_f = จุดเยือกแข็ง

T_b = จุดเดือด



สมดุลวัฏภาค ($P = 2$)

ส่วนประกอบ $C = 1$, $P = 2$ $F = 3 - P = 3 - 2 = 1$

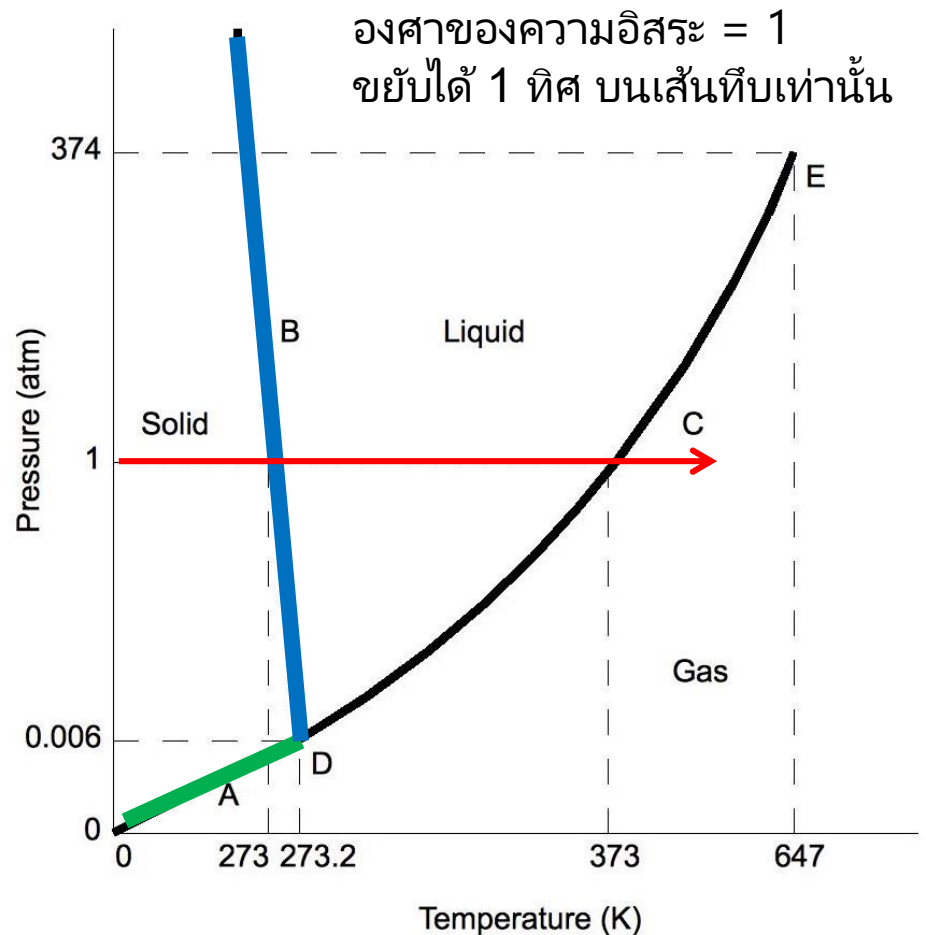
จุดใด ๆ บนเส้นทึบของแผนภาพ

คือจุดสมดุลของ 2 เฟส

AD = สมดุลของแข็ง-ก๊าซ

DB = สมดุลของแข็ง-ของเหลว

DC = สมดุลของเหลว-ก๊าซ



สมดุลวัฏภาค ($P = 3$)

ส่วนประกอบ $C = 1$, $P = 3$ $F = 3 - P = 3 - 3 = 0$

จุด D คือ จุดทริปเปิ้ลของน้ำ

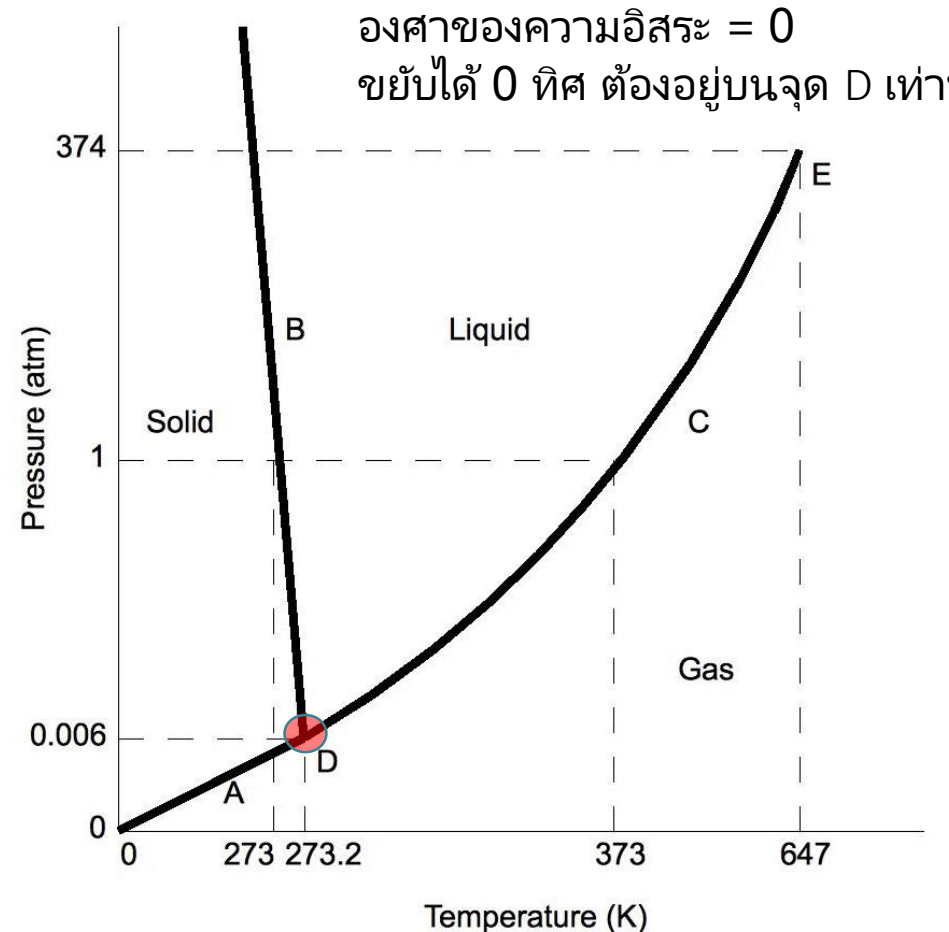
(triple point)

ซึ่งที่อุณหภูมิและความดันนี้

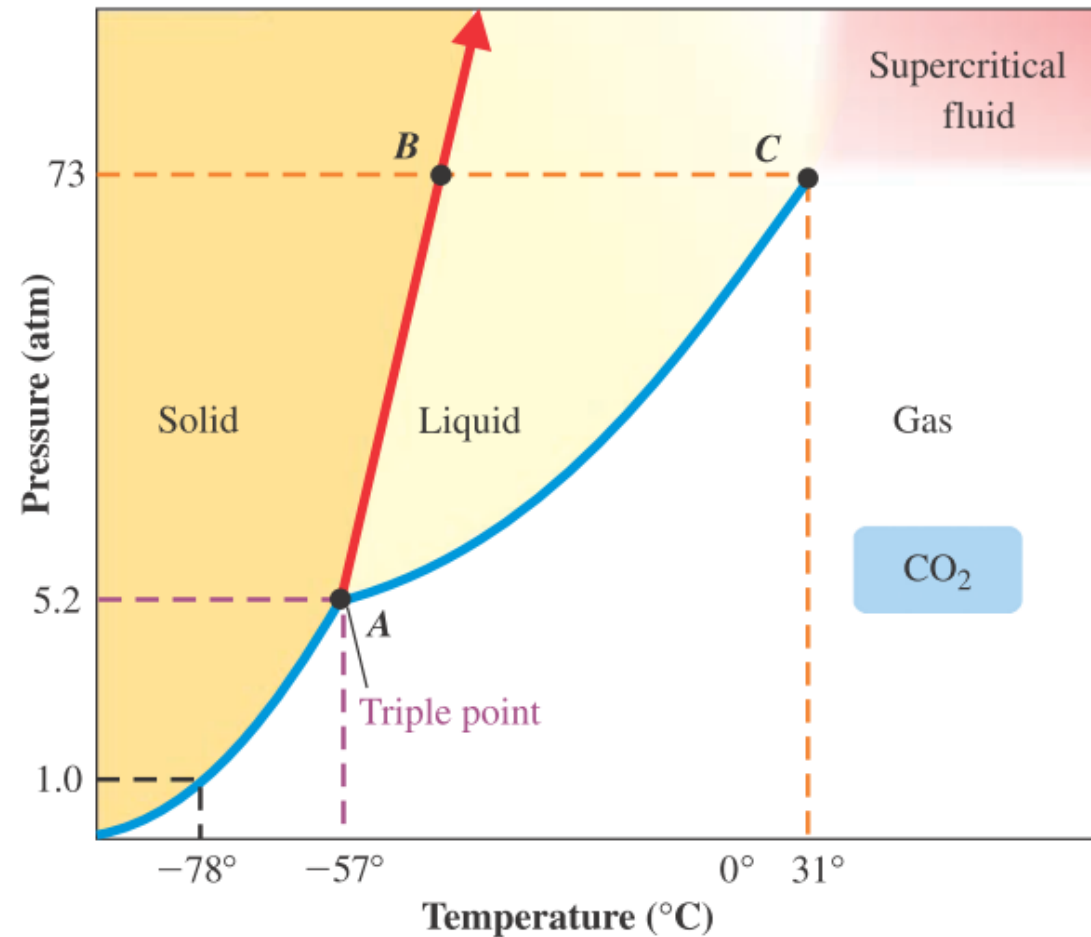
น้ำจะอยู่อย่างสมดุลทั้ง 3 เฟส

จุด E คือ จุดวิกฤติของน้ำ

(critical point)



Phase Diagram of CO₂



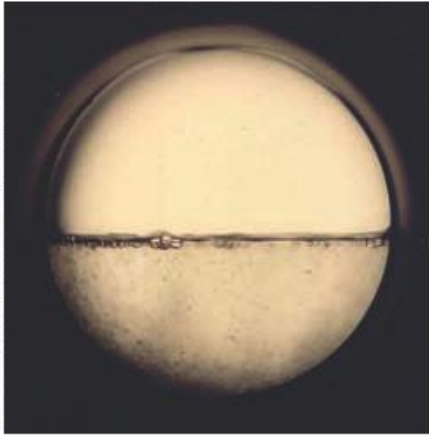
ความหนาแน่นของแข็ง > ของเหลว

เส้น AB มีค่าความชันเป็นบวก
(สสารส่วนใหญ่)

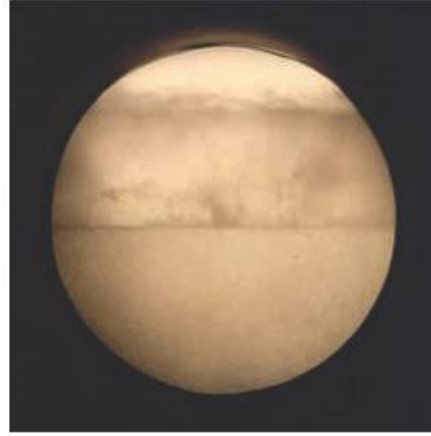
A = จุดร่วมสาม (triple point)
5.2 atm, -57 °C

C = จุดวิกฤติ
73 atm, 31 °C

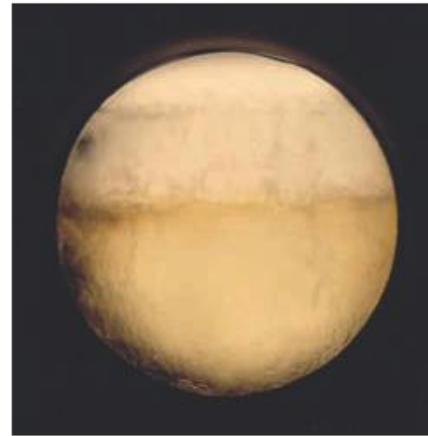
การเปลี่ยนแปลงเฟสของ CO_2 ก่อนและหลังจุดวิกฤติ



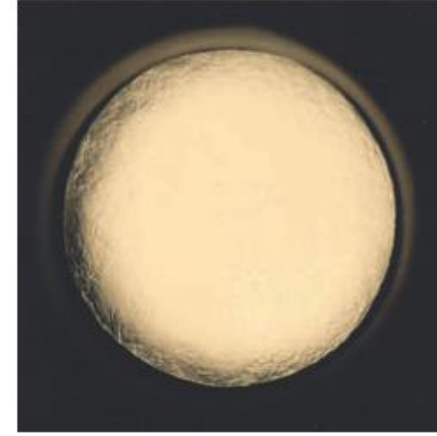
The separate phases of CO_2 are seen through the window in a high-pressure vessel.



As the sample warms and the pressure increases, the meniscus becomes less distinct.



As the temperature continues to increase, it is more difficult to distinguish the liquid and vapor phases.



Above the critical T and P , distinct liquid and vapor phases are no longer in evidence. This homogeneous phase is "supercritical CO_2 ."

เมื่อ P และ T
สูงกว่าจุดวิกฤติ

Phase rule for 1-component systems

สารบริสุทธิ์ ส่วนประกอบ $C = 1$

ตัวอย่างเช่น น้ำบริสุทธิ์

$$F = C - P + 2$$

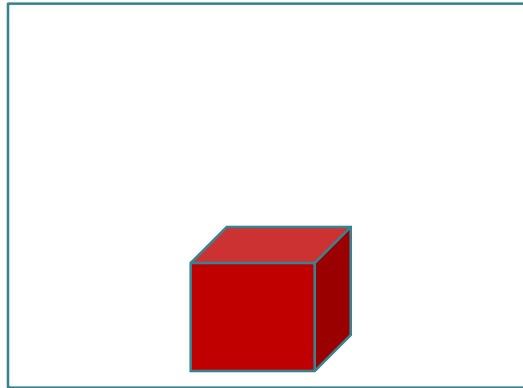
$$F = 1 - P + 2$$

$$F = 3 - P$$

ภูมิภาคหรือเฟสของน้ำ P นั้นมีค่าได้ตั้งแต่ 1 ถึง 3 ซึ่งเท่ากับ
จำนวนสถานะทั้งสามของน้ำได้แก่ ของแข็ง / ของเหลว / ก๊าซ

1 component, 2 phase systems ($C=1$, $P=2$)

Solid / Liquid



Solid / Gas



Liquid / Gas

Chemical Potential ศักย์เคมี μ

Gibbs free energy per mole

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

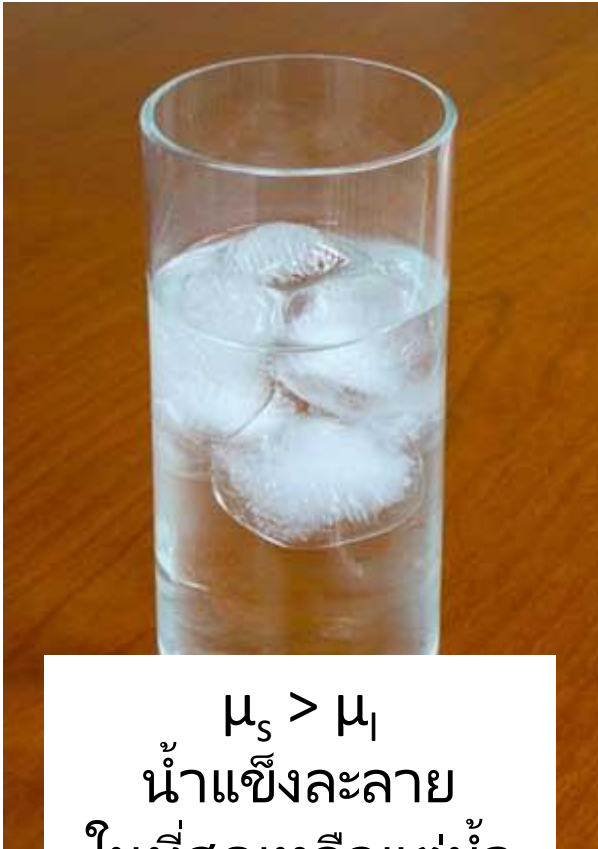
G = Gibbs energy

N = number of components

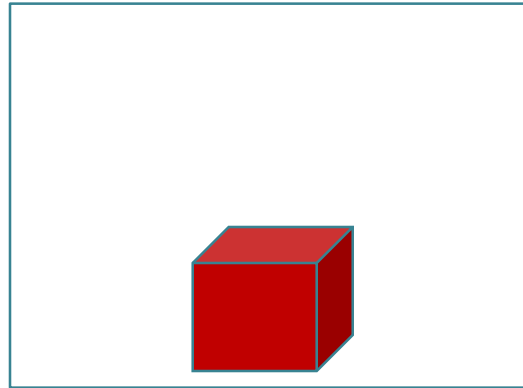
- ศักย์เคมีบอกเราได้ว่า จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสทิศทางใด
- ระบบใด ๆ ก็ตามต้องการเข้าสู่สภาวะที่ศักย์เคมีต่ำสุด Thermodynamics
- แต่ไม่สามารถบอกได้ถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา Rate of reaction

ที่สภาวะปกติธรรมดา (ไม่สมดุล non-equilibrium)

Solid / Liquid



$\mu_s > \mu_l$
น้ำแข็งละลาย
ในที่สุดเหลือแต่น้ำ



Solid / Gas

$\mu_s > \mu_g$
การระเหิด



Liquid / Gas

$\mu_l > \mu_g$
การระเหย

สภาวะสมดุล Phase Equilibria

$$\mu_s(T, P) > \mu_l(T, P) \quad \text{น้ำแข็ง} \rightarrow \text{น้ำ}$$

$$\mu_s(T, P) = \mu_l(T, P) \quad \text{สมดุลน้ำแข็ง/น้ำ}$$

$$\mu_s(T, P) < \mu_l(T, P) \quad \text{น้ำ} \rightarrow \text{น้ำแข็ง}$$

ในที่นี้เราสนใจเฉพาะเฟสต่างๆที่อยู่ในสภาวะสมดุล

การเปลี่ยนแปลงของ $P(T)$ หรือ $T(P)$ ที่สมดุลบอกอะไรเรา

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

ที่สมดุลเรารู้ว่า

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

การเปลี่ยนแปลง T, P

จะทำให้ระบบเสียสมดุล

$$\mu_\alpha \rightarrow \mu_\alpha + \delta\mu_\alpha \quad \text{ศักย์เคมี } \alpha \text{ เปลี่ยนแปลง}$$

$$\mu_\beta \rightarrow \mu_\beta + \delta\mu_\beta \quad \text{ศักย์เคมี } \beta \text{ เปลี่ยนแปลง}$$

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

ถ้าระบบยังสมดุลอยู่ แสดงว่าศักย์เคมีที่เปลี่ยนแปลงไปของเฟส α และ β มีค่าเท่ากัน

entropy temperature

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

volume pressure

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

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

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

การเปลี่ยนแปลง T, P ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลง S, V

Clausius–Clapeyron equation

$$G = H - TS$$

Gibbs Free Energy

 p Pressure V Volume T Temperature S Entropy μ Chemical potential N Particle number

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

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

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

แทนค่า S (J K^{-1}) ลงในสมการ
 H (Joule), T (Kelvin)

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

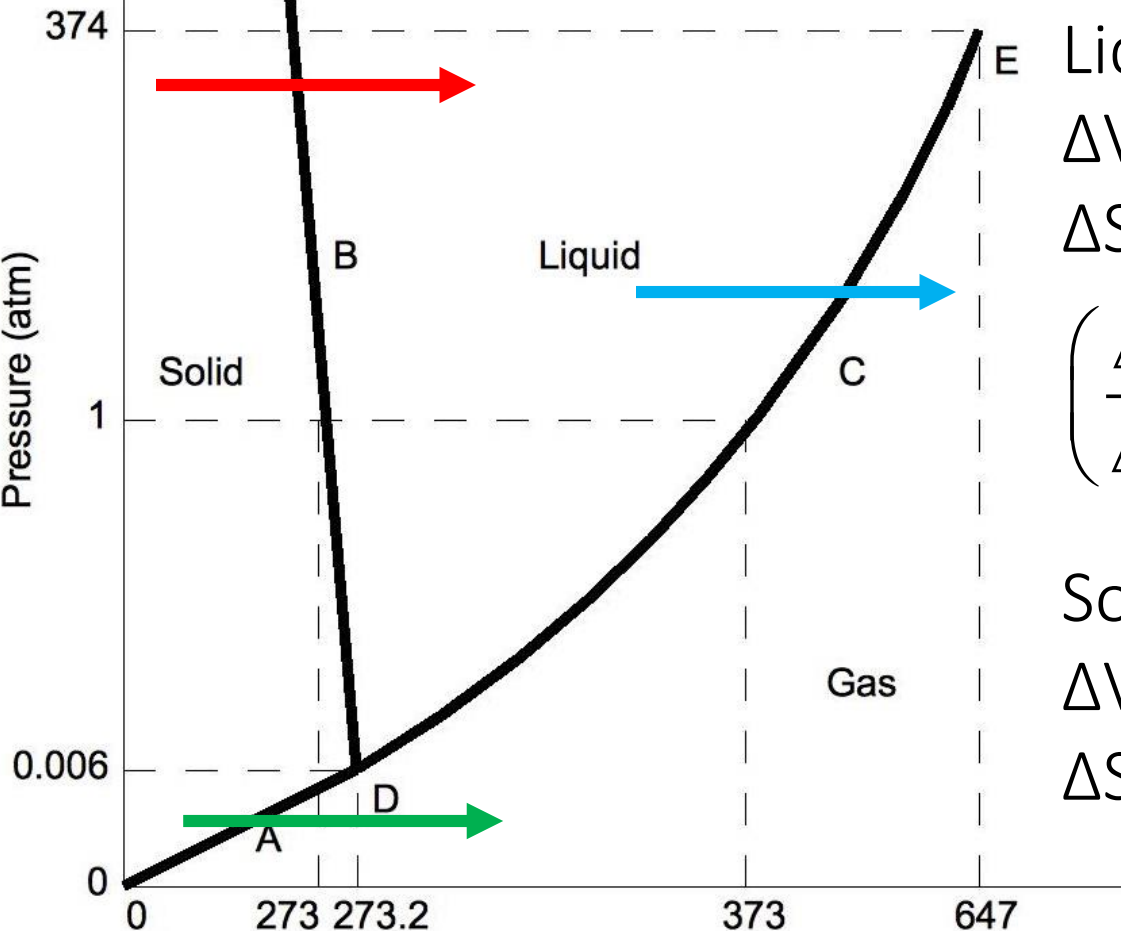
Solid $\rightarrow$ Liquid

$$\Delta V \geq 0$$

$$\Delta S > 0$$

ความดัน (บรรยากาศ)

Pressure (atm)



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

Liquid $\rightarrow$ Gas

$$\Delta V \gg 0$$

$$\Delta S > 0$$

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

Solid $\rightarrow$ Gas

$$\Delta V \gg 0$$

$$\Delta S \gg 0$$

Temperature (K) อุณหภูมิ (เคลวิน)

Sample question 1

ระบบดังต่อไปนี้ประกอบไปด้วยทั้งหมดกี่เฟส

- น้ำแข็งที่แตกตัวเป็นก้อนเล็กๆที่ 0°C
- การเติมน้ำแข็งลงในแก้วที่มีน้ำอัดลม
- ก๊าซ 3 ชนิดถูกอัดรวมกันอยู่ในลูกโป่ง

Sample question 2

จาก Phase Diagram นี้

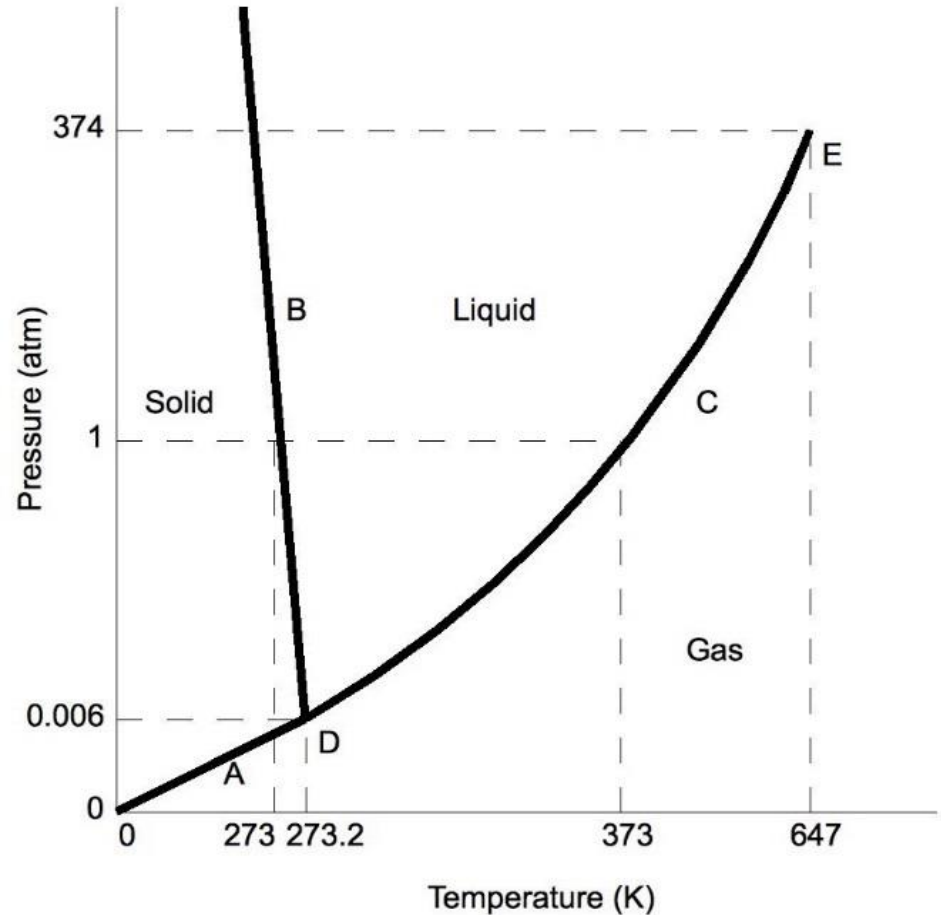
- จุด D และ E คือ ?

- เส้นใดคือสมดุลระหว่าง

ของแข็ง - ของเหลว

ของเหลว - ก๊าซ

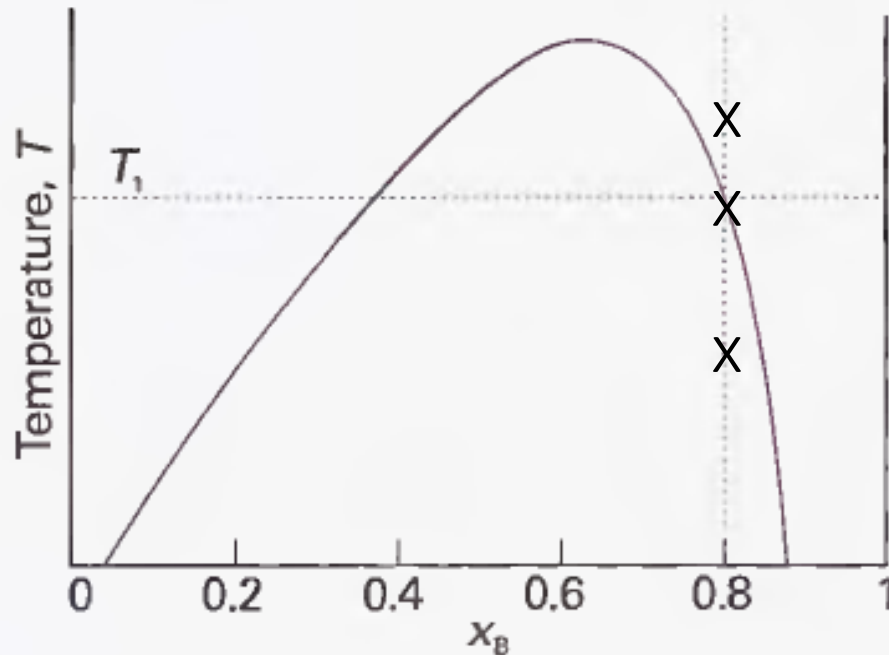
ของแข็ง - ก๊าซ



- ถ้าต้องการให้ของแข็งระเหิดต้องทำอย่างไร

Sample question 3

สารละลายผสมระหว่าง A) น้ำ กับ B) 2-methyl-1-propanol ที่
สัดส่วนโมล $X_B = 0.8$ จงอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อให้
ความร้อนแก่ระบบ ระบุจำนวนเฟส ส่วนประกอบ และ สัดส่วน
ของแต่ละเฟส ทุกขั้นตอน



Sample question 4

จาก Gibbs Phase Rule จงระบุองศาของคามอิสระ (F) ทั้งหมด
ที่เป็นไปได้ของ

- ระบบที่มี 1 องค์ประกอบ
- ระบบที่มี 2 องค์ประกอบ

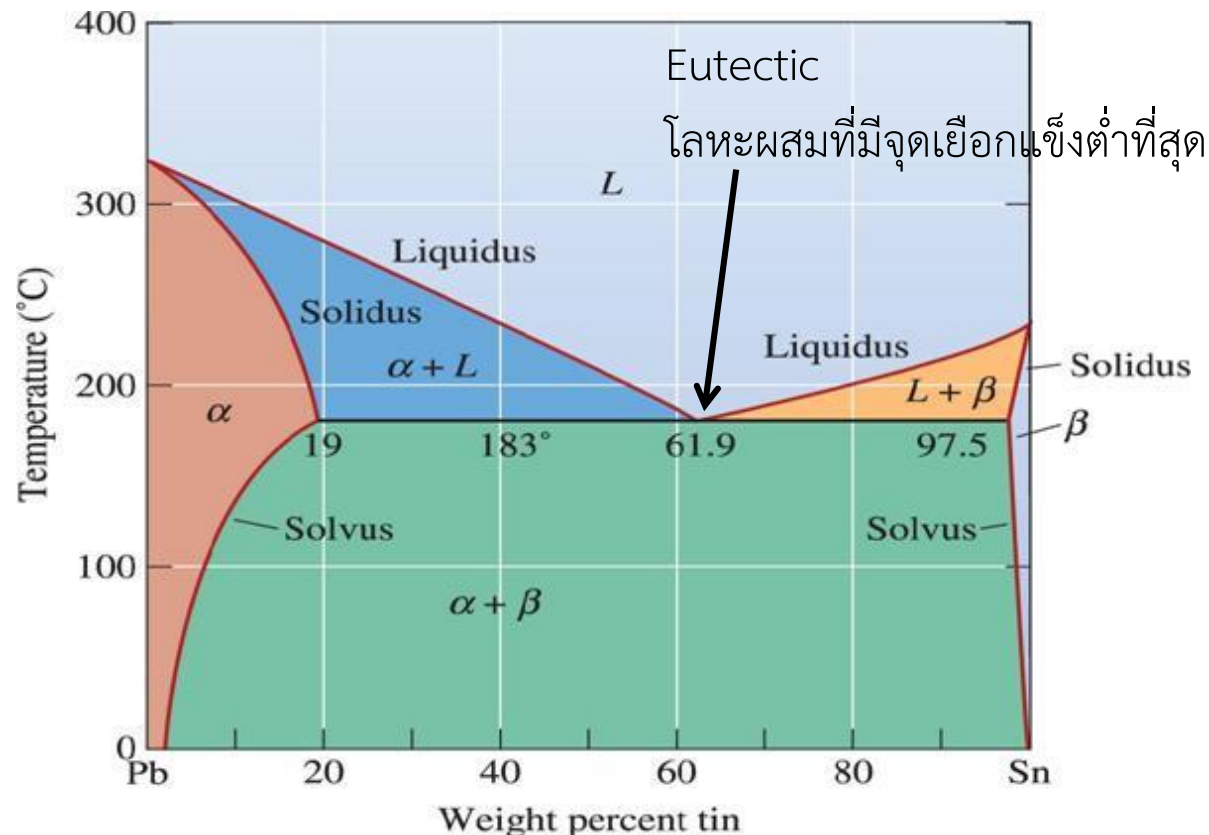
ค่าต่างๆขององศาของคามอิสระที่ได้หมายความว่าอย่างไร

แผนภาพวัฏภาคที่มีสองส่วนประกอบ

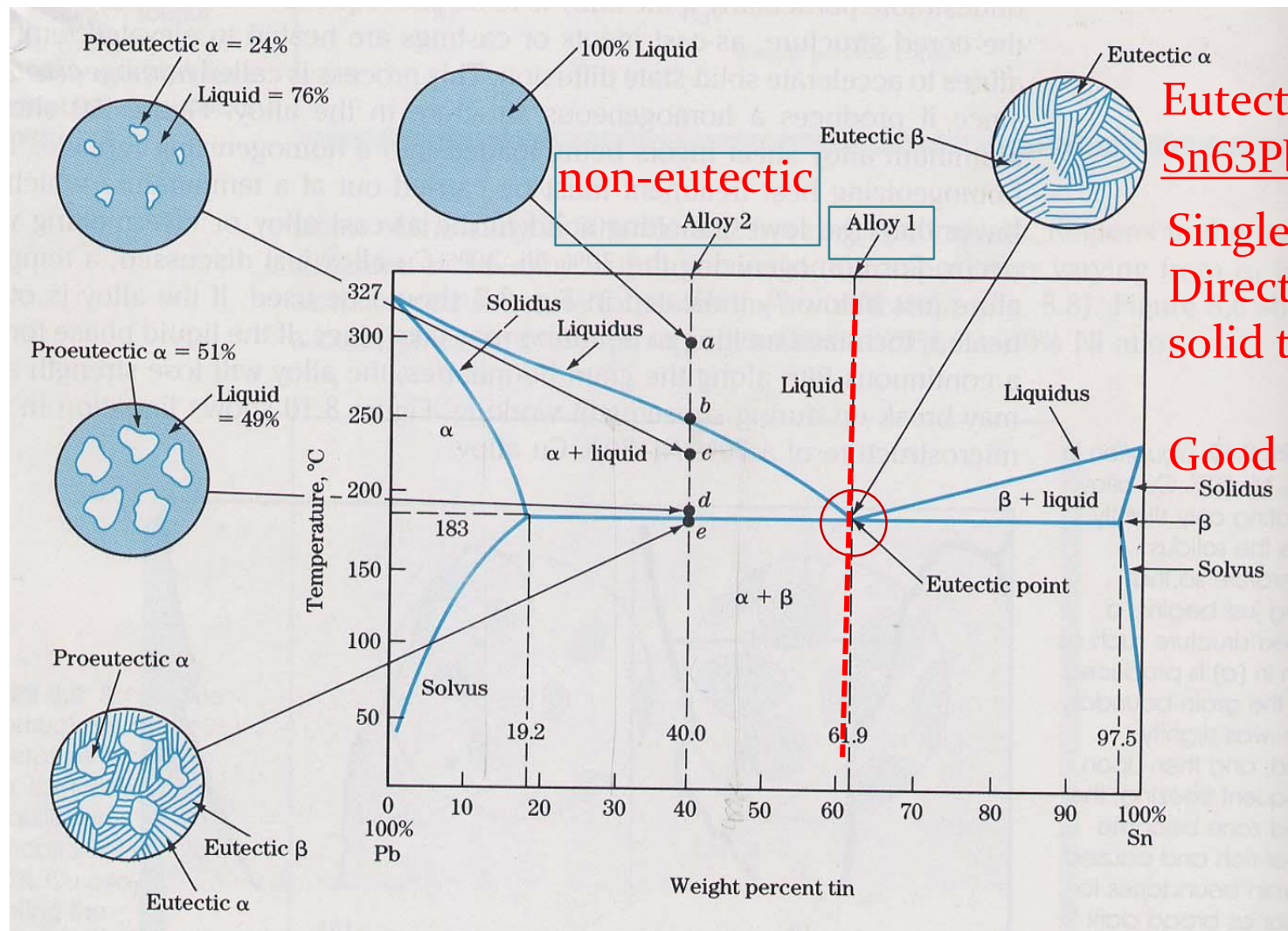
โลหะผสมตะกั่ว (Pb) – ดีบุก (Sn) ส่วนประกอบ $C = 2$, $P = 2$

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

ในที่นี้ความดันคงที่
ตัวแปรอิสระสองตัวคือ
อุณหภูมิและ
สัดส่วนของโลหะ



Sn-Pb phase diagram



Eutectic
Sn63Pb37 wt%

Single mp.
Directly from
solid to liquid

Good solder!

แผนภาพวัฏภาคที่มีสองส่วนประกอบ

สารละลายผสมหรือโลหะผสม ส่วนประกอบ $C = 2$

ตัวอย่างเช่น ระบบ Phenol-น้ำ

$$F = C - P + 2$$

$$F = 2 - P + 2$$

$$F = 4 - P$$

$$F' = 3 - P$$

ตัวแปรอิสระได้แก่ ความดัน (P), อุณหภูมิ (T), ส่วนประกอบ (X_n)

F' คือการทำให้หนึ่งในสามตัวแปรนี้คงที่, $F' = 1$ (สมดุลสอง), 2 (สมดุลหนึ่ง)

Phase rule, 2-component systems

โลหะผสมตะกั่ว-ดีบุก ส่วนประกอบ $C = 2$, $P = 2$

$$F = C - P + 2$$

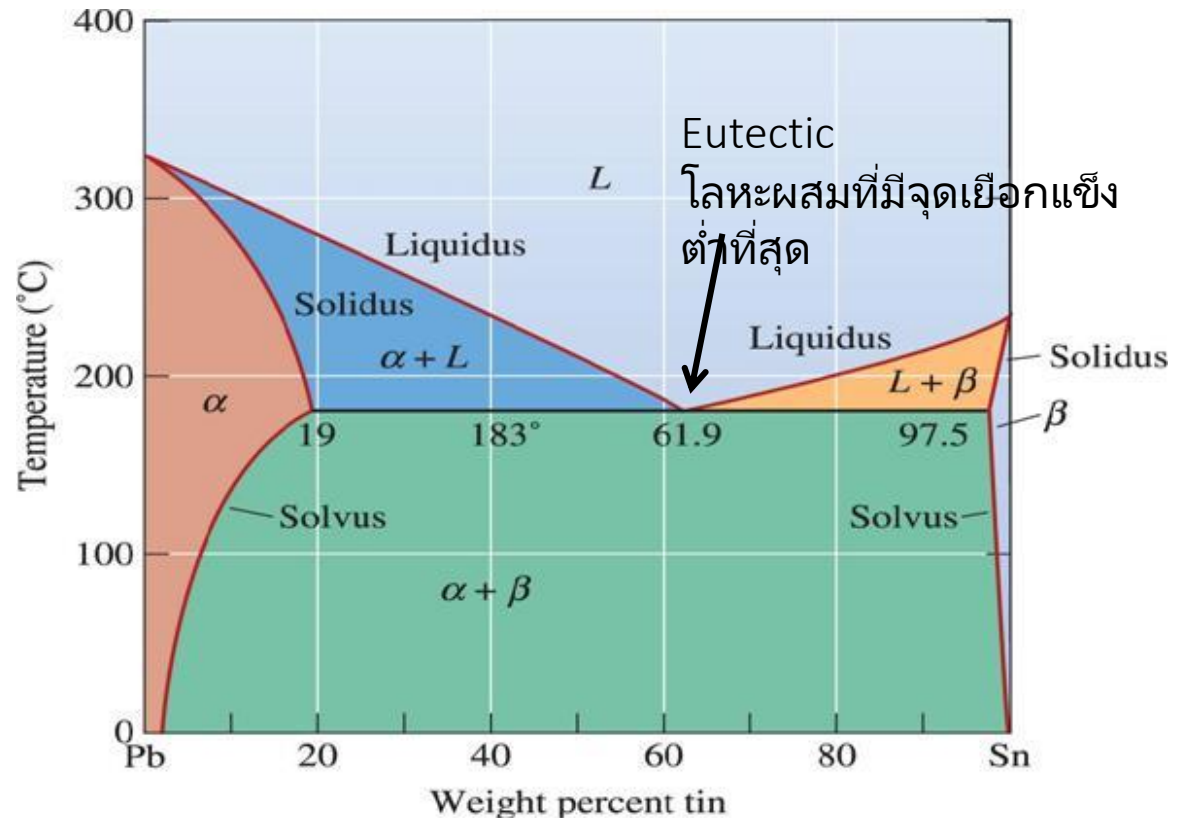
$$= 2 - 2 + 2 = 2$$

ในที่นี่ **ความดันคงที่**

ตัวแปรอิสระสองตัวคือ

อุณหภูมิและ

สัดส่วนของโลหะ



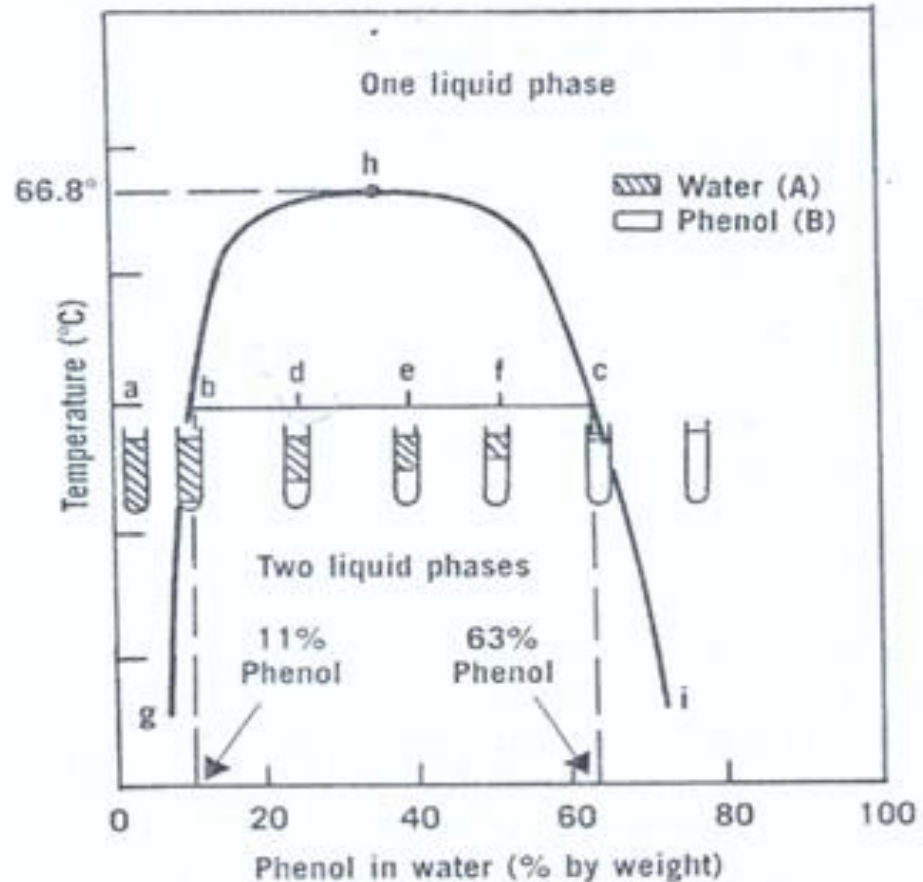
Phase rule, 2-component systems

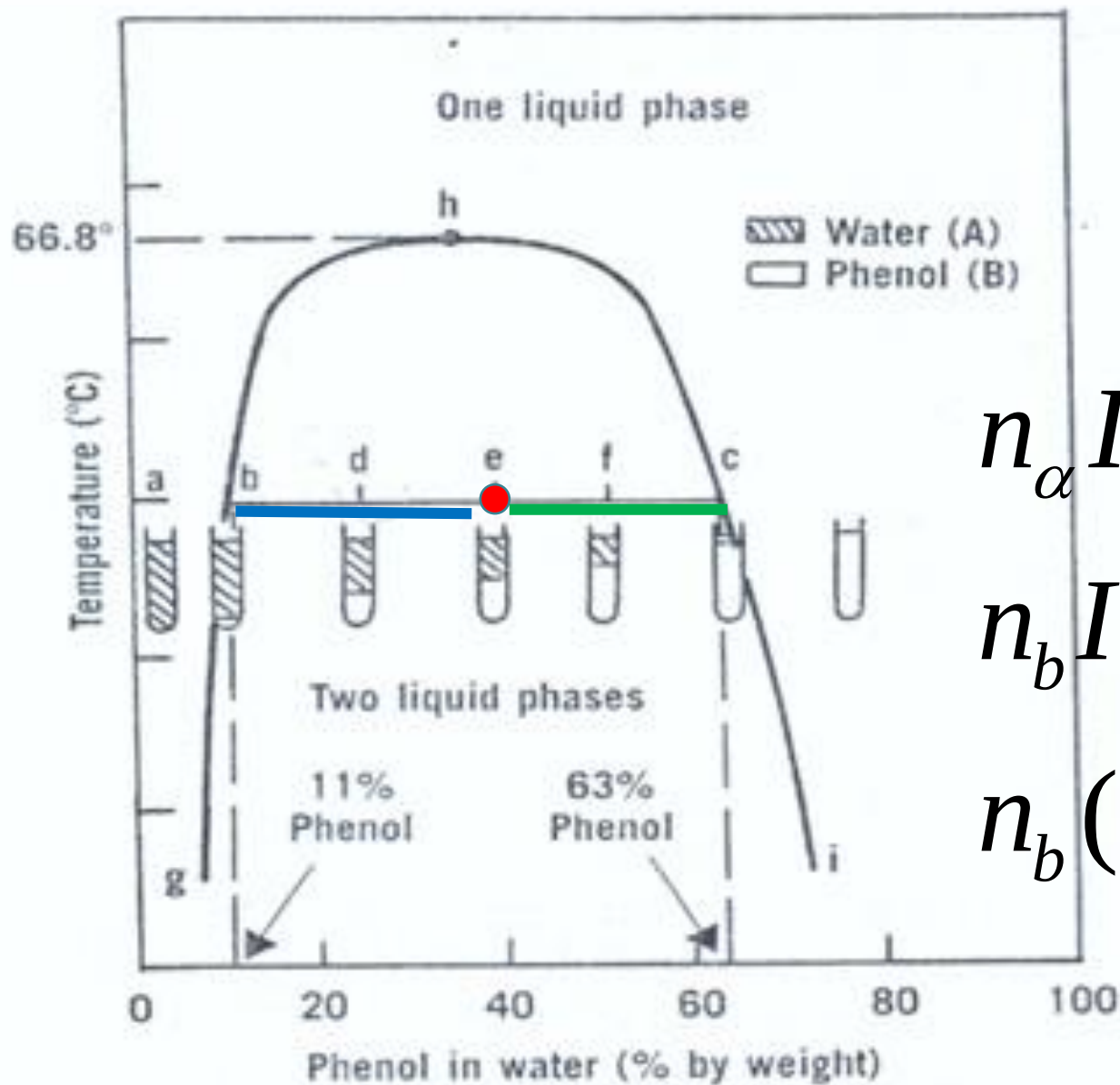
ระบบ Phenol-น้ำ ส่วนประกอบ $C = 2$, $P = 2$

$$F = C - P + 2$$

$$= 2 - 2 + 2 = 2$$

ในที่นี้ความดันคงที่
ตัวแปรอิสระสองตัวคือ
อุณหภูมิและ
สัดส่วนของมวล phenol/น้ำ



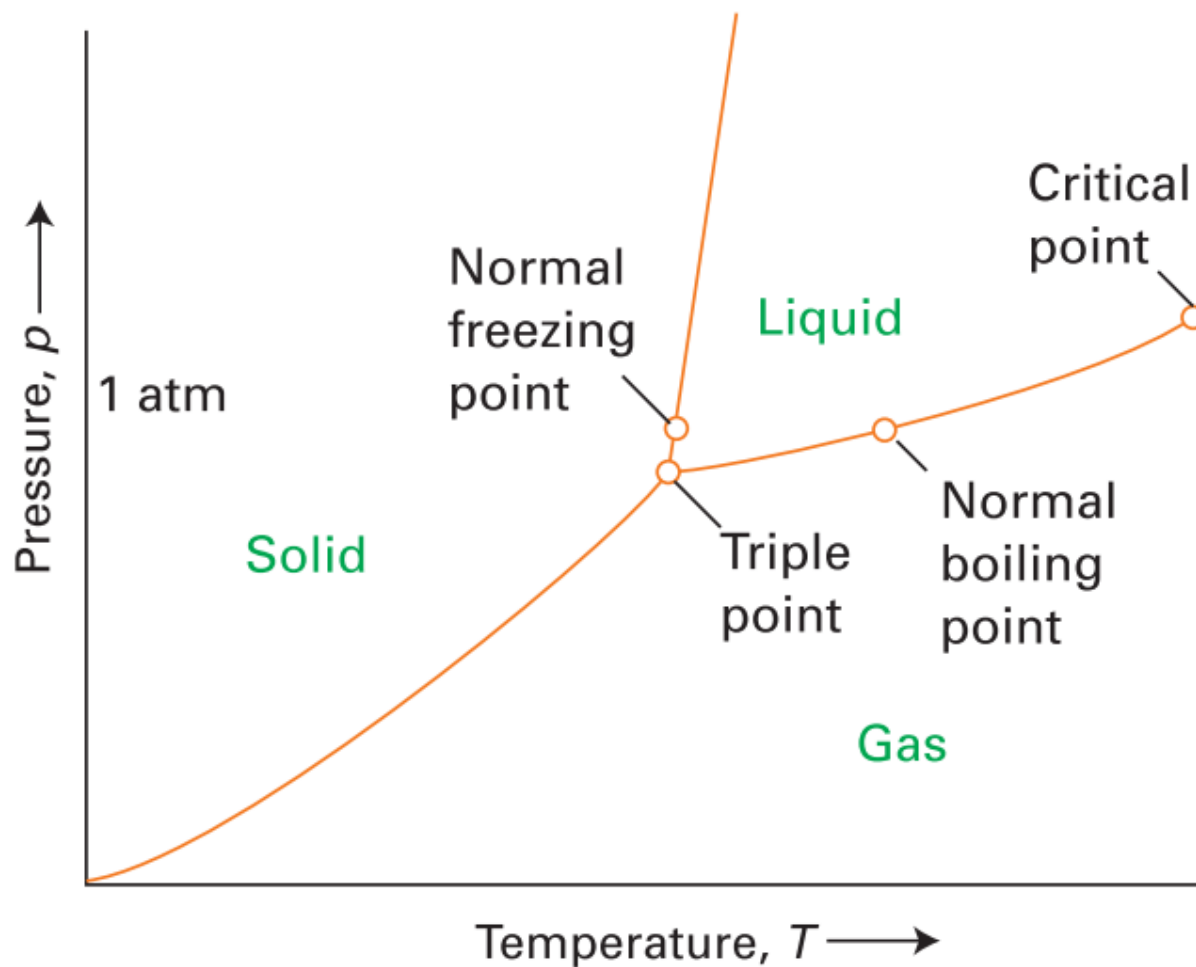


$$n_{\alpha} I_{\alpha} = n_{\beta} I_{\beta}$$

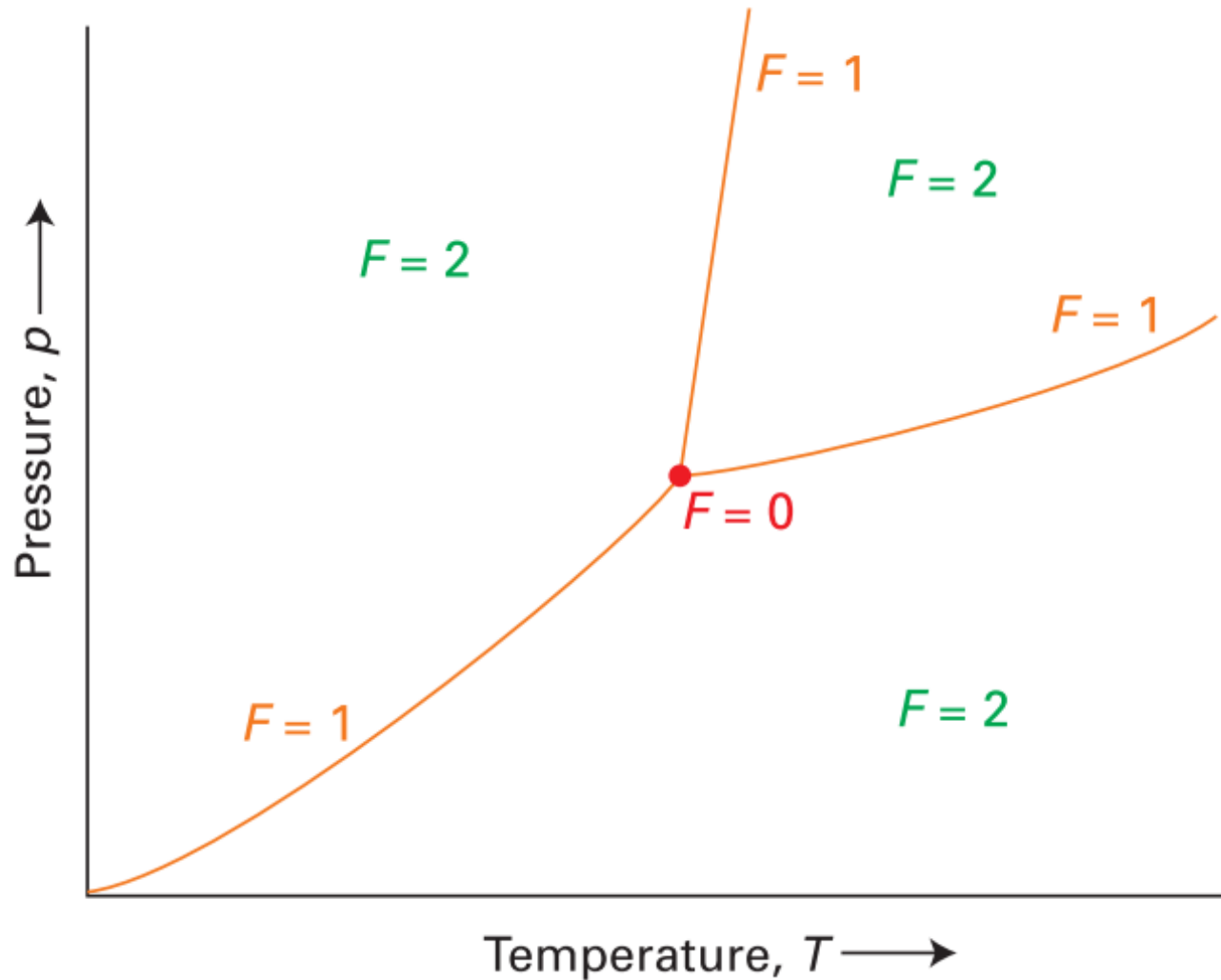
$$n_b I_{\alpha} = n_c I_{\beta}$$

$$n_b (be) = n_c (ec)$$

Summary of important points in phase diagrams

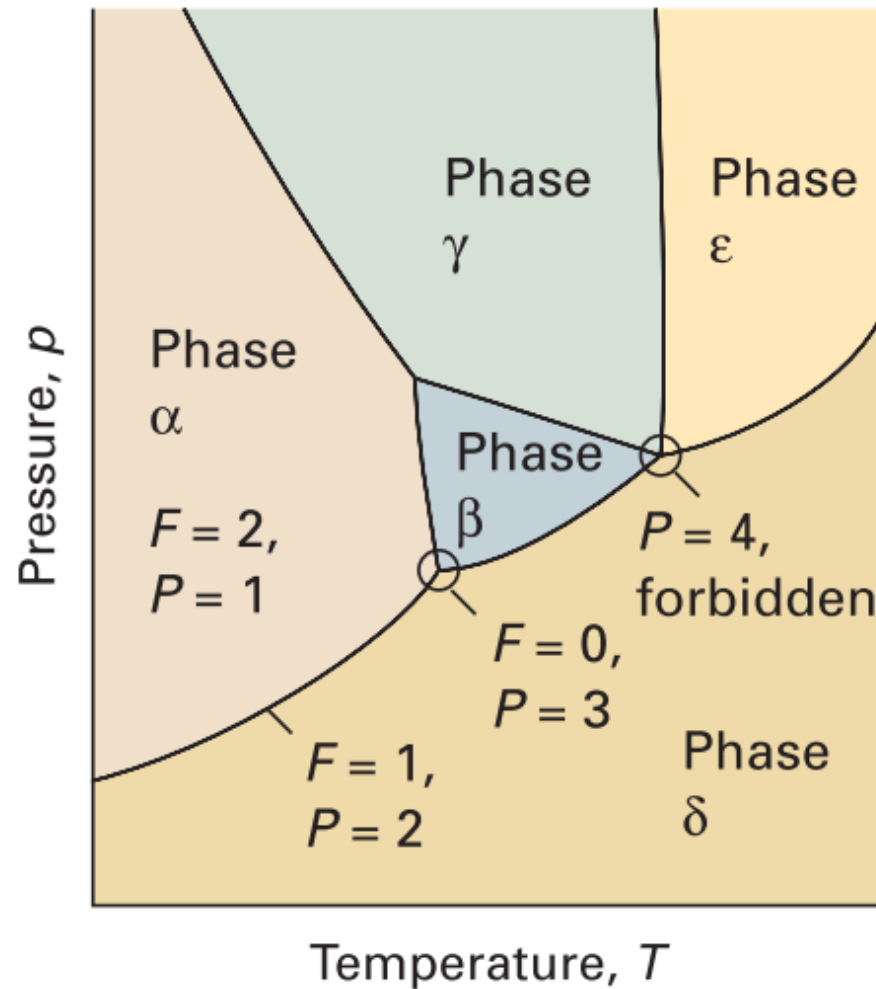


Summary of Degrees of Freedom องศาของอิสระ

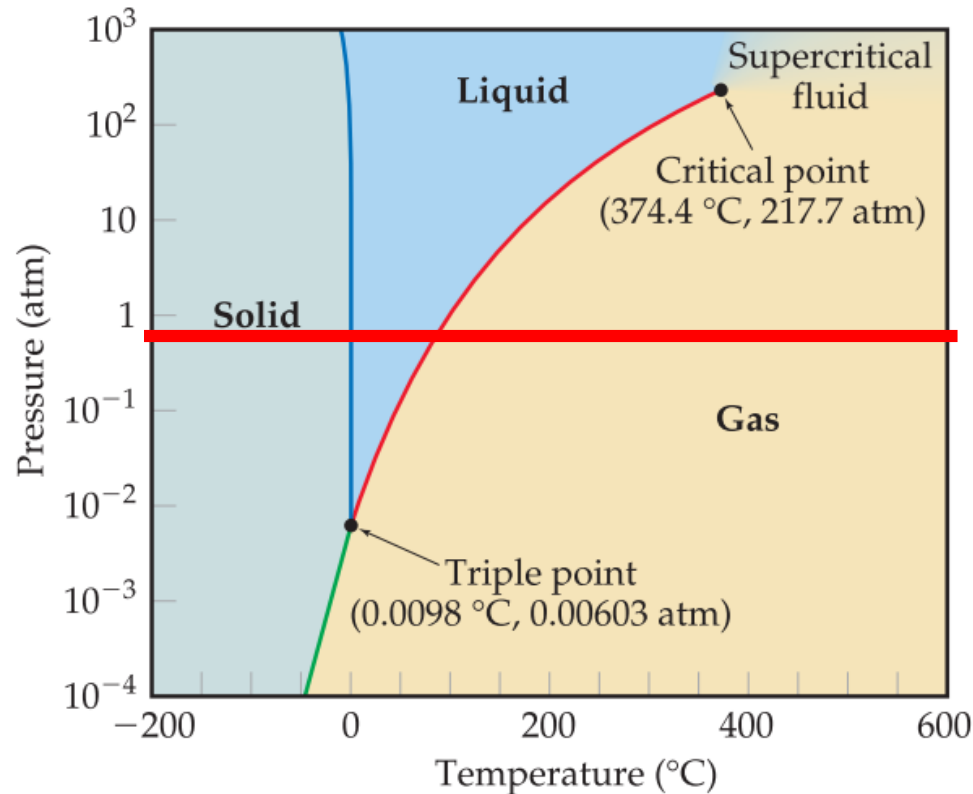


$$F = C - P + 2$$

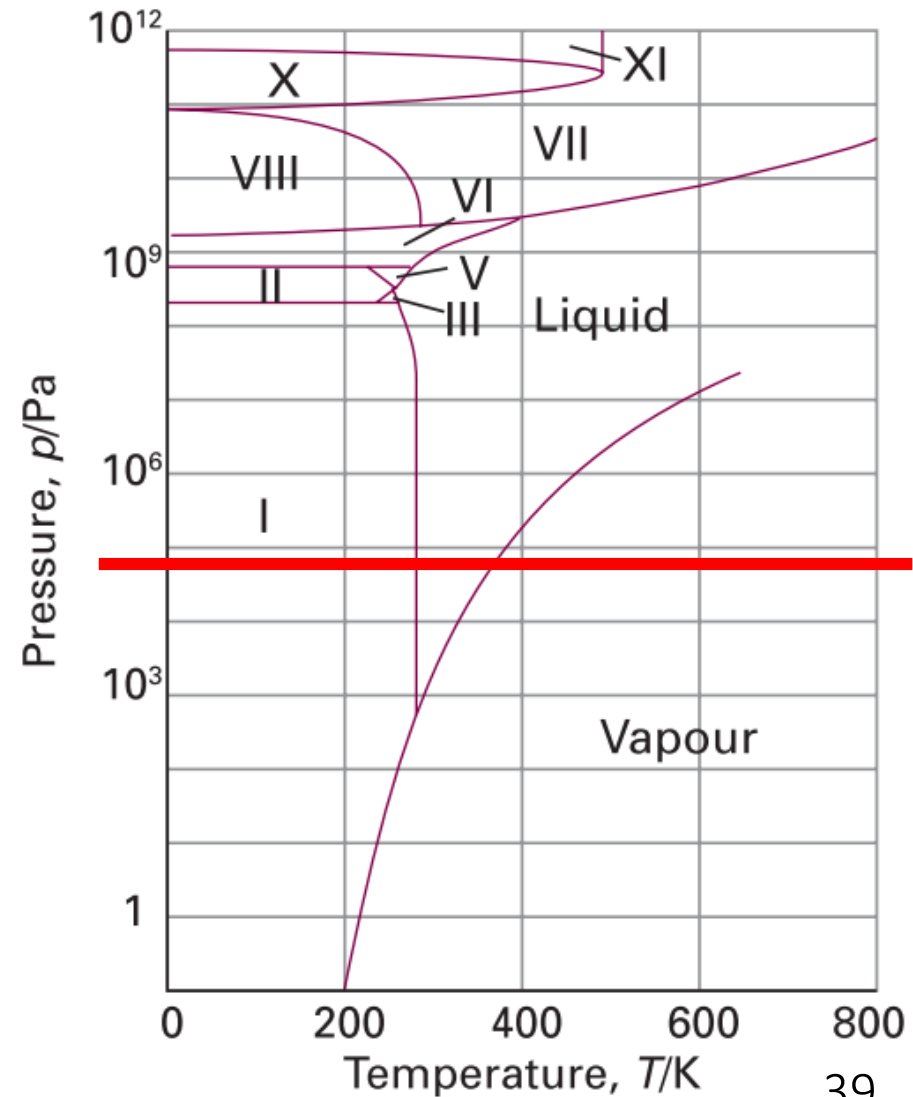
Degrees of Freedom (for 1-component system)



Phase diagram of water at very high pressures

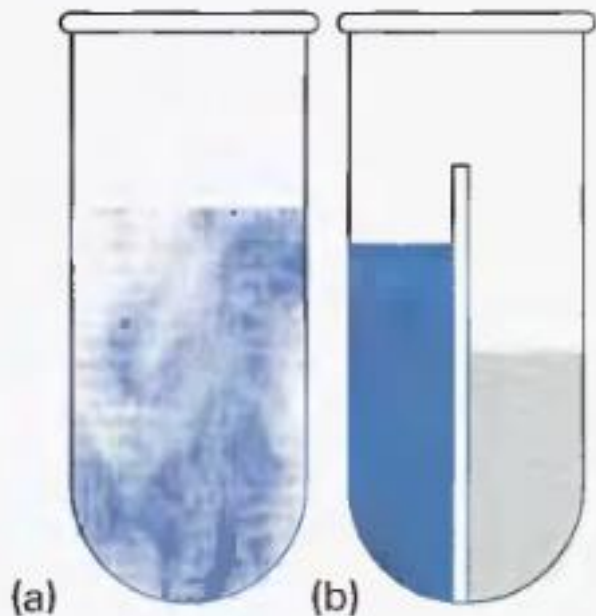


$1\text{ atm} = 101,325\text{ pascals} = 1 \times 10^5\text{ Pa}$



Immiscible liquids ของเหลวที่ไม่ผสมกัน

Octane / H₂O



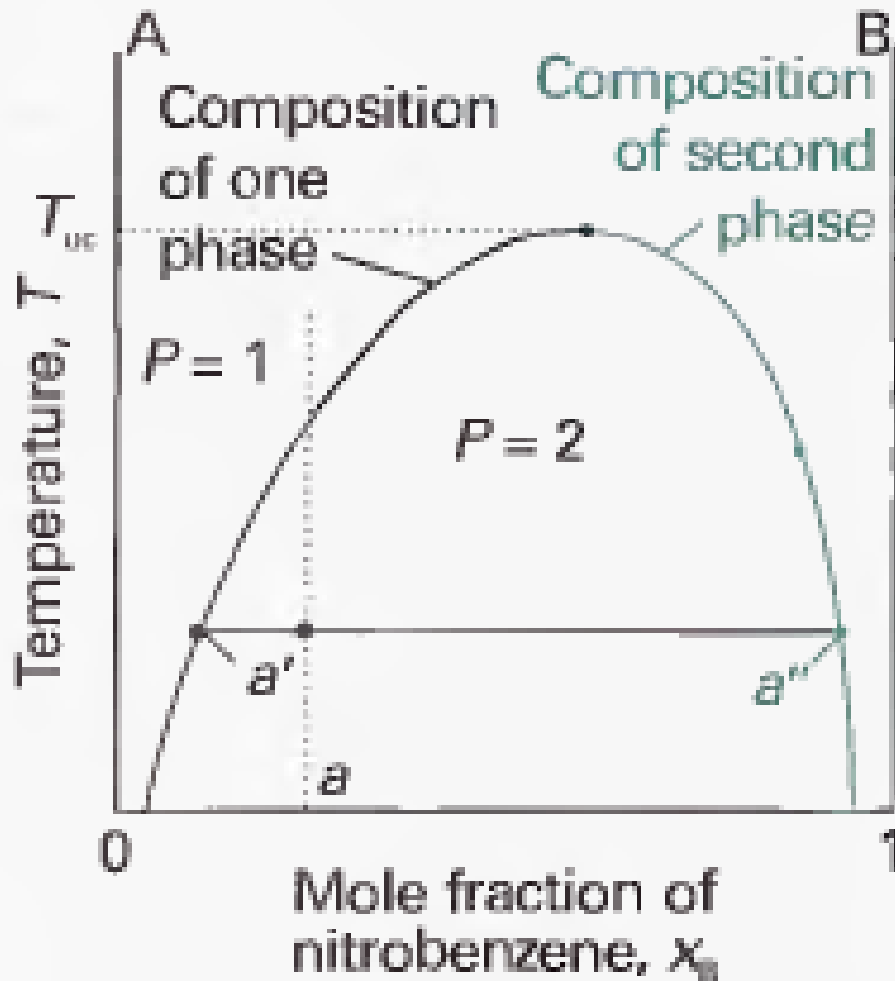
Very tiny amount of A in B, vice versa
And can be thought of as two species

Boiling occurs when the total vapour pressure equals atmospheric pressure

Steam distillation enables heat sensitive, water-insoluble compounds to be distilled at lower than normal boiling point.

low volatility liquids would still lead to low distillation yield

Liquid – Liquid phase diagrams ($T - x_n$ graph)



Same interpretation as liquid-vapour diagrams

Partially miscible liquids
Hexane / nitrobenzene

$P = 2, F' = 1$ (const. pressure)

$P = 1, F' = 2$ (T and x_n varies)

$a', A \gg B$ | $a'', B \gg A$ (2-Phase)

Beyond a'' , $B \gg A$ (1-Phase)

Critical solution temperature อุณหภูมิวิกฤติ 1

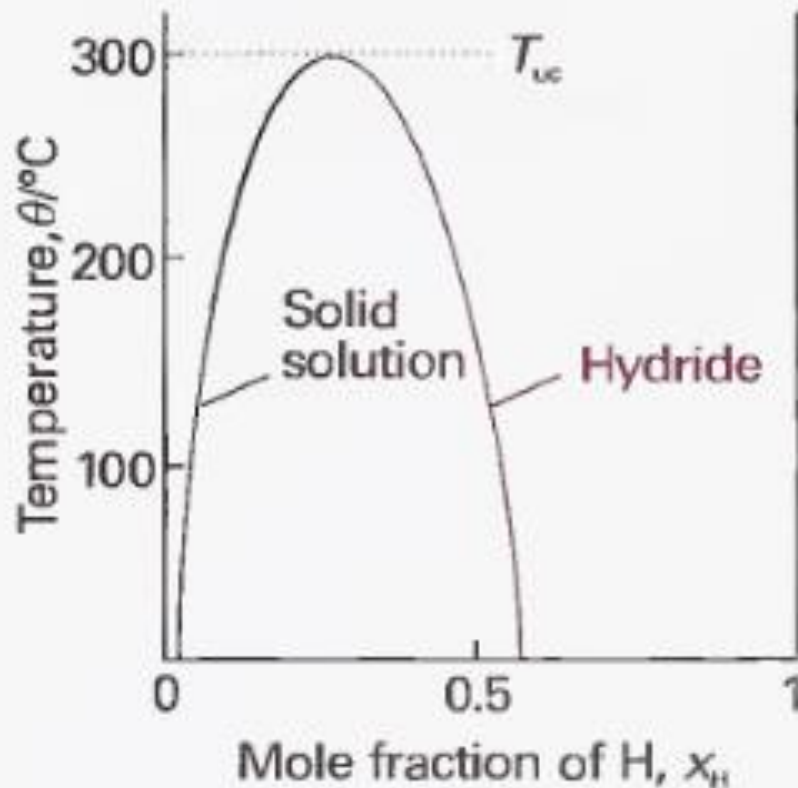


Fig. 6.21 The phase diagram for palladium and palladium hydride, which has an upper critical temperature at 300°C.

Upper critical solution temp.
= highest temperature where
phase separation occurs

Phenol / water

Palladium / hydrogen

Needs high thermal motion to
overcome the potential
energy advantage of mixing

Critical solution temperature อุณหภูมิวิกฤติ 2

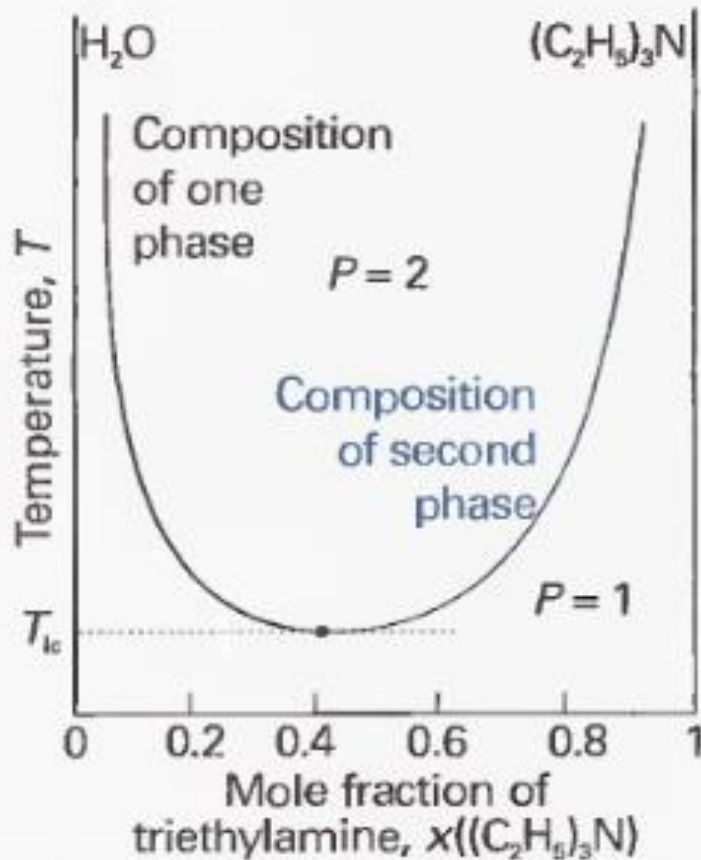


Fig. 6.24 The temperature–composition diagram for water and triethylamine. This system shows a lower critical temperature at 292 K. The labels indicate the interpretation of the boundaries.

Lower critical solution temp.
= lowest temperature where
phase separation occurs

Water / trimethylamine

More miscible at lower
temperature because they
form weak complexes

Tutorial Questions

Sample question 1

ระบบดังต่อไปนี้ประกอบไปด้วยทั้งหมดกี่เฟส ($P = ?$)

- น้ำแข็งที่แตกตัวเป็นก้อนเล็กๆที่ 0°C $P=1$ $C=1$
- การเติมน้ำแข็งลงในแก้วที่มีน้ำอัดลม $P=3$ $C=3$
- ก๊าซ 3 ชนิดถูกอัดรวมกันอยู่ในลูกโป่ง $P=1$ $C=3$
- ละลายเกลือในน้ำจนอิ่มตัวแล้วตกตะกอน

$$F = C - P + 2$$

Gibbs Phase Rule

Sample question 2

จาก Phase Diagram นี้

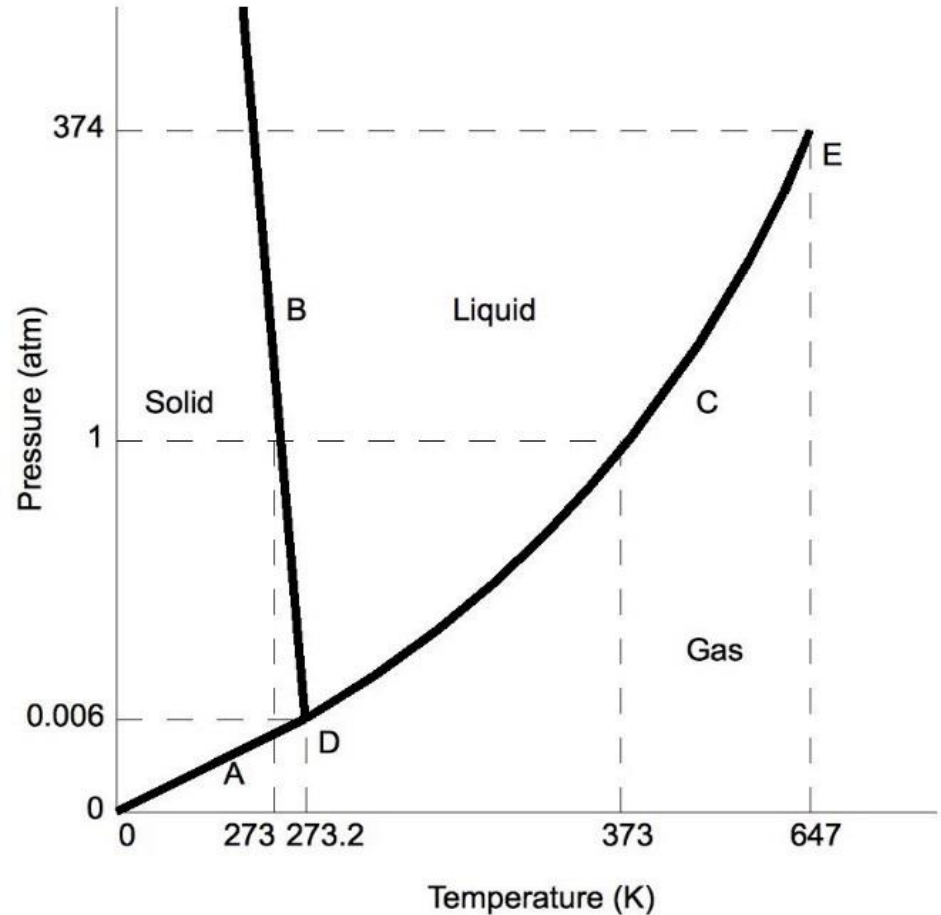
- จุด D และ E คือ ?

- เส้นใดคือสมดุลระหว่าง

ของแข็ง - ของเหลว

ของเหลว - ก๊าซ

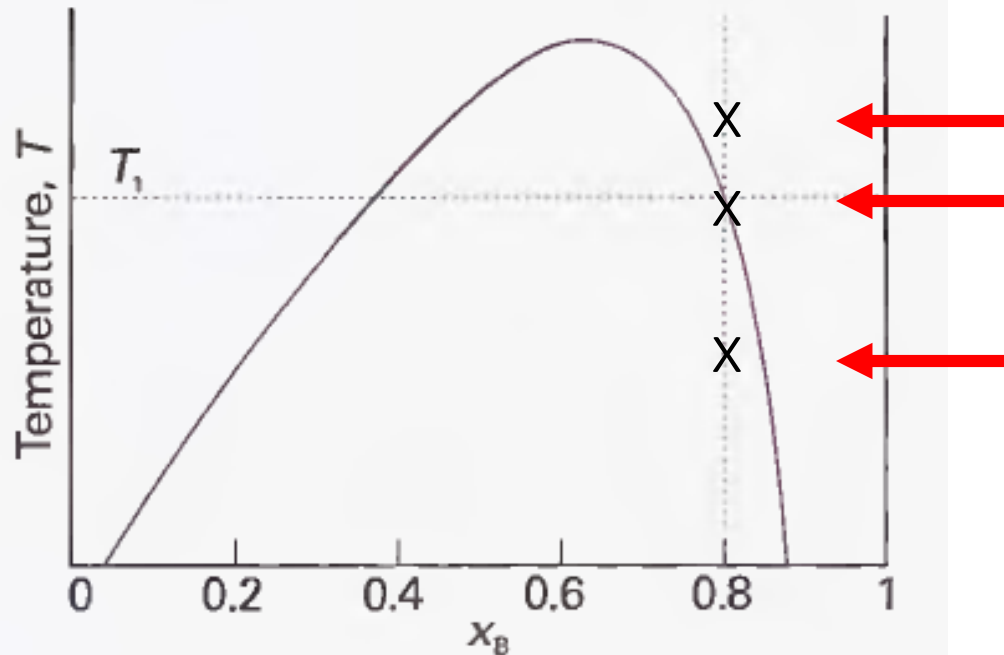
ของแข็ง - ก๊าซ



- ถ้าต้องการให้ของแข็งระเหิดต้องทำอย่างไร

Sample question 3

สารละลายผสมระหว่าง A) น้ำ กับ B) 2-methyl-1-propanol ที่
สัดส่วนโมล $X_B = 0.8$ จงอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อให้
ความร้อนแก่ระบบ ระบุจำนวนเฟส ส่วนประกอบ และ สัดส่วน
ของแต่ละเฟส ทุกขั้นตอน



Sample question 4

จาก Gibbs Phase Rule จงระบุองศาของคามอิสระ (F) ทั้งหมด
ที่เป็นไปได้ของ

- ระบบที่มี 1 องค์ประกอบ $C=1, F=?, ??, ???$
- ระบบที่มี 2 องค์ประกอบ $C=2, F=?, ??, ???$

ค่าต่างๆขององศาของคามอิสระที่ได้หมายความว่าอย่างไร

$$F = C - P + 2$$

Gibbs Phase Rule