

## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

- **Φάση:** μια μορφή της ύλης που είναι σε όλη της την έκταση ομοιόμορφη σε χημική σύσταση και φυσική κατάσταση.
- **Διαγράμματα φάσεων:** παρουσίαση των αλλαγών φάσεων μιας ουσίας
- **Πολυμορφισμός:** το φαινόμενο κατά το οποίο μερικά μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία έχουν περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές. Όταν αυτό το φαινόμενο απαντάται σε στοιχειακά στερεά, ονομάζεται **αλλοτροπία**.
- **Πλήθος (αριθμός) των φάσεων** που υπάρχουν σε ισορροπία σε ένα σύστημα (**P<sub>H</sub>**)
- **Μετατροπή (αλλαγή) φάσης:** αυθόρμητη αλλαγή μιας φάσης σε μια άλλη, που συμβαίνει σε μια χαρακτηριστική θερμοκρασία για δεδομένη πίεση
- **Μετασταθείς φάσεις:** θερμοδυναμικά ασταθείς φάσεις που υπάρχουν επειδή η μετατροπή δεν είναι πρακτικά δυνατή από κινητικής απόψεως. Π. χ.το διαμάντι είναι μια μετασταθείς φάση του άνθρακα υπό συνήθεις συνθήκες

## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

Μίγμα που περιέχει  $n_1$  mol του συστατικού 1,  $n_2$  mol του συστατικού 2 και γενικά  $n_i$  mol του συστατικού  $i$ .

Η ολική τιμή μιας εκτατικής παραμέτρου του μίγματος  $X$ , σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση:

$$X = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2 + \dots + n_i \bar{X}_i$$

όπου  $X_1, X_2, \dots, X_i$  είναι οι μερικές γραμμομοριακές ποσότητες της ίδιας εκτατικής παραμέτρου για τα συστατικά 1, 2, ...,  $i$ , αντίστοιχα.

Οι μερικές γραμμομοριακές ποσότητες μιας εκτατικής παραμέτρου:

$$\bar{X}_1 = \left( \frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{n_2, \dots, n_i, P, T} \quad \bar{X}_2 = \left( \frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{n_1, n_3, \dots, n_i, P, T}$$

δηλαδή, η μερική γραμμομοριακή ποσότητα  $\bar{X}_1$  της εκτατικής παραμέτρου  $X$  μιας ουσίας 1 εκφράζει τη μεταβολή της αντίστοιχης εκτατικής παραμέτρου του μίγματος ως προς την ποσότητα  $n_1$  mol της ουσίας 1 στο μίγμα, όταν η πίεση, η θερμοκρασία και τα mol των υπολοίπων συστατικών του μίγματος διατηρούνται σταθερά

Η ειδική συνάρτηση *Gibbs*  $g$  ορίζεται ως:

$$(5-71) \Rightarrow g = h - Ts \Rightarrow dg = dh - (Tds + sdT) \quad \Bigg| \quad \Rightarrow dg = vdP - sdT \Rightarrow$$

Δεύτερη σχέση Gibbs:  $(5-28) \Rightarrow T \cdot ds = dh - vdP \Rightarrow dh = Tds + vdP$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT \quad (13-3)$$

Για ένα μίγμα, η ολική συνάρτηση *Gibbs* είναι μία συνάρτηση δύο ανεξαρτήτων μεταξύ τους εντατικών ιδιοτήτων, καθώς και της σύστασης του μίγματος, και μπορεί να εκφραστεί ως:  $G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$ . Το διαφορικό της τότε θα είναι:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (\text{μίγμα})$$

όπου ο δείκτης  $n_j$  υποδηλώνει ότι οι γραμμομοριακοί αριθμοί όλων των συστατικών του μίγματος, εκτός του συστατικού  $i$ , πρέπει να παραμείνουν σταθεροί, κατά τη διάρκεια της διαφορίσης.

## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

$$dG = VdP + SdT + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow d\bar{g} = \bar{v}dP + \bar{s}dT + \sum_i \mu_i dv_i$$

όπου  $v_i = n_i / n_m$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του  $i$ -οστού συστατικού,  $n_m$  είναι το συνολικό πλήθος των  $\text{mols}$  του μίγματος και

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad (\text{για το } i\text{-στο συστατικό})$$

**χημικό δυναμικό** (*chemical potential*), που είναι η μεταβολή στη συνάρτηση *Gibbs* του μίγματος σε μια καθορισμένη φάση, όταν προστίθεται σε αυτό μια μοναδιαία ποσότητα του  $i$ -οστού συστατικού στην ίδια φάση, με την πίεση, τη θερμοκρασία και τις ποσότητες όλων των υπολοίπων συστατικών του μίγματος να παραμένουν σταθερές.

Για ένα σύστημα μ' ένα και μοναδικό συστατικό το χημικό δυναμικό ενός καθαρού συστήματος σε μια δεδομένη φάση είναι ισοδύναμο με τη γραμμομοριακή συνάρτηση *Gibbs* δηλαδή:

$$G = ng = n\mu, \text{ όπου } \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$$

## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

$$V = \sum n_i \bar{v}_i, \quad H = \sum n_i \bar{h}_i, \quad S = \sum n_i \bar{s}_i \quad (\text{μύγμα})$$

οπότε οι μεταβολές των παραπάνω εκτατικών ιδιοτήτων κατά την ανάμιξη θα είναι:

$$\Delta V_{\text{mixing}} = \sum_i n_i (\bar{v}_i - \bar{v}_i), \quad \Delta H_{\text{mixing}} = \sum_i n_i (\bar{h}_i - \bar{h}_i), \quad \Delta S_{\text{mixing}} = \sum_i n_i (\bar{s}_i - \bar{s}_i)$$

όπου  $\bar{v}_i$ ,  $\bar{h}_i$ ,  $\bar{s}_i$  είναι σε μονάδες ανά kmol και όχι ανά kg,  $\Delta H_{\text{mixing}}$  ενθαλπία (ή θερμότητα) ανάμιξης (enthalpy of mixing) και  $\Delta S_{\text{mixing}}$  είναι η εντροπία ανάμιξης, (entropy of mixing). Η ενθαλπία ανάμιξης είναι θετική για εξώθερμες διεργασίες ανάμιξης, αρνητική για ενδόθερμες διεργασίες ανάμιξης, και μηδενική για ισόθερμες διεργασίες ανάμιξης, κατά τη διάρκεια των οποίων δεν απορροφάται, ούτε εκλύεται θερμότητα.

Ο ειδικός όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία ενός μίγματος

$$\bar{v} = \sum_i v_i \bar{v}_i, \quad \bar{h} = \sum_i v_i \bar{h}_i, \quad \bar{s} = \sum_i v_i \bar{s}_i \quad (\text{μονάδες ανά kmol})$$

## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

Από το κριτήριο του τέλει διαφορικού:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = -\tilde{s}_i \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = -\tilde{v}_i$$

Αν  $\mu_i = \mu_i(P, T, v_1, v_2, \dots, v_i, \dots)$ , τότε το ολικό διαφορικό του χημικού δυναμικού:

$$d\mu_i = d\tilde{g}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,v} dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,v} dT + S + \sum_i \left(\frac{\mu_i}{\partial v_i}\right)_{T,P,v} dv_i$$

$$d\mu_i = \tilde{v}_i dP - \tilde{s}_i dT + \sum_i \left(\frac{\mu_i}{\partial v_i}\right)_{T,P,v} dv_i$$

και αν η διεργασία που υποβάλλεται ένα μίγμα σταθερής σύστασης γίνεται και υπό σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμή) τότε:

$$d\mu_i = \tilde{v}_i dP \quad (T = \text{σταθ.}, v_i = \text{σταθ.})$$

**Κριτήριο ισορροπίας** για ένα αντιδρόν ή μη αντιδρόν σύστημα:

$$dG_{P,T} = 0$$

**Θερμοδυναμικό κριτήριο της ισορροπίας φάσεων:** Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας που βρίσκεται σε ισορροπία, είναι το ίδιο σε όλη την έκταση του δείγματος, ανεξάρτητα του πόσες φάσεις υπάρχουν.

**Ο κανόνας των φάσεων του *Gibbs*** για πολυφα-σικά συστήματα πολλών συστατικών που δεν αντιδρούν:

$$F = C - PH + 2$$

$F$  το πλήθος των ανεξάρτητων μεταβλητών ή των βαθμών ελευθερίας (**μεταβλητότητα**),

$C$  = το πλήθος των συστατικών (χημικών ουσιών) και

$PH$  = το πλήθος των φάσεων που υπάρχουν σε ισορροπία

Ο κανόνας των φάσεων δίνει τον αριθμό των μεταβλητών που θα πρέπει να καθοριστούν αυθαίρετα, ώστε να προσδιοριστούν όλες οι υπόλοιπες μεταβλητές.

## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

- Όταν η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνεται (υπό σταθερή πίεση και σύσταση), η  $G$  πάντοτε μειώνεται, αφού  $S > 0$  για όλες τις ουσίες.
- Καθώς η  $S$  αυξάνει, η κλίση  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$  γίνεται πιο αρνητική και η  $G$  μειώνεται πιο απότομα

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

- Όταν η πίεση του συστήματος αυξάνεται (υπό σταθερή θερμοκρασία και σύσταση), η  $G$  πάντοτε αυξάνεται, αφού  $V > 0$  για όλες τις ουσίες.
- Καθώς ο  $V$  αυξάνει, η κλίση  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$  αυξάνεται και η  $G$  αυξάνεται πιο απότομα



## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

$$(13-24) \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T} \quad (13-26)$$

$$G = H - TS \Rightarrow S = \frac{H - G}{T}$$

$$\text{Είναι όμως } \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p + G \left( \frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{G - H}{T} \right) - \frac{G}{T^2} \Rightarrow \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{εξίσωση Gibbs-Helmholtz}$$

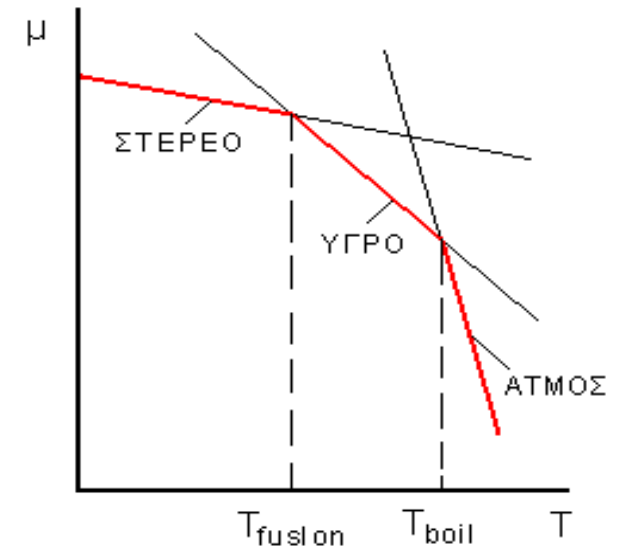
## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενέργειας *Gibbs* εκφράζεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

για μια καθαρή ουσία ( $C = 1$ )

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S$$

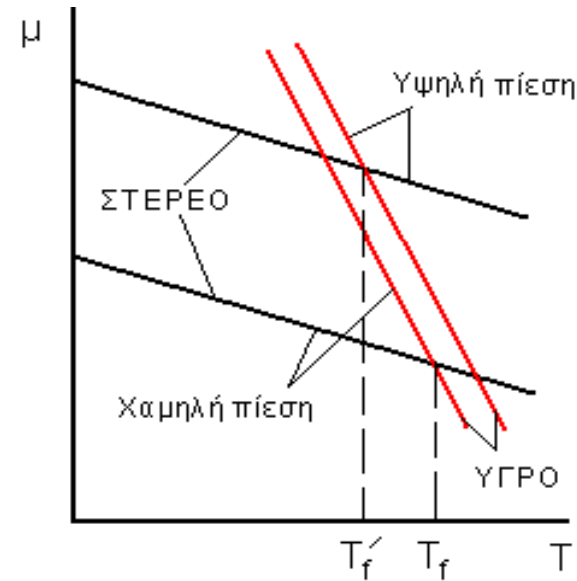
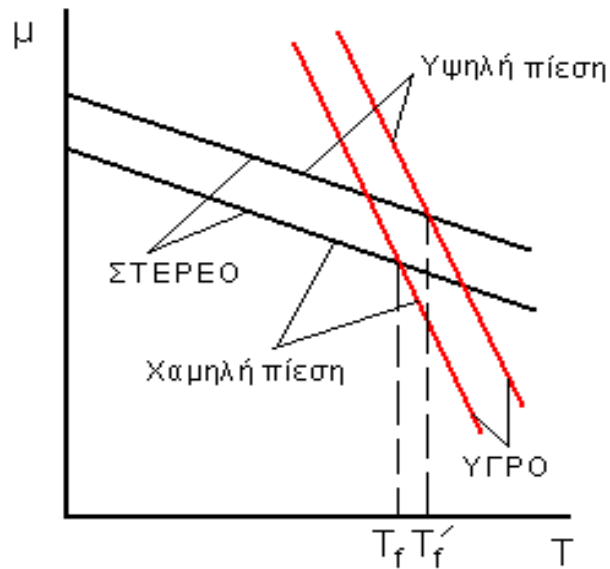


## Φάσεις Καθαρών Ουσιών

Η εξάρτηση της ενέργειας *Gibbs* από την πίεση εκφράζεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \left|\quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$$

για μια καθαρή ουσία ( $C = 1$ )



νερό

**Πρότυπη γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs:**  $G^\circ$

είναι η ελεύθερη ενέργεια *Gibbs* του ιδανικού αερίου σε πίεση  $P^1 = P^\circ = 1\text{bar}$

**Πτητικότητα**  $G = G^\circ + RT \ln \frac{f}{P^\circ} = G^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ}$

**Ενεργότητα**  $\alpha = \frac{f}{f^\circ}$

**Συντελεστής πτητικότητας**  $\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{f}{P} \right) = 1 \Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} \gamma = 1$