



[119] Θερμοδυναμική Ι

Φάσεις καθαρών ουσιών

καθηγητής Γ. Σκόδρας

Περιεχόμενα...

- Ορισμοί
- Χημικό δυναμικό
- Ισορροπία φάσεων
- Κανόνας των φάσεων του Gibbs
- Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων



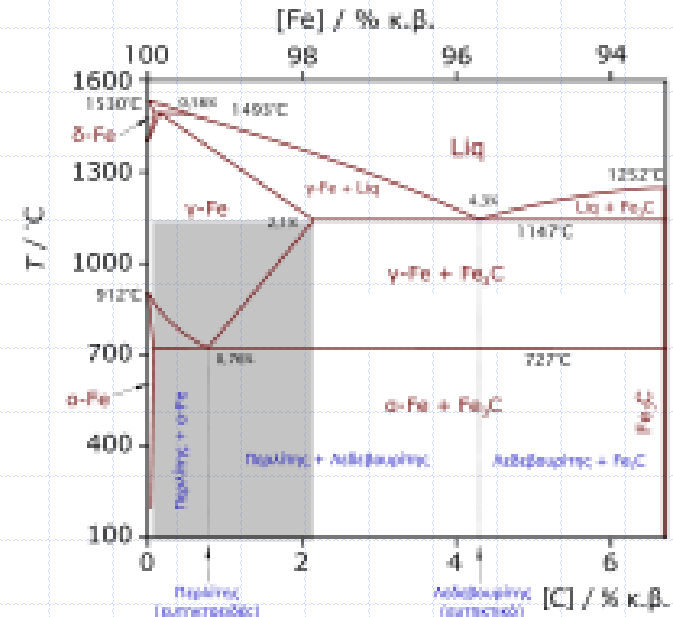
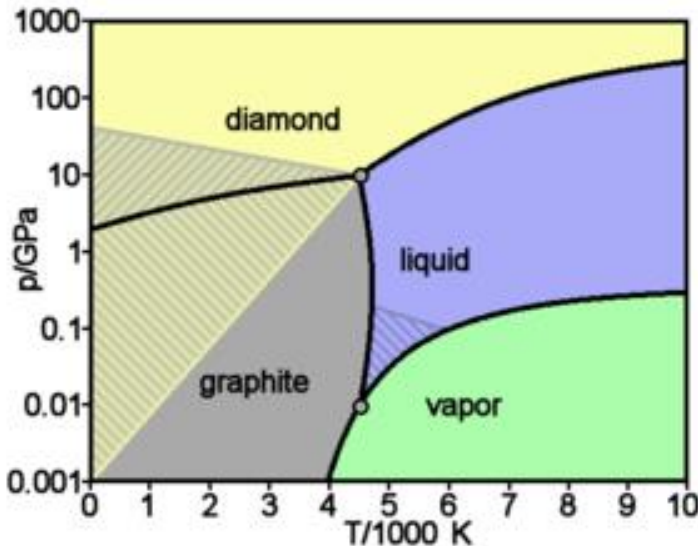
Ορισμοί...

- ❑ **Φάση** είναι μια μορφή της ύλης που είναι σε όλη την έκταση της ομοιόμορφη σε χημική σύσταση και φυσική κατάσταση
- ❑ Η παρουσίαση των αλλαγών φάσεων μιας ουσίας γίνεται με τα διαγράμματα φάσεων, αερίων, υγρών (διαλύματα), μιγμάτων και στερεών
- ❑ Παραδείγματα αλλαγής φάσης, χωρίς αλλαγή σύστασης, είναι η εξάτμιση, η τήξη, η μετατροπή του γραφίτη σε διαμάντι κλπ.
- ❑ Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η θερμοδυναμική ανάλυση των αλλαγών φάσεων, καθαρών ουσιών, που είναι ένα βασικό μέρος της συνδυαστικής επιστήμης της Φυσικοχημείας



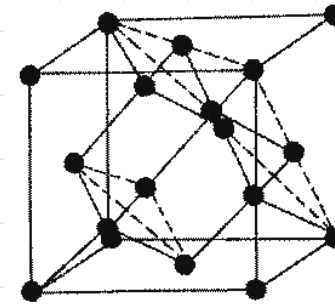
Ορισμοί...

- Η αναπαράσταση των αλλαγών φάσης γίνεται με την βοήθεια των διαγραμμάτων φάσεων (αερίων, υγρών (διαλύματα) μιγμάτων και στερεών) όπου παρουσιάζονται οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες στις οποίες κάθε φάση μιας ουσίας είναι πιο σταθερή
- Οι φάσεις είναι τρεις: αέρια, υγρή και στερεά, με την τελευταία να έχει πολλές μορφές (πχ. αλλοτροπικές δομές του σιδήρου, α-Fe φερίτης, γ-Fe ωστενίτης, δ-Fe φερίτης)

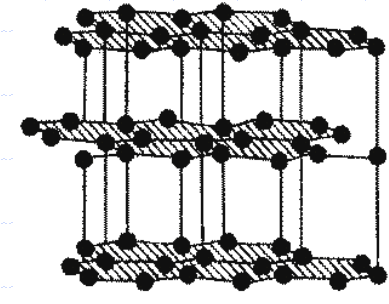


Ορισμοί...

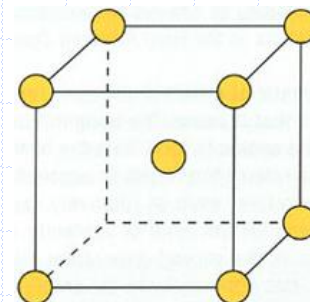
- ❑ **Πολυμορφισμός:** Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο μερικά μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία έχουν περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές
- ❑ **Αλλοτροπία:** Το φαινόμενο στοιχειακά στερεά να κρυσταλλώνονται σε περισσότερες της μιας κρυσταλλικές δομές, ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας
- ❑ **Άνθρακας:** Σε κανονικές συνθήκες βρίσκεται υπό μορφή γραφίτη, ενώ σε υψηλές πιέσεις μεταπίπτει στην δομή του διαμαντιού
- ❑ **Σίδηρος:** Σε θερμοκρασία δωματίου έχει δομή BCC, η οποία μετατρέπεται σε FCC στους 912°C (1.674°F)



Διαμάντι

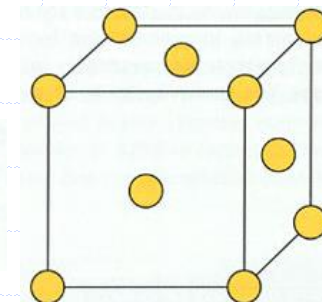


Γραφίτης



Ferritic (body-centered cubic) structure

add
nickel
→



Austenitic (face-centered cubic) structure



Ορισμοί...

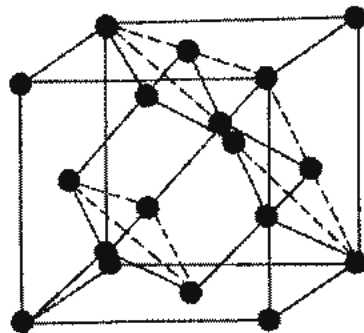
- Ο αριθμός των φάσεων που υπάρχουν σε ισορροπία σε ένα σύστημα παριστάνεται με PH

Σύστημα	PH
Ένα αέριο ή μίγμα αερίων	1
Ένας κρύσταλλος μιας ουσίας	1
Δύο πλήρως αναμείξιμα υγρά	1
Διάλυμα αλατόνευρου (H ₂ O & NaCl)	1
Μίγμα πάγου και νερού	2
CaCO ₃ (solid) σε ισορροπία με CaO (solid) & CO ₂ (gas) – θερμική διάσπαση	3
Δύο μέταλλα που δεν αναμιγνύονται	2
Δύο μέταλλα που αναμιγνύονται (κράμα)	1

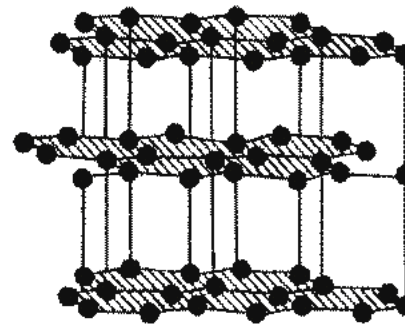


Ορισμοί...

- Η **μετατροπή φάσης** (phase change process) είναι η αυθόρμητη αλλαγή μιας φάσης σε μια άλλη, που, για δεδομένη πίεση, συμβαίνει σε μια χαρακτηριστική θερμοκρασία
 - ✓ Πχ. κάτω από τους 0°C , σε πίεση 1 atm, η σταθερή φάση του νερού είναι ο πάγος, ενώ πάνω από 0°C είναι η υγρή φάση
 - ✓ Δηλαδή, η ενέργεια Gibbs ελαττώνεται καθώς το υγρό νερό μετατρέπεται σε πάγο κάτω από τους $^{\circ}\text{C}$
 - ✓ Αντίθετα, πάνω από τους $^{\circ}\text{C}$ η ενέργεια Gibbs ελαττώνεται καθώς ο πάγος μετατρέπεται σε υγρό νερό
- Η **θερμοκρασία μετατροπής** T_{chg} είναι η θερμοκρασία στην οποία οι δύο φάσεις είναι σε ισορροπία και, για δεδομένη πίεση, η ενέργεια Gibbs ελαχιστοποιείται
- Οι θερμοδυναμικά ασταθείς φάσεις που υπάρχουν επειδή η μετατροπή δεν είναι πρακτικά δυνατή κινητικά, ονομάζονται **μετασταθείς φάσεις**



Διαμάντι



Γραφίτης



Ορισμοί...

- ❑ **Φάση**: Μορφή της ύλης ομοιόμορφη σε όλη της την έκταση σε χημική σύσταση και φυσική κατάσταση
- ❑ **Διαγράμματα φάσεων**: Παρουσίαση των αλλαγών φάσεων μιας ουσίας
- ❑ **Πολυμορφισμός**: Το φαινόμενο της ύπαρξης περισσότερων της μιας κρυσταλλικών δομών σε μέταλλα και αμέταλλα
- ❑ **Αλλοτροπία**: Η ύπαρξη πολλών κρυσταλλικών δομών σε στοιχειακά στερεά
- ❑ **Πλήθος φάσεων**: Ο αριθμός των φάσεων σε ένα σύστημα σε ισορροπία (PH)
- ❑ **Μετατροπή φάσης**: Η αυθόρμητη αλλαγή φάσης που συμβαίνει σε χαρακτηριστική θερμοκρασία, για δεδομένη πίεση
- ❑ **Μετασταθείς φάσεις**: Θερμοδυναμικά ασταθείς φάσεις που υπάρχουν επειδή η αλλαγή δεν ευνοείται κινητικά (πολύ βραδεία)



Ορισμοί...

- ❑ Η Θερμοδυναμική εξετάζει καταστάσεις ισορροπίας, ενώ ο ρυθμός διεξαγωγής των φαινομένων (αποβολή ή λήψη θερμότητας) είναι αντικείμενο της Μετάδοσης Θερμότητας
- ❑ Μια μετατροπή φάσης που προβλέπεται αυθόρμητη από την Θερμοδυναμική, μπορεί να προχωρά τόσο αργά ώστε στην πράξη να μην είναι σημαντική
- ❑ Η μελέτη του ρυθμού επίτευξης ισορροπίας είναι πρόβλημα κινητικής και είναι εκτός των ορίων της Θερμοδυναμικής



Χημικό δυναμικό...

Θεωρούμε ένα 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, θα δίνεται από τη σχέση:

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

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, ορίζονται ως εξής:

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

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.



Χημικό δυναμικό...

Έστω δύο αέρια ή δύο αναμίξιμα υγρά που έρχονται σε επαφή, αναμιγνύονται και σχηματίζουν ένα ομογενές μίγμα ή διάλυμα, χωρίς να απαιτείται κάποιο έργο εισόδου. Δηλαδή, η φυσική τάση (αυθόρμητη μεταβολή) των αναμίξιμων ουσιών, όταν αυτές έρχονται σε επαφή, είναι να αναμιγνύονται μεταξύ τους. Ως τέτοιες, οι διεργασίες ανάμιξης είναι μη αντιστρεπτές και επομένως είναι αδύνατον η αντίστροφη διεργασία του διαχωρισμού να συμβεί αυθόρμητα. Για παράδειγμα, το καθαρό N_2 και το O_2 σε αέρια μορφή αναμιγνύονται αμέσως όταν έρθουν σε επαφή μεταξύ τους, αλλά ένα μίγμα οξυγόνου και αζώτου (όπως ο αέρας) δεν διαχωρίζεται ποτέ σε καθαρό άζωτο και οξυγόνο όταν αφήνεται μόνο του.

Η ειδική συνάρτηση *Gibbs* g ορίζεται ως:

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

Δεύτερη σχέση Gibbs:

$$Tds = dh - vdP \Rightarrow dh = Tds + vdP$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT$$



Χημικό δυναμικό...

- Σε ένα μίγμα, η ολική συνάρτηση Gibbs είναι συνάρτηση δύο ανεξάρτητων μεταξύ τους εντατικών ιδιοτήτων, καθώς και της σύστασης του μίγματος, $G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$. Το διαφορικό της είναι:

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

Για σταθερή σύσταση
ο όρος μηδενίζεται

- Ο δείκτης n_j υποδηλώνει ότι οι γραμμομοριακοί αριθμοί όλων των συστατικών του μίγματος, εκτός του συστατικού i , πρέπει να παραμείνουν σταθεροί, κατά την διαφορίση
- Για μια καθαρή ουσία ο τελευταίος όρος απαλείφεται, και είναι:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT$$



Χημικό δυναμικό...

Για σύστημα με ένα και μοναδικό συστατικό είναι μηδέν και επομένως το χημικό δυναμικό ενός καθαρού συστήματος σε μια δεδομένη φάση είναι ισοδύναμο με την γραμμομοριακή συνάρτηση Gibbs

Συγκρίνοντας τις σχέσεις

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

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,P}$$

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

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

~ Μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες

Είναι το μέτρο του δυναμικού (τάσης) μιας ουσίας σε ένα μίγμα να υποστεί μεταβολή (φυσική ή χημική)

- Το **χημικό δυναμικό** είναι η μεταβολή της συνάρτησης Gibbs του μίγματος σε μια καθορισμένη φάση, όταν σε αυτό προστίθεται μια μοναδιαία ποσότητα του i -συστατικού στην ίδια φάση, με την θερμοκρασία, την πίεση και τις ποσότητες όλων των υπολοίπων συστατικών να παραμένουν σταθερές



Χημικό δυναμικό...

- ❑ Η διαφορά μεταξύ του **χημικού δυναμικού** και της συνάρτησης Gibbs οφείλεται στην αλληλεπίδραση των ανόμοιων μορίων σε ένα μίγμα, μεταξύ τους
- ❑ Λόγω των μοριακών αλληλεπιδράσεων, ο όγκος του μίγματος δύο αναμίξιμων υγρών μπορεί να είναι μεγαλύτερος ή μικρότερος από το άθροισμα των επιμέρους όγκων των μεμονομένων υγρών
- ❑ Η ολική ενθαλπία του μίγματος δύο συστατικών υπό τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, γενικά, δεν είναι ίση με το άθροισμα των ολικών ενθαλπιών των μεμονομένων συστατικών πριν την ανάμιξη
- ❑ Η διαφορά που προκύπτει είναι η **ενθαλπία ανάμιξης**, που είναι η θερμότητα που απελευθερώνεται, καθώς δύο ή περισσότερα συστατικά αναμιγνύονται ισόθερμα



Χημικό δυναμικό...

Κατά τον υπολογισμό των εκτατικών ιδιοτήτων ενός μίγματος, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται οι επιμέρους γραμμομοριακές ιδιότητες των συστατικών αντί των συγκεκριμένων ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών. Ο ολικός όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία ενός μίγματος δίνονται από τις σχέσεις:

$$V = \sum_i n_i \tilde{v}_i, \quad H = \sum_i n_i \tilde{h}_i, \quad S = \sum_i n_i \tilde{s}_i \quad (\text{μίγμα})$$

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

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

όπου \bar{v}_i , \bar{h}_i και \bar{s}_i είναι σε μονάδες ανά kmol και όχι ανά kg, ΔH_{mixing} **ενθαλπία** (ή **θερμότητα**) **ανάμιξης** (*enthalpy of mixing*) και ΔS_{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. Η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται ή απορροφάται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας ανάμιξης, ονομάζεται ενθαλπία (ή θερμότητα) ανάμιξης, και είναι μηδενική για ιδανικά διαλύματα.



Χημικό δυναμικό...

- Η **ανάμιξη** είναι μια μη αντιστρεπτή διεργασία και επομένως, κατά τη διάρκεια μιας αδιαβατικής διεργασίας, η εντροπία ανάμιξης πρέπει να είναι μια θετική ποσότητα
- Ο ειδικός όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία προσδιορίζονται από τις:

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

Όπου v_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του i -οστού συστατικού του μίγματος



Χημικό δυναμικό...

- Η **ελεύθερη ενέργεια Gibbs** είναι θερμοδυναμική ιδιότητα είναι καταστατική συνάρτηση και έχει τέλειο διαφορικό. Όταν η ποσότητα του i -οστού συστατικού μεταβάλλεται υπό σταθερή πίεση ή υπό σταθερή θερμοκρασία, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά με δείκτη j παραμένουν σταθερά, προκύπτει:

$$dG = -SdT + \mu_i dn_i \text{ (για } P = \text{σταθερή και } n_j = \text{σταθερό)}$$

$$dG = V dP + \mu_i dn_i \text{ (για } T = \text{σταθερή και } n_j = \text{σταθερό)}$$



Χημικό δυναμικό...

- Σύμφωνα με το κριτήριο του τέλει διαφορικού προκύπτει:

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

Όπου ο δείκτης n υποδηλώνει το πλήθος των moles όλων των συστατικών (δηλ. η σύσταση του μίγματος) παραμένει σταθερή

- Θεωρώντας ότι το χημικό δυναμικό ενός συστατικού είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της σύστασης, δηλαδή $\mu_i = \mu_i(P, T, v_1, v_2, \dots, v_i, \dots)$, και το ολικό διαφορικό του χημικού δυναμικού γράφεται:

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

Όπου ο δείκτης v δείχνει ότι τα γραμμομοριακά κλάσματα όλων των συστατικών παραμένουν σταθερά (και επομένως και η σύσταση του μίγματος)



Χημικό δυναμικό...

- Αντικαθιστώντας

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

- Αν η διεργασία που υποβάλλεται ένα μίγμα σταθερής σύστασης γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη) τότε είναι:

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



Ισορροπία φάσεων...

- ❑ Η κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος, σε καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση, είναι η κατάσταση ελάχιστης της ενέργειας Gibbs
- ❑ Το κριτήριο ισορροπίας για ένα αντιδρόν και μη αντιδρόν σύστημα περιγράφεται από την σχέση

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

- ❑ Ο όρος ισορροπία στην Θερμοδυναμική δηλώνει τόσο την απουσία οποιασδήποτε μεταβολής (αλλαγής), αλλά και την απουσία τάσης για αλλαγή σε μακροσκοπική κλίμακα
- ❑ Απαραίτητη προϋπόθεση για την πρόκληση οποιασδήποτε αλλαγής είναι η ύπαρξη κινητήριας δύναμης, και άρα η απουσία τάσης συνεπάγεται την απουσία κινητήριας δύναμης
- ❑ Αν θα συμβεί ή όχι μια μεταβολή σε ένα σύστημα που δεν βρίσκεται σε ισορροπία, εξαρτάται τόσο από την κινητήρια δύναμη, όσο και από την αδράνεια του (παρά την επίδραση κινητήριων δυνάμεων, είναι δυνατόν να παραμένει ένα σύστημα αμετάβλητο, εξαιτίας της μεγάλης αδράνειας του)



Ισορροπία φάσεων...

Το είδος της μεταβολής που προκαλείται, εξαρτάται από το είδος της κινητήριας δύναμης:

- ✓ Η δύναμη ενός εμβόλου έχει την τάση να προκαλεί μεταφορά ενέργειας με την μορφή έργου
 - ✓ Η θερμοκρασιακή διαφορά τείνει να προκαλεί μεταφορά θερμότητας
 - ✓ Το χημικό δυναμικό προκαλεί χημικές αντιδράσεις είτε τη μεταφορά ουσιών από την μια φάση στην άλλη
-
- ❑ Στην κατάσταση ισορροπίας όλες οι δυνάμεις εξισορροποούνται
 - ❑ Πολλά συστήματα όμως βρίσκονται σε κατάσταση μερικής ισορροπίας
 - ❑ Σε πολλές εφαρμογές της Θερμοδυναμικής οι χημικές αντιδράσεις δεν λαμβάνονται υπόψη
 - ❑ Οι καθαρά φυσικές διεργασίες μπορούν να αναλυθούν χωρίς να ληφθεί υπόψη κάποια πιθανή χημική αντίδραση
 - ✓ Πχ. Μίγμα υδρογόνου και οξυγόνου κάτω από τις συνήθεις συνθήκες δεν βρίσκεται σε ισορροπία λόγω της μεγάλης κινητήριας δύναμης για σχηματισμό νερού. Αν δεν υπήρχε η χημική αντίδραση το σύστημα αυτό θα μπορούσε να είναι σε θερμική και μηχανική ισορροπία



Ισορροπία φάσεων...

- **Θερμοδυναμικό κριτήριο της ισορροπίας φάσεων:** Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας που βρίσκεται σε ισορροπία, είναι το ίδιο σε όλη την έκταση του δείγματος, ανεξάρτητα από τον αριθμό των φάσεων

Απόδειξη: Έστω ένα σύστημα στο οποίο η τιμή του χημικού δυναμικού μιας ουσίας είναι μ_1 και μ_2 σε δύο διαφορετικές θέσεις (σημεία). Οι θέσεις αυτές δεν είναι απαραίτητο να είναι στην ίδια φάση. Έστω επίσης ότι απειροστή ποσότητα dn της ουσίας μεταφέρεται από την 1→2, τότε η ενέργεια *Gibbs* του συστήματος μεταβάλλεται κατά $-\mu_1 dn$ όταν υλικό μετακινείται από τη θέση 1, και κατά $+\mu_2 dn$ όταν το υλικό αυτό προστίθεται στη θέση 2. Η ολική μεταβολή είναι επομένως $dG = (\mu_2 - \mu_1)dn$. Αν το χημικό δυναμικό στη θέση 1 είναι μεγαλύτερο από εκείνο στη θέση 2, η μεταφορά συνοδεύεται από ελάττωση του G , και έτσι τείνει να συμβεί αυθόρμητα ($dG \leq 0$). Μόνο αν $\mu_1 = \mu_2$ δεν υπάρχει μεταβολή του G , και μόνο τότε το σύστημα είναι σε ισορροπία.



Ισορροπία φάσεων...

Ας εξετάσουμε τώρα την απλή περίπτωση ισορροπίας φάσεων σε συστήματα ενός συστατικού. Το κριτήριο ισορροπίας για δύο φάσεις μιας καθαρής ουσίας όπως είναι το νερό αναπτύσσεται εύκολα θεωρώντας ένα μίγμα από υπόψυκτο (κορεσμένο) υγρό και υπέρθερμο (κορεσμένο) ατμό σε ισορροπία σε μία καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση. Η ολική συνάρτηση *Gibbs* αυτού του μίγματος είναι:

$$G = m_f g_f + m_g g_g$$

όπου g_f και g_g είναι οι συναρτήσεις *Gibbs* ανά μονάδα μάζας της υγρής και της αέριας φάσης, αντίστοιχα.

Έστω τώρα μια διαταραχή, κατά τη διάρκεια της οποίας εξατμίζεται μια πολύ μικρή ποσότητα υγρού dm_f υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Η μεταβολή της ολικής συνάρτησης *Gibbs* κατά τη διάρκεια αυτής διαταραχής είναι

$$(dG)_{T,P} = g_f dm_f + g_g dm_g$$

εφόσον οι g_f και g_g παραμένουν σταθερές, υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Σε ισορροπία, ισχύει: $(dG)_{T,P} = 0$.



Ισορροπία φάσεων...

Επίσης, από τη διατήρηση της μάζας, $dm_g = -dm_f$ Αντικαθιστώντας, προκύπτει:

$$(dG)_{T,P} = (g_f - g_g)dm_f$$

Επομένως, οι δύο φάσεις μιας καθαρής ουσίας βρίσκονται σε ισορροπία, όταν κάθε φάση έχει την ίδια τιμή της ειδικής συνάρτησης *Gibbs*. Επίσης, στο τριπλό σημείο (η κατάσταση στην οποία και οι τρεις φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία), οι ειδικές συναρτήσεις *Gibbs* και των τριών φάσεων είναι ίσες μεταξύ τους,

Εάν $g_f > g_g$ τότε οι δύο φάσεις δεν βρίσκονται σε ισορροπία. Ο δεύτερος νόμος απαιτεί ότι:

$$(dG)_{T,P} = (g_f - g_g)dm_f \leq 0$$

οπότε, η dm πρέπει να είναι αρνητική, που σημαίνει ότι κάποια ποσότητα υγρού πρέπει να εξατμίζεται, μέχρις ότου $g_f = g_g$. Στην περίπτωση αυτή, η διαφορά της συνάρτησης *Gibbs* είναι η κινητήρια δύναμη για τη μεταβολή της φάσης.



Ισορροπία φάσεων...

Παρατηρήσεις:

- ❑ Ένα σύστημα ενός συστατικού δύο φάσεων είναι δυνατόν να υπάρχει σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες (ή πιέσεις)
- ❑ Από την στιγμή που καθορίζεται η θερμοκρασία το σύστημα καθλώνεται σε μια κατάσταση ισορροπίας και όλες οι εντακτικές ιδιότητες κάθε φάσης (εκτός των σχετικών ποσοτήτων) είναι καθορισμένες
- ❑ Συνεπώς, ένα σύστημα ενός συστατικού δύο φάσεων έχει μια ανεξάρτητη ιδιότητα, που μπορεί να επιλεγεί να είναι η θερμοκρασία ή η πίεση
- ❑ Η κατάσταση ενός καθαρού και ομογενούς ρευστού είναι καθορισμένη, αν έχουν καθοριστεί οι τιμές δύο εντατικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του
- ❑ Όταν δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία η κατάσταση του συστήματος έχει καθοριστεί, όταν είναι καθορισμένη η τιμή μιας μόνο τέτοιας ιδιότητας
- ❑ Π.χ. μίγμα νερού και ατμού σε 1 atm μπορεί να βρίσκεται σε ισορροπία μόνο όταν η θερμοκρασία είναι 100°C. Είναι αδύνατο το σύστημα να παραμένει σε ισορροπία αν μεταβληθεί η θερμοκρασία, χωρίς αντίστοιχη μεταβολή της πίεσης



Κανόνας των φάσεων του Gibbs...

- Ο **κανόνας των φάσεων του Gibbs (phase rule)** για πολυφασικά μίγματα πολλών συστατικών που δεν αντιδρούν, λέει ότι ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών που πρέπει να προσδιοριστεί αυθαίρετα ώστε να καθοριστει η εντατική κατάσταση οποιουδήποτε συστήματος, δηλαδή οι βαθμοί ελευθερίας (freedom degrees) F του συστήματος δίνεται από την σχέση

$$F = C - PH + 2$$

Ανεξάρτητες μεταβλητές → F

↑ C Πλήθος συστατικών

← P Πλήθος φάσεων σε ισορροπία



Κανόνας των φάσεων του Gibbs...

Η εντατική κατάσταση ενός συστήματος σε ισορροπία καθορίζεται, όταν προσδιοριστούν η θερμοκρασία, η πίεση και οι συστάσεις όλων των φάσεων. Οι μεταβλητές αυτές δεν είναι όλες ανεξάρτητες. Ο κανόνας των φάσεων δίνει τον αριθμό των μεταβλητών που θα πρέπει να καθοριστούν αυθαίρετα, ώστε να προσδιοριστούν όλες οι υπόλοιπες μεταβλητές.

Οι μεταβλητές του κανόνα των φάσεων είναι εντατικές ιδιότητες, ανεξάρτητες από την έκταση του συστήματος ή των μεμονωμένων φάσεων. Έτσι, ο κανόνας των φάσεων δίνει τις ίδιες πληροφορίες για μεγάλα και για μικρά συστήματα και για διαφορετικές σχετικές ποσότητες φάσεων. Επιπλέον, οι μόνες συστάσεις που αποτελούν μεταβλητές του κανόνα των φάσεων είναι οι συστάσεις των μεμονωμένων φάσεων. Όταν υπάρχουν περισσότερες από μία φάσεις, τότε οι ολικές συστάσεις δεν αποτελούν μεταβλητές του κανόνα των φάσεων.

Όταν $F = 0$ (ελάχιστος αριθμός βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος), τότε το σύστημα είναι αμετάβλητο και η σχέση γίνεται $PH = C + 2$. Αυτή η τιμή του PH είναι ο μέγιστος αριθμός φάσεων που μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία σε ένα σύστημα που περιέχει C χημικές ουσίες. Έτσι όταν $C = 1$, τότε $PH = 3$ (χαρακτηριστικός ενός τριπλού σημείου

Δηλαδή, καμιά από τις ιδιότητες μιας καθαρής ουσίας δεν μπορεί να μεταβληθεί στο τριπλό σημείο. Οποιαδήποτε μεταβολή των συνθηκών αυτών προκαλεί την εξαφάνιση μίας τουλάχιστον φάσης.



Κανόνας των φάσεων του Gibbs...

- Σε ένα σύστημα ενός συστατικού και μίας φάσης ($C = 1$, $PH = 1$) προκύπτει $F = 2$, άρα η πίεση και η θερμοκρασία μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα χωρίς να αλλάζει ο αριθμός των φάσεων. Με άλλα λόγια, χρειάζεται να καθοριστούν δύο ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες για να καθοριστεί η κατάσταση ισορροπίας μιας καθαρής ουσίας σε μία και μοναδική φάση. Το σύστημα αυτό στη βιβλιογραφία ονομάζεται διμεταβλητό δηλαδή έχει δύο βαθμούς ελευθερίας.
- Για ένα σύστημα ενός συστατικού ($C = 1$) δύο φάσεων ($PH = 2$), χρειάζεται να προσδιοριστεί μία ανεξάρτητη εντατική ιδιότητα $F = 1$. Δηλαδή, αν δύο φάσεις είναι σε ισορροπία όπως ένα υγρό και οι ατμοί του, σ' ένα σύστημα ενός συστατικού, η θερμοκρασία (ή η πίεση) μπορεί να μεταβληθεί χωρίς περιορισμό, αλλά η μεταβολή της θερμοκρασίας (ή της πίεσης) απαιτεί ταυτόχρονη μεταβολή της πίεσης (ή της θερμοκρασίας) για να διατηρηθεί ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία. Δηλαδή, η $F = 1$.
- Στο τριπλό σημείο, ωστόσο, $PH = 3$ και επομένως $F = 0$. Επίσης, με βάση αυτόν τον κανόνα, μια καθαρή ουσία που υπάρχει σε μία και μόνη φάση ($PH = 1$) έχει δύο ανεξάρτητες μεταβλητές.



Κανόνας των φάσεων του Gibbs...

- ❑ Ένα **συστατικό** είναι μια χημικά ανεξάρτητη ουσία ενός συστήματος
- ❑ Ο αριθμός των συστατικών C , σε ένα σύστημα είναι ο ελάχιστος αριθμός των ανεξάρτητων ειδών (ιόντων ή μορίων) που είναι απαραίτητα για τον καθορισμό της σύστασης όλων των φάσεων που υπάρχουν στο σύστημα
- ❑ Ως **συνθετικό** (constituent) ενός συστήματος εννοούμε κάθε χημικό στοιχείο που υπάρχει στο σύστημα
 - ✓ Ένα μίγμα αιθανόλης – νερού έχει δύο συνθετικά
 - ✓ Ένα διάλυμα χλωριούχου νατρίου έχει τρία συστατικά, νερό, κατιόντα (Na^+) και ανιόντα (Cl^-), αλλά μόνο δύο συστατικά, νερό και NaCl – Το πλήθος των (Na^+) και (Cl^-) δεν είναι ανεξάρτητα, γιατί ο αριθμός τους πρέπει να είναι ίσος ώστε το διάλυμα να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο



Ισορροπία & κανόνας των φάσεων του Gibbs...

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.



Ισορροπία & κανόνας των φάσεων του Gibbs...

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

- 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



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

Στην παρούσα Παράγραφο εξετάσουμε ένα σύστημα ενός συστατικού. Το σύστημα αυτό σύμφωνα με την Παράγραφο 13.3 βρίσκεται σε ισορροπία όταν το χημικό δυναμικό είναι ίδιο σε κάθε φάση. Όμως το χημικό δυναμικό συστήματος ενός συστατικού ισούται με τη γραμμομοριακή ενέργεια *Gibbs* της φάσης, [Παράγραφος 13.2]. Εάν γνωρίζουμε πώς μεταβάλλεται η ενέργεια *Gibbs* με τη θερμοκρασία και την πίεση, τότε να μπορούμε να κατανοήσουμε πώς μεταβάλλεται η ισορροπία φάσεων καθώς αλλάζουν οι συνθήκες. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητο να εξετάσουμε πώς επηρεάζεται η μεταβολή της ενέργειας *Gibbs* σε σχέση με τη θερμοκρασία και την πίεση:

- Από την τέταρτη σχέση του Gibbs, προκύπτει

$$dG = PdV - SdT$$



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Η ενέργεια Gibbs ενός συστήματος είναι συνάρτηση των P και T, και είναι θερμοδυναμική ιδιότητα του συστήματος, οπότε εφαρμόζοντας τον νόμο του Euler για τα τέλεια διαφορικά, προκύπτουν:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Οι παραπάνω σχέσεις δείχνουν πως μεταβάλλεται η ενέργεια Gibbs με την θερμοκρασία και την πίεση, και προκύπτουν κάποια ποιοτικά συμπεράσματα

- Όταν η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνει (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
- Επομένως η ενέργεια Gibbs της αέριας φάσης μιας ουσίας –η οποία έχει μεγάλη εντροπία- είναι πιο ευαίσθητη στη θερμοκρασία από την υγρή και τη στερεή φάση της ουσίας



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

Οι παραπάνω σχέσεις δείχνουν πως μεταβάλλεται η ενέργεια Gibbs με την θερμοκρασία και την πίεση, και προκύπτουν κάποια ποιοτικά συμπεράσματα

- ❑ Όταν η πίεση του συστήματος αυξάνει (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
- ❑ Επομένως η ενέργεια Gibbs της αέριας φάσης μιας ουσίας –η οποία έχει μεγαλύτερο όγκο– είναι πιο ευαίσθητη στη πίεση από την υγρή και τη στερεή φάση της ουσίας



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Για την μεταβολή της ενέργειας Gibbs με την θερμοκρασία είναι:

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

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

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{G - H}{T}\right) - \frac{G}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Εξίσωση Gibbs-Helmholtz

Αν γνωρίζουμε την ενθαλπία ενός συστήματος, γνωρίζουμε πως μεταβάλλεται ο λόγος G/T με τη θερμοκρασία



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

□ Προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

- Σύμφωνα με την ανωτέρω σχέση εάν είναι γνωστή η μεταβολή της ενθαλπίας ενός συστήματος που υφίσταται κάποιου είδους μετασχηματισμό (όπως εξατμισμό ή αντίδραση), είναι γνωστή η εξάρτηση της ενέργειας Gibbs από την θερμοκρασία
- Γνωρίζοντας την εξάρτηση της ενέργειας Gibbs από την πίεση και την θερμοκρασία, μελετάται η εξάρτηση της σταθερότητας μιας φάσης από τις συνθήκες
- Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, και εφόσον η πίεση δεν είναι χαμηλή, η στερεά φάση μιας ουσίας έχει το χαμηλότερο χημικό δυναμικό και επομένως είναι η πιο σταθερή φάση
- Τα χημικά δυναμικά των διαφορετικών φάσεων μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία με διαφορετικό τρόπο και πάνω από μια θερμοκρασία το χημικό δυναμικό μιας άλλης φάσης (υγρής ή αέριας ή άλλης στερεάς) μπορεί να γίνει χαμηλότερο, οπότε η μετάπτωση στη δεύτερη φάση γίνεται αυθόρμητη



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενέργειας Gibbs εκφράζεται από την σχέση:

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

- Μετασχηματίζεται για μια καθαρή ουσία ($C = 1$) στην:

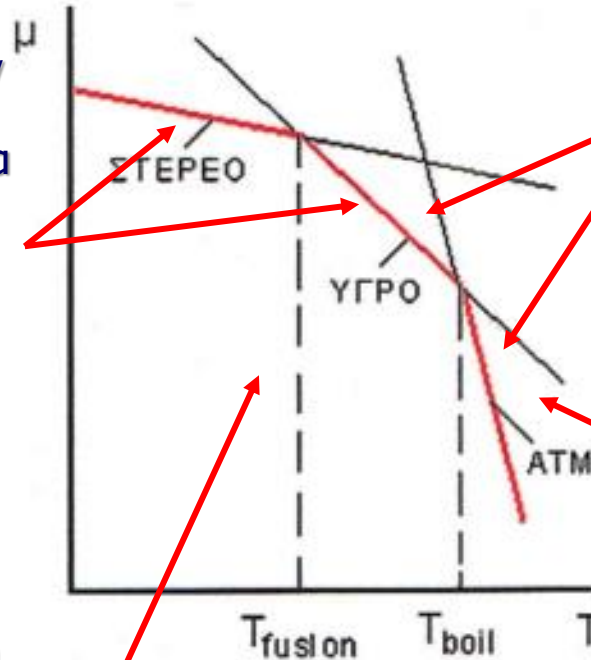
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S$$

- Δηλαδή, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, το χημικό δυναμικό μιας καθαρής ουσίας ελαττώνεται
- Για όλες τις ουσίες είναι $S > 0$, συνεπώς η κλίση της γραφικής παράστασης του μ συναρτήσει της θερμοκρασίας T είναι αρνητική



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Σχεδόν πάντοτε είναι $S_{liquid} > S_{solid}$ η κλίση του μ είναι επίσης πιο απότομη για ένα υγρό συγκριτικά με το ίδιο στερεό
- Η απότομη αρνητική κλίση του μ_{liquid} έχει ως αποτέλεσμα αυτό να μειώνεται κάτω από το μ_{solid} όταν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή
- Το υγρό γίνεται η σταθερή φάση – το στερεό λιώνει



- Η σχέση $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S$ συνεπάγεται ότι, επειδή $S_{gas} > S_{liquid}$ η κλίση της γραφικής παράστασης του μ ως προς την θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη για τα αέρια ως προς τα υγρά

- Για όλες τις ουσίες είναι $S > 0$, συνεπώς η κλίση της γραφικής παράστασης του μ συναρτήσει της θερμοκρασίας T είναι αρνητική

- Το χημικό δυναμικό της αέριας φάσης πέφτει απότομα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (επειδή η εντροπία του ατμού είναι υψηλή)
- Το αέριο είναι η σταθερή φάση και η εξάτμιση είναι αυθόρμητη



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Η εξάρτηση της ενέργειας Gibbs από την πίεση εκφράζεται από την σχέση:

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

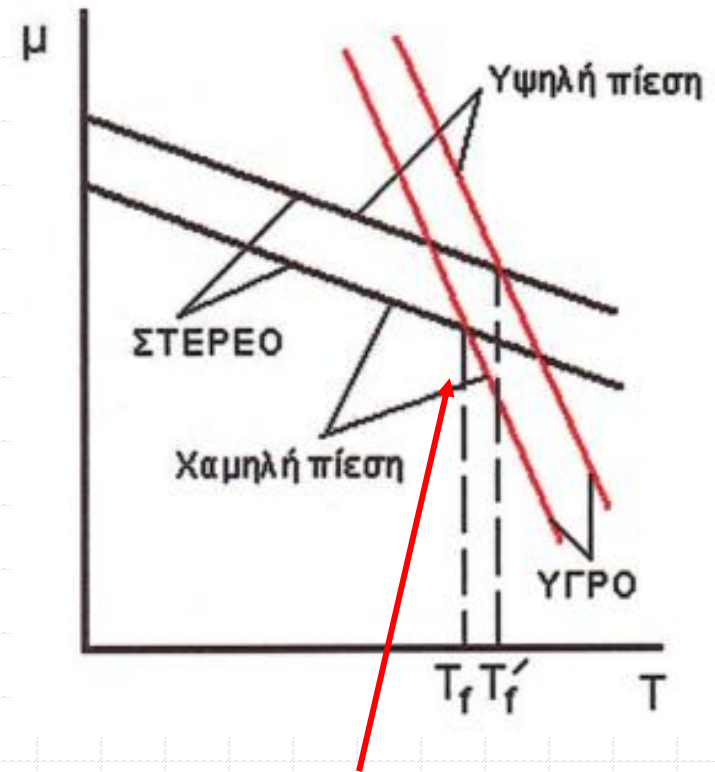
- Μετασχηματίζεται για μια καθαρή ουσία ($C = 1$) στη $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$

- Δηλαδή, η κλίση της γραφικής παράστασης του χημικού δυναμικού ως προς την πίεση είναι ίση με τον όγκο της ουσίας
- Το χημικό δυναμικό κάθε καθαρής ουσίας αυξάνει με την αύξηση της πίεσης (επειδή $V > 0$)
- Στις περισσότερες περιπτώσεις $V_{liquid} > V_{solid}$ και η σχέση προβλέπει ότι το χημικό δυναμικό του υγρού αυξάνει περισσότερο από εκείνο του στερεού με την αύξηση της πίεσης



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- ❑ Το χημικό δυναμικό κάθε καθαρής ουσίας αυξάνει με την αύξηση της πίεσης (επειδή $V > 0$)
- ❑ Στις περισσότερες περιπτώσεις $V_{liquid} > V_{solid}$ και η σχέση προβλέπει ότι το χημικό δυναμικό του υγρού αυξάνει περισσότερο από εκείνο του στερεού με την αύξηση της πίεσης
- ❑ Σε μια τέτοια περίπτωση η αύξηση της πίεσης είναι η περιορισμένη αύξηση της θερμοκρασίας τήξης
- ❑ Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού μιας ουσίας από την πίεση εξαρτάται από τον όγκο της φάσης



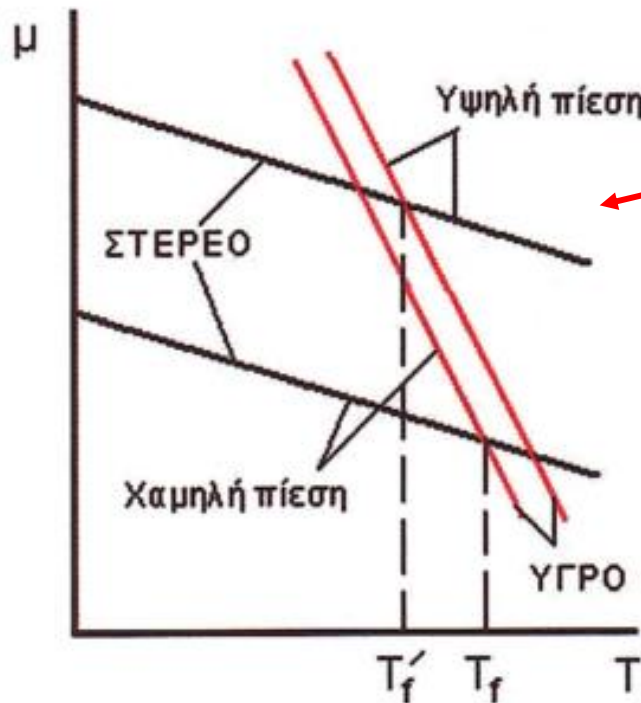
Επίδραση της πίεσης στο χημικό δυναμικό μ της στερεάς και υγρής φάσης

Ο όγκος του στερεού είναι μικρότερος από εκείνον του υγρού και το μ_{solid} αυξάνεται λιγότερο από το μ_{liquid} και η θερμοκρασία τήξης αυξάνεται



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

Παρατήρηση: Οι περισσότερες ουσίες λιώνουν σε υψηλότερη θερμοκρασία όταν υφίστανται πίεση. Είναι σαν η πίεση να εμποδίζει το σχηματισμό της λιγότερο πυκνής υγρής φάσης. Εξάιρεση από αυτή τη συμπεριφορά αποτελεί το νερό, για το οποίο το υγρό είναι πυκνότερο από το στερεό. Η εφαρμογή πίεσης στο νερό βοηθά το σχηματισμό της υγρής φάσης. Δηλαδή, το νερό παγώνει και λιώνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία όταν βρίσκεται υπό πίεση. Για το νερό, $V < V(S)$, επομένως το χημικό δυναμικό του στερεού αυξάνει περισσότερο από εκείνο του υγρού με την αύξηση της πίεσης. Σε αυτή την περίπτωση, η θερμοκρασία τήξης μειώνεται ελαφρώς,



Επίδραση της πίεσης στο χημικό δυναμικό μ της στερεάς και υγρής φάσης

Ο όγκος είναι μεγαλύτερος για το στερεό από εκείνον του υγρού (πχ. νερό) και το μ_{solid} αυξάνεται περισσότερο από το μ_{liquid} και η θερμοκρασία τήξης μειώνεται



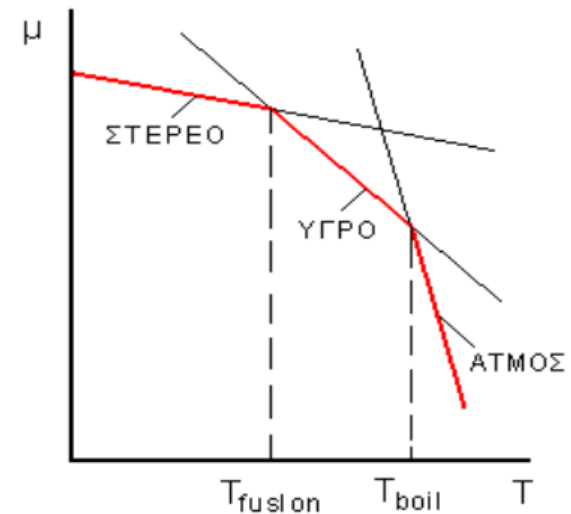
Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενέργειας Gibbs εκφράζεται από την σχέση:

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

για μια καθαρή ουσία ($C = 1$)

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



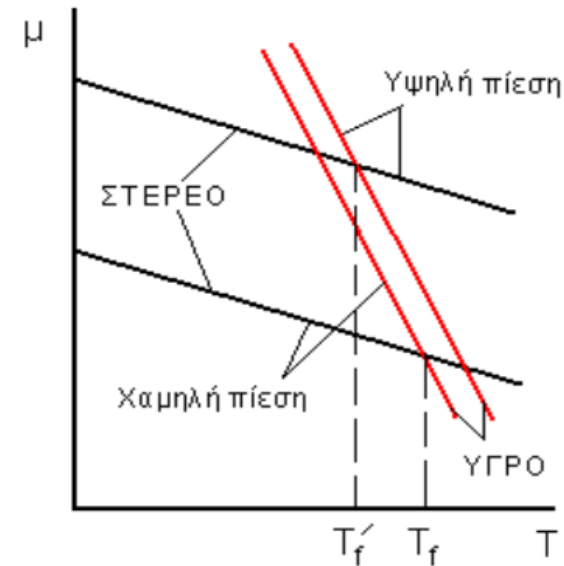
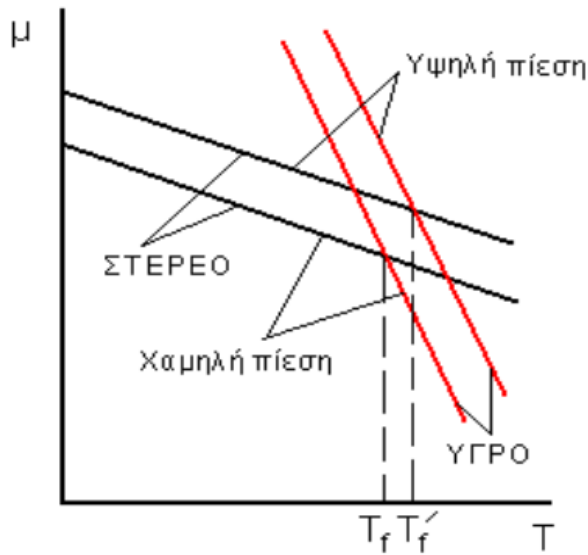
Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Η εξάρτηση της ενέργειας Gibbs από την πίεση εκφράζεται από την σχέση:

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

για μια καθαρή ουσία ($C = 1$)

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



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Για το ιδανικό αέριο εφαρμόζεται η σχέση: $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ $\Rightarrow dG = RT \frac{dP}{P}$
- Καταστατική εξίσωση $PV = RT$
- Με ολοκλήρωση της σχέσης μεταξύ δύο πιέσεων, αρχικής P_1 και τελικής P_2 προκύπτει:

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow G_2 = G_1 + RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- Ονομάζουμε πρότυπη γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs, G° , την ελεύθερη ενέργεια του ιδανικού αερίου σε πίεση $P_1 = P^\circ = 1 \text{ bar}$ και θέτοντας $G^\circ = G_1$ προκύπτει

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

Όπου P η πραγματική πίεση σε bar



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- ❑ Η ενέργεια Gibbs ενός πραγματικού αερίου συμπίπτει με αυτή του ιδανικού αερίου όταν η πίεση λαμβάνει πολύ χαμηλές τιμές
- ❑ Σε μέσες πιέσεις υπερिशύουν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων/ατόμων, οπότε η ενέργεια Gibbs είναι μικρότερη από εκείνη ενός ιδανικού αερίου και τα μόρια έχουν μικρότερη "τάση διαφυγής"
- ❑ Σε υψηλές πιέσεις η ενέργεια Gibbs είναι μεγαλύτερη από εκείνη ενός ιδανικού αερίου, και η "τάση διαφυγής" είναι αυξημένη
- ❑ Η σχέση ισχύει για τα ιδανικά αέρια, όμως μπορεί να εφαρμοστεί με καλή προσέγγιση και για τα πραγματικά αέρια αν αντικατασταθεί η πραγματική πίεση, P , με μια ενεργό πίεση που ονομάζεται πτητικότητα (fugacity), F

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

← Πτητικότητα
← Πρότυπη πτητικότητα
 $f^\circ = 1 \text{ bar} = P^\circ$

- ❑ Η πτητικότητα έχει διαστάσεις πίεσης



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- Εισάγεται ένα καινούργιο μέγεθος η **ενεργότητα** (activity) a που ορίζεται ως:

$$a = \frac{f}{f^0}$$

- Επειδή στα ιδανικά αέρια η πτητικότητα είναι ίση με την πίεση, ισχύει ότι $f \rightarrow P$ για όλα τα πραγματικά αέρια όταν $P \rightarrow 0$, δηλαδή:

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

- Όπου γ είναι ο αδιάστατος **συντελεστής πτητικότητας** (fugacity coefficient) ο οποίος γενικά εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και το αέριο



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- ❑ Ο συντελεστής πτητικότητας είναι ένα μέτρο της απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου από το ιδανικό
- ❑ Συνδυάζοντας τις προηγούμενες σχέσεις προκύπτει:

$$G = G^{\circ} + RT \ln \alpha$$

- ❑ Για σταθερή θερμοκρασία (για πραγματικά και ιδανικά αέρια) είναι

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \left| \begin{array}{l} \Rightarrow dG_{\text{real}} = V_{\text{real}} dP \\ \Rightarrow dG_{\text{ideal}} = V_{\text{ideal}} dP \end{array} \right| \Rightarrow d(G_{\text{real}} - G_{\text{ideal}}) = (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{f}{P} = \int_0^P (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP \Rightarrow \ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP \Rightarrow \gamma = \frac{f}{P} \Rightarrow$$



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

$$\Rightarrow RT \ln \frac{f}{P} = (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP \Rightarrow \ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP \Rightarrow \gamma = \int_0^P (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \gamma = \int_0^P (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP$$

- Η σχέση επιτρέπει τον προσδιορισμό του συντελεστή ενεργότητας και συνεπώς της πτητικότητας ενός αερίου σε οποιαδήποτε πίεση, αρκεί να είναι γνωστή η τιμή του ολοκληρώματος
- Από τις τιμές του όγκου V_{real} του αερίου σε διάφορες πιέσεις κατασκευάζεται η γραφική παράσταση ως προς την πίεση P της διαφοράς:

$$V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}} = V_{\text{real}} - \frac{RT}{P}$$

- Το εμβαδόν της καμπύλης μεταξύ των ορίων $P = 0$ και $P = P$ δίνει την τιμή του ολοκληρώματος



Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των φάσεων...

- **Πρότυπη γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs**, G° , είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του ιδανικού αερίου σε πίεση $P_1 = P^\circ = 1$ 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** $\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1 \Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} \gamma = 1$



Θερμοδυναμική Ι

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ!

