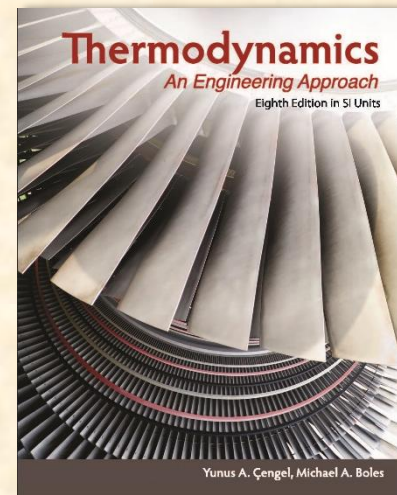


Θερμοδυναμική για Μηχανικούς
8^η έκδοση
Yunus A. Çengel, Michael A. Boles
Εκδόσεις Τζιόλα, 2015



Κεφάλαιο 16

Χημική Ισορροπία & Ισορροπία Φάσεων

Επιμέλεια διαφάνειας
Mehmet Kanoglu

Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης
Δημήτρης Τερτίπης

Στόχοι

- Ανάπτυξη του κριτηρίου ισορροπίας για αντιδρώντα συστήματα, βάσει του Δευτέρου Νόμου.
- Ανάπτυξη ενός γενικού κριτηρίου για τη χημική ισορροπία, που να μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε αντιδρόν σύστημα, βάσει της ελαχιστοποίησης της συνάρτησης Gibbs.
- Ορισμός κι εκτίμηση της σταθεράς χημικής ισορροπίας.
- Εφαρμογή του γενικού κριτηρίου για την ανάλυση χημικής ισορροπίας σε αντιδρόντα μείγματα ιδανικών αερίων.
- Εφαρμογή του γενικού κριτηρίου για την ανάλυση χημικής ισορροπίας σε ταυτόχρονες αντιδράσεις.
- Συσχέτιση της σταθεράς χημικής ισορροπίας με την ενθαλπία της αντίδρασης.
- Καθορισμός της ισορροπίας φάσεων σε μη αντιδρόντα συστήματα, βάσει της ειδικής συνάρτησης Gibbs των φάσεων μιας καθαρής ουσίας.
- Εφαρμογή του κανόνα φάσεων του Gibbs για τον υπολογισμό των ανεξάρτητων μεταβλητών ενός πολυφασικού συστήματος πολλών συνιστωσών.
- Εφαρμογή του Νόμου του Henry και του Νόμου του Raoult για αέρια που διαλύονται σε υγρά.

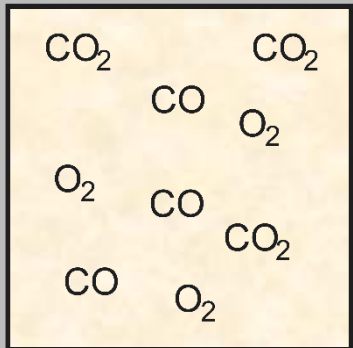
Κριτήριο χημικής ισορροπίας

Είναι πιθανό να γνωρίζουμε τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύσταση (συνεπώς, την κατάσταση) ενός συστήματος, αλλά να μην είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε αν το σύστημα είναι σε χημική ισορροπία.

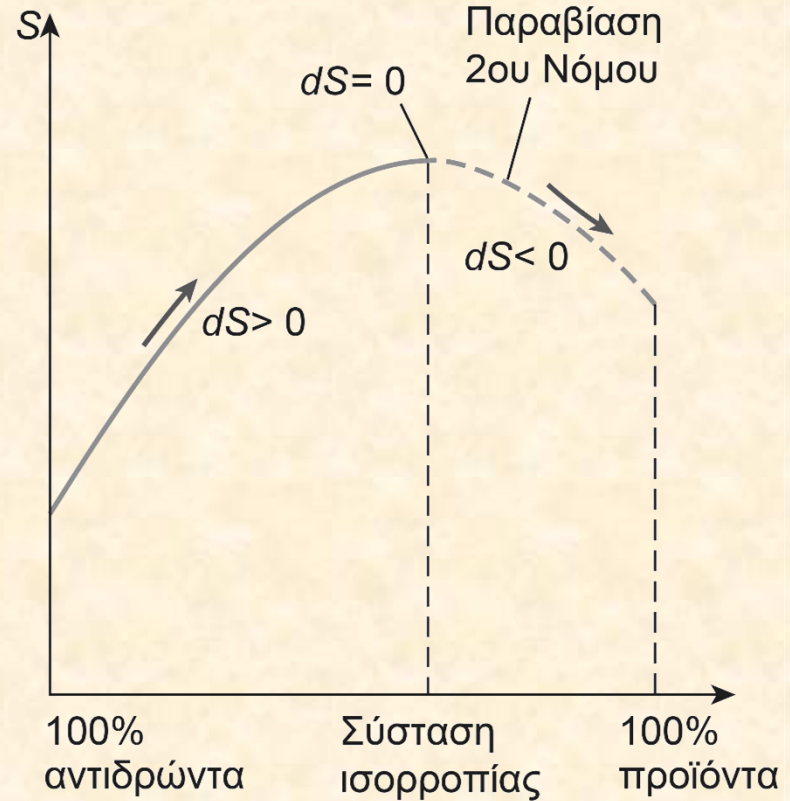
Αρχή αύξησης της εντροπίας

$$dS_{\text{sys}} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Μια χημική αντίδραση σε έναν αδιαβατικό θάλαμο εξελίσσεται προς την κατεύθυνση αύξησης της εντροπίας. Όταν η εντροπία μεγιστοποιηθεί, η αντίδραση σταματά.



Θάλαμος χημικής αντίδρασης που περιέχει μείγμα CO, O₂ και CO₂ υπό δεδομένη θερμοκρασία και πίεση.



Κριτήρια ισορροπίας για μια χημική αντίδραση που διεξάγεται εντός αδιαβατικού θαλάμου.

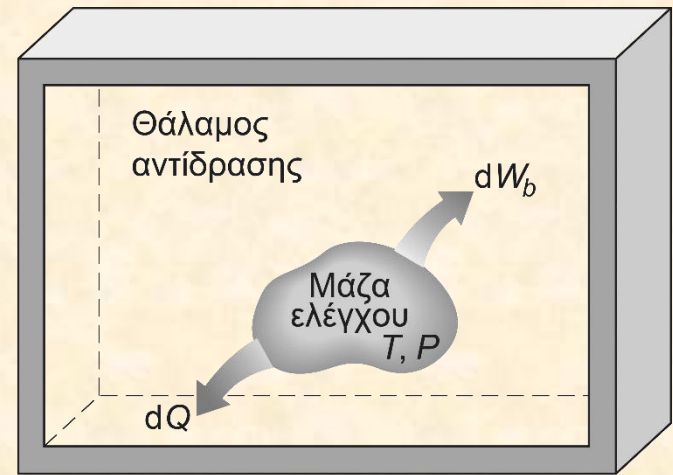
Συνδυάζοντας τον Πρώτο Νόμο και το Δεύτερο Νόμο για τη μάζα ελέγχου του σχήματος, έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q - P dV &= dU \\ dS &\geq \frac{\delta Q}{T} \end{aligned} \right\} dU + P dV - T ds \leq 0$$

Το διαφορικό της συνάρτησης Gibbs ($G=H-TS$) υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι:

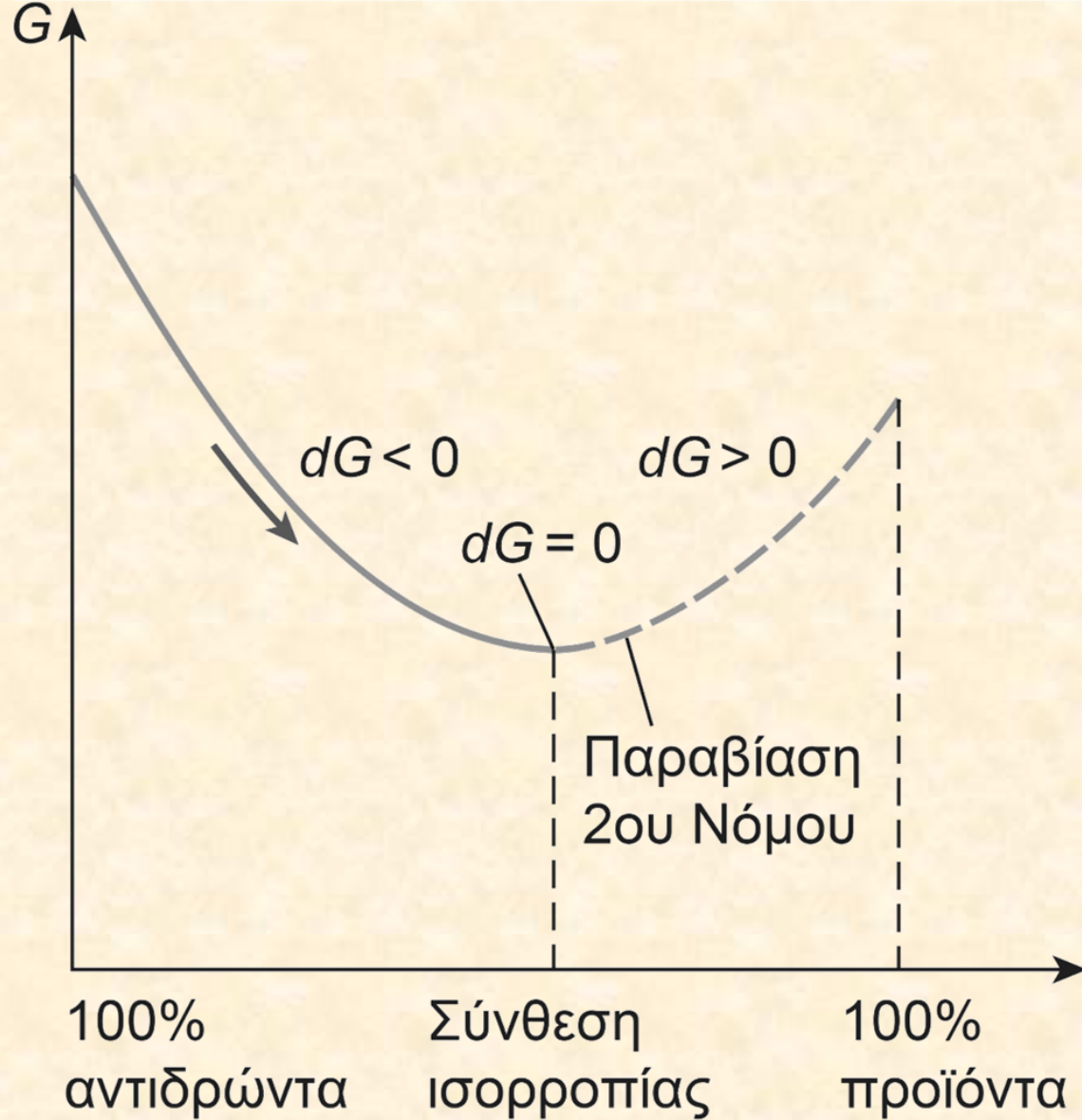
$$\begin{aligned} (dG)_{T,P} &= dH - T dS - S dT \\ &= (dU + P dV + V dP) - T dS - S dT \\ &= dU + P dV - T dS \end{aligned}$$

Μια χημική αντίδραση υπό καθορισμένες T και P εξελίσσεται προς την κατεύθυνση μείωσης της συνάρτησης Gibbs. Η αντίδραση παύει κι η χημική ισορροπία αποκαθίσταται όταν η συνάρτηση Gibbs ελαχιστοποιηθεί. Επομένως, το κριτήριο της χημικής ισορροπίας είναι $(dG)_{T,P} = 0$.



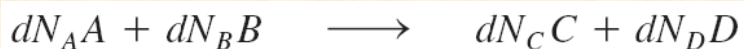
Μάζα ελέγχου που υφίσταται χημική αντίδραση υπό συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση.

Από τις δύο εξισώσεις προκύπτει: $(dG)_{T,P} \leq 0$



Κριτήρια χημικής ισορροπίας μιας ορισμένης μάζας υπό δεδομένη πίεση και θερμοκρασία.

Για να καταλήξουμε σε μια σχέση για τη χημική ισορροπία συναρτήσει των ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών, θεωρούμε ένα μείγμα τεσσάρων συστατικών A , B , C και D που συνυπάρχουν σε ισορροπία υπό δεδομένες T και P .

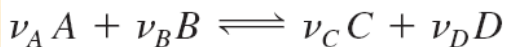


Από το κριτήριο ισορροπίας:

$$(dG)_{T,P} = \sum (dG_i)_{T,P} = \sum (\bar{g}_i dN_i)_{T,P} = 0$$

$$\bar{g}_C dN_C + \bar{g}_D dN_D + \bar{g}_A dN_A + \bar{g}_B dN_B = 0$$

Για να βρούμε τη σχέση μεταξύ των dN , γράφουμε την αντίστοιχη στοιχειομετρική αντίδραση:



όπου ν 's είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές

$$dN_A = -\varepsilon \nu_A \quad dN_C = \varepsilon \nu_C$$

$$dN_B = -\varepsilon \nu_B \quad dN_D = \varepsilon \nu_D$$

και ε είναι η σταθερά αναλογίας. Αντικαθιστώντας:

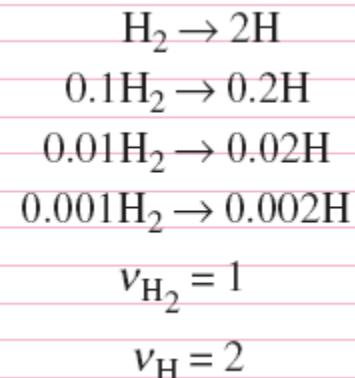
$$\nu_C \bar{g}_C + \nu_D \bar{g}_D - \nu_A \bar{g}_A - \nu_B \bar{g}_B = 0$$

Κριτήριο για χημική ισορροπία

Απειροστή
αντίδραση
υπό σταθερή
πίεση και
θερμοκρασία

<input type="radio"/>	Θάλαμος
<input type="radio"/>	αντίδρασης
	T, P
	N_A moles of A
	N_B moles of B
	N_C moles of C
	N_D moles of D
<input type="radio"/>	$dN_A A + dN_B B \rightarrow dN_C C + dN_D D$

Οι μεταβολές του αριθμού των γραμμομορίων των συστατικών κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης είναι ανάλογες των στοιχειομετρικών συντελεστών, ανεξαρτήτως της έκτασης της αντίδρασης.



Σταθερά ισορροπίας σε μείγματα ιδανικών αερίων

$$\nu_C \bar{g}_C + \nu_D \bar{g}_D - \nu_A \bar{g}_A - \nu_B \bar{g}_B = 0 \quad (16-9)$$

Θεωρούμε ένα μίγμα ιδανικών αερίων που βρίσκεται σε ισορροπία σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Όπως η εντροπία, η συνάρτηση Gibbs ενός ιδανικού αερίου εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από την πίεση. Οι τιμές της συνάρτησης Gibbs καταγράφονται συνήθως σε σχέση με τη θερμοκρασία, για σταθερή πίεση αναφοράς P_0 , η οποία λαμβάνεται ίση με 1 atm. Η μεταβολή της συνάρτησης Gibbs ενός ιδανικού αερίου ως προς την πίεση, για σταθερή θερμοκρασία, προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας τον ορισμό της συνάρτησης Gibbs ($\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$) και τη σχέση της μεταβολής της εντροπίας για ισόθερμες διεργασίες, [$\Delta\bar{s} = -R_u \ln(P_2/P_1)$]. Αποφέρει

$$(\Delta\bar{g})_T = \Delta\bar{h}^{\circ} - T(\Delta\bar{s})_T = -T(\Delta\bar{s})_T = R_u \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Επομένως, η συνάρτηση Gibbs του συστατικού i ενός μίγματος ιδανικών αερίων υπό μερική πίεση P_i στη θερμοκρασία T του μίγματος, μπορεί να εκφραστεί ως

$$\bar{g}_i(T, P_i) = \bar{g}_i^*(T) + R_u T \ln P_i \quad (16.10)$$

όπου $\bar{g}_i^*(T)$ αναπαριστά τη συνάρτηση Gibbs του συστατικού i σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία T , ενώ P_i , είναι η μερική πίεση του συστατικού i σε ατμόσφαιρες (atm). Αντικαθιστώντας την έκφραση της συνάρτησης Gibbs για κάθε συστατικό στην Εξίσωση 16.9, λαμβάνουμε

$$\nu_C \left[\bar{g}_C^*(T) + R_u T \ln P_C \right] + \nu_D \left[\bar{g}_D^*(T) + R_u T \ln P_D \right] - \nu_A \left[\bar{g}_A^*(T) + R_u T \ln P_A \right] - \nu_B \left[\bar{g}_B^*(T) + R_u T \ln P_B \right] = 0$$

Για ευκολία, ορίζουμε τη **μεταβολή της συνάρτησης Gibbs για την πρότυπη κατάσταση** ως

$$\Delta G^*(T) = \nu_C \bar{g}_C^*(T) + \nu_D \bar{g}_D^*(T) - \nu_A \bar{g}_A^*(T) - \nu_B \bar{g}_B^*(T) \quad (16.11)$$

Αντικαθιστώντας, λαμβάνουμε

$$\Delta G^*(T) = -R_u T (\nu_C \ln P_C + \nu_D \ln P_D - \nu_A \ln P_A - \nu_B \ln P_B) = -R_u T \ln \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \quad (16.12)$$

Ορίζουμε τη **σταθερά ισορροπίας** K_P για τη χημική ισορροπία ενός μείγματος ιδανικών αερίων ως:

$$K_P = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (16.12) και αναδιατάσσοντας τους όρους, προκύπτει

$$K_P = e^{-\Delta G^*(T)/R_u T}$$

Επομένως, η σταθερά ισορροπίας K_P ενός μείγματος ιδανικών αερίων μπορεί να υπολογιστεί βάσει της συνάρτησης Gibbs στην ίδια θερμοκρασία. Οι τιμές της K_P για διάφορες αντιδράσεις δίνονται στον Πίνακα A-28.

$$P_i = y_i P = \frac{N_i}{N_{\text{total}}} P$$

Μερική πίεση βάσει γραμμομοριακής σύστασης

$$K_P = \frac{N_C^{\nu_C} N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\Delta \nu}$$

$$\Delta \nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$$

(1) Σε όρους μερικών πιέσεων

$$K_P = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}$$

(2) Σε όρους της $\Delta G^*(T)$

$$K_P = e^{-\Delta G^*(T)/R_u T}$$

(3) Σε όρους σύστασης ισορροπίας

$$K_P = \frac{N_C^{\nu_C} N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\Delta \nu}$$

Τρεις ισοδύναμες σχέσεις της K_P για αντιδρόντα μείγματα ιδανικών αερίων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-1: Σταθερά Ισορροπίας μιας Διεργασίας Διάσπασης

Χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 16.14 και τα δεδομένα της συνάρτησης Gibbs, να προσδιορίσετε τη σταθερά ισορροπίας K_p , για την αντίδραση διάσπασης του αζώτου $N_2 \rightarrow 2N$ σε 25°C . Να συγκρίνετε το αποτέλεσμα με τη τιμή της K_p του Πίνακα A-28.

$$K_p = e^{-\Delta G^*(T)/R_u T}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^*(T) &= \nu_N \bar{g}_N^*(T) - \nu_{N_2} \bar{g}_{N_2}^*(T) \\ &= (2)(455,510 \text{ kJ/kmol}) - 0 \\ &= 911,020 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K_p &= -\frac{911,020 \text{ kJ/kmol}}{(8.314 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K})(298.15 \text{ K})} \\ &= -367.5\end{aligned}$$

$$K_p \cong 2 \times 10^{-160}$$

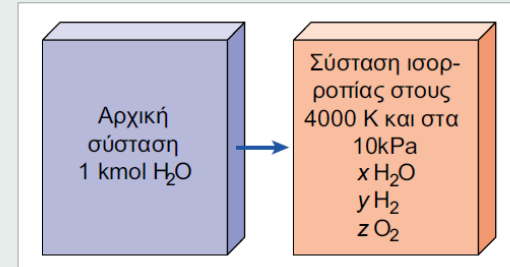
Η υπολογιζόμενη τιμή K_p συμφωνεί με την τιμή του Πίνακα A-28. Η τιμή της K_p για την αντίδραση αυτή είναι πρακτικά μηδενική, δείχνοντας έτσι ότι η αντίδραση αυτή δεν γίνεται στη θερμοκρασία αυτή.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-2: Παραγωγή Υδρογόνου με Θέρμανση Υδρατμών σε Υψηλή Θερμοκρασία

Ως μια εναλλακτική λύση στην ηλεκτρόλυση, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί θερμικά, σύμφωνα με τη διεργασία διάσπασης $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, θερμαίνοντας υδρατμό σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 16-8).

Να προσδιορίσετε το ποσοστό του υδρατμού που μπορεί να διαχωριστεί σε υδρογόνο και οξυγόνο, όταν η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε 4000 K και 10 kPa.

Λύση: Εξετάζεται η αντίδραση $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Να προσδιοριστεί το ποσοστό του υδρατμού που διαχωρίζεται σε υδρογόνο και οξυγόνο.



Σχήμα 16-8:

Σχηματικό διάγραμμα για το Παράδειγμα 6-2.

Στοιχειομετρική: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (επομένως $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, $\nu_{\text{H}_2} = 1$, και $\nu_{\text{O}_2} = 0,5$)

Πραγματική: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \underbrace{x\text{H}_2\text{O}}_{\substack{\text{αντιδρώντα} \\ \text{(εναπομένοντα)}}} + \underbrace{y\text{H}_2 + z\text{O}_2}_{\text{προϊόντα}}$

Ισοζύγιο H: $2 = 2x + 2y \rightarrow y = 1 - x$

Ισοζύγιο O: $1 = x + 2z \rightarrow z = (1 - x)/2$

Ολικό πλήθος moles: $N_{\text{total}} = x + y + z = 1,5 - 0,5x$

Πίεση (σε atm): $P = 10 \text{ kPa} = 0,09869 \text{ atm}$ (1 atm = 101,325 kPa)

Η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ στους 4000 K δίνεται στον Πίνακα A-28 και είναι $\ln K_p = -0,542$ και επομένως $K_p = 0,5816$.

$$K_P = \frac{N_{\text{H}_2}^{\nu_{\text{H}_2}} N_{\text{O}_2}^{\nu_{\text{O}_2}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}} \left(\frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\nu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{O}_2} - \nu_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$0,5816 = \frac{(1 - x)[(1 - x)/2]^{1/2}}{x} \left(\frac{0,09869}{1,5 - 0,5x} \right)^{1+0,5-1}$$

$$x = 0,222$$

Κλάσμα διάσπασης:

$$1 - x = 1 - 0,222 = \mathbf{0,778 \text{ ή } 77,8\%}$$

Παρατηρήσεις για την K_p μειγμάτων ιδ. αερίων

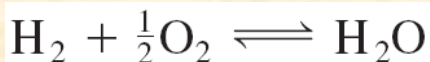
1. Η K_p μιας αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Είναι ανεξάρτητη της πίεσης του μείγματος σε ισορροπία και δεν επηρεάζεται από την παρουσία αδρανών αερίων. Αυτό οφείλεται στο ότι η K_p εξαρτάται από την $\Delta G^*(T)$, που είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, και στο ότι η $\Delta G^*(T)$ των αδρανών αερίων είναι μηδενική. Έτσι, υπό δεδομένη θερμοκρασία, οι παρακάτω τέσσερις αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από την ίδια K_p :

$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	Πίεση: 1atm
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	Πίεση: 5atm
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 3\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$	Πίεση: 3atm
$\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + 5\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 + 5\text{N}_2$	Πίεση: 3atm

2. Η K_p της αντίστροφης συνάρτησης είναι $1/K_p$

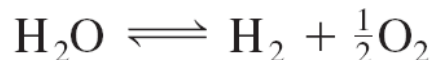
Αυτό διαπιστώνεται εύκολα από την εξίσωση (16.13). Π.χ. (από τον Πίνακα A-28):

$$K_p = 0.1147 \times 10^{11}$$



$$1000 \text{ K}$$

$$K_p = 8.718 \times 10^{-11}$$



$$1000 \text{ K}$$

$$K_p = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}$$

3. Όσο μεγαλύτερη είναι K_p , τόσο τελειότερη είναι η αντίδραση. Αν η σύσταση της ισορροπίας αποτελείται κυρίως από προϊόντα αέρια, η μερικές πιέσεις αυτών είναι σημαντικά υψηλότερες από εκείνες των αντιδρόντων, γεγονός που οδηγεί σε υψηλές K_p . Για την ειδική περίπτωση της τέλει αντίδρασης (δηλαδή, όταν το μείγμα ισορροπίας δεν περιέχει καθόλου αντιδρόντα), η K_p προσεγγίζει το άπειρο. Αντιδράσεις με πολύ χαμηλές τιμές της K_p υπό δεδομένη θερμοκρασία μπορούν να αμεληθούν.

4. Η πίεση του μείγματος επιδρά στη σύσταση ισορροπίας (μολονότι δεν επηρεάζει τη σταθερά ισορροπίας K_p). Υπό δεδομένη θερμοκρασία, η τιμή της K_p , άρα και το δεξί μέλος της Εξ. (16.15), παραμένει σταθερή. Έτσι, ο αριθμός των γραμμομορίων των αντιδρόντων και των προϊόντων θα πρέπει να μεταβληθεί ώστε να εξουδετερώσουν τυχόν μεταβολές της πίεσης.

$H_2 \rightarrow 2H$		
$P = 1 \text{ atm}$		
<u>T, K</u>	<u>K_p</u>	<u>% mol H</u>
1000	5.17×10^{18}	0.00
2000	2.65×10^6	0.16
3000	0.025	14.63
4000	2.545	76.80
5000	41.47	97.70
6000	267.7	99.63

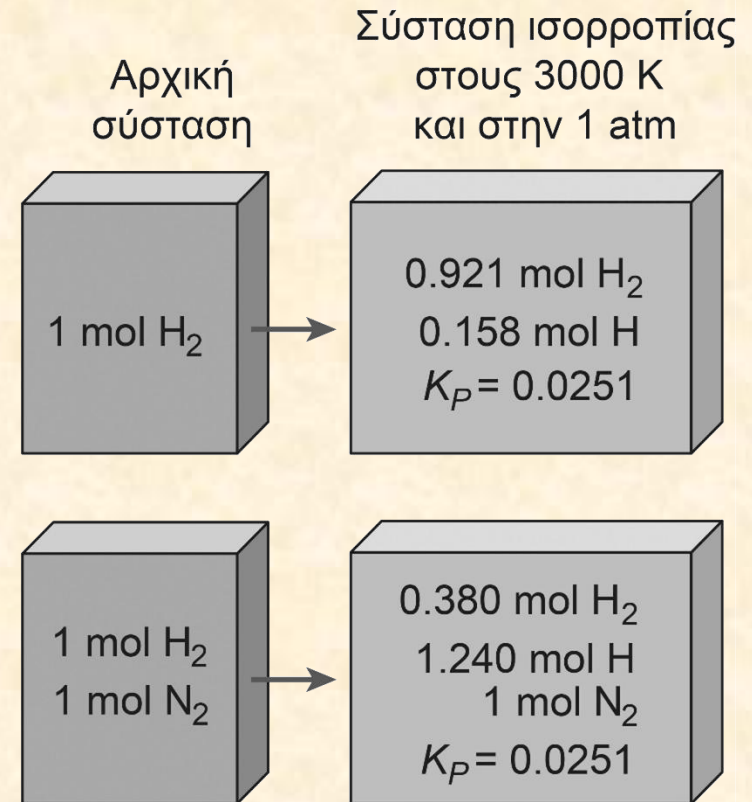
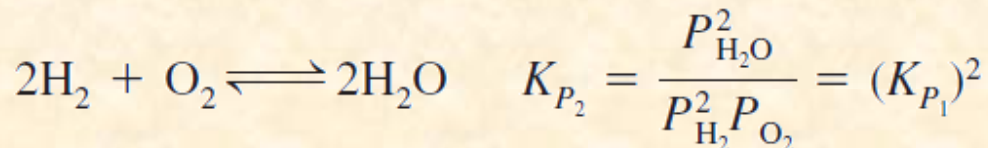
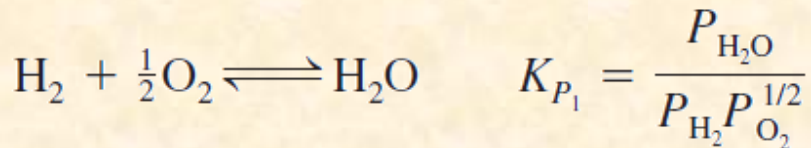
Όσο υψηλότερη είναι η τιμή της K_p , τόσο τελειότερη είναι η αντίδραση.

$$K_p = \frac{N_C^{\nu_C} N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\Delta \nu}$$

5. Η παρουσία αδρανών αερίων επιδρά στη σύσταση ισορροπίας (μολονότι δεν επηρεάζει τη σταθερά ισορροπίας K_P). Αυτό διαπιστώνεται από την Εξ. (16.15), που εμπεριέχει τον όρο $(1/N_{\text{total}})^{\Delta\nu}$, όπου τα N_{total} περιλαμβάνουν και τα αδρανή αέρια.

$$K_P = \frac{N_C^{\nu_C} N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\Delta\nu}$$

6. Όταν οι στοιχειομετρικοί συντελεστές διπλασιαστούν, η τιμή της K_P τετραπλασιάζεται. Για παράδειγμα:



Η παρουσία των αδρανών αερίων δεν επηρεάζει τη σταθερά ισορροπίας, αλλά επηρεάζει τη σύσταση ισορροπίας.

7. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στην κατάσταση ισορροπίας μπορούν να θεωρηθούν ως ιδανικό αέριο. Υπό υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως άνω των 2500K), τα μόρια των αερίων αρχίζουν να διασπώνται σε ελεύθερα άτομα και σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες τα άτομα χάνουν ηλεκτρόνια και ιονίζονται.

8. Οι υπολογισμοί ισορροπίας παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση της ισορροπίας μιας αντίδρασης, όχι για την ταχύτητα της αντίδρασης. Ίσως χρειαστούν χρόνια για να επιτευχθεί μια ισορροπία! Όταν, όμως, χρησιμοποιείται ένας σωστός καταλύτης, η αντίδραση βαίνει ταχύτερα.

<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	$H \rightarrow H^+ + e^-$
	$K_P = \frac{N_{H^+}^{n_{H^+}} N_{e^-}^{n_{e^-}}}{N_H^{n_H}} \left(\frac{P}{N_{total}} \right)^{\Delta n}$
	όπου
<input type="radio"/>	$N_{total} = N_H + N_{H^+} + N_{e^-}$
	$\Delta n = \nu_{H^+} + \nu_{e^-} - \nu_H$
	$= 1 + 1 - 1$
	$= 1$
<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	

Η σχέση της σταθεράς ισορροπίας για την αντίδραση ιονισμού του υδρογόνου.

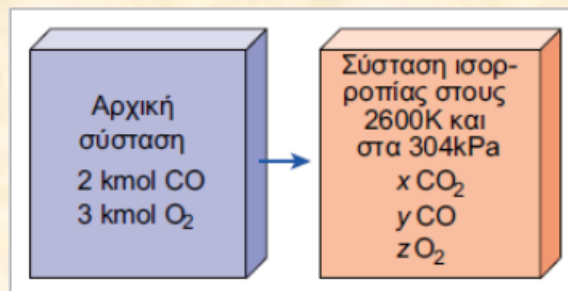
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-3: Σύσταση Ισορροπίας σε μια Συγκεκριμένη Θερμοκρασία

Ένα μίγμα από 2 kmol CO και 3 kmol O₂ θερμαίνεται στους 2600 K σε πίεση 304 kPa. Να προσδιορίσετε τη σύσταση ισορροπίας, υποθέτοντας ότι το μίγμα αποτελείται από CO₂, CO και O₂ (Σχήμα 16-12).

Λύση: Ένα αντιδρόν αέριο μίγμα θερμαίνεται σε μια υψηλή θερμοκρασία. Να προσδιοριστεί η σύσταση ισορροπίας σε αυτήν τη θερμοκρασία.

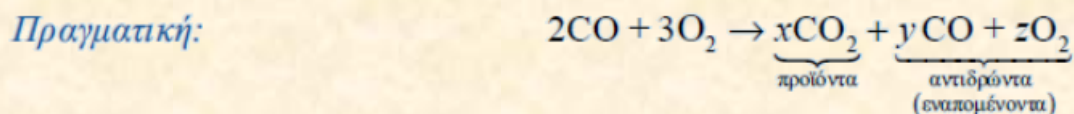
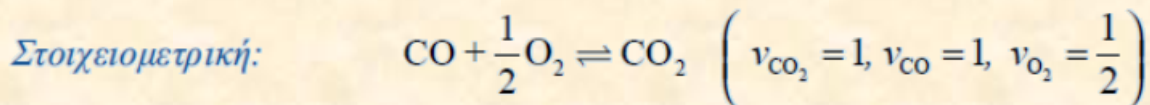
Παραδοχές 1. Η σύσταση ισορροπίας αποτελείται από CO₂, CO και O₂. **2.** Τα συστατικά του μίγματος είναι ιδανικά αέρια.

Ανάλυση Στην περίπτωση αυτή, η στοιχειομετρική και η πραγματική αντίδραση έχουν ως εξής:



Σχήμα 16-12:

Σχηματικό διάγραμμα για το Παράδειγμα 16-3.



Ισοζύγιο C:
$$2 = x + y \quad \text{ή} \quad y = 2 - x$$

Ισοζύγιο O:
$$8 = 2x + y + 2z \quad \text{ή} \quad z = 3 - \frac{x}{2}$$

Ολικό πλήθος moles:
$$N_{\text{total}} = x + y + z = 5 - \frac{x}{2}$$

Πίεση (σε atm):
$$P = 304 \text{ kPa} = 3,0 \text{ atm}$$

Η πλησιέστερη αντίδραση που παρατίθεται στον Πίνακα A-28 είναι η $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, για την οποία $\ln K_p = -2,801$ στους 2600 K. Η αντίδραση που έχουμε είναι η αντίστροφη αυτής, και επομένως $\ln K_p = +2,801$, ή $K_p = 16,461$ στην περίπτωση μας.

Υποθέτοντας για όλα τα συστατικά συμπεριφορά ιδανικού αερίου, η σχέση για τη σταθερά ισορροπίας - Εξίσωση 16.15 γίνεται

$$K_p = \frac{N_{\text{CO}_2}^{v_{\text{CO}_2}}}{N_{\text{CO}}^{v_{\text{CO}}} N_{\text{O}_2}^{v_{\text{O}_2}}} \left(\frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{v_{\text{CO}_2} - v_{\text{CO}} - v_{\text{O}_2}}$$

Αντικαθιστώντας, λαμβάνουμε

$$16,461 = \frac{x}{(2-x)(3-x/2)^{1/2}} \left(\frac{3}{5-x/2} \right)^{-1/2}$$

Επιλύοντας ως προς x προκύπτει

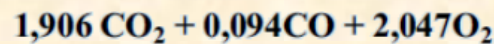
$$x = 1,906$$

Άρα

$$y = 2 - x = 0,094$$

$$z = 3 - \frac{x}{2} = 2,047$$

Επομένως, η σύσταση ισορροπίας του μίγματος σε 2600 K και 304 kPa είναι



Συζήτηση Κατά την επίλυση αυτού του προβλήματος, αγνοήσαμε τη διάσπαση του O_2 σε O σύμφωνα με την αντίδραση $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$, που αποτελεί μία υπαρκτή πιθανότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει, επειδή για αυτή την αντίδραση στους 2600 K ισχύει $\ln K_p = -7,5210$, που δείχνει ότι το ποσό του O_2 που διασπάται σε O είναι αμελητέο. (Άλλωστε, μέχρι το σημείο αυτό δεν έχουμε μάθει πώς να αντιμετωπίζουμε ταυτόχρονες αντιδράσεις. Θα το κάνουμε στην επόμενη ενότητα).

Χημική ισορροπία για ταυτόχρονες αντιδράσεις

Οι περισσότερες πραγματικές χημικές διεργασίες περιλαμβάνουν μια ή περισσότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, καθίσταται αναγκαίο να εφαρμόσουμε το κριτήριο ισορροπίας σε όλες τις αντιδράσεις που πιθανόν να πραγματοποιηθούν μέσα στο θάλαμο διεργασιών.

Όταν ένα χημικό στοιχείο συμμετέχει σε περισσότερες της μιας αντιδράσεις, η εφαρμογή του κριτηρίου ισορροπίας, μαζί με το ισοζύγιο μάζας για κάθε στοιχείο, καταστρώνουν ένα σύστημα εξισώσεων, βάσει των οποίων μπορεί να υπολογιστεί η σύσταση ισορροπίας.

Ένα αντιδρόν σύστημα υπό συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία επιτυγχάνει χημική ισορροπία όταν η συνάρτηση Gibbs του ελαχιστοποιηθεί, δηλαδή όταν $(dG)_{T,P} = 0$.

Όταν στο σύστημα εκτελούνται δύο ή περισσότερες αντιδράσεις, τότε η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν $(dG)_{T,P} = 0$ για κάθε αντίδραση.

Σύσταση: $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2, \text{O}$

Πλήθος συστατικών: 4

Πλήθος στοιχείων: 2

Πλήθος απαιτούμενων
σχέσεων $K_p = 4 - 2 = 2$

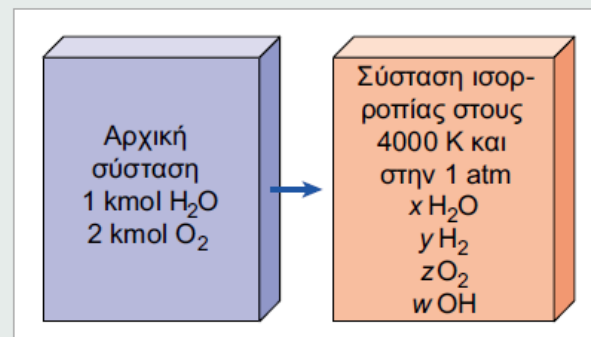
Ο αριθμός των σχέσεων K_p που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της σύστασης ισορροπίας ενός αντιδρόντος μείγματος είναι η διαφορά μεταξύ του πλήθους των ενώσεων και του πλήθους των στοιχείων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-5: Σύσταση Ισορροπίας για Ταυτόχρονες Αντιδράσεις

Ένα μίγμα από 1 kmol H₂O και 2 kmol O₂ θερμαίνεται στους 4000 K και σε πίεση 1 atm. Να προσδιορίσετε τη σύσταση ισορροπίας του μίγματος, υποθέτοντας ότι αποτελείται μόνον από H₂O, OH, O₂ και H₂ (Σχήμα 16-15).

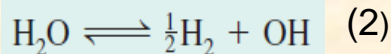
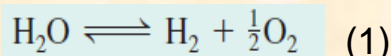
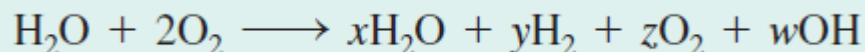
Λύση: Ένα μίγμα αερίων θερμαίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Να προσδιοριστεί η σύσταση της ισορροπίας του μίγματος.

Παραδοχές 1. Το μίγμα ισορροπίας αποτελείται από H₂O, OH, O₂ και H₂. **2.** Τα συστατικά του μίγματος είναι ιδανικά αέρια.



Σχήμα 16-15:

Σχηματικό διάγραμμα, για το Παράδειγμα 16-5.



$$\ln K_{P_1} = -0.542 \longrightarrow K_{P_1} = 0.5816$$

$$\ln K_{P_2} = -0.044 \longrightarrow K_{P_2} = 0.9570$$

$$\text{Ισοζύγιο Η: } 2 = 2x + 2y + w$$

$$\text{Ισοζύγιο Ο: } 5 = x + 2z + w$$

$$N_{\text{total}} = N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{O}_2} + N_{\text{OH}} = x + y + z + w$$

$$K_{P_1} = \frac{N_{\text{H}_2}^{\nu_{\text{H}_2}} N_{\text{O}_2}^{\nu_{\text{O}_2}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}} \left(\frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\nu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{O}_2} - \nu_{\text{H}_2\text{O}}}$$

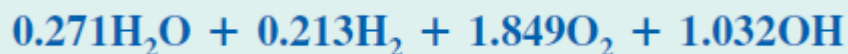
$$0.5816 = \frac{(y)(z)^{1/2}}{x} \left(\frac{1}{x + y + z + w} \right)^{1/2}$$

$$K_{P_2} = \frac{N_{\text{H}_2}^{\nu_{\text{H}_2}} N_{\text{OH}}^{\nu_{\text{OH}}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}} \left(\frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\nu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{OH}} - \nu_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$0.9570 = \frac{(w)(y)^{1/2}}{x} \left(\frac{1}{x + y + z + w} \right)^{1/2}$$

$$x = 0.271 \quad y = 0.213$$

$$z = 1.849 \quad w = 1.032$$



Διακύμανση της K_p με τη θερμοκρασία

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^*(T)}{R_u T} \quad \begin{array}{l} \text{Σταθερά ισορροπίας} \\ K_p \text{ για ιδανικό αέριο} \end{array}$$

Αντικαθιστώντας $\Delta G^*(T) = \Delta H^*(T) - T\Delta S^*(T)$ στην προηγούμενη σχέση και διαφορίζοντας ως προς τη θερμοκρασία, λαμβάνουμε

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^*(T)}{R_u T^2} - \frac{d[\Delta H^*(T)]}{R_u T dT} + \frac{d[\Delta S^*(T)]}{R_u dT}$$

Υπό σταθερή πίεση, η δεύτερη σχέση $T ds$, η $T ds = dh - vdP$, ανάγεται στην $T ds = dh$. Επίσης, $Td(\Delta S^*) = d(\Delta H^*)$ εφόσον τα ΔS^* και ΔH^* αποτελούνται από όρους της εντροπίας και της ενθαλπίας των αντιδρώντων και των προϊόντων. Επομένως, οι δύο τελευταίοι όροι της παραπάνω σχέσης ακυρώνονται, και αυτή ανάγεται στην

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^*(T)}{R_u T^2} = \frac{\bar{h}_R(T)}{R_u T^2} \quad \begin{array}{l} \text{Εξίσωση του} \\ \text{Van't Hoff} \end{array} \quad (16.17)$$

Θεωρώντας ότι η \bar{h}_R είναι σταθερή και ολοκληρώνοντας:

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \cong \frac{\bar{h}_R}{R_u} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Αυτή η εξίσωση προσφέρει τον ταχύ υπολογισμό της \bar{h}_R όταν είναι γνωστή η K_p , που μπορεί να προσδιοριστεί ευκολότερα. Επίσης, δείχνει ότι οι εξώθερμες αντιδράσεις (π.χ. οι αντιδράσεις καύσης), είναι λιγότερο τέλειες σε υψηλές θερμοκρασίες, μιας και η K_p μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας σε τέτοιες αντιδράσεις.

Αντίδραση: $C + O_2 \rightarrow CO_2$	
T, K	K_p
1000	4.78×10^{20}
2000	2.25×10^{10}
3000	7.80×10^6
4000	1.41×10^5

○											
○	Αντίδραση: $C + O_2 \rightarrow CO_2$										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th><u>T, K</u></th> <th><u>K_p</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1000</td> <td>4.78×10^{20}</td> </tr> <tr> <td>2000</td> <td>2.25×10^{10}</td> </tr> <tr> <td>3000</td> <td>7.80×10^6</td> </tr> <tr> <td>4000</td> <td>1.41×10^5</td> </tr> </tbody> </table>	<u>T, K</u>	<u>K_p</u>	1000	4.78×10^{20}	2000	2.25×10^{10}	3000	7.80×10^6	4000	1.41×10^5
<u>T, K</u>	<u>K_p</u>										
1000	4.78×10^{20}										
2000	2.25×10^{10}										
3000	7.80×10^6										
4000	1.41×10^5										
○											

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \cong \frac{\bar{h}_R}{R_u} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Οι εξώθερμες αντιδράσεις (π.χ. οι αντιδράσεις καύσης), είναι λιγότερο τέλειες σε υψηλές θερμοκρασίες, μιας και η K_p μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας σε τέτοιες αντιδράσεις.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-6: Η Ενθαλπία Αντίδρασης μιας Διεργασίας Καύσης

Να εκτιμήσετε την ενθαλπία της αντίδρασης \bar{h}_R για τη διεργασία καύσης του υδρογόνου $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ στους 2000 K, χρησιμοποιώντας (α) δεδομένα ενθαλπίας και (β) δεδομένα της K_p .

Ανάλυση (α) Η \bar{h}_R της διεργασίας καύσης του H_2 στους 2000 K είναι το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται, όταν 1 kmol H_2 καίγεται σε θερμοκρασία 2000 K εντός θαλάμου καύσης σταθεροποιημένης ροής. Αυτή μπορεί να προσδιοριστεί από την Εξίσωση 15.6:

$$\begin{aligned}\bar{h}_R &= \sum N_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_p - \sum N_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_r \\ &= N_{\text{H}_2\text{O}} (\bar{h}_f^\circ + \bar{h}_{2000\text{K}} - \bar{h}_{298\text{K}}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} - N_{\text{H}_2} (\bar{h}_f^\circ + \bar{h}_{2000\text{K}} - \bar{h}_{298\text{K}}^\circ)_{\text{H}_2} \\ &\quad - N_{\text{O}_2} (\bar{h}_f^\circ + \bar{h}_{2000\text{K}} - \bar{h}_{298\text{K}}^\circ)_{\text{O}_2}\end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας προκύπτει

$$\begin{aligned}\bar{h}_R &= (1\text{kmol H}_2\text{O}) [(-241.820 + 82.593 - 9904) \text{kJ/kmol H}_2\text{O}] - (1\text{kmol H}_2) [(0 + 61.400 - 8468) \text{kJ/kmol H}_2] \\ &\quad - (0,5\text{kmol O}_2) [(0 + 67.881 - 8682) \text{kJ/kmol O}_2] = -251.663 \text{kJ/kmol}\end{aligned}$$

(β) Η τιμή της \bar{h}_R στους 2000 K μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας τις τιμές της K_p στους 1800 K και στους 2200 K (οι δύο πλησιέστερες θερμοκρασίες στους 2000 K, για τις οποίες υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για την K_p) από τον Πίνακα A-28. Αυτές είναι $K_{p_1} = 18.509$ για $T_1 = 1800$ K και είναι $K_{p_2} = 869,6$ για $T_2 = 2200$ K. Αντικαθιστώντας αυτές τις τιμές στην Εξίσωση 16.18, προσδιορίζεται η τιμή της \bar{h}_R και είναι

$$\begin{aligned}\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} &\cong \frac{\bar{h}_R}{R_u} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \ln \frac{869,6}{18.509} &\cong \frac{\bar{h}_R}{8,314 \text{kJ/kmol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{1800\text{K}} - \frac{1}{2200\text{K}} \right) \\ \bar{h}_R &\cong -251.698 \text{kJ/kmol}\end{aligned}$$

Ισορροπία φάσεων

Για την αλλαγή φάσης μιας μάζας από μια φάση σε μια άλλη, υπάρχει μια κινούσα δύναμη μεταξύ των δύο φάσεων.

Το μέτρο της δύναμης αυτής εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από τις σχετικές συγκεντρώσεις των δύο φάσεων.

Π.χ., ένα υγρό μπλουζάκι στεγνώνει πολύ γρηγορότερα σε ξηρό περιβάλλον αέρα παρά σε υγρό.

Για την ακρίβεια, δε θα στεγνώσει ποτέ αν η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος είναι 100%.

Σε αυτήν την περίπτωση, δεν υπάρχει αλλαγή από την υγρή φάση στην αέρια οι δύο φάσεις βρίσκονται σε **ισορροπία φάσεων**.

Οι συνθήκες της ισορροπίας φάσης μεταβάλλονται, αν μεταβληθούν η θερμοκρασία ή η πίεση.

Συνεπώς, πάντα εξετάζουμε την ισορροπία φάσεων υπό συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση.



Το στέγνωμα του βρεγμένων ρούχων σε έναν ανοιχτό χώρο οφείλεται στην αλλαγή φάσης του νερού σε υδρατμό.

Ισορροπία φάσεων σε σύστημα καθαρής ουσίας



Μείγμα υγρού – ατμού σε ισορροπία, υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Η ολική συνάρτηση Gibbs για το μείγμα του σχήματος είναι:

$$G = m_f g_f + m_g g_g$$

Αν λόγω μιας απειροστής «διαταραχής», μιας απειροστή ποσότητα ατμού dm_f ατμοποιηθεί υπό σταθερές T και P , τότε:

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

Σε ισορροπία είναι $(dG)_{T,P} = 0$. Επίσης, λόγω της διατήρησης της μάζας, έχουμε $dm_g = -dm_f$. Αντικαθιστώντας προκύπτει:

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

που σε κατάσταση ισορροπίας θα πρέπει να είναι ίσο προς το μηδέν. Έτσι:

$$g_f = g_g$$

Οι δύο φάσεις μιας καθαρής ουσίας είναι σε ισορροπία, όταν κάθε φάση χαρακτηρίζεται από την ίδια ειδική συνάρτηση Gibbs.

Στο τριπλό σημείο, οι ειδικές συναρτήσεις Gibbs κάθε φάσης είναι ίδιες. Η διαφορά στη συνάρτηση Gibbs είναι η κινούσα δύναμη της αλλαγής φάσης.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-7: Ισορροπία Φάσεων για ένα Κορεσμένο Μίγμα

Να δείξετε ότι ένα μίγμα κορεσμένου υγρού νερού και κορεσμένου υδρατμού στους 120°C ικανοποιεί το κριτήριο της ισορροπίας φάσεων.

Λύση: Πρόκειται ναδειχθεί ότι ένα κορεσμένο μίγμα ικανοποιεί το κριτήριο ισορροπίας φάσεων.

Ιδιότητες Οι ιδιότητες του κορεσμένου νερού στους 120°C είναι $h_f = 503,81 \text{ kJ/kg}$, $s_f = 1,5279 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$, $h_g = 2.706,0 \text{ kJ/kg}$, και $s_g = 7,1292 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ (Πίνακας Α-4).

Ανάλυση Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της συνάρτησης Gibbs σε συνδυασμό με τα δεδομένα της ενθαλπίας και της εντροπίας από τον Πίνακα Α-4, έχουμε

$$g_f = h_f - Ts_f = 503,81 \text{ kJ/kg} - (393,15 \text{ K})(1,5279 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}) = -96,9 \text{ kJ/kg}$$

και

$$g_g = h_g - Ts_g = 2.706,0 \text{ kJ/kg} - (393,15 \text{ K})(7,1292 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}) = -96,8 \text{ kJ/kg}$$

Συζήτηση Τα δύο αποτελέσματα βρίσκονται σε στενή συμφωνία. Αυτά θα ήταν ακριβώς τα ίδια εάν είχαν χρησιμοποιηθεί ακριβέστερα δεδομένα ιδιοτήτων. Επομένως, ικανοποιείται το κριτήριο της ισορροπίας φάσεων.

Ο κανόνας φάσεων του Gibbs

Ένα διφασικό σύστημα καθαρής ουσίας έχει μόνο μια ανεξάρτητη ιδιότητα, που μπορεί να είναι η θερμοκρασία ή η πίεση.

Γενικά, ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών που περιγράφουν ένα πολυφασικό σύστημα πολλών ουσιών δίνεται από τον **κανόνα φάσεων του Gibbs** :

$$IV = C - PH + 2$$

- IV: αριθμός ανεξάρτητων παραμέτρων
C: αριθμός συστατικών
PH: αριθμός φάσεων σε ισορροπία

Παράδειγμα 1: Στο τριπλό σημείο είναι $PH = 3$ επομένως $IV = 0$. Δηλαδή, καμία ιδιότητα μιας καθαρής ουσίας δε μπορεί να μεταβάλλεται στο τριπλό σημείο.

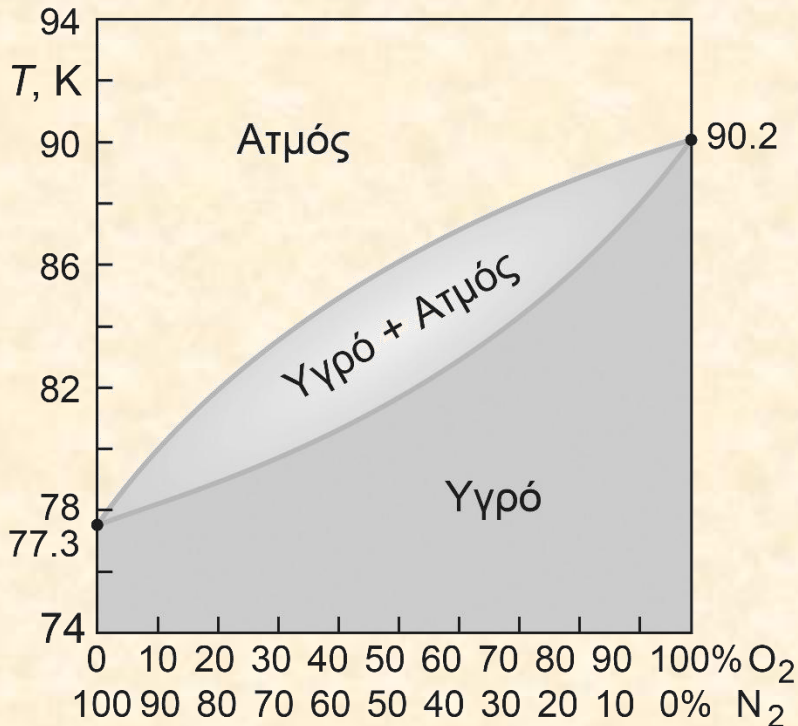
Παράδειγμα 2: Σύμφωνα με τον κανόνα αυτό, απαιτούνται δύο ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες για να καθορίσουμε την κατάσταση ισορροπίας μιας καθαρής ουσίας σε μια φάση.



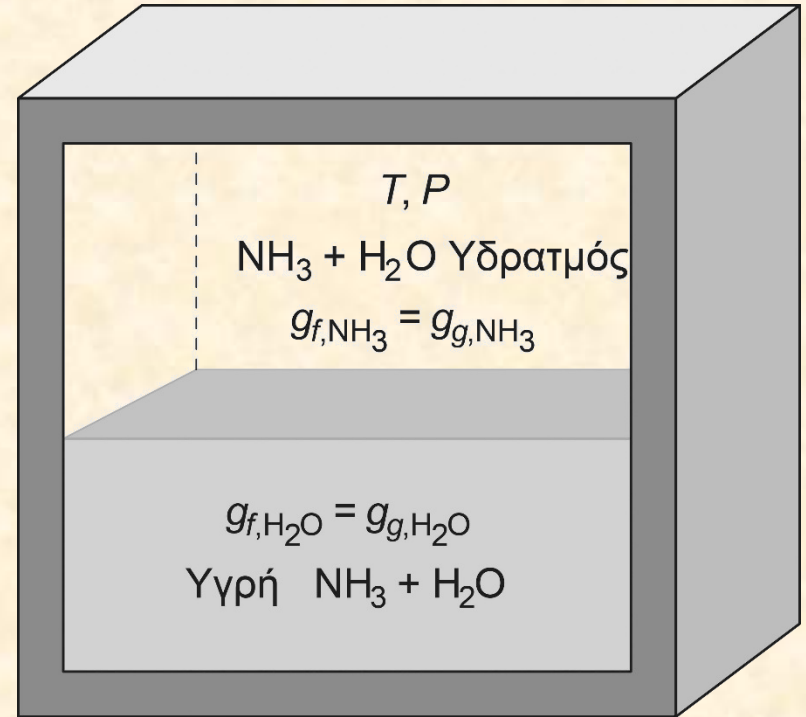
Σύμφωνα με τον κανόνα φάσεων του Gibbs, ένα διφασικό σύστημα καθαρής ουσίας περιγράφεται από μόνο μια ανεξάρτητη μεταβλητή.

Ισορροπία φάσεων σε σύστημα πολλών συνιστωσών

Σε ένα διφασικό σύστημα 2 συνιστωσών, το γραμμομοριακό κλάσμα κάθε συνιστώσας είναι διαφορετικό στις διαφορετικές φάσεις. Στο παρακάτω διάγραμμα, η γραμμή του ατμού δίνει τη σύσταση ισορροπίας της αέριας φάσης, ενώ η γραμμή του υγρού δίνει τη σύσταση ισορροπίας της υγρής φάσης.



Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για ένα διφασικό μείγμα οξυγόνου & αζώτου, υπό πίεση 1bar.



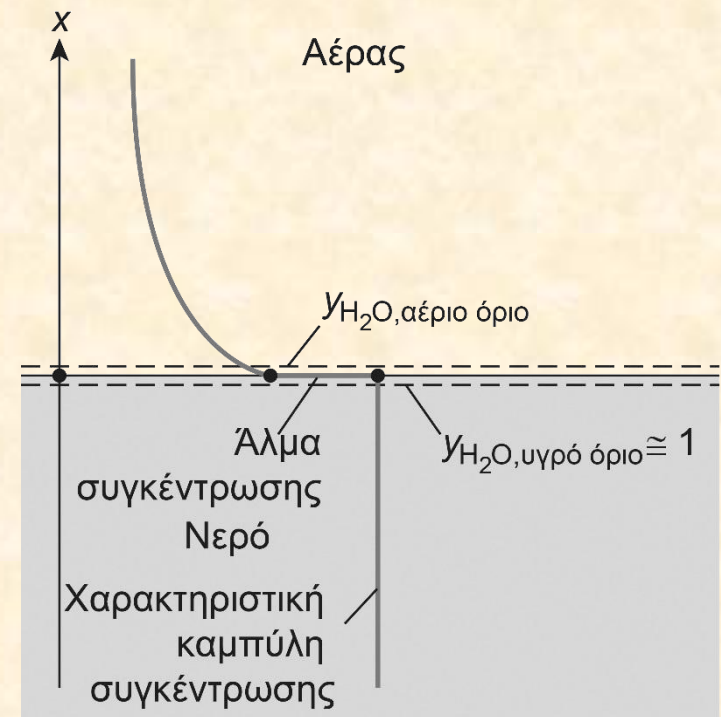
Ένα πολυφασικό σύστημα πολλών συνιστωσών βρίσκεται σε ισορροπία φάσεων, όταν η ειδική συνάρτηση Gibbs κάθε συνιστώσας είναι η ίδια σε όλες τις φάσεις.

Υπό δεδομένη θερμοκρασία, μόνο μια συγκεκριμένη ποσότητα ενός στερεού μπορεί να διαλυθεί σε υγρό. Η διαλυτότητα του στερεού στο υγρό υπολογίζεται από την απαίτηση θερμοδυναμικής ισορροπίας στη διεπιφάνεια στερεού και διαλύματος. At a given temperature, only a certain amount of solid can be dissolved in a liquid, and the solubility of the solid in the liquid is determined from the requirement that thermodynamic equilibrium exists between the solid and the solution at the interface.

Διαλυτότητα: είναι η μέγιστη ποσότητα ενός στερεού που μπορεί να διαλυθεί σε υγρό υπό δεδομένη θερμοκρασία.

Παράδειγμα: Η διαλυτότητα του μαγειρικού αλατιού σε νερό υπό θερμοκρασία 310K είναι 36.5kg ανά 100kg νερού (βλ. Πίνακα 16-1). Έτσι, το κλάσμα μάζας του αλατιού στην (κορεσμένη) άλμη είναι:

$$mf_{\text{salt,liquid side}} = \frac{m_{\text{salt}}}{m} = \frac{36.5 \text{ kg}}{(100 + 36.5) \text{ kg}} = 0.267$$



Εν αντιθέσει με τη θερμοκρασία, τα γραμμομοριακά κλάσματα ενός συστατικού στα δύο όρια μιας διεπιφάνειας υγρού – αερίου συνήθως δεν είναι τα ίδια.

Πίνακας 16-1: Διαλυτότητα δύο ανόργανων ενώσεων στο νερό σε διάφορες θερμοκρασίες, σε kg (ανά 100 kg νερού) (πηγή: Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, 1961).

Θερμοκρασία, Κ	Διαλυμένη ουσία	
	Άλας NaCl	Διττανθρακικό ασβέστιο, Ca (HCO ₃) ₂
273,15	35,7	16,15
280	35,8	16,30
290	35,9	16,53
300	36,2	16,75
310	36,5	16,98
320	36,9	17,20
330	37,2	17,43
340	37,6	17,65
350	38,2	17,88
360	38,8	18,10
370	39,5	18,33
373,15	39,8	18,40

Υπάρχουν πολλές διεργασίες που περιλαμβάνουν απορρόφηση ενός αερίου από ένα υγρό.

Τα περισσότερα αέρια είναι ασθενώς διαλυτά σε υγρά (π.χ. αέρας σε νερό) και για τέτοια διαλύματα, τα γραμμομοριακά κλάσματα του στοιχείου i στην αέρια και την υγρή φάση είναι ανάλογα, δηλαδή, $y_{i,αέριο} \propto y_{i,υγρό}$ ή $P_{i,αέριο} \propto P_{i,υγρό}$, μιας και για μείγματα ιδανικών αερίων ισχύει $y_i = P_i/P$.

Αυτό είναι γνωστό ως **Νόμος του Henry** κι εκφράζεται ως:

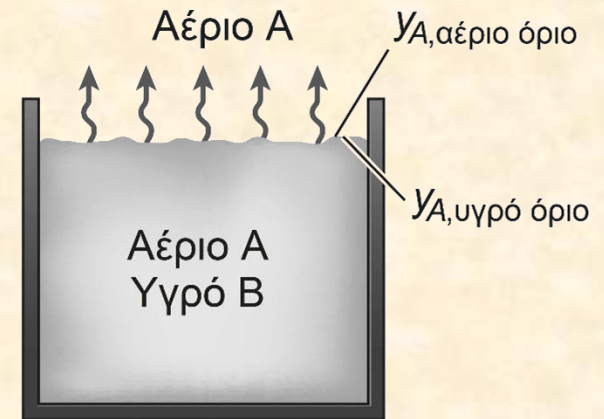
$$y_{i,υγρό} = \frac{P_{i,αέριο}}{H}$$

όπου H είναι η **σταθερά Henry**, που είναι ίση προς το γινόμενο της ολικής πίεσης του αερίου μείγματος και της σταθεράς αναλογίας.

Για ένα δεδομένο στοιχείο, η σταθερά αυτή είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και πρακτικώς ανεξάρτητη της πίεσης, για πιέσεις κάτω των 5atm.

Πίνακας 16-2: Σταθερά του Henry H (σε bar) για επιλεγμένα αέρια μέσα σε νερό σε χαμηλές έως μέτριες πιέσεις (για το αέριο i , $H = P_{i,αέρια πλευρά} / Y_{i,πλευρά νερού}$) (πηγή: Mills, Πίνακας A-21, σελ. 874)

Διαλυμένη ουσία	290 K	300 K	310 K	320 K	330 K	340 K
H ₂ S	440	560	700	830	980	1.140
CO ₂	1.280	1.710	2.170	2.720	3.220	—
O ₂	38.000	45.000	52.000	57.000	61.000	65.000
H ₂	67.000	72.000	75.000	76.000	77.000	76.000
CO	51.000	60.000	67.000	74.000	80.000	84.000
Αέρας	62.000	74.000	84.000	92.000	99.000	104.000
N ₂	76.000	89.000	101.000	110.000	118.000	124.000



Βάσει του Πίνακα και του Νόμου του Henry:

1. Η συγκέντρωση ενός διαλυμένου σε υγρό αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογη προς τη σταθερά Henry.
2. Η σταθερά Henry αυξάνεται (άρα μειώνεται το κλάσμα του διαλυμένου αερίου στο υγρό) καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία
3. Η συγκέντρωση ενός αερίου διαλυμένου σε υγρό είναι ανάλογη προς τη μερική πίεση του αερίου. Συνεπώς, η ποσότητα του αερίου που διαλύεται στο υγρό μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας την πίεση του αερίου (όπως γίνεται κατά την παρασκευή των ανθρακούχων αναψυκτικών).

$$y_{A,αέριο \text{ όριο}} \sim y_{A,υγρό \text{ όριο}}$$

ή

$$\frac{P_{A,αέριο \text{ όριο}}}{P} \sim y_{A,υγρό \text{ όριο}}$$

ή

$$P_{A,αέριο \text{ όριο}} = H y_{A,υγρό \text{ όριο}}$$

Το αέριο που είναι διαλυμένο σε υγρό μπορεί να απομακρυνθεί με θέρμανση του υγρού

Όταν ένα αέριο είναι έντονα διαλυτό σε ένα υγρό (ή στερεό), όπως η αμμωνία στο νερό, η γραμμική μορφή του νόμου του Henry δε μπορεί να εφαρμοστεί, Εκεί, το μοριακό κλάσμα του αερίου που διαλύεται στο υγρό (ή το στερεό) συχνά εκφράζεται συναρτήσει της μερικής πίεσης του αερίου στην αέρια φάση και της θερμοκρασίας.

Μια προσεγγιστική σχέση για τα *γραμμομοριακά κλάσματα* των συστατικών στην *υγρή* και την *αέρια* πλευρά της διεπιφάνειας των δύο φάσεων δίνεται από το **Νόμο του Raoult** ως

$$P_{i, \text{όριο αερίου}} = y_{i, \text{όριο αερίου}} P_{\text{total}} = y_{i, \text{όριο υγρού}} P_{i, \text{sat}}(T)$$

$P_{i, \text{sat}}(T)$: η *πίεση κορεσμού* του συστατικού i στη θερμοκρασία της διεπιφάνειας
 P_{total} : η *ολική πίεση* στην πλευρά της αέριας φάσης

Η μοριακή πυκνότητα του αερίου συστατικού i στο στερεό, επί της διεπιφάνειας, είναι ανάλογη της *μερικής πίεσης* του συστατικού i στο αέριο επί της αέριας πλευράς της διεπιφάνειας, δηλαδή:

$$\bar{\rho}_{i, \text{όριο στερεού}} = S \times P_{i, \text{όριο αερίου}} \quad (\text{kmol/m}^3)$$

Όπου S είναι η διαλυτότητα. Το γινόμενο της *διαλυτότητας* ενός αερίου και του *συντελεστή διάχυσης* του αερίου αυτού σε ένα στερεό είναι γνωστή ως *διαπερατότητα* και αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός αερίου να διεισδύει σε ένα στερεό. Η διαπερατότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του πάχους του στερεού.

Διαλυτότητα S

<i>Αέριο</i>	<i>Στερεό</i>	<i>T, K</i>	<i>Kmol/(m³·bar)</i>
O ₂	Κόμμι	298	0,00312
N ₂	Κόμμι	298	0,00156
CO ₂	Κόμμι	298	0,04015
He	SiO ₂	298	0,00045
H ₂	Ni	358	0,00901

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-8: Γραμμομοριακό Κλάσμα του Υδρατμού στην Επιφάνεια μιας Λίμνης

Να προσδιορίσετε το γραμμομοριακό κλάσμα του υδρατμού στην επιφάνεια μιας λίμνης θερμοκρασίας 15°C, και να το συγκρίνετε με το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού μέσα στη λίμνη (Σχήμα 16-24). Να λάβετε την ατμοσφαιρική πίεση στην επιφάνεια της λίμνης να είναι 92 kPa.

Λύση: Πρόκειται να προσδιοριστεί το γραμμομοριακό κλάσμα του υδρατμού στην επιφάνεια μιας λίμνης και να συγκριθεί με το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού μέσα στη λίμνη.

Παραδοχές 1. Αμφότερα ο αέρας και ο υδρατμός είναι ιδανικά αέρια. **2.** Η ποσότητα του αέρα που είναι διαλυμένη στο νερό είναι αμελητέα.

Ιδιότητες Η πίεση κορεσμού του νερού στους 15°C είναι 1,7057 kPa (Πίνακας A-4).

Ανάλυση Στην ελεύθερη επιφάνεια της λίμνης υπάρχει ισορροπία φάσεων, και επομένως ο αέρας στην επιφάνεια της λίμνης είναι πάντοτε κορεσμένος στη θερμοκρασία της διεπιφάνειας.

Ο αέρας στην επιφάνεια του νερού είναι κορεσμένος. Επομένως η μερική πίεση του υδρατμού στον αέρα στην επιφάνεια της λίμνης θα είναι απλά η πίεση κορεσμού του νερού στους 15°C,

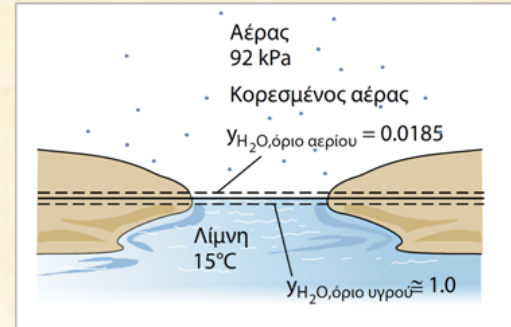
$$P_v = P_{\text{sat}@15^\circ\text{C}} = 1,7057 \text{ kPa}$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα του υδρατμού στον αέρα στην επιφάνεια της λίμνης προσδιορίζεται από την Εξίσωση 16.22 και είναι

$$y_v = \frac{P_v}{P} = \frac{1,7057 \text{ kPa}}{92 \text{ kPa}} = 0,0185 \text{ ή } 1.85\%$$

Το νερό περιέχει μια ποσότητα διαλυμένου αέρα, η οποία όμως είναι αμελητέα. Άρα, μπορούμε να υποθέσουμε ότι όλη η λίμνη περιέχει υγρό νερό. Επομένως, το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού είναι

$$y_{\text{νερό,όριο υγρού}} \cong 1,0 \text{ ή } 100\%$$



Σχήμα 16-24:
Σχηματικό διάγραμμα για το Παράδειγμα 16-8.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-10: Διάχυση Αερίου Υδρογόνου σε μια Πλάκα Νικελίου

Θεωρούμε μια πλάκα νικελίου που είναι τοποθετημένη εντός μιας δεξαμενής γεμάτης με αέριο υδρογόνο σε 358 K και 300 kPa. Να προσδιορίσετε τη γραμμομοριακή πυκνότητα και την πυκνότητα μάζας του υδρογόνου στην πλάκα του νικελίου όταν αποκαθίσταται ισορροπία φάσεων (Σχήμα 16-26).

Λύση: Μια πλάκα νικελίου εκτίθεται σε αέριο υδρογόνο. Να προσδιοριστεί η πυκνότητα του υδρογόνου στην πλάκα.

Ιδιότητες Η γραμμομοριακή μάζα του H_2 είναι $M = 2 \text{ kg/kmol}$, και η διαλυτότητα του υδρογόνου στο νικέλιο στη συγκεκριμένη θερμοκρασία δίνεται από τον Πίνακα 16-3 και είναι $0,00901 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{bar}$.

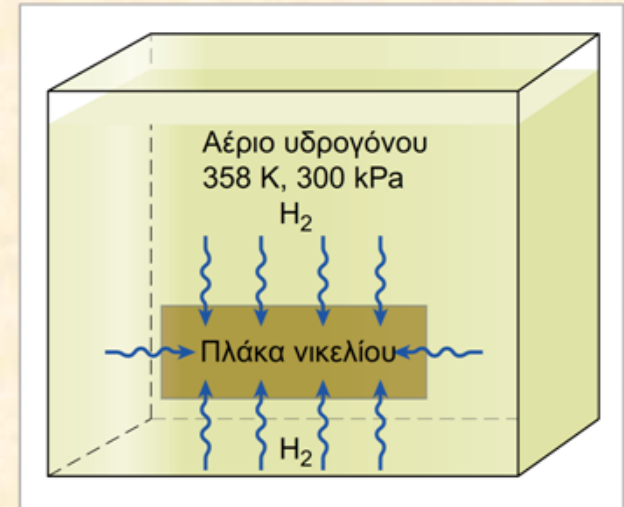
Ανάλυση Παρατηρώντας ότι $300 \text{ kPa} = 3 \text{ bar}$, η γραμμομοριακή πυκνότητα του υδρογόνου στην πλάκα του νικελίου προσδιορίζεται από την Εξίσωση 16.24 και είναι

$$\bar{\rho}_{H_2, \text{όριο στερεού}} = S \times P_{H_2, \text{όριο αερίου}} = (0,00901 \text{ kmol} / \text{m}^3 \cdot \text{bar})(3 \text{ bar}) = \mathbf{0,027 \text{ kmol} / \text{m}^3}$$

Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε πυκνότητα μάζας

$$\rho_{H_2, \text{όριο στερεού}} = \bar{\rho}_{H_2, \text{όριο στερεού}} \cdot M_{H_2} = (0,027 \text{ kmol} / \text{m}^3) \cdot (2 \text{ kg} / \text{kmol}) = \mathbf{0,054 \text{ kg} / \text{m}^3}$$

Δηλαδή, θα υπάρχουν $0,027 \text{ kmol}$ (ή $0,054 \text{ kg}$) αερίου υδρογόνου σε κάθε m^3 της πλάκας νικελίου όταν επέλθει ισορροπία φάσεων.



Σχήμα 16-26:

Σχηματικό διάγραμμα για το Παράδειγμα 16-10.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 16-11: Σύσταση των Διαφορετικών Φάσεων ενός Μίγματος

Στα συστήματα ψύξης με απορρόφηση χρησιμοποιείται συχνά ένα μίγμα δύο φάσεων σε ισορροπία, από υγρή αμμωνία (NH_3) και νερό (H_2O). Θεωρούμε ένα τέτοιο μίγμα στους 40°C , όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 16-27. Εάν η σύσταση της υγρής φάσης είναι 70% NH_3 και 30% H_2O σε γραμμομοριακή βάση, να προσδιορίσετε τη σύσταση της φάσης του ατμού του μίγματος.

Λύση: Εξετάζεται ένα μίγμα δύο φάσεων, αμμωνίας και νερού, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η σύσταση της υγρής φάσης είναι δεδομένη, και πρόκειται να προσδιοριστεί η σύσταση της φάσης του ατμού.

Παραδοχές Το μίγμα θεωρείται ιδανικό και επομένως εφαρμόζεται ο νόμος του Raoult.

Ιδιότητες Οι πιέσεις κορεσμού του H_2O και της NH_3 στους 40°C είναι $P_{\text{H}_2\text{O},\text{sat}} = 7,3851 \text{ kPa}$ και $P_{\text{NH}_3,\text{sat}} = 1554,33 \text{ kPa}$.

Ανάλυση Οι τάσεις ατμών προσδιορίζονται από τις σχέσεις

$$P_{\text{H}_2\text{O}, \text{όριο αερίου}} = y_{\text{H}_2\text{O}, \text{όριο υγρού}} P_{\text{H}_2\text{O}, \text{sat}} (T) = 0,30(7,3851 \text{ kPa}) = 2,22 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{NH}_3, \text{όριο αερίου}} = y_{\text{NH}_3, \text{όριο υγρού}} P_{\text{NH}_3, \text{sat}} (T) = 0,70(1554,33 \text{ kPa}) = 1088,03 \text{ kPa}$$

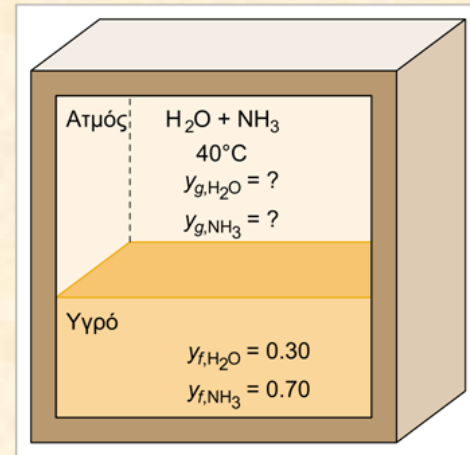
Η συνολική πίεση του μίγματος είναι

$$P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{NH}_3} = 2,22 \text{ kPa} + 1088,03 \text{ kPa} = 1090,25 \text{ kPa}$$

Επομένως, τα γραμμομοριακά κλάσματα στη φάση του ατμού είναι

$$y_{\text{H}_2\text{O}, \text{όριο αερίου}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}, \text{όριο αερίου}}}{P_{\text{total}}} = \frac{2,22 \text{ kPa}}{1090,25 \text{ kPa}} = \mathbf{0,0020}$$

$$y_{\text{NH}_3, \text{όριο αερίου}} = \frac{P_{\text{NH}_3, \text{όριο αερίου}}}{P_{\text{total}}} = \frac{1088,03 \text{ kPa}}{1090,25 \text{ kPa}} = \mathbf{0,9980}$$



Σχήμα 16-27:

Σχηματικό διάγραμμα για το Παράδειγμα 16-11.

Περίληψη

- Κριτήριο χημικής ισορροπίας
- Σταθερά ισορροπίας για μείγματα ιδανικών αερίων
- Παρατηρήσεις για την K_p μειγμάτων ιδανικών αερίων
- Χημική ισορροπία σε ταυτόχρονες αντιδράσεις
- Διακύμανση της K_p με τη θερμοκρασία
- Ισορροπία φάσεων
 - ✓ Ισορροπία φάσεων σε σύστημα καθαρής ουσίας
 - ✓ Κανόνας φάσεων
 - ✓ Ισορροπία φάσεων σε σύστημα πολλών ουσιών