



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι

Ενότητα 10: Ισορροπίες φάσεων

Σογομών Μπογοσιάν
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η παρουσίαση και η εξέταση της ισορροπίας ανάμεσα στις φάσεις μιας καθαρής ουσίας, η κατάστρωση της σχέσης που συνδέει μεταξύ τους τις μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας, έτσι ώστε να διατηρείται η ισορροπία ανάμεσα στις δύο φάσεις.



Περιεχόμενα ενότητας

- Εξάρτηση του μ από p, T
- Δύο φάσεις ενός συστατικού σε ισορροπία
- Ισορροπία φάσεων σε συστήματα ενός συστατικού
- Σταθερότητα φάσεων
- Βαθμοί ελευθερίας σε διφασική και τριφασική ισορροπία ενός συστατικού
- Η εξίσωση Clausius-Clapeyron
- Μεταβολή της Ενθαλπίας σχηματισμού φάσης με τη θερμοκρασία



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



10

Ισορροπίες φάσεων

Εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τις T, p

Σταθερότητα φάσεων

$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp$ και η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την T :

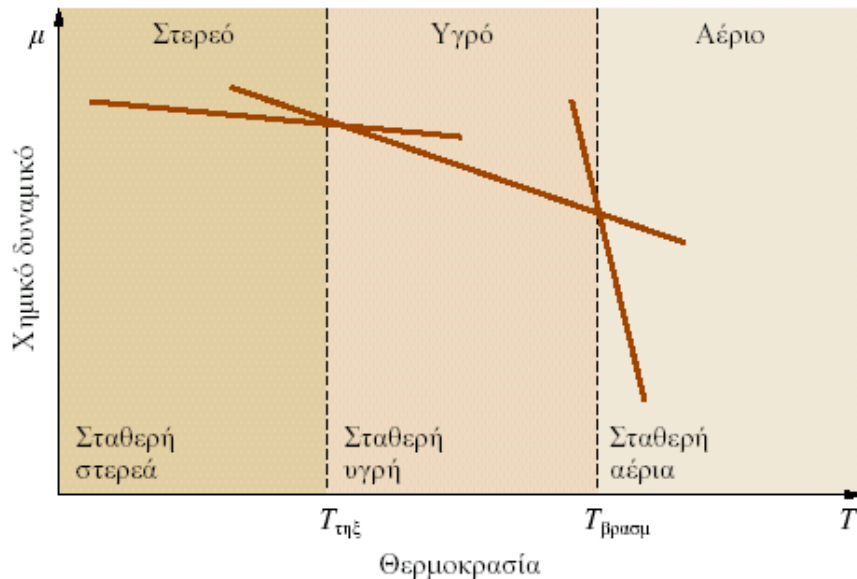
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -s_i$$



αρα η **αύξηση της T** προκαλεί **μείωση του μ** ($s > 0$)

πιό έντονη στα υγρά και τα αέρια διότι:

$$s_g > s_l > s_s$$

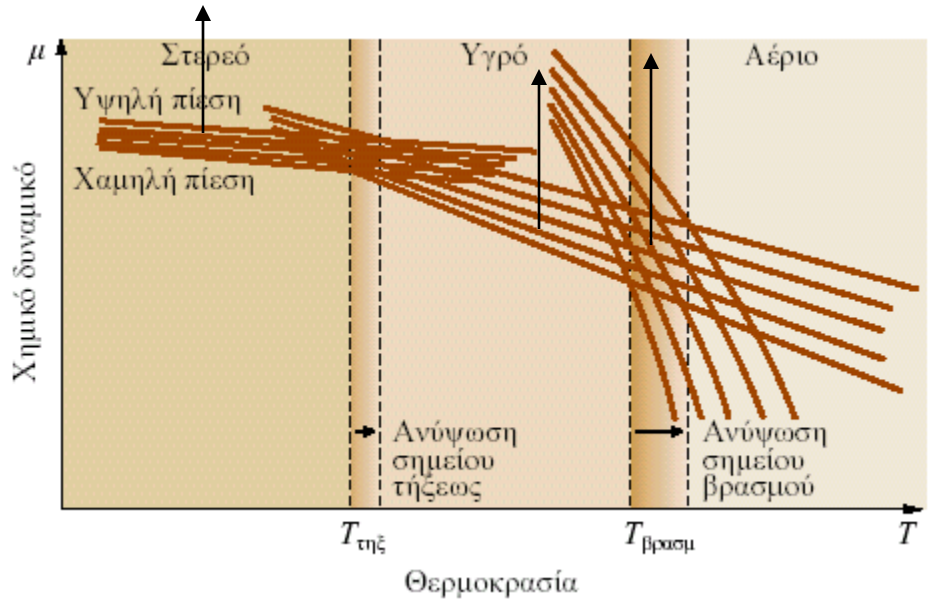


Η φάση με το χαμηλότερο μ θα είναι η πλέον σταθερή.
Οι θερμοκρασίες όπου (για μια δοσμένη p) οι φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία έχοντας ίδιο μ , λέγονται σημείο τήξης ($s \leftrightarrow l$) και σημείο βρασμού ($l \leftrightarrow g$)

η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την p : $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = v_i$

αρα η **αύξηση της p** προκαλεί **αύξηση του μ**

- πολύ πιο έντονη στα αέρια απο ότι στα υγρά $v_g \gg v_l$
- μεγαλύτερη στα υγρά από ότι στα στερεά συνήθως: $v_l > v_s$



Έτσι, η αύξηση της πίεσης προκαλεί σημαντική ανύψωση στο σημείο βρασμού, $T_{\betaρασμ}$, ενώ προκαλεί και μικρή ανύψωση στο σημείο τήξης, $T_{τηξ}$

Δύο φάσεις ενός συστατικού σε ισορροπία

Έστω τώρα ότι έχουμε δύο φάσεις α και β ενός συστατικού σε ισορροπία. Η κατάσταση της φάσης α προσδιορίζεται πλήρως από τις μεταβλητές T_α και p_α , ενώ η κατάσταση της φάσης β προσδιορίζεται από τις T_β και p_β . Δηλαδή, το σύστημα των δύο φάσεων του εξεταζόμενου συστατικού προσδιορίζεται από τέσσερις μεταβλητές: $T_\alpha, p_\alpha, T_\beta, p_\beta$. Στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε, ωστόσο, τις ακόλουθες τρεις σχέσεις ανάμεσα σε αυτές τις τέσσερις μεταβλητές:

$$\begin{aligned}T_\alpha &= T_\beta \\p_\alpha &= p_\beta \\ \mu_\alpha(T_\alpha, p_\alpha) &= \mu_\beta(T_\beta, p_\beta)\end{aligned}$$

Άρα, εφόσον οι τέσσερις μεταβλητές που προσδιορίζουν την κατάσταση του εξεταζόμενου συστήματος συνδέονται με τρεις σχέσεις, η επιλογή μιας και μόνο αρκεί για να καθορίσει την κατάσταση αυτή. Δηλαδή έχουμε ένα βαθμό ελευθερίας ($F = 1$).

Για παράδειγμα, εάν ρυθμίσουμε τη θερμοκρασία της μιας φάσης στους 25°C , η άλλη φάση θα έχει στην ισορροπία την ίδια θερμοκρασία. Οι πιέσεις των δύο φάσεων (που θα είναι ίσες μεταξύ τους στην ισορροπία) θα έχουν μια καθορισμένη τιμή που εξαρτάται από τη φύση του εξεταζόμενου συστατικού.

Ισορροπία φάσεων σε συστήματα ενός συστατικού

Έστω, τώρα, ότι έχουμε τρεις φάσεις (α , β και γ) ενός συστατικού σε ισορροπία. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε έξι μεταβλητές που θα καθορίζουν την κατάσταση του συστήματος των τριών φάσεων: T_α , p_α , T_β , p_β , T_γ και p_γ .

Ωστόσο, σε κατάσταση ισορροπίας οι έξι αυτές μεταβλητές θα συνδέονται μεταξύ τους με τις εξής έξι σχέσεις:

$$T_\alpha = T_\beta = T_\gamma$$

$$p_\alpha = p_\beta = p_\gamma$$

$$\mu_\alpha(T_\alpha, p_\alpha) = \mu_\beta(T_\beta, p_\beta) = \mu_\gamma(T_\gamma, p_\gamma)$$

Άρα, οι βαθμοί ελευθερίας είναι μηδέν: $F = 0$. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένα ζευγάρι τιμών (T, p) που είναι χαρακτηριστικό και μοναδικό για κάθε ουσία, για τις οποίες συνυπάρχουν σε ισορροπία και οι τρεις φάσεις της ουσίας. Το ζεύγος αυτό των τιμών αντιστοιχεί στο λεγόμενο *τριπλό σημείο* της ουσίας

Βαθμοί ελευθερίας σε διφασική και τριφασική ισορροπία ενός συστατικού

Κανόνας φάσεων του Gibbs: $F = C + 2 - P$

Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας, F , είναι ο αριθμός των μεταβλητών του συστήματος, των οποίων οι τιμές μπορούν και πρέπει να επιλεγούν από τον μελετητή του συστήματος για να έρθει το σύστημα σε μια συγκεκριμένη (καθορισμένη) κατάσταση. Όσο λιγότερες είναι οι σχέσεις (περιορισμοί) ανάμεσα στις μεταβλητές τόσο περισσότεροι είναι οι βαθμοί ελευθερίας. C είναι το πλήθος των συστατικών, ενώ P είναι το σύνολο των φάσεων.

Βαθμοί ελευθερίας σε διφασική και τριφασική ισορροπία ενός συστατικού

Ας εξετάσουμε τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας για τις εξής τρεις περιπτώσεις: (α) σύστημα με ένα συστατικό σε δύο φάσεις, (β) σύστημα με ένα συστατικό σε τρεις φάσεις, (γ) σύστημα με δύο συστατικά σε δύο φάσεις.

Μέθοδος. Θα εφαρμόσουμε τη σχέση του κανόνα των φάσεων

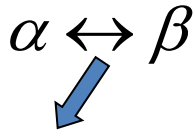
Απάντηση:

(α) έχουμε: $C = 1$, $P = 2$ και άρα: $F = C + 2 - P = 1 + 2 - 2 = 1$. Μπορούμε, δηλαδή, να επιλέξουμε να ρυθμίσουμε κατ' επιλογήν μας μια μεταβλητή, π.χ. τη θερμοκρασία.

(β) έχουμε: $C = 1$, $P = 3$ και άρα: $F = C + 2 - P = 1 + 2 - 3 = 0$. Δεν έχουμε τη δυνατότητα να ρυθμίσουμε καμία μεταβλητή. Οι συνθήκες τριφασικής ισορροπίας ενός συστατικού είναι πλήρως καθορισμένες και χαρακτηριστικές για κάθε ουσία (τριπλό σημείο ουσίας).

(γ) έχουμε : $C = 2$, $P = 2$ και άρα: $F = C + 2 - P = 2 + 2 - 2 = 2$. Άρα, έχουμε δυο βαθμούς ελευθερίας και είναι απαραίτητο να αποφασίσουμε τις τιμές για δύο από τις μεταβλητές, π.χ. τη θερμοκρασία και το γραμμομοριακό κλάσμα ενός από τα συστατικά σε μία φάση, ώστε να καθοριστεί πλήρως η κατάσταση του συστήματος.

Η εξίσωση Clausius-Clapeyron



δύο φάσεις του **ίδιου** συστατικού
σε **ισορροπία**

$$\begin{aligned}\mu_\alpha &= \mu_\alpha(p, T) \\ \mu_\beta &= \mu_\beta(p, T)\end{aligned}$$

- Έστω ότι οι T, p μεταβάλλονται απειροστά. Οι φάσεις παραμένουν σε ισορροπία και οι (στοιχειώδεις) μεταβολές στα μ είναι ίσες:

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p}_{-s_\alpha} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T}_{v_\alpha} dp = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p}_{-s_\beta} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}\right)_T}_{v_\beta} dp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta}$$

στο σημείο ισορροπίας
(τήξη, εξάχνωση, βρασμός)
η μεταβολή μεταξύ των φάσεων
είναι αντιστρεπτή:

$$s_\alpha - s_\beta = \Delta h/T$$

Τίτλος Ενότητας

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta h}{T\Delta v} \\ \text{ή} \quad \frac{dp}{dT} &= \frac{L}{T\Delta v}\end{aligned}$$

**L: λανθάνουσα
θερμότητα μετα-
σχηματισμού
φάσης**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$$

- ισχύει για $s \leftrightarrow l, s \leftrightarrow g, l \leftrightarrow g$
- για συστήματα ενός συστατικού
- καθορίζει τη Δp που διατηρεί την ισορροπία φάσεων όταν έχουμε μεταβολή ΔT

για $s \leftrightarrow l, s \leftrightarrow g$ (μεταξύ συμπυκνωμένων φάσεων)

γράφεται και

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{\Delta h}$$

Για μεταβολές όπου η μια φάση είναι η **αέρια**:

$s \leftrightarrow g, l \leftrightarrow g$



$$\Delta v \approx v_g = RT / p$$

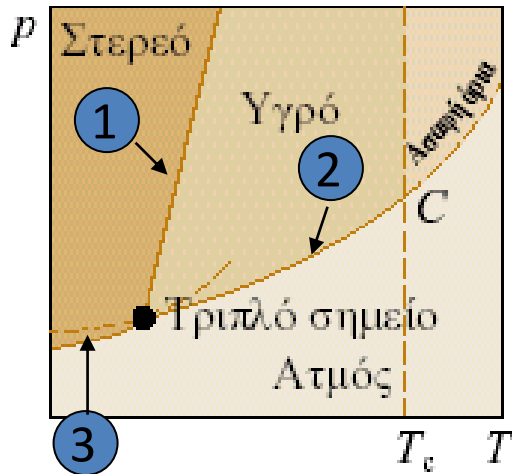
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} = \frac{L}{RT^2}$$

L : ενθαλπία εξαχνωσης ($s \leftrightarrow g$)
ή εξαέρωσης ($l \leftrightarrow g$)

Οριακές γραμμές μεταξύ φάσεων.

Τριπλό σημείο

Οι συνθήκες p, T καθορίζουν τις περιοχές συνθηκών σταθερότητας κάθε φάσης. Στα όρια τέτοιων περιοχών συνυπάρχουν 2 φάσεις σε **ισορροπία**:



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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$$

κλίση διαγράμματος
 p ως προς T

- $s \rightarrow l$: πρόσδοση θερμότητας ($\Delta h > 0$) και μικρή $\Delta v \Rightarrow$ μεγάλη κλίση: ①
- $l \rightarrow g$: πρόσδοση θερμότητας ($\Delta h > 0$) και μεγάλη $\Delta v \Rightarrow$ μικρή κλίση: ②
- $s \rightarrow g$: πρόσδοση θερμότητας ($\Delta h > 0$) (μεγαλύτερη από $l \rightarrow g$) και μεγάλη $\Delta v \Rightarrow$ μικρή κλίση (λίγο μεγαλύτερη από $l \rightarrow g$): ③

- πέρα από την T_c : ασαφή όρια $l \leftrightarrow g$
- στο σημείο τομής των τριών γραμμών:

$$\mu_s = \mu_l = \mu_g$$

(τριπλό σημείο)

Μεταβολή της Ενθαλπίας μετασχηματισμού φάσης με την T, p

$\alpha \leftrightarrow \beta$ ← δύο φάσεις του **ίδιου** συστατικού σε **ισορροπία**

Η εξάρτηση της $L = h_\alpha - h_\beta$ από τις p, T :

$$dL = d(\Delta h) = \left(\frac{\partial \Delta h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \Delta h}{\partial p} \right)_T dp = \frac{\partial (h_\alpha - h_\beta)}{\partial T} dT + \frac{\partial (h_\alpha - h_\beta)}{\partial p} dp$$

$$= (c_{p_\alpha} - c_{p_\beta}) dT + \left(\frac{\partial h_\alpha}{\partial p} - \frac{\partial h_\beta}{\partial p} \right) dp$$

2^η Θ.Κ.Ε

$$dL = (c_{p_\alpha} - c_{p_\beta}) dT + \left(v_\alpha - T \frac{\partial v_\alpha}{\partial T} - v_\beta + T \frac{\partial v_\beta}{\partial T} \right) dp$$

$$= \Delta c_p dT + \left(\Delta v - T \frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right) dp = \Delta c_p dT + \left(\Delta v - T \frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right) \frac{\Delta h}{T \Delta v} dT$$

$dL \approx \Delta c_p dT \quad \text{για } s \leftrightarrow g, l \leftrightarrow g$

$$= 0 \quad \text{για } s \leftrightarrow g, l \leftrightarrow g$$

Άσκηση

Η τάση ατμών του διχλωρομεθανίου στους 24.1°C είναι 400 Torr και η ενθαλπία εξαέρωσής του είναι 28.7 kJ mol⁻¹. Βρείτε σε ποια θερμοκρασία η τάση ατμών του θα έχει την τιμή των 500 Torr.

Λύση:

Με αφετηρία την τελευταία σχέση που ισχύει για ισορροπίες $\left\{ \begin{array}{l} s \leftrightarrow g \\ l \leftrightarrow g \end{array} \right.$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{RT^2} \Rightarrow d \ln p = \frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{R}{\Delta h_{\text{εξατμ}}} \ln \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta h_{\text{εξατμ}}} \ln \frac{p_2}{p_1} =$$

$$= \frac{1}{297.25 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{28700 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{500}{400} = 0.0033 \Rightarrow T_2 = 303 \text{ K}$$

Άσκηση

Η τάση ατμών του νιτρικού οξέος μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία ως ακολούθως:

$\theta/^\circ\text{C}$	0	20	40	50	70	80	90	100
P/atm	0.019	0.063	0.175	0.274	0.614	0.882	1.233	1.687

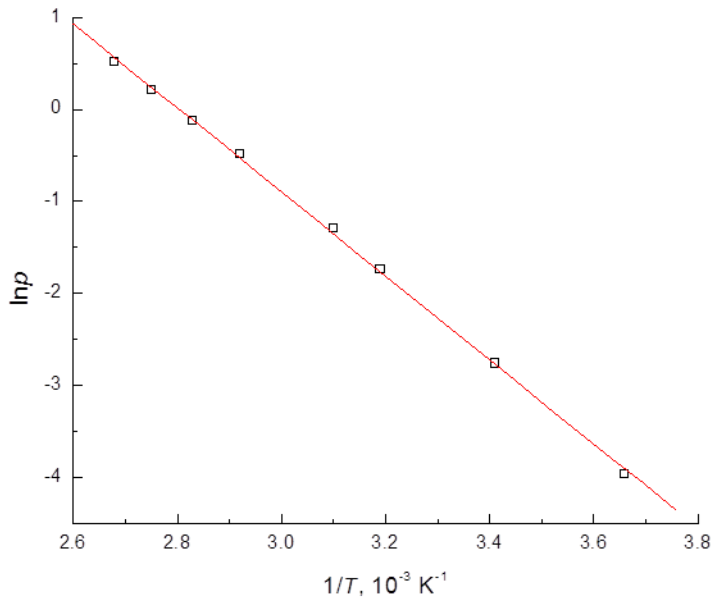
Να βρείτε: α) το κανονικό σημείο ζέσεως (θερμοκρασία στην οποία η τάση των κορεσμένων ατμών ισούται με 1 atm) και β) την ενθαλπία εξαέρωσης του νιτρικού οξέος

Λύση: Αφετηρία μας και εδώ θα είναι η:
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{RT^2}$$

$$\Rightarrow d \ln p = \frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln p = -\frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + c$$

Θα κάνουμε μια γραφική παράσταση του $\ln p$ ως προς $1/T$ και θα αναζητήσουμε τη θερμοκρασία όπου: **$\ln p = 0$** . Η θερμοκρασία αυτή θα είναι η $T_{\zeta\epsilon\sigma}$

$\theta/^\circ\text{C}$	0	20	40	50	70	80	90	100
T/K	273	293	313	323	343	353	363	373
$1/T, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3.66	3.41	3.19	3.10	2.92	2.83	2.75	2.68
P/atm	0.019	0.063	0.175	0.274	0.614	0.882	1.233	1.687



Προσαρμόζοντας τα πειραματικά σημεία σε ευθεία με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων παίρνουμε:

$$(α) \ln p = 12.79 - 4562.3 \left(\frac{1}{T} \right)$$

Θέτοντας $p=1$ ($\ln p = 0$) βρίσκουμε:

$$1/T_{\zeta\epsilon\sigma} = 2.80 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Άρα, } T_{\zeta\epsilon\sigma} = 357.1 \text{ K}$$

(β) Η κλίση της ευθείας ισούται με $-\Delta h_{\epsilon\zeta\alpha\epsilon\rho} / R$

$$-\Delta h_{\epsilon\zeta\alpha\epsilon\rho} / R = -4562.3 \text{ K} \Rightarrow \Delta h_{\epsilon\zeta\alpha\epsilon\rho} = 37.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Άσκηση

Υπολογίστε τη θερμότητα εξαέρωσης του νερού στους 60°C από τις ακόλουθες μετρήσεις της τάσης ατμών του σε διάφορες θερμοκρασίες:

$\theta/^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100
$P(\text{H}_2\text{O})/\text{mmHg}$	17.535	55.324	149.38	355.1	760.0

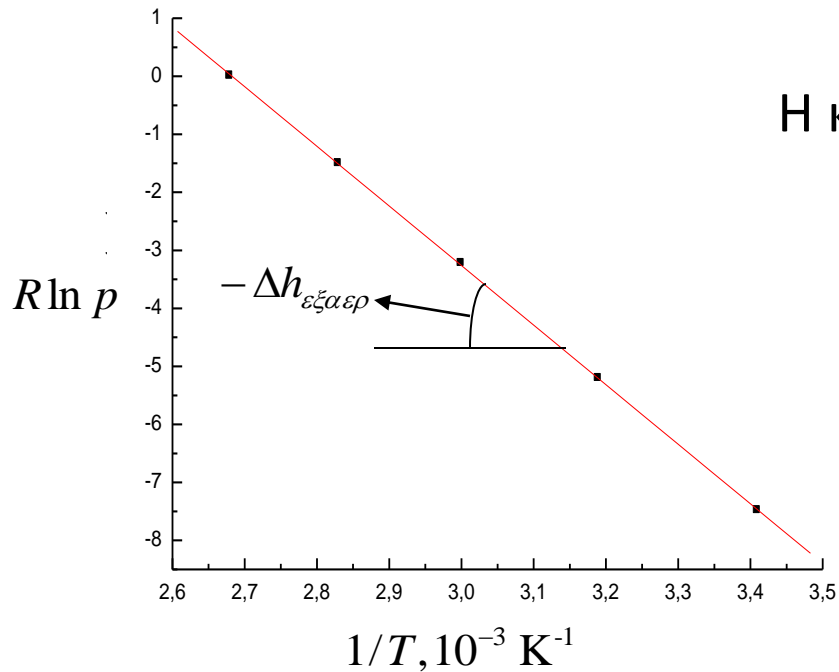
Λύση:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{dR \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\Delta h_{\text{εξατμ}}$$

Η θερμότητα εξαέρωσης θα βρεθεί από την κλίση διαγράμματος $R \ln p$ ως προς $1/T$

$R \ln p, \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-7.49	-5.21	-3.23	-1.51	0
$1/T, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3.41	3.19	3.00	2.83	2.68

Τα δεδομένα αυτά καταχωρούνται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Η κλιση της ευθείας είναι $-10300 \text{ cal mol}^{-1}$

άρα $\Delta h_{\epsilon\xi\alpha\epsilon\rho} = 10300 \text{ cal mol}^{-1}$



Αναφέρεται στους 60°C
που είναι το μέσο του
διαστήματος $20\text{-}100^\circ\text{C}$

Άσκηση


Η θερμότητα εξαέρωσης του νερού είναι 560 cal g^{-1} . Να βρεθεί η τάση ατμών του νερού στους 40°C .

Λύση:

Και σε αυτή την άσκηση έχουμε μια ισορροπία $l \leftrightarrow g$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{RT^2}$$

Επιπλέον γνωρίζουμε ότι στους 100°C , η τάση ατμών του νερού είναι 1 atm


$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} T_1 = 373 \text{ K}, \quad p_1 = 1 \text{ atm} \\ T_2 = 313 \text{ K}, \quad p_2 = ? \end{array} \right.$$

$$\Delta h_{\text{εξατμ}} = 560 \text{ cal g}^{-1} \times 18 \text{ g mol}^{-1} = 10080 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{p_2}{1} = -\frac{10080 \text{ cal mol}^{-1}}{1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{373} \right) \text{ K}^{-1} = -2.607 \Rightarrow p_2 = 0.074 \text{ atm}$$

Άσκηση

Η θερμότητα τήξης 18 g πάγου στους 0° C υπό πίεση 1 atm είναι 1440 cal. Να υπολογιστούν τα ΔH , ΔU και ΔS της τήξης. Δίνονται οι γραμμομοριακοί όγκοι: $v[\text{H}_2\text{O}(l)] = 0.018 \text{ L}$, $v[\text{H}_2\text{O}(s)] = 0.0196 \text{ L}$.



Έχουμε 18 g νερού, δηλ. $n = 1 \text{ mol}$

$$\Delta H = q_p = 1440 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) \Rightarrow \Delta U = \Delta H - p(v[\text{H}_2\text{O}(l)] - v[\text{H}_2\text{O}(s)]) \\ &= (1440 \text{ cal mol}^{-1}) - (1 \text{ atm}) \times [0.018 - 0.0196] \text{ L mol}^{-1} \times 24.2 \frac{\text{cal}}{\text{atm L}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{τηξ}} = 1440.039 \text{ cal mol}^{-1}$$

Τέλος, επειδή η τήξη είναι μια αντιστρεπτή διεργασία:

$$\Delta S_{\text{τηξ}} = \frac{\Delta H_{\text{τηξ}}}{T} = 5.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Άσκηση

Από μετρήσεις της τάσης ατμών του υγρού σε διάφορες θερμοκρασίες να υπολογιστούν τα σημεία ζέσεως των ενώσεων NH_3 , Cl_2 , CH_3COCH_3

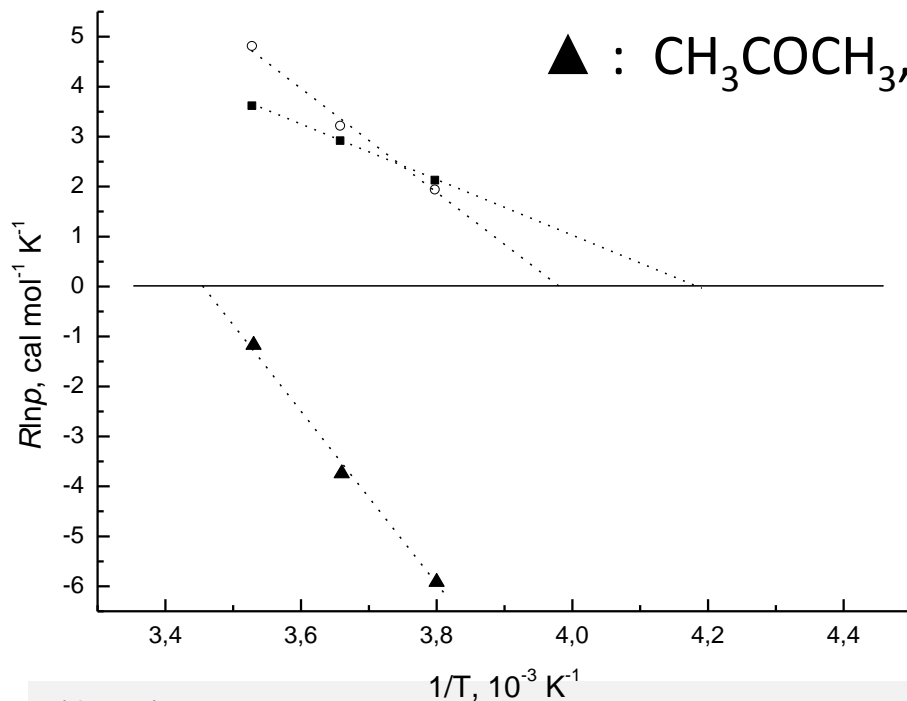
NH_3	θ °C	p atm	Cl_2	θ °C	p atm	CH_3COCH_3	θ °C	p atm
	-10	2.87		-10	2.61		-10	0.0509
	0	4.27		0	4.96		0	0.152
	10	6.07		10	11.10		10	0.555

Λύση: Αφετηρία μας και εδώ θα είναι η:
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{RT^2}$$

Θα κάνουμε τις γραφικές παραστάσεις του $R \ln p$ ως προς $1/T$ και θα αναζητήσουμε τις T όπου: $\ln p = 0$. Η θερμοκρασίες αυτές θα είναι οι $T_{\text{ζεσ}}$

Καταστρώνουμε τον ακόλουθο πίνακα:

NH ₃		Cl ₂		CH ₃ COCH ₃	
<i>Rlnp</i> cal mol ⁻¹ K ⁻¹	1/ <i>T</i> ×10 ³ K ⁻¹	<i>Rlnp</i> cal mol ⁻¹ K ⁻¹	1/ <i>T</i> ×10 ³ K ⁻¹	<i>Rlnp</i> cal mol ⁻¹ K ⁻¹	1/ <i>T</i> ×10 ³ K ⁻¹
2.095	3.80	1.906	3.80	-5.917	3.80
2.884	3.66	3.182	3.66	-3.743	3.66
3.583	3.53	4.782	3.53	-1.170	3.53



$$T_{\zeta\epsilon\varsigma}(\text{NH}_3) = 239.7 \text{ K},$$

$$T_{\zeta\epsilon\varsigma}(\text{Cl}_2) = 249.3 \text{ K},$$

$$T_{\zeta\epsilon\varsigma}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 291.8 \text{ K}$$

Άσκηση

Να υπολογιστεί η ΔG , για τη μεταβολή:

υπέρψυκτο νερό (-10°C , 1 atm) \rightarrow πάγος (-10°C , 1 atm). Δεδομένα (για τους -10°C): $c_p(\text{νερού}) = 18.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $c_p(\text{πάγου}) = 8.83 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Ενθαλπία τήξης 0°C : $1.438 \text{ kcal mol}^{-1}$

Λύση: Η ΔG στους 263 K θα βρεθεί από τη σχέση:

$$\Delta g_{263} = \Delta h_{263} - (263 \text{ K})\Delta s_{263}$$

Αφετηρία των υπολογισμών μας θα είναι οι σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial \Delta h}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p \quad \left(\frac{\partial \Delta s}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta c_p}{T}$$

Για τη διεργασία: $\text{H}_2\text{O} (\text{l}, 273 \text{ K}, 1 \text{ atm}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{s}, 273 \text{ K}, 1 \text{ atm})$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta h_{273} = -1438 \text{ cal mol}^{-1} \\ \Delta g_{273} = 0 \end{array} \right\} \Delta s_{273} = \frac{\Delta h_{273}}{T} = \frac{-1438 \text{ cal mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = -5.27 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Όμως το ζητούμενο αφορά τη διεργασία:

Τίτλος Ενότητας $\text{H}_2\text{O} (\text{l}, 263 \text{ K}, 1 \text{ atm}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{s}, 263 \text{ K}, 1 \text{ atm})$

$$\left(\frac{\partial \Delta h}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p$$

$$\Rightarrow \int_{263}^{273} d(\Delta h) = \int_{263}^{273} \Delta c_p dT \Rightarrow \Delta h_{273} - \Delta h_{263} = (-9.37 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273 - 263) \text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta h_{263} = \Delta h_{273} + (93.7 \text{ cal mol}^{-1}) = -1344.3 \text{ cal mol}^{-1}$$

Ανάλογα: $\left(\frac{\partial \Delta s}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta c_p}{T}$

$$\Rightarrow \int_{263}^{273} d(\Delta s) = \int_{263}^{273} \frac{\Delta c_p}{T} dT \Rightarrow \Delta s_{273} - \Delta s_{263} = (-9.37 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln \frac{273}{263} =$$

$$= -0.3497 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta s_{263} = \Delta s_{273} + (0.3497 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -4.92 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta g_{263} = \Delta h_{263} - (263 \text{ K}) \Delta s_{263} = (-1344.3 \text{ cal mol}^{-1}) - (263 \text{ K}) \times (-4.92 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$= -50.3 \text{ cal mol}^{-1}$$


Άσκηση

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι ενθαλπίες εξάτμισης και οι θερμοκρασίες βρασμού (σε 1 atm) μερικών υγρών. Υπολογίστε την εντροπία εξάτμισης του καθενός.

Ουσία	$\Delta h_{\text{εξάτμ}}$ kJ mol ⁻¹	$T_{\text{βρασμ}}$ K	$\Delta s_{\text{εξάτμ}}$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
Μεθάνιο	8.18	111.65	73.2
Τετραχλωράνθρακας	30.0	349.8	85.8
Κυκλοεξάνιο	30.1	353.8	85.1
Βενζόλιο	30.7	353.2	87.2
Υδροθείο	18.7	212.8	87.9
νερό	40.7	373.15	109.1

Λύση:

Η λύση βασίζεται στον κανόνα του Trouton:


$$\Delta s_{\text{εξάτμ}} = \frac{\Delta h_{\text{εξάτμ}}}{T_{\text{ζεσ}}}$$

που προβλέπει ένα αποτέλεσμα 88 J mol⁻¹ K⁻¹

Αποκλίσεις παρουσιάζουν τα υγρά που έχουν κάποια δομή, π.χ. το νερό, γιατί κατά την εξάτμισή τους συμβαίνει μεγαλύτερη πρόκληση «αταξίας»

Αναφορές

Οι εικόνες στις διαφάνειες 6, 7 και 14 είναι από το βιβλίο Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 196, 197 και 200.



Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.
«Θερμοδυναμική Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2180/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.