



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι

Ενότητα 8: Θερμοχωρητικότητα – Χημικό δυναμικό
και ισορροπία

Σογομών Μπογοσιάν
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η ανάπτυξη μαθηματικών σχέσεων μεταξύ των θερμοδυναμικών συναρτήσεων – Η εισαγωγή της έννοιας του χημικού δυναμικού και της θερμοχωρητικότητας



Περιεχόμενα ενότητας

- Μετρήσιμα μεγέθη στη θερμοδυναμική
- Θερμοχωρητικότητα
- Συντελεστές θερμικής διαστολής και συμπιεστότητας
- Χημικό δυναμικό και ισορροπία
- Μεθοδολογία υπολογισμού w , q , ΔU , ΔH , ΔS
- Εξίσωση Gibbs-Duhem



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



8

Θερμοχωρητικότητα – Χημικό δυναμικό και ισορροπία

Μετρήσιμα μεγέθη στη Θερμοδυναμική – Θερμοχωρητικότητες

- Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

$$C_V \equiv \left(\frac{dq}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V [=] \text{J K}^{-1}$$

Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο:

$$c_V = \frac{C_V}{n} [=] \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση

$$C_p \equiv \left(\frac{dq}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p [=] \text{J K}^{-1}$$

Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση:

$$c_p = \frac{C_p}{n} [=] \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Άσκηση

25 g ενός υγρού ψύχονται υπό σταθερή πίεση με αφαίρεση 1200 J θερμότητας από 290 K σε 275 K. Υπολογίστε τα q , ΔH και μια προσεγγιστική τιμή για το c_p

Λύση: έχουμε αφαίρεση θερμότητας. Άρα $q = -1200 \text{ J}$

Επιπλέον, έχουμε διεργασία σταθερής πίεσης:

$$\curvearrowright \Delta H = q_p = -1200 \text{ J}$$

Η μέση θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (ανεξάρτητη της T) είναι:

$$C_p \approx q / \Delta T = (-1200 \text{ J}) / (275 - 290 \text{ K}) = 80 \text{ J K}^{-1}$$

Άσκηση

Για το νερό στην περιοχή 25-100°C, $c_p = 75.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Πόση θερμότητα πρέπει να προσφερθεί σε 1 kg νερού, για να υψωθεί η θερμοκρασία του από τους 25°C μέχρι του σημείου βρασμού σε ατμοσφαιρική πίεση;

Λύση: δεχόμαστε ότι $c_p \neq f(T)$

$$q_p = \Delta H = n c_p \Delta T$$

$$c_p = 75.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, n = (1000 \text{ g} / 18.02 \text{ g mol}^{-1}) = 55.5 \text{ mol}, \Delta T = 75 \text{ K}$$

$$q = (55.5 \text{ mol}) \times (75.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (75 \text{ K}) = 314 \text{ kJ}$$

Άσκηση

Να δείξετε ότι: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V(1 - \alpha T)$

Λύση:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i} = -T \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_i}}_{\alpha V} + V \quad \left. \vphantom{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i}} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V(1 - \alpha T)$$

Σχέση μεταξύ των C_p , C_V α και κ

$$C_p - C_V = TV\alpha^2 / \kappa$$

Άσκηση

Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, c_V , του νερού είναι $74.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ στους 25°C . Υπολογίστε το c_p .

Δίνονται:

α) ο συντελεστής θερμικής διαστολής, $\alpha = 2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ και

β) ο συντελεστής ισοθέρμου συμπιεστότητας, $\kappa = 4.96 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$.

Θεωρείστε ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 g/cm^3 .

Λύση:
$$C_p - C_V = TV\alpha^2 / \kappa$$

που για ένα mole νερού δίνει:
$$c_p - c_V = TV_m \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (1)$$

όπου V_m είναι ο γραμμομοριακός όγκος του νερού

$$V_m = \frac{18.02 \text{ g mol}^{-1}}{1 \text{ g cm}^{-3}} = 18.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 1.802 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Εκφράζουμε το κ σε μονάδες SI

$$\kappa = (4.96 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}) \times (101325 \text{ Pa atm}^{-1}) = 4.90 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}.$$

Αντικαθιστούμε στην (1) και έχουμε:

$$C_p = 74.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 0.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Θερμοχωρητικότητα και εντροπία

Οι θερμοχωρητικότητες μπορούν να εκφραστούν με βάση την S

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow \begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \end{cases}$$

Συντελεστής θερμικής διαστολής και ισόθερμης συμπιεστότητας

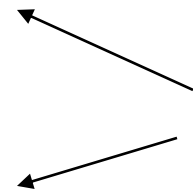
Συντελεστής θερμικής
διαστολής

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Συντελεστής ισόθερμης
συμπιεστότητας

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Εντατικές
ιδιότητες



Υπολογισμός μεταβολών των H και S σε διάφορες περιοχές T και p

- Υπολογισμοί ΔH

$$H = H(T, p) \Rightarrow dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}_{V(1-\alpha T)} dp$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} V(1-\alpha T) dp$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT \quad \begin{array}{l} \text{για ιδανικά αέρια ή/και} \\ \text{για διεργασίες σταθερής } p \end{array}$$

- Υπολογισμοί ΔS

$$S = S(T, p) \Rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{\frac{C_p}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dp$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} V \alpha dp$$

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{για διεργασίες σταθερής } p$$

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{για διεργασίες σταθερού } V$$

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{για ιδανικά αέρια}$$

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Άσκηση

Θεωρείστε ως σύστημα ένα δοχείο με αδιαβατικά τοιχώματα, μέσα στο οποίο αναμιγνύουμε 1 lt νερού θερμοκρασίας $T_1=30^\circ\text{C}$ με 3 lt νερού θερμοκρασίας $T_2=90^\circ\text{C}$. Κατά την ανάμειξη, η ατμοσφαιρική πίεση παραμένει σταθερή. Η διεργασία λαμβάνει χώρα αντιστρεπτά.

Να υπολογιστούν: η τελική θερμοκρασία T_χ , η ΔS_π και η ΔS_Σ .

(1 lt = 1000 cm³, πυκνότητα νερού: 1 g cm⁻³, $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} = 75.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Λύση:

Η διεργασία είναι αδιαβατική, έτσι τη θερμότητα που θα δώσει το θερμό νερό θα την πάρει εξ ολοκλήρου το ψυχρό νερό

$q_1 + q_2 = 0$ Ωστόσο, υπό σταθερή πίεση η θερμότητα ισούται με το ΔH .

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow m_1 c_p \Delta T_1 + m_2 c_p \Delta T_2 = 0$$

$$\Delta T_1 = T_x - T_1 \text{ και } \Delta T_2 = T_x - T_2$$

$$m_2 = 3 m_1$$

$$\text{Άρα, } 3(T_x - T_2) = -(T_x - T_1) \Rightarrow T_x = 348 \text{ K}$$

Η διεργασία είναι αδιαβατική, άρα $q_\pi = 0$, $\Delta S_\pi = 0$

$$\Delta S_\Sigma = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_p \ln \frac{T_x}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T_x}{T_2} =$$

$$138 \text{ cal K}^{-1} + (-126 \text{ cal K}^{-1}) = 12 \text{ cal K}^{-1}$$

Άσκηση

Ένα κομμάτι χαλκού 0.5 kg και θερμοκρασίας 20°C θερμαίνεται με ηλεκτρική αντίσταση 1 kΩ. Ρεύμα έντασης 1 A διέρχεται από την αντίσταση για 15s. Ποιά είναι η μεταβολή της εντροπίας του μετάλλου; Στην περιοχή θερμοκρασιών του ενδιαφέροντός μας η θερμοχωρητικότητα του χαλκού είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας:

$$c_p = 24.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Λύση: Η πίεση παραμένει σταθερή, $p = 1 \text{ atm}$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$n = \frac{500}{63.6} = 7.86 \text{ mol}$$

Θα βρούμε την T_2

Η θερμότητα που απορροφάται από τον χαλκό υπό σταθερή πίεση είναι:

$$q = nc_p(T_2 - T_1) = I^2 R t$$

όπου $n = 7.86 \text{ mol}$, $c_p = 24.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T_1 = 293 \text{ K}$, $R = 1000 \text{ } \Omega$, $I = 1 \text{ A}$,
 $t = 15 \text{ s}$.

άρα, $(7.86 \text{ mol}) \times (24.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (T_2 - 293 \text{ K}) =$
 $(1 \text{ A}^2) \times (1000 \text{ } \Omega) \times (15 \text{ s}) = 15000 \text{ J} \Rightarrow T_2 = 371 \text{ K}$

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 7.86 \times 24.4 \ln \frac{371}{293} = 45.2 \text{ J K}^{-1}$$

Η ενθαλπία, η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Η Θερμοδυναμική εδράζεται πάνω σε γνώσεις που έχουμε ήδη παρουσιάσει και ενσωματώνονται ουσιαστικά στις συναρτήσεις T , U και S .

Για πρακτικούς λόγους ευκολίας εισάγουμε τρεις συναρτήσεις ακόμα

Ενθαλπία:

$$H = U + pV \quad (1)$$

Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz:

$$A = U - TS$$

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs:

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= U + pV - TS \\ &= A + pV \end{aligned}$$



Συναρτήσεις καταστάσεως, συνδυασμοί των U , p , V , T και S

Ιδιότητες/χρήσεις ενθαλπίας - 1

Ισοβαρείς διεργασίες ($p=\text{σταθ}$)

Στην πράξη ενδιαφερόμαστε για πολλές διεργασίες που γίνονται υπό σταθερή πίεση
π.χ.: τήξη, εξάτμιση, εξάχνωση, χημικές αντιδράσεις, αναμίξεις συστατικών κλπ

Για τη μετάβαση από την κατάσταση 1 στη κατάσταση 2 έχουμε:

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1$$

Ιδιότητες/χρήσεις ενθαλπίας - 2

1^{ος} Νόμος: $U_2 - U_1 = q + w$ και άρα $H_2 - H_1 = q + w + p_2V_2 - p_1V_1$

και υπό σταθερή πίεση: $H_2 - H_1 = q + w + \underbrace{p(V_2 - V_1)}$

{ έργο που κάνει το σύστημα
στο περιβάλλον υπό σταθερή πίεση
και $p_{\text{συστ}} = p_{\text{εξ}} = p$ }

εάν αυτή είναι η μόνη μορφή
έργου, τότε απαλείφεται με
το w και

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p$$

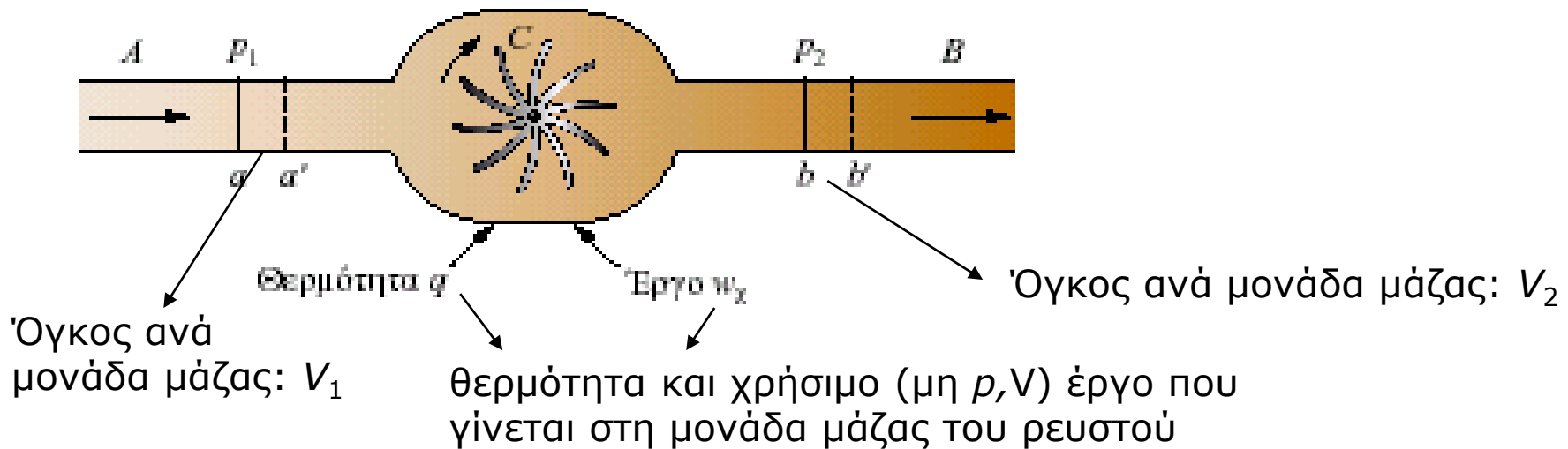
περιορισμοί:

- η πίεση είναι σταθερή και ίση με την εξωτερική πίεση
- η μόνη μορφή έργου είναι (p,V)

ποσότητα που **μετριέται στο περιβάλλον**
και εξαρτάται από τον τρόπο που διενεργείται
η μεταφορά θερμότητας

**μεταβολή καταστατικής
συνάρτησης του συστήματος**

Συστήματα σταθερής ροής - 1



Έχουμε διέλευση ρευστού μάζας δm και μετατόπιση των «εμβόλων» στις θέσεις a' και b' με «σάρωση» όγκων $V_1 \delta m$ και $V_2 \delta m$

Άρα το έργο που γίνεται **στο** ρευστό που περιέχεται στον όγκο ελέγχου είναι:

$$w = -p_2(V_2 \delta m - 0) - p_1(0 - V_1 \delta m) + w_x \delta m = -(p_2 V_2 - p_1 V_1 - w_x) \delta m$$

Συστήματα σταθερής ροής - 2

Ο Πρώτος Νόμος όμως δίνει: $(U_2 - U_1)\delta m = q\delta m - (p_2V_2 - p_1V_1 - w_\chi)\delta m$

εσωτερικές ενέργειες ανά
μονάδα μάζας στα σημεία a και b

και άρα

$$U_2 - U_1 = q - p_2V_2 + p_1V_1 + w_\chi \Rightarrow$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q + w_\chi$$

Διεργασία «σταθερής ροής»

- αμελήθηκε η κινητική και δυναμική ενέργεια

Συστήματα σταθερής ροής - 3

Εάν οι διεργασίες στη μονάδα «σταθερής ροής» γίνονται αντιστρεπτά, τότε:

$q = \int_1^2 TdS$ και το χρήσιμο έργο που μπορεί να γίνει **από** το σύστημα γίνεται μέγιστο και είναι:

$$-w_{\chi,\max} = -(H_2 - H_1) + \int_1^2 TdS$$

έτσι, εάν η αντιστρεπτή μεταφορά θερμότητας λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία, θα έχουμε:

$$-w_{\chi,\max} = -(H_2 - H_1) + T(S_2 - S_1)$$

Μέγιστο χρήσιμο έργο **από** σύστημα σταθερής ροής με αντιστρεπτή μεταφορά θερμότητας σε σταθερή θερμοκρασία

Ιδιότητες/χρήσεις ελεύθερης ενέργειας Helmholtz - 1

Για μετάβαση συστήματος από κατάσταση 1 σε κατάσταση 2:

$$A_2 - A_1 = \underbrace{U_2 - U_1}_{\text{και σε συνδυασμό με τον Πρώτο Νόμο για κλειστό σύστημα}} - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$A_2 - A_1 = \overbrace{q + w} - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

Έστω τώρα ότι

- η μόνη θερμότητα μεταφέρεται στο σύστημα **αντιστρεπτά** από δεξαμενή θερμότητας σταθερής θερμοκρασίας T
- η αρχική και τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι ίσες μεταξύ τους και με την T : $T_1 = T_2 = T$

Ιδιότητες/χρήσεις ελεύθερης ενέργειας Helmholtz - 2

Άρα $(T_2 S_2 - T_1 S_1) = T \Delta S = q$ και $-\Delta A = -w_{\alpha\nu\tau}$

Γνωρίζουμε όμως ότι: $-w \leq -w_{\alpha\nu\tau} = -w_{\max}$

Το έργο που γίνεται από σύστημα σε επαφή με δεξαμενή σταθερής T σε μία διεργασία

$1 \rightarrow 2$ με $T_1 = T_2 = T$ είναι μικρότερο ή ίσο από τη μείωση στην A

$$-w \leq -(A_2 - A_1)$$

$$-w_{\max} = -(A_2 - A_1)$$

Ιδιότητες/χρήσεις ελεύθερης ενέργειας Gibbs - 1

Για μετάβαση συστήματος από κατάσταση 1 σε κατάσταση 2:

$$G_2 - G_1 = \underbrace{U_2 - U_1} + (p_2V_2 - p_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1) \quad \text{και σε συνδυασμό με τον Πρώτο Νόμο}$$
$$G_2 - G_1 = \overbrace{q + w} + (p_2V_2 - p_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1) \quad \text{για κλειστό σύστημα}$$

Έστω τώρα ότι

- Η μεταβολή $1 \rightarrow 2$ γίνεται **αντιστρεπτά**
- η μόνη θερμότητα μεταφέρεται στο σύστημα από δεξαμενή θερμότητας σταθερής θερμοκρασίας T
- η αρχική και τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι ίσες μεταξύ τους και με την T : $T_1 = T_2 = T$

Ιδιότητες/χρήσεις ελεύθερης ενέργειας

Gibbs - 2

- το περιβάλλον βρίσκεται σε σταθερή πίεση p
- η αρχική και τελική πίεση του συστήματος είναι ίσες μεταξύ τους και με την p : $p_1=p_2=p$

Επιμερίζουμε το συνολικό έργο που γίνεται **στο** σύστημα

$$w = w' + w_{(pV)}$$

Υπόλοιπες
μορφές έργου

Έργο (p, V)

Υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία:

$$G_2 - G_1 = \cancel{q} + w' + \cancel{w_{(p,V)}} + \cancel{p\Delta V} - \cancel{T\Delta S}$$

Ιδιότητες/χρήσεις ελεύθερης ενέργειας Gibbs - 3

➔ Οι απαλοιφές ισχύουν για αντιστρεπτή μεταβολή, οπότε και παίρνουμε το **μέγιστο έργο από** το σύστημα

$$-w'_{\alpha\nu\tau} = -w'_{\max} = -(G_2 - G_1) = -\Delta G \quad \text{και γενικά (για μή αντιστρεπτή)}$$

$$-w' \leq -(G_2 - G_1) = -\Delta G$$

Σε μια μεταβολή $1 \rightarrow 2$ ενός συστήματος με $T_1 = T_2 = T$ και $p_1 = p_2 = p$ (σε επαφή με δεξαμενή σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας p, T) το μη- (p, V) έργο που παίρνουμε **από** το σύστημα είναι μικρότερο ή ίσο από τη μείωση στη G

$$-w' \leq -(G_2 - G_1)$$

$$-w'_{\max} = -(G_2 - G_1)$$

Χημικό δυναμικό και ισορροπία - 1

Θεωρείστε ένα σύστημα που περιέχει δύο φάσεις σε θερμική ισορροπία και σε σταθερή θερμοκρασία. Κάθε φάση αποτελεί ένα τυπικό ανοικτό σύστημα, καθώς μπορεί να ανταλλάξει ουσίες με τη γειτονική φάση. Θα δείξουμε ότι η συνθήκη ισορροπίας για τη μεταφορά ύλης μεταξύ φάσεων είναι η εξίσωση των χημικών δυναμικών των ουσιών σε κάθε φάση.

Θεωρούμε τώρα μία παραλλαγή του συστήματος κατά την οποία μια ποσότητα dn_{iB} του συστατικού i περνάει από τη φάση B στη φάση A. Υπό σταθερή θερμοκρασία, η μεταβολή της A για το συνολικό σύστημα είναι:

$$dA = dA_A + dA_B = -p_A dV_A - p_B dV_B + (\mu_{iA} - \mu_{iB}) dn_{iB}$$

όπου ο τελευταίος όρος προκύπτει επειδή $dn_{iA} = -dn_{iB}$.

Χημικό δυναμικό και ισορροπία - 2

Εάν η διεργασία είναι επαρκώς αργή, ώστε οι πιέσεις να είναι σταθερές, οι δύο πρώτοι όροι εκφράζουν το έργο που γίνεται στο σύστημα δw .

Άρα:

$$dA = \delta w + (\mu_{iA} - \mu_{iB})dn_{iB}$$

$$\text{Όμως } dA \leq \delta w \text{ και επομένως } (\mu_{iA} - \mu_{iB})dn_{iB} \leq 0$$

Συνεπώς, το πρόσημο της διαφοράς $(\mu_{iA} - \mu_{iB})$ είναι αντίθετο του προσήμου του dn_{iB} . Άρα εάν έχουμε μεταφορά του συστατικού από τη φάση B στη φάση A ($dn_{iB} > 0$), έπεται ότι το χημικό δυναμικό του συστατικού είναι μικρότερο στη φάση A.

Χημικό δυναμικό και ισορροπία - 3

Γενικά: Κάθε συστατικό τείνει να περάσει από περιοχές υψηλού προς περιοχές χαμηλού χημικού δυναμικού

Επιπλέον, για μια αντιστρεπτή μεταβολή του συνολικού συστήματος υπό σταθερά V, T θα έχουμε $dA = \delta w$ και:

$$\mu_{iA} = \mu_{iB}$$

Άρα

Συνθήκη χημικής ισορροπίας μεταξύ φάσεων: το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού έχει την ίδια τιμή σε όλες τις φάσεις στις οποίες μπορεί να παρευρεθεί

Σχέσεις μεταξύ των θερμοδυναμικών συναρτήσεων

Με ολοκλήρωση της βασικής θερμοδυναμικής εξίσωσης της U

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad \text{μπορούμε να δείξουμε ότι}$$

$$\begin{aligned} U &= TS - pV + \sum \mu_i n_i \\ H &= U + pV = TS + \sum \mu_i n_i \\ A &= U - TS = -pV + \sum \mu_i n_i \\ G &= H - TS = \sum \mu_i n_i \quad (1) \end{aligned}$$

Εξίσωση Gibbs-Duhem

Διαφορίζουμε την (1): $dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$

Σε συνδυασμό με $dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$

παίρνουμε

$$-SdT + Vdp - \sum n_i d\mu_i = 0$$

Εξίσωση Gibbs-Duhem για ομογενείς φάσεις ενός και δύο συστατικών

Η εξίσωση Gibbs-Duhem για ένα ομογενές μείγμα δύο συστατικών γράφεται:

$$SdT - Vdp + n_a d\mu_a + n_b d\mu_b = 0$$

όπου μ_a και μ_b είναι τα χημικά δυναμικά των a, b μέσα στο μείγμα, αντίστοιχα. Εάν x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού a ($x_b=1-x$) μπορούμε να αναπτύξουμε τα $d\mu_a$ και $d\mu_b$ σε τρεις όρους το καθένα. Π.χ.

$$d\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial p}\right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{p,T} dx = -\bar{s}_a dT + \bar{v}_a dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{T,p} dx$$

Η αρχική εξίσωση γίνεται:

$$n_a \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{T,p} + n_b \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x}\right)_{T,p} = 0 \Rightarrow x \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{T,p} + (1-x) \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x}\right)_{T,p} = 0$$

Εξίσωση Gibbs-Duhem: υπό σταθερά p, T : $\sum x_i d\mu_i = 0$

Οι μεταβολές των χημικών δυναμικών των συστατικών ενός μείγματος είναι αλληλοεξαρτώμενες. Έτσι, για δυαδικό μείγμα, αύξηση του ενός χημικού δυναμικού οδηγεί στη μείωση του άλλου.

Αναφορές

Η εικόνα στη διαφάνεια 24 είναι από το βιβλίο
Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 63.



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.