

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

7. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ

- 20^η Διάλεξη: Πέμπτη 04.12, 11.15 – 13.00
- 21^η Διάλεξη: Τρίτη 09.12, 17.15 – 19.00
- 22^η Διάλεξη: Πέμπτη 11.12, 11.15 – 13.00
- 23^η Διάλεξη: Δευτέρα 15.12, 11.15 – 12.00
- 24^η Διάλεξη: Πέμπτη 08.01, 12.15 – 13.00
- 25^η Διάλεξη: Τετάρτη 14.01, 11.15 – 12.30

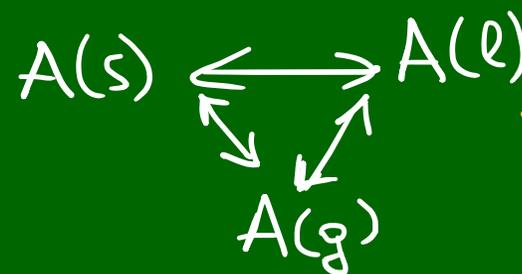
ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ

Εξετάζουμε μεταβάσεις :

$A(s) \leftrightarrow A(l)$	τήξη/πύξη
$A(l) \leftrightarrow A(g)$	εξάχνωση
$A(s) \leftrightarrow A(g)$	εξάχνωση
$A(s) \leftrightarrow A'(s)$	Αλλαγή κρυσταλλικής φάσης

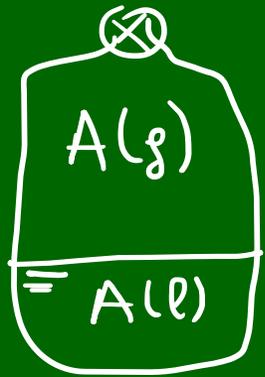
Περιπτώσεις
ισορροπίας
2 φάσεων ενός
συστατικού

Ενδέχεται να έχουμε:



3 φάσεις ενός
συστατικού σε
ισορροπία

Στην ισορροπία $A(l) \leftrightarrow A(g)$:



$$T_{A(l)} = T_{A(g)}$$

$$P_{A(l)} = P_{A(g)}$$

$$\mu_{A(l)}(T_{A(l)}, P_{A(l)}) = \mu_{A(g)}(T_{A(g)}, P_{A(g)})$$

3 σχέσεις
ανάμεσα σε
4 μεταβλητές

Άρα: Έχω 1 βαθμό ελευθερίας!!

Εάν έχω 3 φάσεις σε ισορροπία θα έχω!

6 μεταβλητές (τις T, p κάθε φάσης)

$$T_{A(l)} = T_{A(s)} = T_{A(g)}$$

$$P_{A(l)} = P_{A(s)} = P_{A(g)}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} = \mu_{A(g)}$$

6 σχέσεις συν. 0 βαθμ. ελευθ.

Έχουμε ότι: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$

και

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

$$s_l \ll s_g$$

p : σταθ

$$v_g \gg v_l$$

T : σταθ

Έχουμε ότι: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$ και $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$

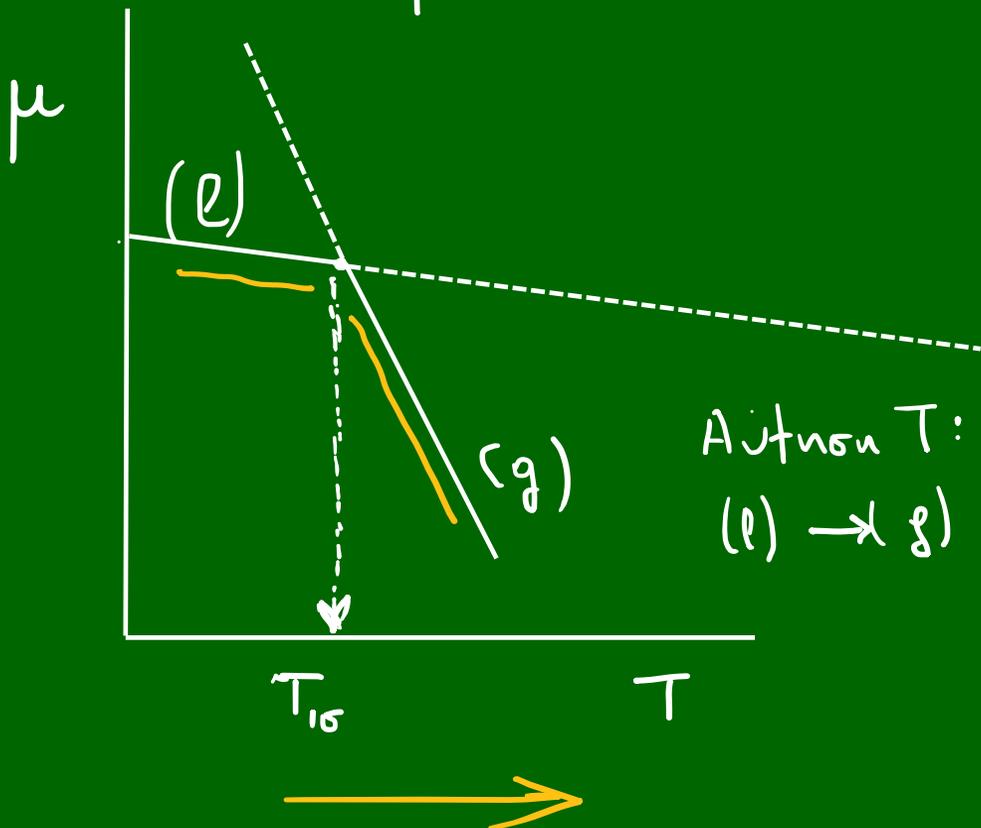
$s_l \ll s_g$

p : σταθ

Σταθερή είναι η φάση με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό

$v_g \gg v_l$

T : σταθ



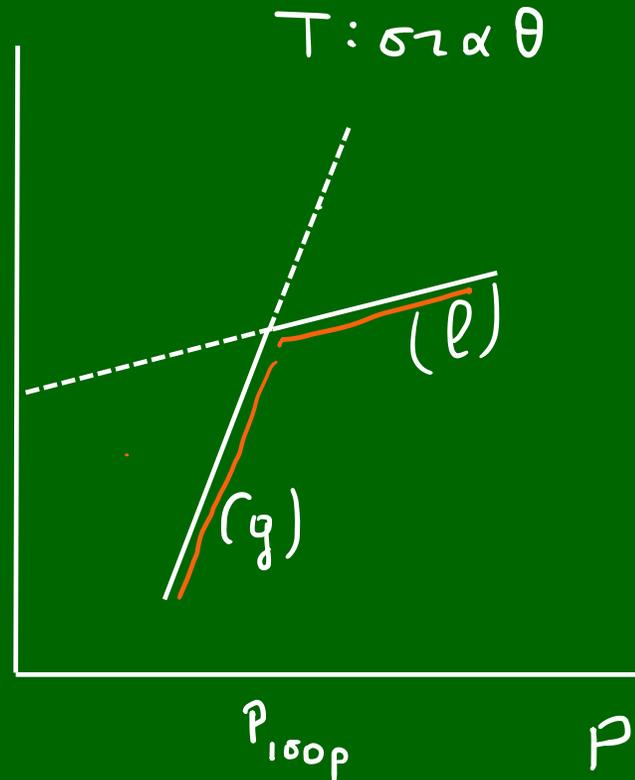
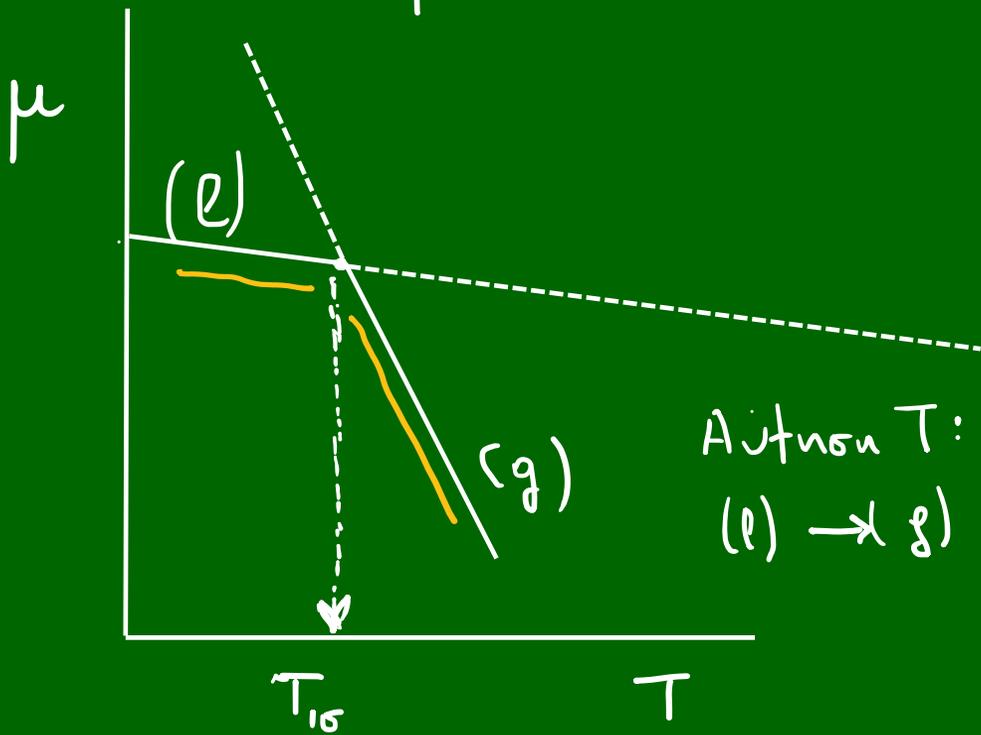
Έχουμε ότι: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$ και $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$

$s_l \ll s_g$

p : σταθ

Σταθερή είναι η φάση με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό

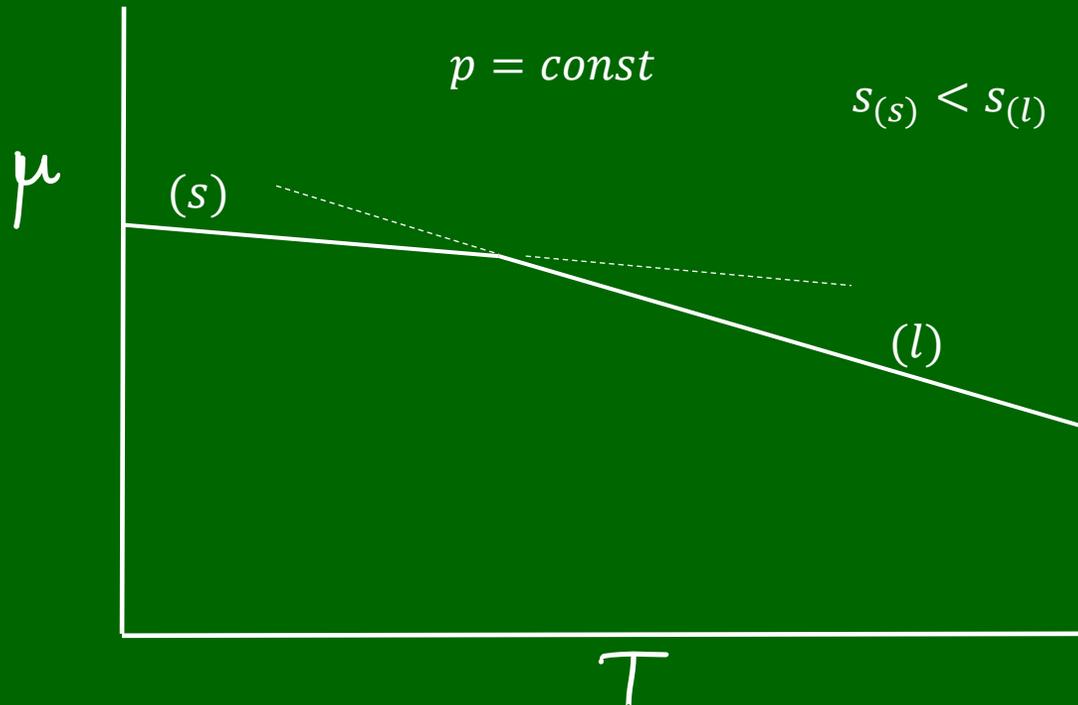
$v_g \gg v_l$



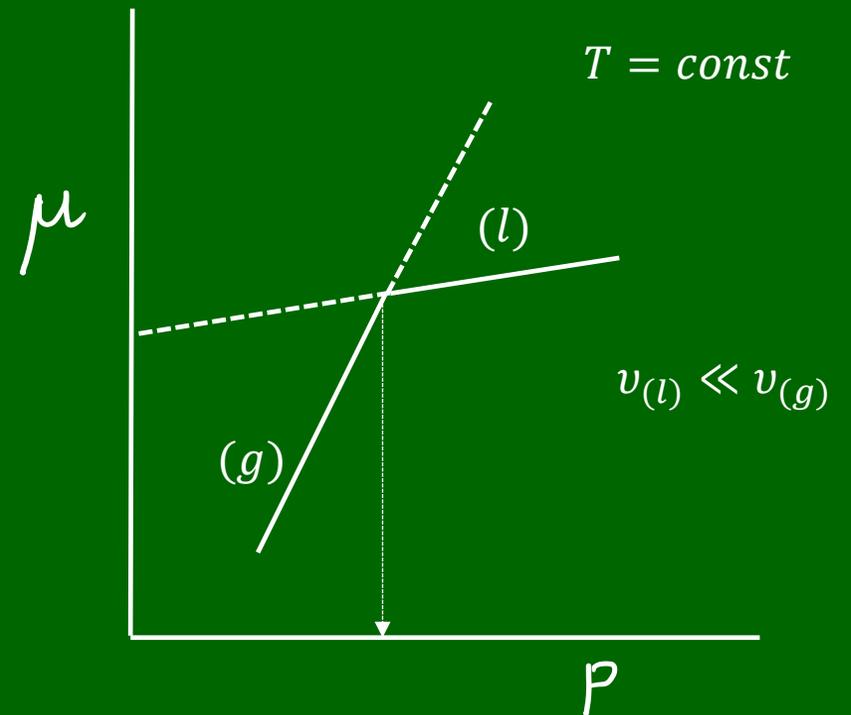
Στα Σημεία Τομής: $\mu(l) = \mu(g)$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ – ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΗΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

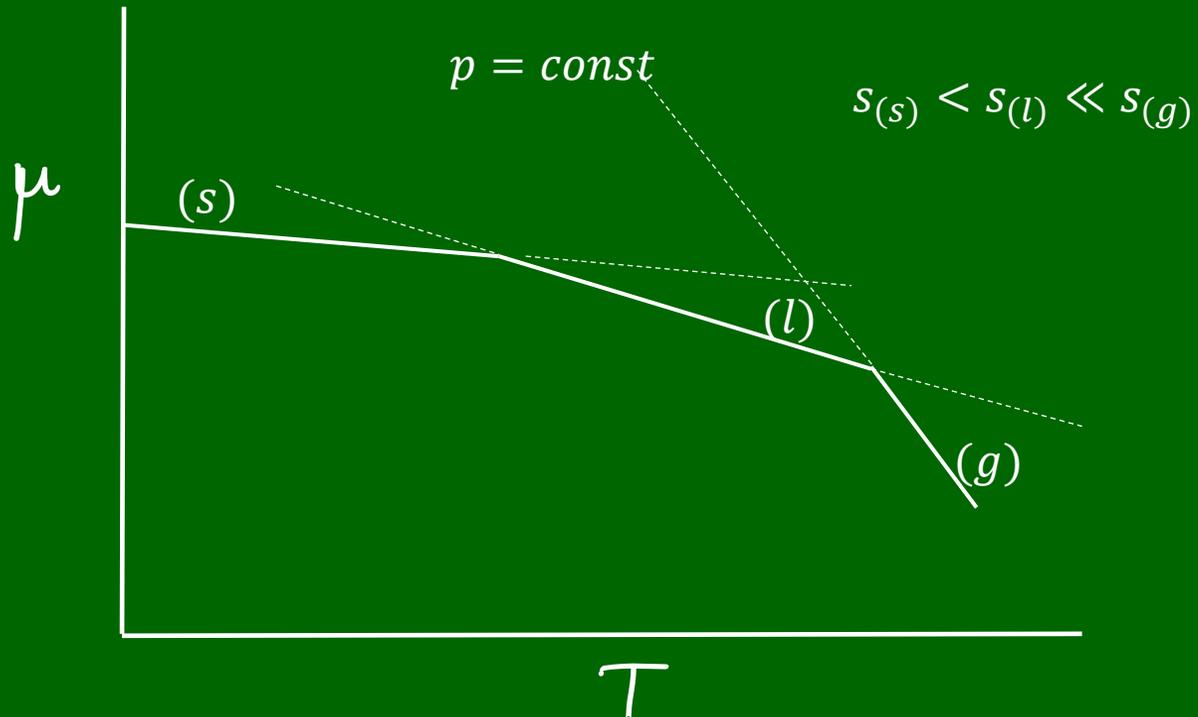


$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$



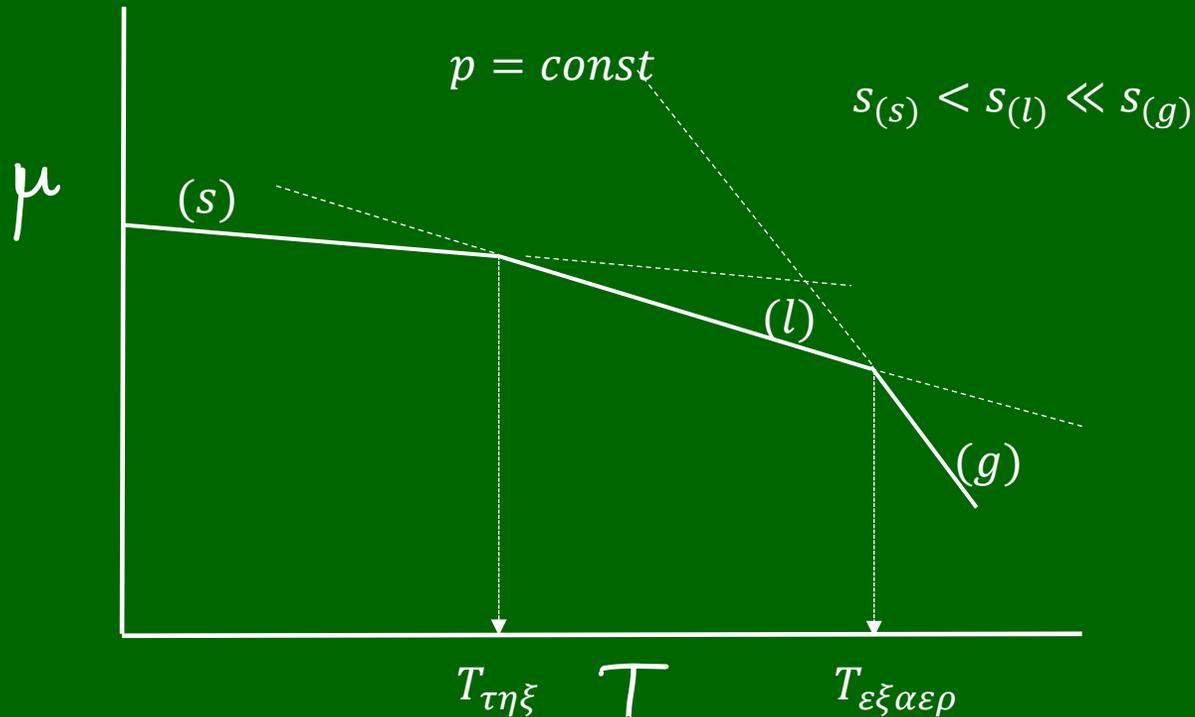
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

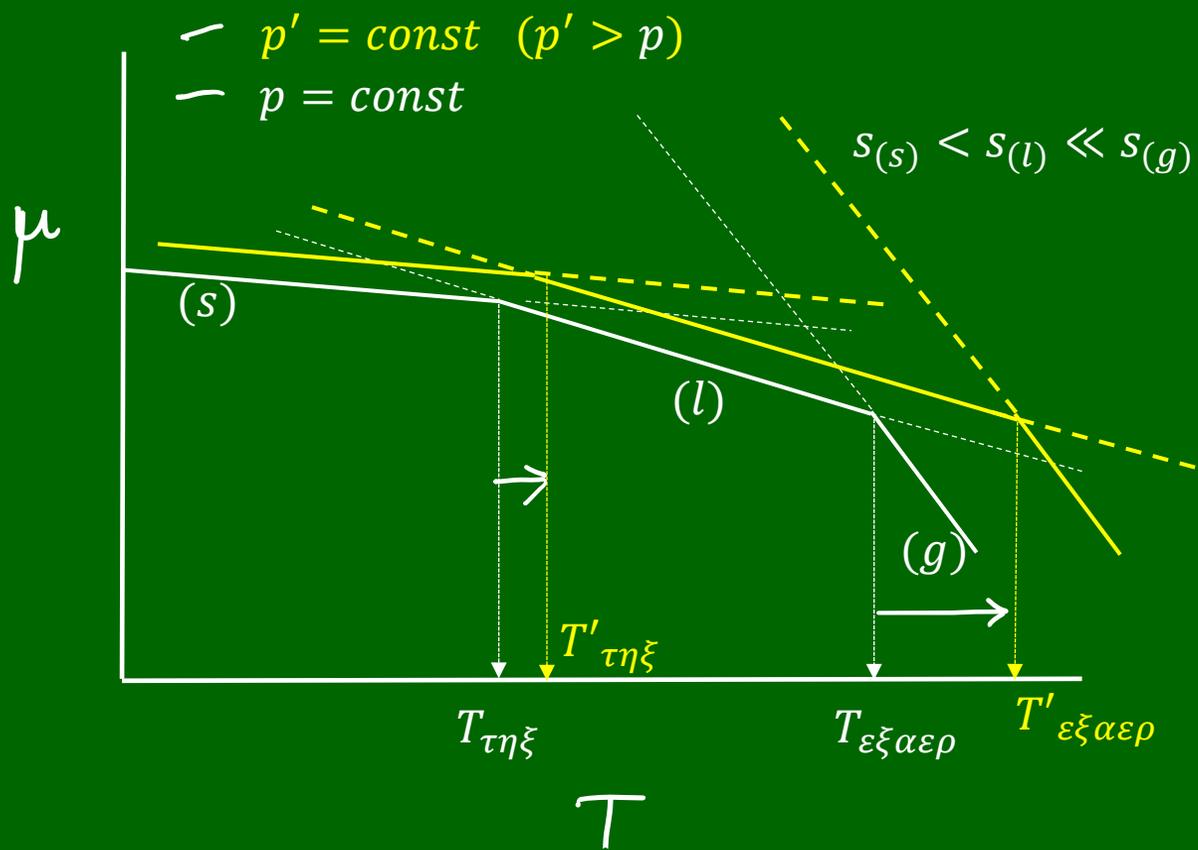


Στα σημεία που ζεμνούνται
οι γραμμές έχω!

- $\mu(s) = \mu(l)$: Σημείο ΤΗΞΗΣ
- $\mu(l) = \mu(g)$: Σημείο ΕΞΑΕΡΟΣΤΗΣ

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$



Με αύξηση της p ,
 οι "αμηνύτες" $\mu = \mu(T)$
 μετατοπίζονται προς τα πάνω!
 (Αυτό γίνεται το μ με αύξηση
 της p).

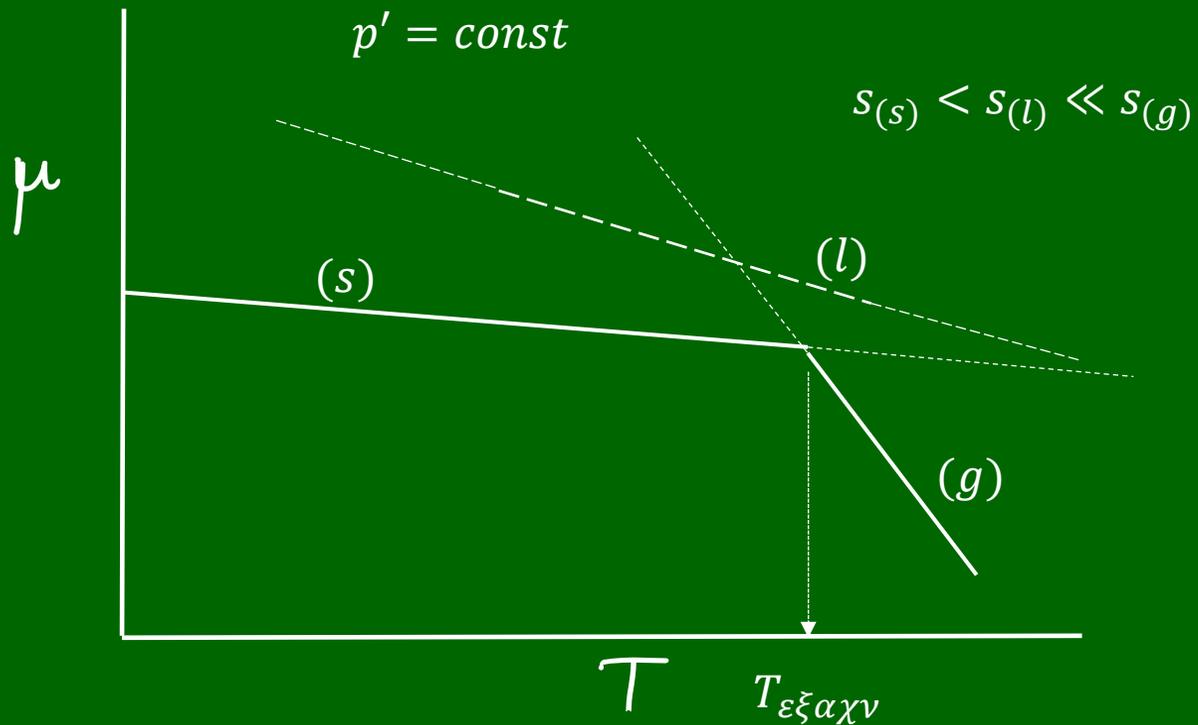
Παρατηρούμε ότι οι $T_{\text{ισοθ}}$
 μετατοπίζονται προς τα πάνω.

• Σημ.: Θα δούμε ότι
 η $T_{\text{τη}\xi}$ μπορεί και να
 μειώνεται!! (πχ εάν $v(s) > v(l)$)

Διέλευση από στερεά σε αέρια φάση χωρίς ενδιάμεση τήξη

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$



Είναι η περίπτωση της
εξάχνωσης: $s \rightarrow g$

Ανάλογα με την πίεση
(εδώ: p') μπορεί να
τέμνονται οι γραμμές
 $\mu(s)$ και $\mu(g)$ πριν να γίνει
η ζώνη $\mu(s)$ και $\mu(l)$!!

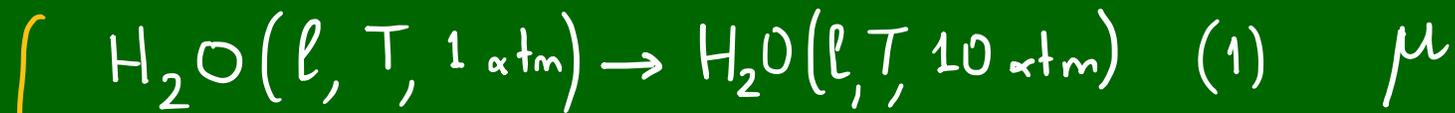
Εξάρτηση του χημικού δυναμικού καθαρής ουσίας από την πίεση.

Διαφοροποίηση μεταξύ αερίου και συμπυκνωμένης (στερεής ή υγρής) φάσης

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \quad d\mu = -s dT + v dp$$

Σύγκριση:

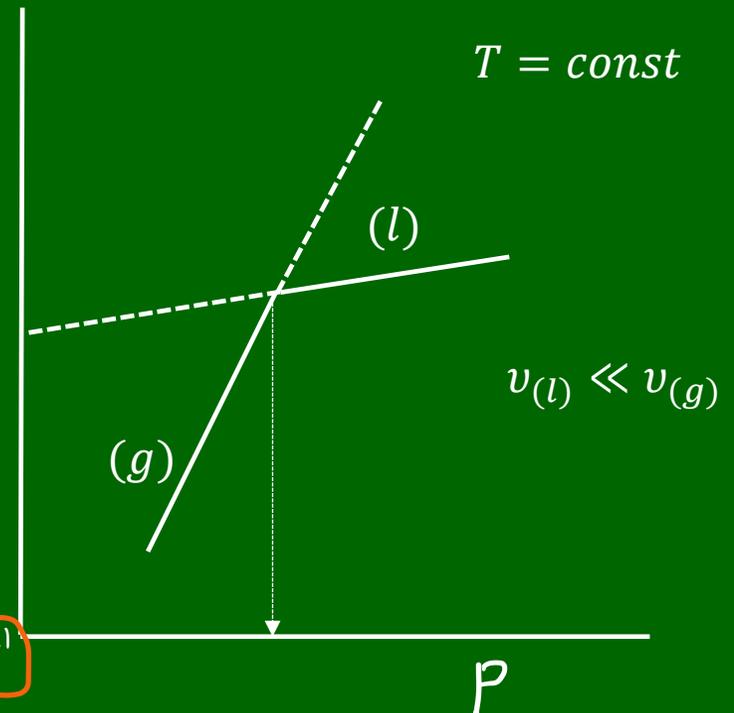
$$T = 300 \text{ K}$$



$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(\ell): \Delta\mu &= \int_1^{10} v dp = v_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} \cdot \Delta p = (18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \cdot (9 \text{ atm}) = \\ &= 162 \text{ atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.162 \text{ atm L mol}^{-1} = \boxed{16.4 \text{ J mol}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): \Delta\mu = \int_1^{10} v dp = \int_1^{10} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 \text{ K}) \ln 10 = \boxed{5743 \text{ J mol}^{-1}}$$

Ανλ.: η επίδραση της p στο μ του (l) ή (s) είναι αμελητέα!!



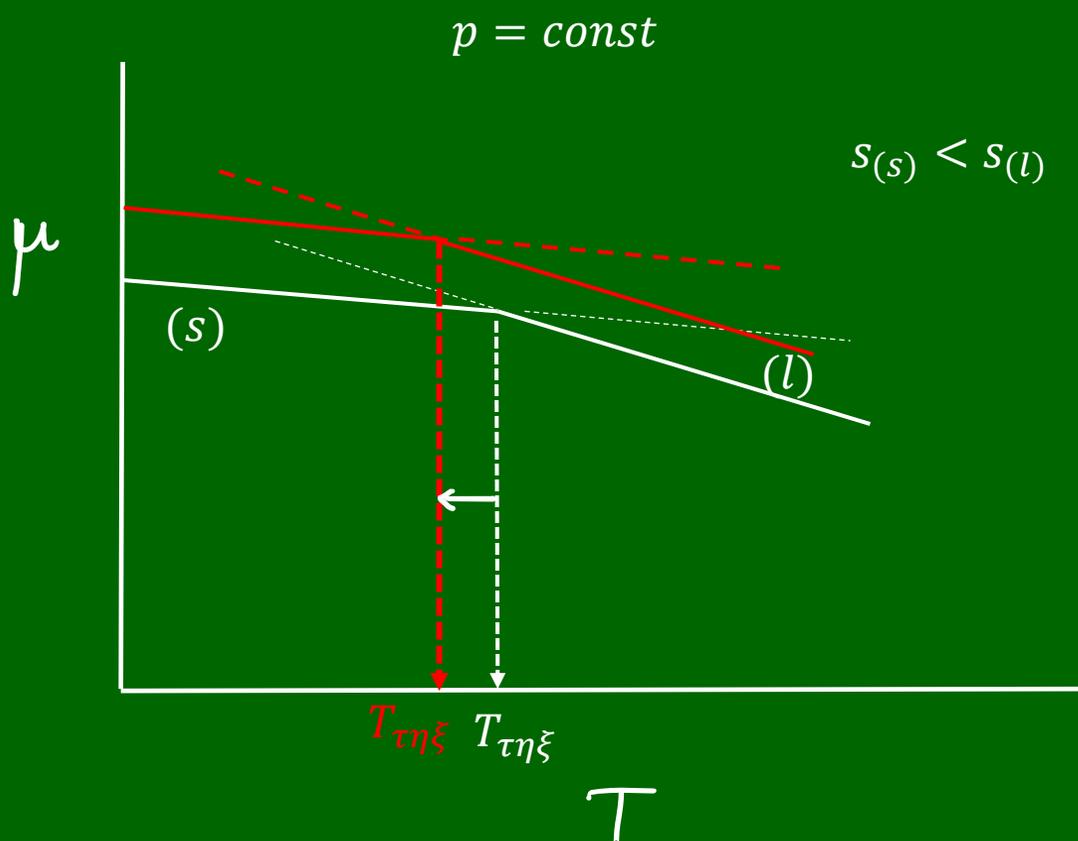
$$\text{Αρδ: } \mu_{l \text{ ή } s}(T, p) \approx \mu_{l, s}^{\circ}(T)$$

Για κάποιο (s) ή (l), η μεταβολή ως προς p δεν προκαλεί ουσιαστική αλλαγή στο μ . (σε $T = \text{const.}$)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

Η θερμοκρασία ισορροπίας $s \leftrightarrow l$ ($T_{\text{τηξ}}$) μπορεί να μειώνεται ή να αυξάνεται με αύξηση p .

- Η αύξηση p , προκαλεί αύξηση $\mu_{(s)}$ και $\mu_{(l)}$, αλλά οι σχετικές αυξήσεις εξαρτώνται από τον $v_{(s)}, v_{(l)}$!!

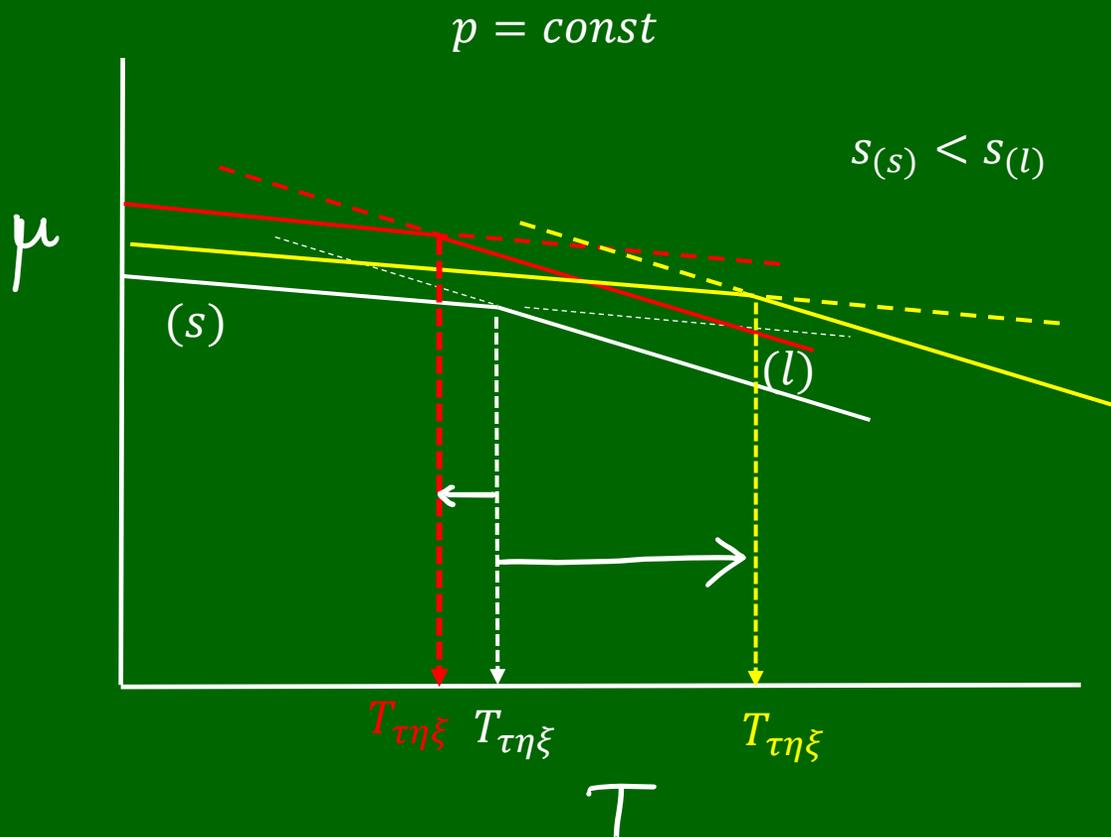


$$v_{(s)} > v_{(l)} \quad p' > p$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

Η θερμοκρασία ισορροπίας $s \leftrightarrow l$ ($T_{\tau\eta\xi}$) μπορεί να μειώνεται ή να αυξάνεται με αύξηση p .

- Η αύξηση p , προκαλεί αύξηση $\mu_{(s)}$ και $\mu_{(l)}$, αλλά οι σχετικές αυξήσεις εξαρτώνται από τοι $v_{(s)}, v_{(l)}$!!



$$v_{(s)} > v_{(l)} \quad p' > p$$

$$v_{(s)} < v_{(l)} \quad p' > p$$

ΛΑΝΘΑΝΟΥΣΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΑΣΗΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ.

Μελέτη περίπτωσης της Εξαέρωσης.

Οι μεταβολές $s \rightarrow l \rightarrow g$ (στην κατεύθυνση που είναι σημειωμένες)



Απαιτούν εισαγωγή θερμότητας στο Σύστημα (ενώ οι μεταβολές εξελίσσονται υπό $(p, T) = \text{const}$)

Μικρό μόνο μέρος της θερμότητας αυτής γίνεται έργο

ΛΑΝΘΑΝΟΥΣΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΑΣΗΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ. Μελέτη περίπτωσης της Εξαέρωσης.

Οι μεταβολές $s \rightarrow l \rightarrow g$ (στην κατεύθυνση που είναι σημειωμένες)



Απαιτούν εισαγωγή θερμότητας στο Σύστημα (ενώ οι μεταβολές εξελίσσονται υπό $(p, T) = \text{const}$)

Μικρό μόνο μέρος της θερμότητας αυτής γίνεται έργο

Παράδειγμα. Η εξαέρωση του νερού



ΛΑΝΘΑΝΟΥΣΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΑΣΗΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ. Μελέτη περίπτωσης της Εξαέρωσης.

Οι μεταβολές $s \rightarrow l \rightarrow g$ (στην κατεύθυνση που είναι σημειωμένες)



Απαιτούν εισαγωγή θερμότητας στο Σύστημα (ενώ οι μεταβολές εξελίσσονται υπό $(p, T) = \text{const}$)

Μικρό μόνο μέρος της θερμότητας αυτής γίνεται έργο

Παράδειγμα. Η εξαέρωση του νερού



$$\begin{aligned} \text{Η μεταβολή του όγκου είναι: } \Delta v &= v_g - v_l = \frac{RT}{p} - v_l = \frac{(82 \text{ atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(373 \text{ K})}{1 \text{ atm}} - 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \\ &= 30596 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 30578 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\approx v_g$$

Έργο γίνεται από το Σύστημα

Το έργο:

$$w = -p_{\text{εξ}}\Delta v = -(1 \text{ atm}) \times (30578 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = -3.06 \times 10^4 \text{ atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

~ 8% του q

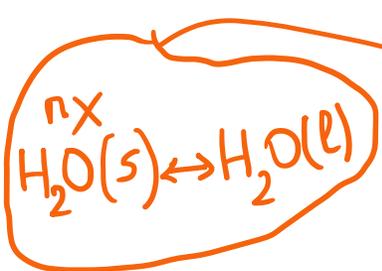
$$1^{\text{ος}} \text{ Νόμος: } \Delta u = q + w \Rightarrow \Delta u = 41400 \text{ J mol}^{-1} - 3100 \text{ J mol}^{-1} = 38300 \text{ J mol}^{-1}$$

Δηλ. από τα 41400 J που διατίθενται για την εξαέρωση 1 mole $\text{H}_2\text{O}(l)$:



- Τα 3100 J αποδίδονται ως έργο
- Τα 38300 J διατίθενται για αύξηση της εσωτερικής ενέργειας!

Η εξίσωση Clausius-Clapeyron



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

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

$$d\mu = -s dT + v dp$$
$$\mu = \mu(T, p)$$

Η εξίσωση Clausius-Clapeyron

$\alpha \leftrightarrow \beta$



δύο φάσεις του **ίδιου** συστατικού
σε **ισορροπία** $\Rightarrow \mu_\alpha = \mu_\beta$

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

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

$$\mu_\alpha = h_\alpha - T s_\alpha$$

$$\mu_\beta = h_\beta - T s_\beta$$

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

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

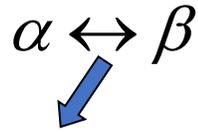
$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p}_{-s_\alpha} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T}_{v_\alpha} dp = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p}_{-s_\beta} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial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

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T}$$

$d\mu_\alpha$

$d\mu_\beta$

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:

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

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

Clausius - Clapeyron

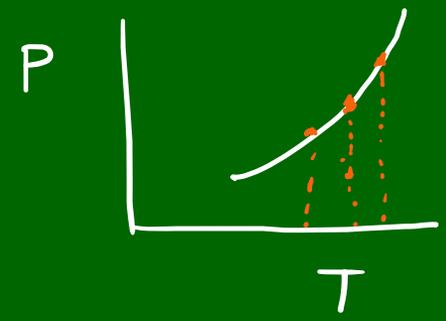
L: Λανθάνουσα θερμότητα μετασχηματισμού φάσης

Latent

$$\text{ή } \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta v}$$

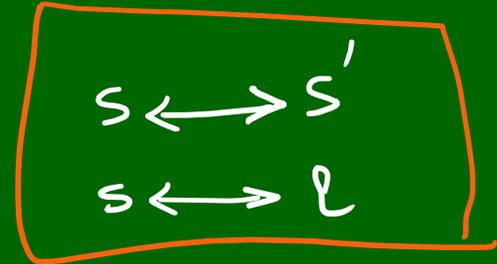
• Ισχύει κατά μικρο και μακροσκοπική συνύπαρξη των 2 φάσεων



• Ισχύει για συστήματα ενός συστατικού

Καθορίζεται την dp εάν επιβληθεί κάποια dT ώστε να παραμείνει η ισορροπία

Για περιηλωθείς ισορροπιών:

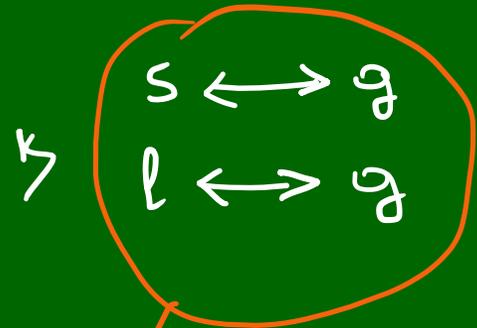


δηλ. ισορροπία μεταξύ συμπυκνωμένων φάσεων

η εξ. "Cl-Cl" συχνά γράφεται:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta v}{\Delta h} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Δείχνει την επίδραση της} \\ \text{μεταβολής της } P \\ \text{επὶ τὴν } T_{\text{ισορροπίας}} \end{array} \right.$$

Ο₁ περίπτωσης



δηλ. η μία εκ των φάσεων είναι
η αέρια !!

$$\Delta u \approx u_g$$

διοτι

$$\begin{array}{l}
 u_g \gg v_e \\
 u_g \gg v_s
 \end{array}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T \cdot \Delta u} = \frac{\Delta h}{T \cdot u_g} \Rightarrow$$

$$u_g = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2/p} \Rightarrow \frac{dp}{p \cdot dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} \Rightarrow$$

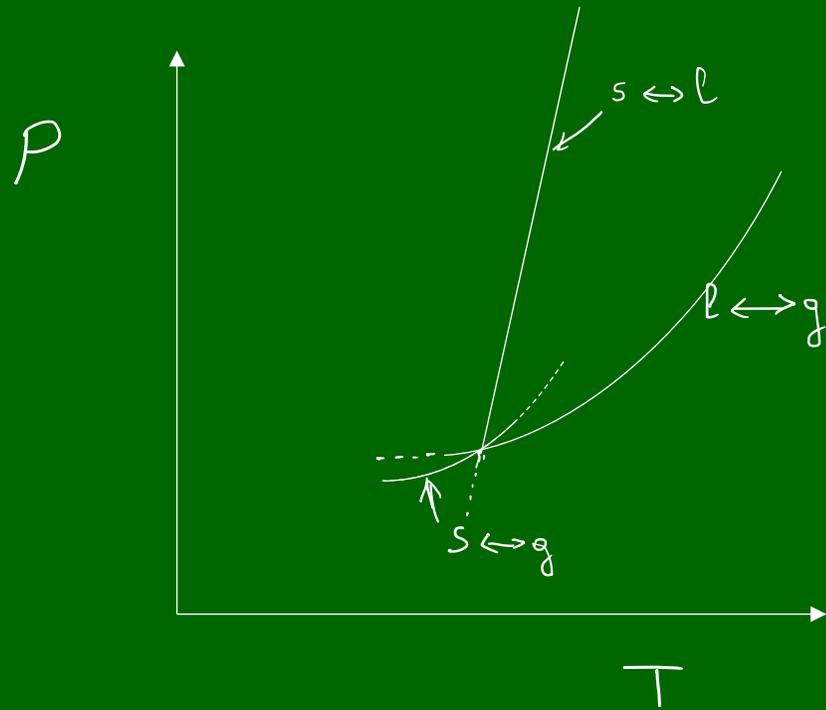
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

Κlausius - Clapeyron



Δh : ενθαλπια εξάχνωσης ή
ενθαλπια εξάψυξης

Διαγράμματα ισορροπίας σε πεδίο (p,T) για ισορροπία φάσεων ενός Συστατικού



Η κλίση των γραμμών $p = f(T)$ δίνεται από:

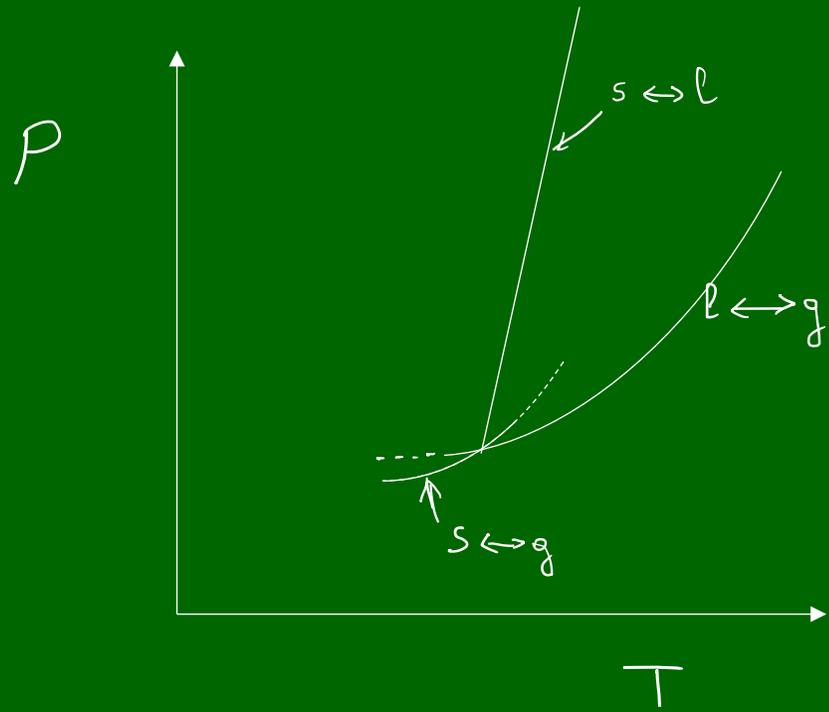
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T \cdot \Delta v}$$

- Η ύπαρξη ενός Β.Ε. στις $l \leftrightarrow g$, $s \leftrightarrow g$, $s \leftrightarrow l$ εκδηλώνεται με την "κίνηση" επί γραμμών p vs T
- Στο σημείο τομής έχω:

$l \leftrightarrow g$
 $\swarrow \quad \searrow$
 s

 "Τριπλό Σημείο"

Διαγράμματα ισορροπίας σε πεδίο (p,T) για ισορροπία φάσεων ενός Συστατικού



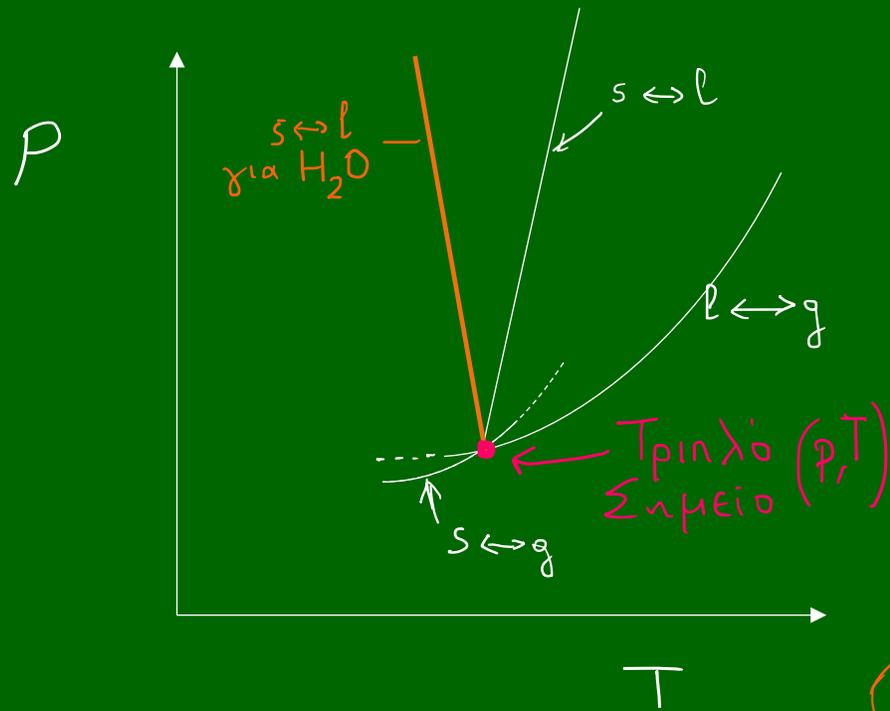
Η κλίση των γραμμών $p = f(T)$ δίνεται από:

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

- Η ύπαρξη ενός Β.Ε. στις $l \leftrightarrow g$, $s \leftrightarrow g$, $s \leftrightarrow l$ εκδηλώνεται με την "κίνηση" επί γραμμών p vs T
- Στο σημείο τομής έχω: $l \leftrightarrow g$ "Τριπλό Σημείο"
 $\swarrow \quad \searrow$
 $s \quad s$

- Οι κλίσεις των γραμμών $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{s \leftrightarrow g} > \left. \frac{dp}{dT} \right|_{l \leftrightarrow g}$ διότι $\Delta h_{\text{εξάχν}} > \Delta h_{\text{εξάερ}}$
- Η $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{s \leftrightarrow l}$: μεγαλύτερη κλίση όλων, διότι $\Delta v_{s \leftrightarrow l} \approx 0$

Διαγράμματα ισορροπίας σε πεδίο (p,T) για ισορροπία φάσεων ενός Συστατικού



Η κλίση των γραμμών $p = f(T)$ δίνεται από:

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

• Η ύπαρξη ενός Β.Ε. στις $l \leftrightarrow g$, $s \leftrightarrow g$, $s \leftrightarrow l$ εκδηλώνεται με την "κίνηση" επί γραμμών p vs T

• Στο σημείο τριπλής έχω: $l \leftrightarrow g$ "Τριπλό Σημείο"
 $s \leftrightarrow g$

• Οι κλίσεις των γραμμών $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{s \leftrightarrow g} > \left. \frac{dp}{dT} \right|_{l \leftrightarrow g}$ διότι $\Delta h_{s \leftrightarrow g} > \Delta h_{l \leftrightarrow g}$

• Η $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{s \leftrightarrow l}$: μεγαλύτερη ωθισή όλων, διότι $\Delta v_{s \leftrightarrow l} \approx 0$

• Σημ.: Για το H_2O , η $s \leftrightarrow l$ έχει αρνητική κλίση διότι $\Delta v_{s \leftrightarrow l} < 0$

Εφαρμογή 1. Εξάρτηση της $\Delta h_{\text{εξαιρ.}}$ από την T

Μετρήσει τη πίεση ισορροπίας (τάβη ατμών) του H_2O

	<u>$T, ^\circ C$</u>	<u>$P(\text{atm}) \times 10^3$</u>
$\sim 1^\circ C \rightarrow$	0	6.025
	2	6.965
$\sim 100^\circ C \rightarrow$	99	964.78
	101	1036.23

Εφαρμογή 1. Εξάρτηση της $\Delta h_{\text{εξαιρ.}}$ από την T

Μετρήσει τη πίεση ισορροπίας (τάβη ατμών) του H_2O

	<u>$T, ^\circ C$</u>	<u>$P(\text{atm}) \times 10^3$</u>	
$\sim 1^\circ C$ →	0	6.025	$6.025 \times 10^{-3} \text{ atm}$
	2	6.965	$6.965 \times 10^{-3} \text{ atm}$
$\sim 100^\circ C$ →	99	964.78	0.96478 atm
	101	1036.23	1.03623 atm

Εφαρμογή 1 Εξάρτηση της $\Delta h_{\text{εξάερ}}$ από την T

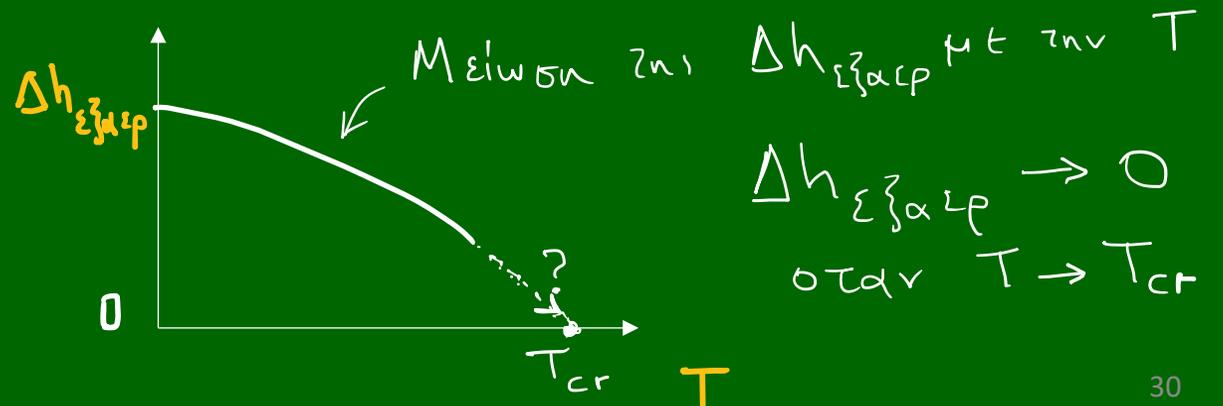
Μερίδα της πίεσης ισορροπίας (τάβη ατμών) του H_2O

	$T, ^\circ C$	$P(\text{atm}) \times 10^3$	
$\sim 1^\circ C$	0	6.025	$6.025 \times 10^{-3} \text{ atm}$
	2	6.965	$6.965 \times 10^{-3} \text{ atm}$
$\sim 100^\circ C$	99	964.78	0.96478 atm
	101	1036.23	1.03623 atm

Έχουμε $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{εξάερ}}}{RT^2}$ $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{dp}{p \cdot dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} \cdot \frac{1}{P} \Rightarrow \frac{\Delta P}{\Delta T} \cdot \frac{1}{P} \approx \frac{\Delta h_{\text{εξάερ}}}{RT^2}$ (1)

$\Delta h_{\text{εξάερ}, 1^\circ C} = 45.3 \text{ kJ/mol}$

$\Delta h_{\text{εξάερ}, 100^\circ C} = 41.4 \text{ kJ/mol}$



Εφαρμογή 2. Επίδραση της πίεσης στη $T_{\text{THΞ}}$.

Η περίπτωση του H_2O .



Στου, 0°C :

$$v_{\text{H}_2\text{O}(s)} = 19.666 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 18.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{THΞ}} = 6037 \text{ J mol}^{-1} \quad (6.037 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Εφαρμογή 2. Επίδραση της πίεσης στη $T_{\text{THΞ}}$.

Η περίπτωση του H_2O .



$$(6037 \text{ K}) \text{ mol}^{-1}$$

Στου, 0°C :

$$v_{\text{H}_2\text{O}(s)} = 19.666 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$
$$v_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 18.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{THΞ}} = 6037 \text{ J mol}^{-1}$$

Άρα:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_T}{T \cdot \Delta v} = \frac{6037 \text{ J mol}^{-1}}{(273 \text{ K}) \times (18.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 19.666 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})} = \frac{(6037 \text{ J mol}^{-1}) / (0.1014 \frac{\text{J}}{\text{atm} \cdot \text{cm}^3})}{(273 \text{ K}) \times (-1.646 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})}$$
$$= -132.6 \text{ atm K}^{-1}$$

Δι. λ. για να χαμηλώσουμε την $T_{\text{THΞ}}$ κατά 1°C ($\Delta T = -1 \text{ K}$)

απαιτείται αύξηση της πίεσης κατά $132.6 \text{ atm} !!!$ $\rightarrow \frac{\Delta P}{\Delta T} \sim -132.6 \text{ atm K}^{-1}$

ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ CLAUSIUS - CLAPEYRON

- Περίπτωση Ορισμένου Ολοκληρώματος με $L \neq f(T)$

Για μεταβολές $s \rightarrow g$ και $l \rightarrow g$

(μπορώ να το υποθέσω εάν δεν έχω δεδομένα ή εάν $\Delta T \sim 50-100 \text{ K}$)

$$\text{Έτσι: } \frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \Rightarrow d \ln p = \frac{L}{RT^2} dT$$

Ολοκληρώνω από
και

$$T = T_1 \quad \text{σε} \quad T = T_2$$
$$P = P_1 \quad \text{σε} \quad P = P_2$$

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

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Ολοκληρώνω με την
 $C_1 - C_1$ για
 $L \leftrightarrow q$ και
 $S \leftrightarrow g$

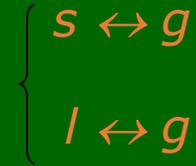
- Γνωρίζουμε L και (P_1, T_1) και
ζητάμε την P_2 σε κάποια άλλη $T = T_2$
- Γνωρίζουμε L και (P_1, T_1) και
ψάχνουμε την T_2 όπου θα έχουμε $P = P_2$
- Υπολογισμός της L από
 $(P_1, T_1) \rightarrow (P_2, T_2)$

Εφαρμογή 1: 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.

Εφαρμογή 1: 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 σχέση που ισχύει για ισορροπίες



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

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

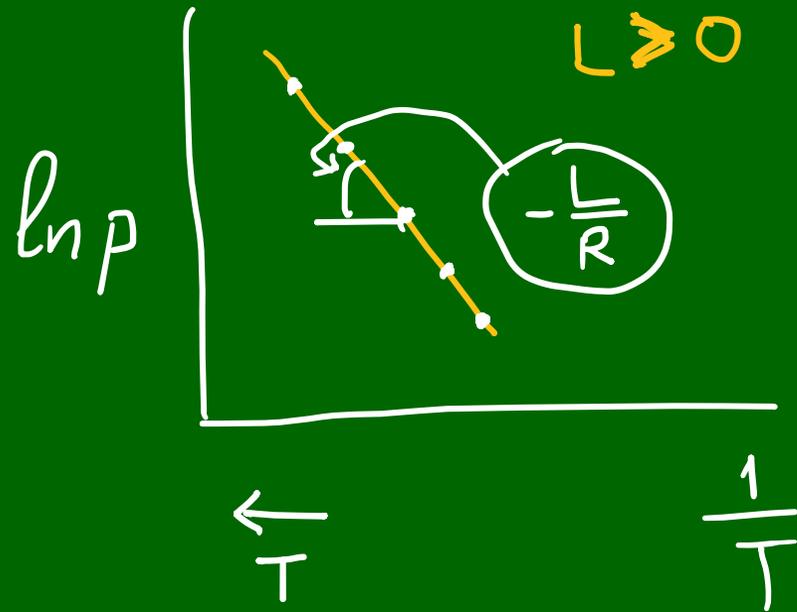
$$= \frac{1}{297.25 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{28700 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{500}{400} = 0.0033 \text{ K}^{-1} \Rightarrow T_2 = 303 \text{ K}$$

- Περίπτωση Αόριστου Ολοκληρώματος με $L \neq f(T)$

$$\text{Έχω } \frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \Rightarrow d \ln p = \frac{L}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln p = -\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

Y
X



Ένα διαγράμμα $\ln p$ vs $\frac{1}{T}$
 έχει κλίση ίση με $-\frac{L}{R}$

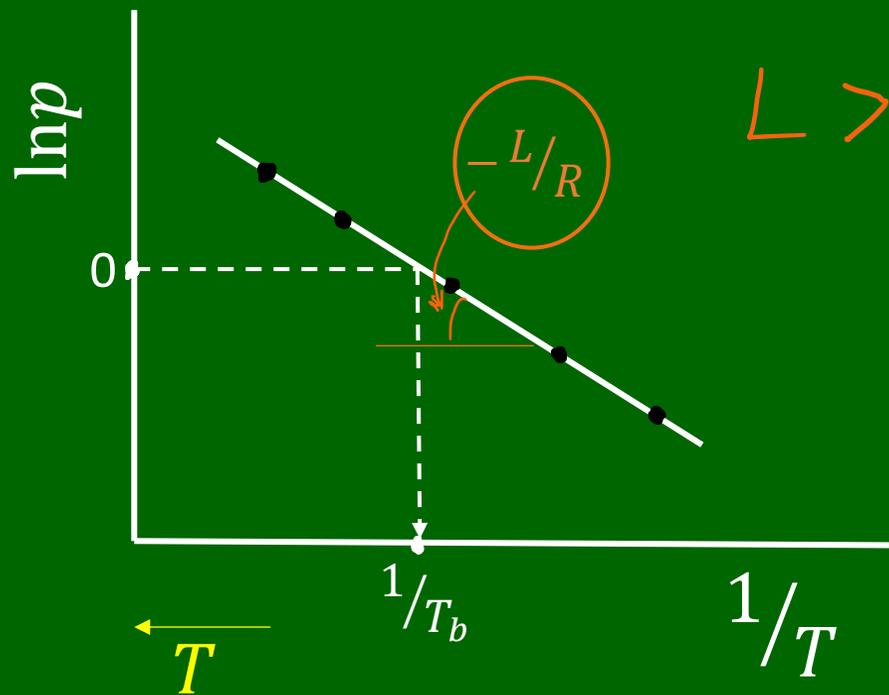
Από ένα διάγραμμα $\ln p$ vs $\frac{1}{T}$ μπορείτε να βρείτε το L ή το T_b Σημείο Βρασμού

p : αδίασταση πίεση $\left(\frac{p}{p^0}\right)$, όπου p^0 : πρότυπη πίεση
(1 atm, 760 mmHg, 101 325 Pa, ...)

Από ένα διάγραμμα $\ln p$ vs $\frac{1}{T}$ μπορείτε να βρείτε το L ή το T_b (Σημείο Βρασμού)

p : αδίαστατη πίεση $\left(\frac{p}{p^0}\right)$, όπου p^0 : πρότυπη πίεση
(1 atm, 760 mmHg, 101325 Pa, ...)

$L > 0$ πάντα



Για $T = T_b$: $p = 1 \text{ atm}$

Δηλαδή: $p = 1 \Rightarrow \ln p = 0$

Άσκηση 2: 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

Με χρήση κατάλληλου διαγράμματος που θα κατασκευάσετε, 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



Ασκηση 2: 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

Με χρήση κατάλληλου διαγράμματος που θα κατασκευάσετε, 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

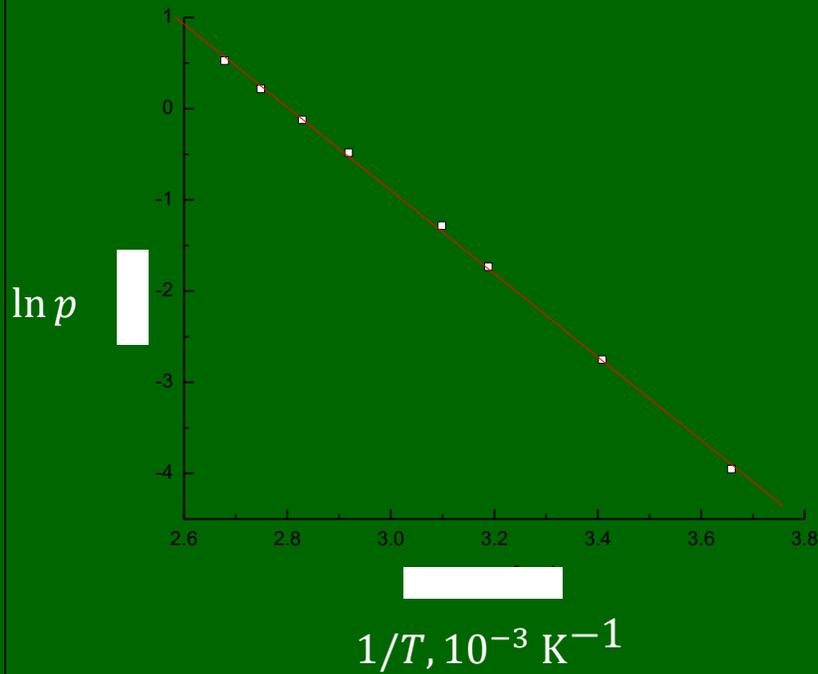
Λύση: Αφετηρία μας και εδώ θα είναι η: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{RT^2}$ $l \leftrightarrow g$

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

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 $T_{\text{ζεσ}}$

$\theta/^\circ\text{C}$	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/p^0	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:

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

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

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

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

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

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

ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ CLAUSIUS - CLAPEYRON

- Περίπτωση Ολοκληρώματος με $L = f(T)$



ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΤΙΣ T, p

Για να ολοκληρώσουμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta v} \quad (1)$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,\beta} - \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,\alpha}$$



$\alpha \leftrightarrow \beta$ { Ισορροπία
φάσεων $\alpha \leftrightarrow \beta$ ενός συστήματος

$l \leftrightarrow g, \quad s \leftrightarrow g$

Πρέπει να ξέρουμε την εξάρτηση της L από T, p

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

$$c_{p,\beta} - c_{p,\alpha} = \Delta c_p$$

$$2^{\eta} \text{ ΘΚΕ: } \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\Rightarrow dL = \Delta c_p dT + \left[\Delta v - T \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

$$\xrightarrow{(1)} dp = \frac{L}{T \cdot \Delta v} dT$$

$$dL = \Delta c_p dT + \left[\Delta v - T \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_p \right] \frac{L}{T \cdot \Delta v} dT$$

$$\frac{dL}{dT} = \Delta c_p + \left[\Delta v - T \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_p \right] \frac{L}{T \cdot \Delta v} \Rightarrow \frac{dL}{dT} = \Delta c_p + \frac{L}{T} - \left(\frac{\partial \ln \Delta v}{\partial T} \right)_p L \quad (3) \quad (\text{Planck})$$

Περίπτωση όπου η μια φάση είναι αέριο:

$l \leftrightarrow g, \quad s \leftrightarrow g$

Εξω: $\Delta v = v_g - v_l$ ή $v_g - v_s$. Δηλ.: $\Delta v \approx v_g$

Π.χ. 100°C
για H₂O:
 $v_g = 30560 \text{ cm}^3$
 $v_l \approx 18 \text{ cm}^3$

Αρα: Η (3):

$$\frac{dL}{dT} = \Delta c_p + \frac{L}{T} - \left. \frac{\partial \ln \left(\frac{RT}{p} \right)}{\partial T} \right|_p \cdot L$$

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{R}{p}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln T}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$$

$Q_{p\alpha} :$ $\sigma_{\alpha\nu} \quad \dot{\epsilon}_{xw} \quad L \leftrightarrow g \quad \eta \quad s \leftrightarrow g$

$$\frac{dL}{dT} \approx \Delta c_p$$

- Περίπτωση Ολοκλήρωσης με $L = f(T)$

επαθέρια ολοκλήρωσις

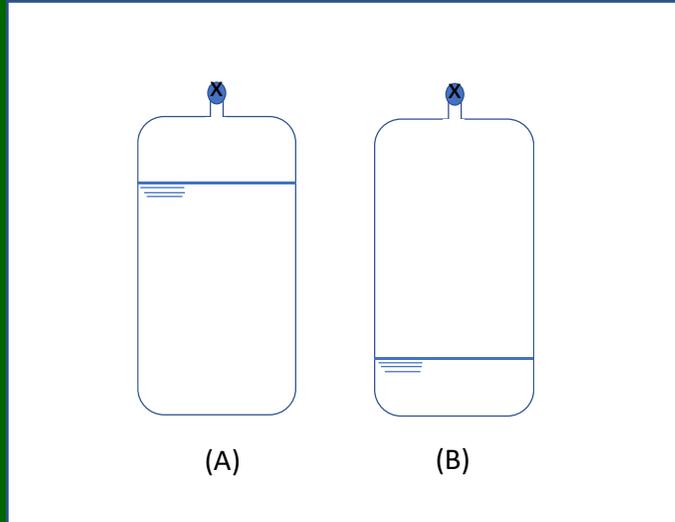
$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{L}{RT^2} \\ l \leftrightarrow g, \quad s \leftrightarrow g \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{dL}{dT} = \Delta c_p \Rightarrow L = L_0 + \int_0^T \Delta c_p dT$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{L_0 + \int_0^T \Delta c_p dT}{RT^2} \Rightarrow d \ln p = \frac{L_0}{RT^2} dT + \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta c_p dT \Rightarrow$$

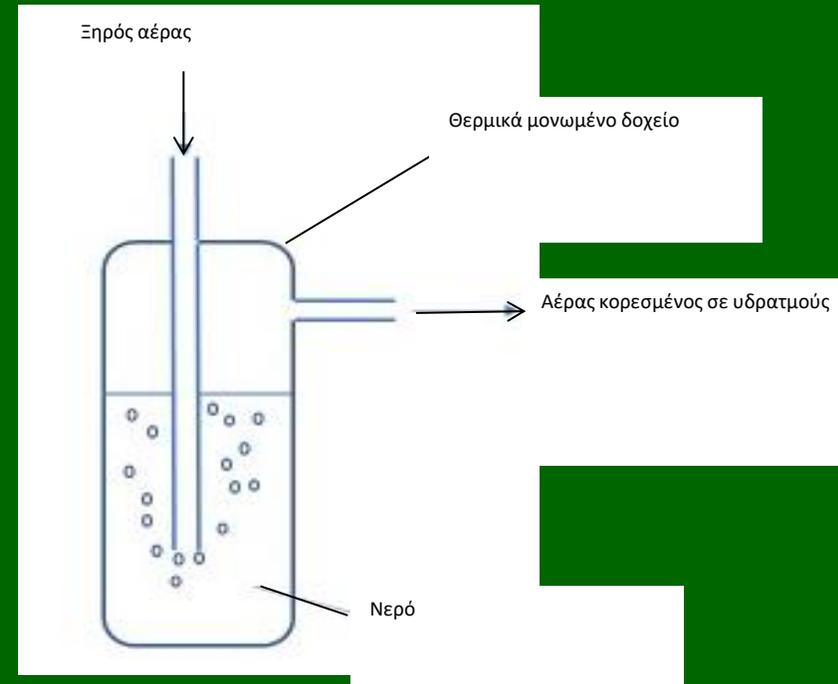
$$\ln p = C - \frac{L_0}{RT} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta c_p dT \Rightarrow \ln p = C - \frac{L_0}{RT} + \Delta c_p \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T dT$$

$$\Rightarrow \ln p = C - \frac{L_0}{RT} + \frac{\Delta c_p}{R} \ln T$$

Κορεστής – Saturator (Bubble Column)



Εφόσον τα δύο δοχεία (που περιέχουν το ίδιο υγρό) είναι σε κοινή T , θα έχουν την ίδια πίεση περιεχομένου αερίου (την πίεση ισορροπίας στην $T=T$) ανεξάρτητα από την ποσότητα του περιεχομένου υγρού !!



Η p των $H_2O(g)$ πάνω από το υγρό νερό ισούται με την πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) του νερού στη θερμοκρασία που βρίσκεται το δοχείο!!

ΚΑΝΟΝΑΣ ΤΟΥ ΤΡΟΥΤΟΝ.

ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΕΝΤΡΟΠΙΕΣ ΚΑΙ ΕΝΘΑΛΠΙΕΣ ΕΞΑΕΡΩΣΗΣ



Για μια μεγάλη
γκάμα ενυδρών

$$\Delta S_{\text{εξαερ}} \approx 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(85 J mol⁻¹ K⁻¹ στον ATKINS)

Αρα
$$\Delta h_{\text{εξαερ}} = T_{\text{εξαερ}} \times (88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

Σημ.: Ο λόγος $\frac{\Delta h_{\text{εξαερ}}}{T_b}$

είναι σχεδόν σταθερός σε Θερμοκρασίες
όπου οι πυκνότητες των αζιμών είναι ίδιες.

π.χ. T_b :
Θερμοκρασία
Βρασμού

↳ αφορούν πιέσεις κοντά στα 1 atm

Ασκηση 3: 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

Ασκηση 3: 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 $1/T$

$R \ln p$ cal mol ⁻¹ 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:

Διότι:

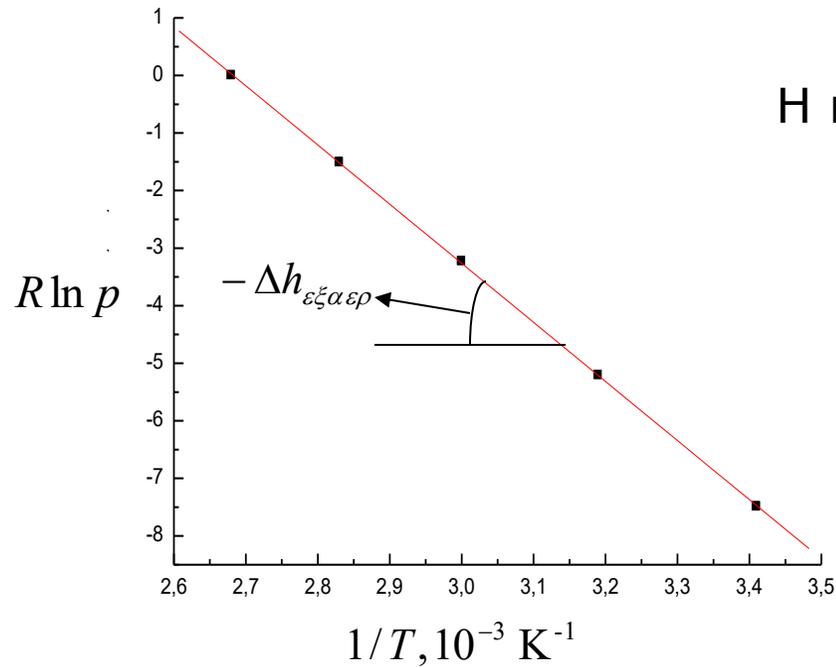
$$R \ln p \text{ vs } \frac{1}{T}$$

$$- \frac{\Delta H}{R}$$

$$R \ln p \text{ vs } \frac{1}{T}$$

$$- \Delta H$$

$$p = \frac{760 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 1$$



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 $20-100^\circ\text{C}$

H_2O .

Στους 0°C : $\Delta H_{\epsilon\xi} \sim 45300 \text{ J mol}^{-1}$

60°C : $\Delta H_{\epsilon\xi} \sim 43100 \text{ J mol}^{-1}$

100°C : $\Delta H_{\epsilon\xi} \sim 41400 \text{ J mol}^{-1}$

Άσκηση 4: 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

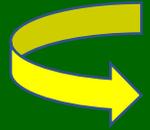

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta h_{\text{εξατμ}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} T_1 = 373 \text{ K}, \quad p_1 = 1 \text{ atm} \\ T_2 = 313 \text{ K}, \quad p_2 = ? \end{array} \right.$$

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

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

ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΠΡΩΤΗΣ (1^{ης}) και ΔΕΥΤΕΡΗΣ (2^{ης}) ΤΑΞΗΣ. ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ «ΛΑΜΔΑ»

Οι συνήθεις μεταπτώσεις φάσης (τήξη, εξαέρωση, εξάχνωση)

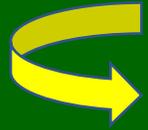


Χαρακτηρίζονται από δραστικές μεταβολές στον ΟΓΚΟ (Δv), την ΕΝΤΡΟΠΙΑ (Δs) και την ΕΝΘΑΛΠΙΑ (Δh)



ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΠΡΩΤΗΣ (1^{ης}) και ΔΕΥΤΕΡΗΣ (2^{ης}) ΤΑΞΗΣ. ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ «ΛΑΜΔΑ»

Οι συνήθεις μεταπτώσεις φάσης (τήξη, εξαέρωση, εξάχνωση)



Χαρακτηρίζονται από δραστικές μεταβολές στον ΟΓΚΟ (Δv), την ΕΝΤΡΟΠΙΑ (Δs) και την ΕΝΘΑΛΠΙΑ (Δh)



T = 298 K	v ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ mol^{-1})
$\text{H}_2\text{O}(g)$	24.465	-241.82
$\text{H}_2\text{O}(l)$	0.018	-285.83

$$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ l}$$

✓ $\Delta v_{\text{εξαερ}} = v_g - v_l = (24.465 - 0.018) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 24.447 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \approx v_g$

✓ $\Delta h_{\text{εξαερ}} = -241.82 - (-285.83) \text{ kJ mol}^{-1} = 44.01 \text{ kJ mol}^{-1}$

Για T = 298 K

Στους 100°C : $\Delta \mu = \Delta h - T \Delta s$

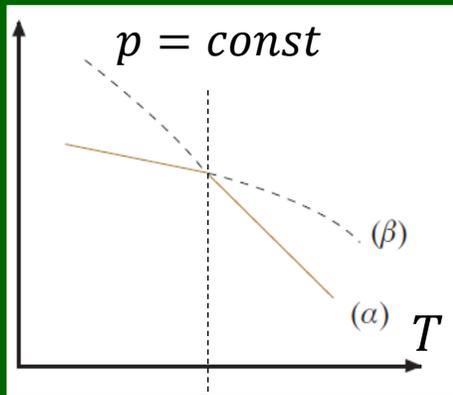
✓ $\Delta h_{\text{εξαερ}, 373 \text{ K}} = 41.04 \text{ kJ mol}^{-1}$

✓ $\Delta s_{\text{εξαερ}, 373 \text{ K}} = 110 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s < 0$$

Έχω μείωση

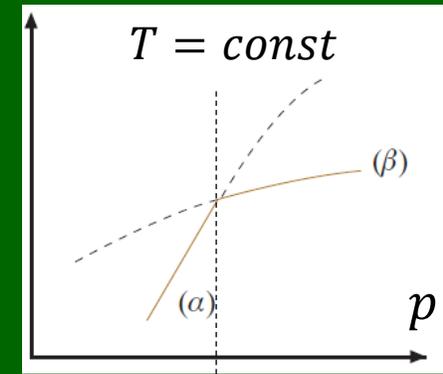
μ



Ενώ, δηλ., τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα στο σημείο ισορροπίας/μετάπτωσης, οι αντίστοιχες εντροπίες, ενθαλπίες και όγκοι διαφέρουν σημαντικά

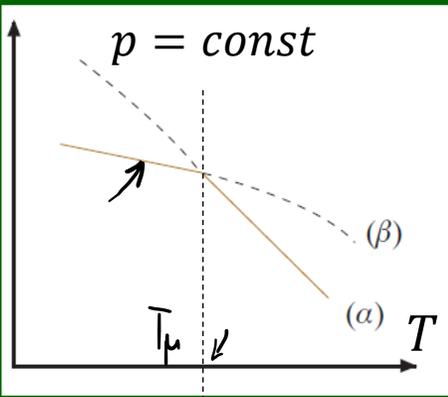
Χημικό δυναμικό (καμπή στο σημείο μεταπτ.)

μ



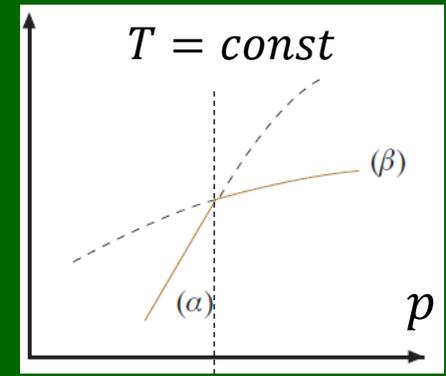
Έχω αύξηση

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v > 0$$

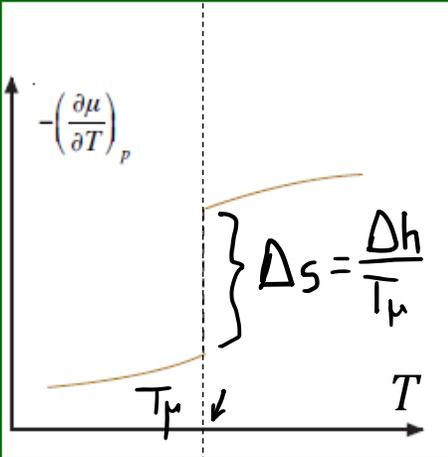
μ 

Ενώ, δηλ., τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα στο σημείο ισορροπίας/μετάπτωσης, οι αντίστοιχες εντροπίες, ενθαλπίες και όγκοι διαφέρουν σημαντικά

Χημικό δυναμικό (καμπή στο σημείο μεταπτ.)

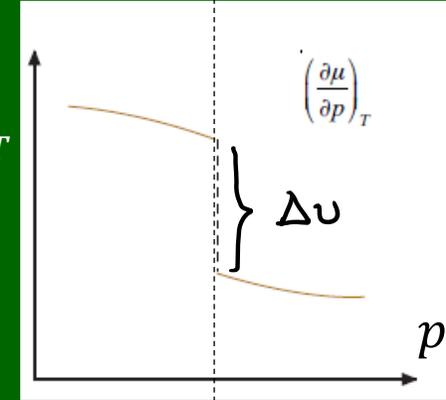
 μ 

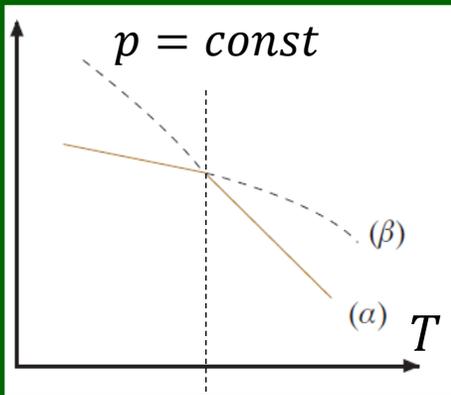
$$s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$



Πρώτη παράγωγος Χημικού δυναμικού (ασυνέχεια στο σημείο μετάπτωσης)

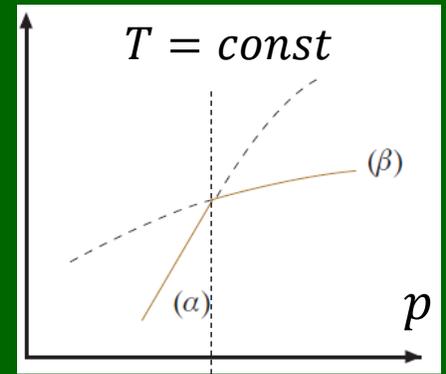
$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$$



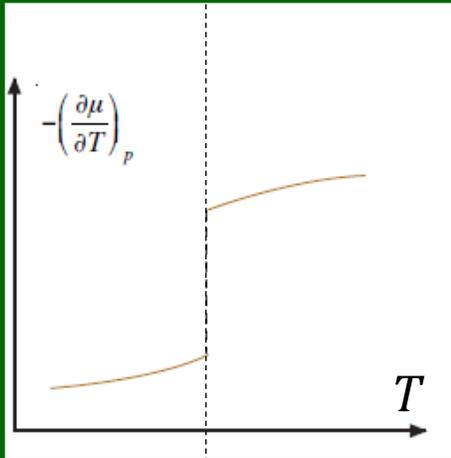
μ 

Ενώ, δηλ., τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα στο σημείο ισορροπίας/μετάπτωσης, οι αντίστοιχες εντροπίες, ενθαλπίες και όγκοι διαφέρουν σημαντικά

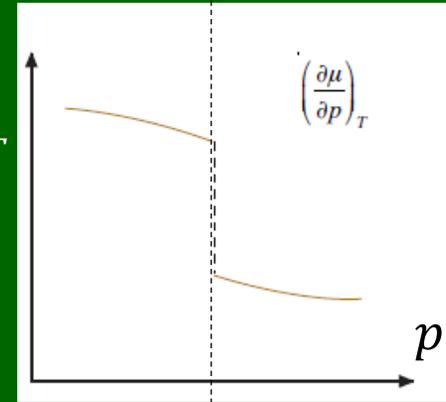
Χημικό δυναμικό (καμπή στο σημείο μεταπτ.)

 μ 

$$s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

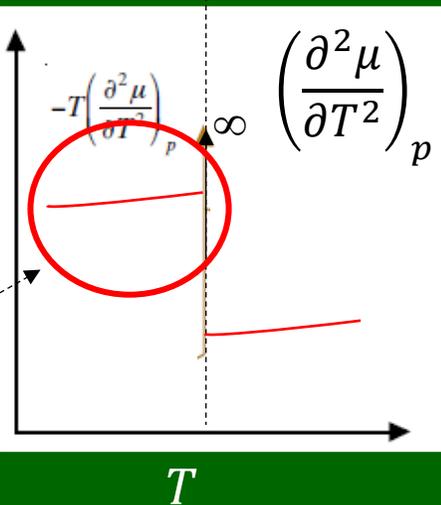


$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$$

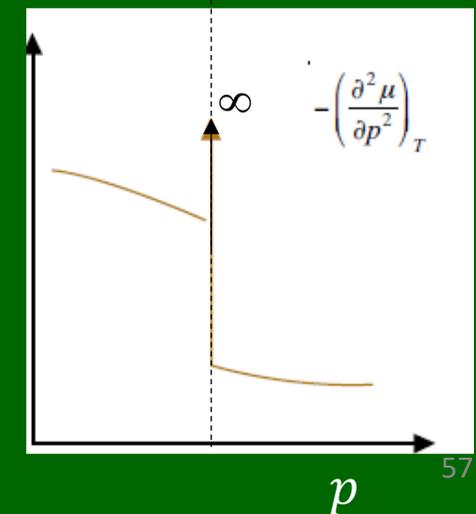


Πρώτη παράγωγος Χημικού δυναμικού (ασυνέχεια στο σημείο μετάπτωσης)

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \frac{c_p}{T}$$



$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\nu\kappa$$

 $\nu\kappa$ 

Η c_p δεν μεταβάλλεται έντονα

Δεύτερη παράγωγος Χημικού δυναμικού (δεν ορίζεται (απειρίζεται) στο σ.μ.)

Σχόλιο μελέτης: Σχετικά με το c_p (Σχήμα), παρατηρήστε ότι η τιμή του μπορεί είτε να αυξηθεί (π.χ. τήξη πάγου) είτε να μειωθεί (π.χ. εξαέρωση νερού) κατά τη μετάβαση από τη φάση χαμηλής θερμοκρασίας στη φάση υψηλής θερμοκρασίας.

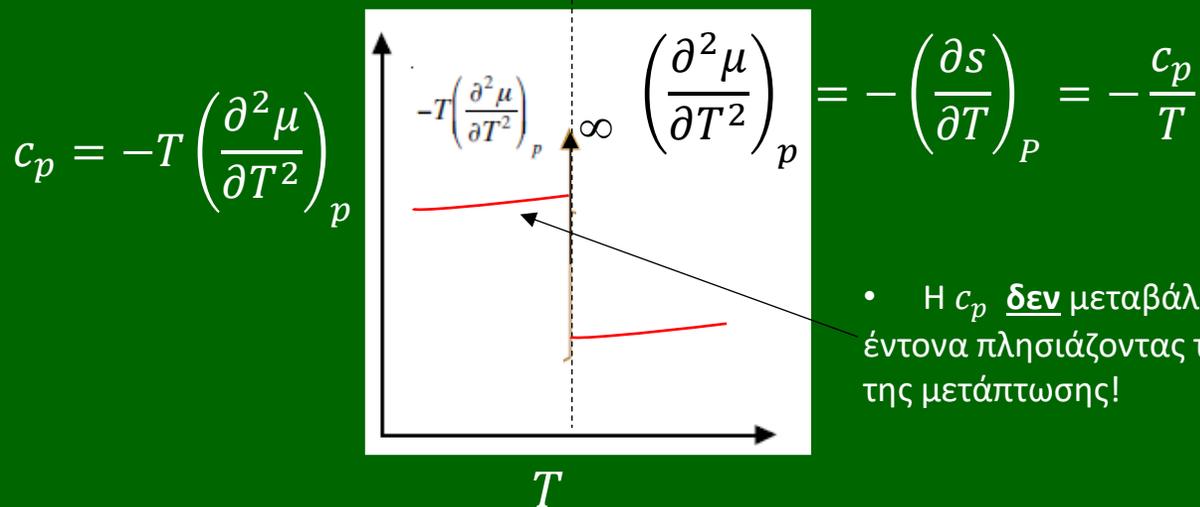
$$c_{p,\text{H}_2\text{O}(s)} = 36.92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} = 75.36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$c_{p,\text{H}_2\text{O}(g)} = 33.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Τάξη μετάπτωσης:

Είναι η τάξη της παραγώγου του μ που εμφανίζει ασυνέχεια.

Πχ τήξη, εξαχνωση, εξαέρωση είναι 1^{ης} τάξης!



- Η c_p **δεν** μεταβάλλεται έντονα πλησιάζοντας το σημείο της μετάπτωσης!

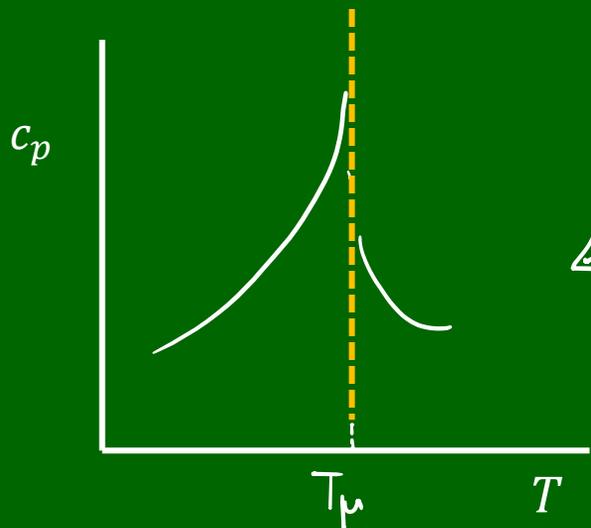
$$C \approx \frac{q}{\Delta T}$$

- Στο σημείο της μετάπτωσης, προσφέρεται θερμότητα, αλλά η T μένει σταθερή! Άρα: $c_p \rightarrow \infty$

Έχουν όμως παρατηρηθεί και μεταπτώσεις
 με διαφορετικά χαρακτηριστικά!!

- $\Delta u \approx 0$
- $\Delta s \approx 0$, $\Delta h \approx 0$

αντιστοιχούν στο «επίπεδο» των 1^{ων} παραγώγων του μ

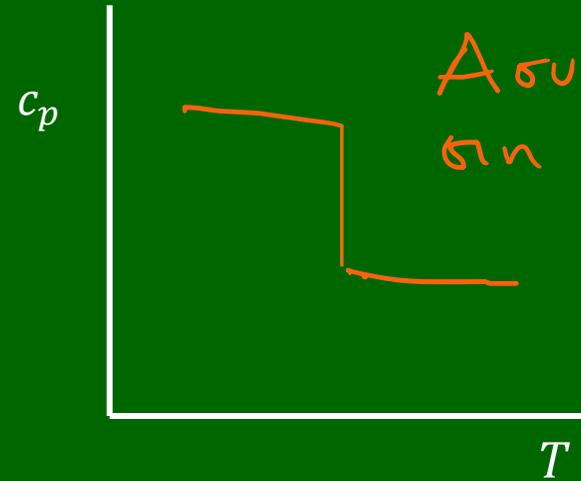


Σε αυτές τις μεταπτώσεις, παρατηρήθηκε
 η δ συνδάνη συμπεριφορά $c_p = f(T)$

Πλησιάζοντας την T_m , η c_p αυξάνει
 έντονα και δεν μπορεί
 να διατηρηθεί εάν $c_p \rightarrow \infty$.

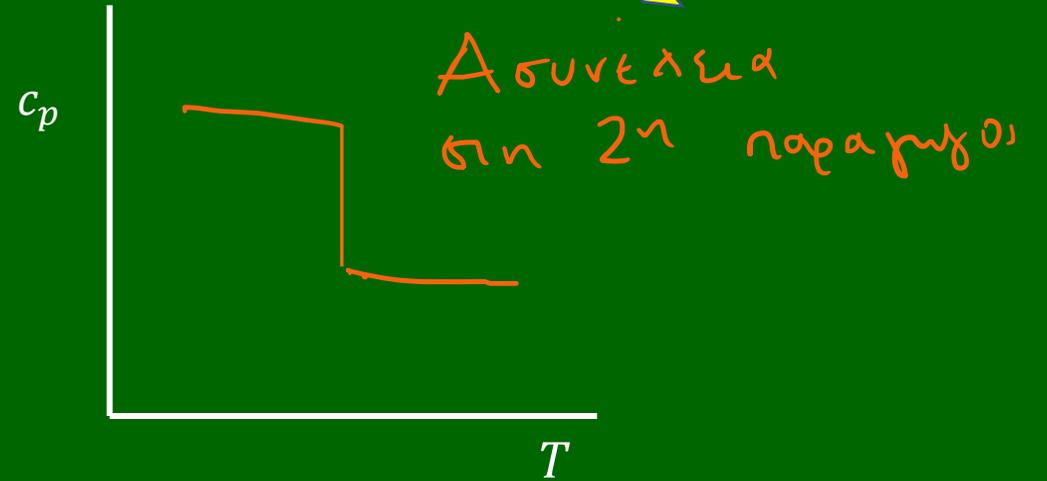
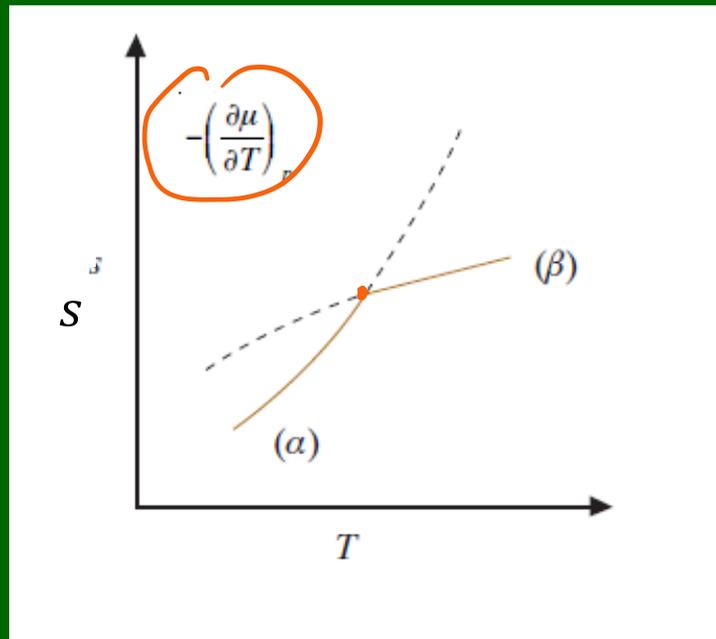
Από το σχήμα "Λ", οι μεταπτώσεις
 αυτές ονομάζονται δ transitions

As υποθέσουμε ότι είχαμε μεταβολή 2^η τάξης



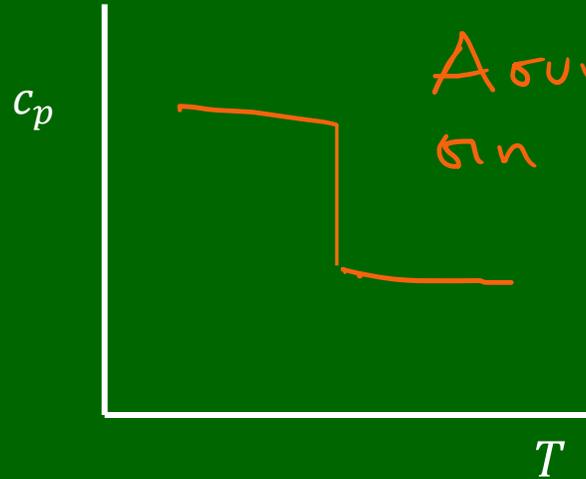
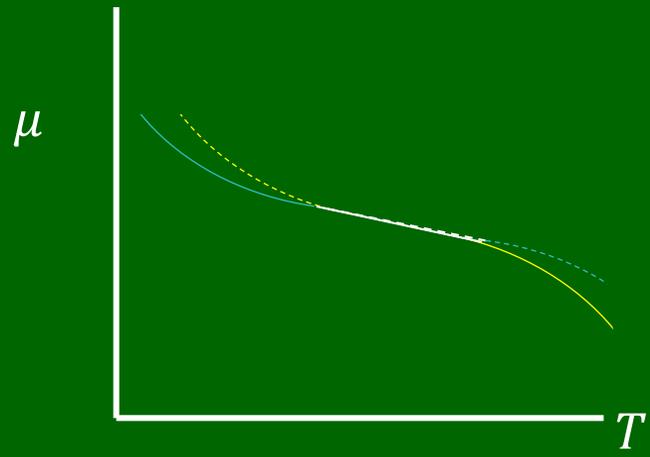
Ασυνέχεια
στη 2^η παράγωγο

As υποθέσουμε ότι είχαμε μεταβολή 2^η τάξης

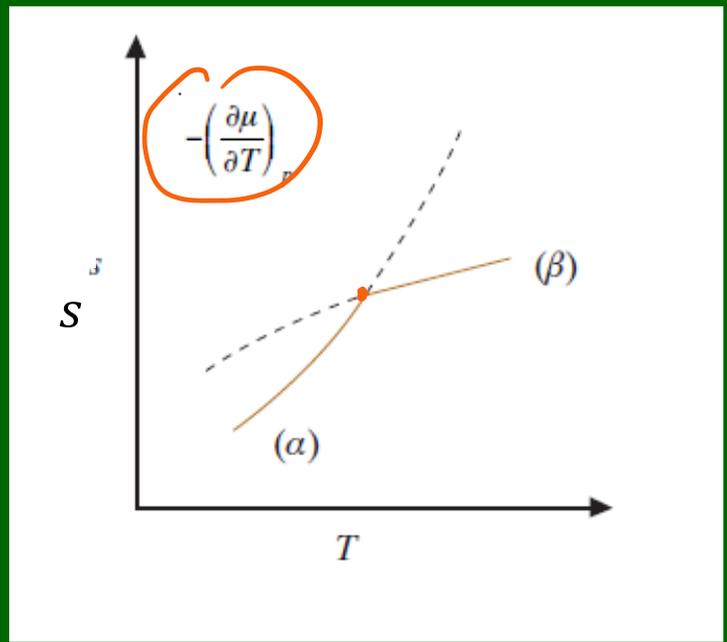


Αλλαγή
 τάξης στην 1^η παράγωγο
 (δλ. $\Delta S = 0$
 $\Delta U = 0$
 $\Delta h = 0$)

As υποθέσουμε ότι είχαμε μεταβολή 2^η τάξης



Ασυνέχεια στη 2^η παράγωγο



Αλλαγή κλίσης στην 1^η παράγωγο

(δλ. $\Delta S = 0$
 $\Delta U = 0$
 $\Delta h = 0$)