

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

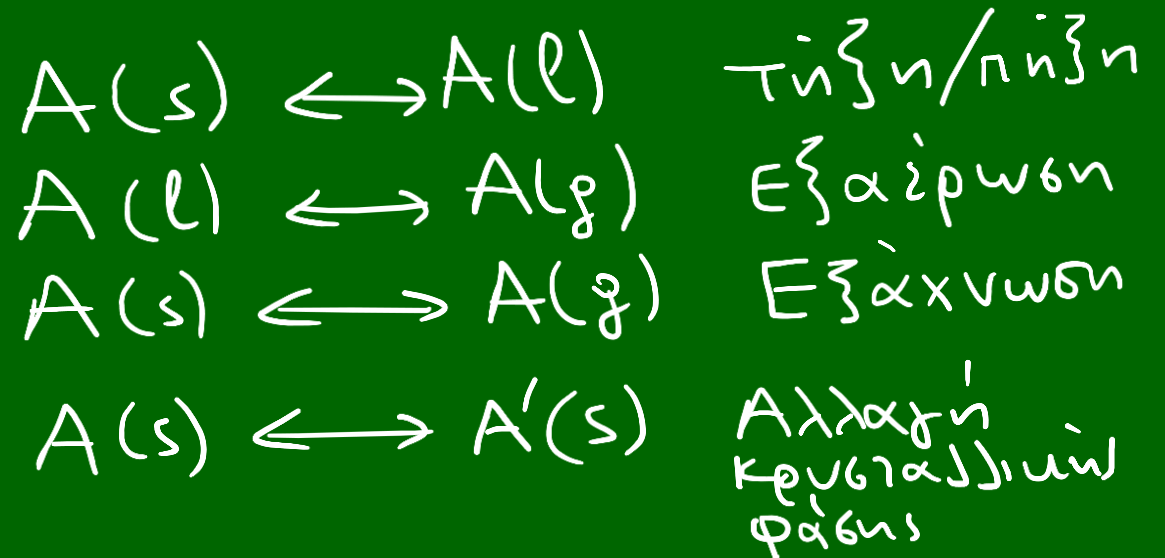
7. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ

20^η Διάλεξη: Πέμπτη 04.12, 11.15 – 13.00

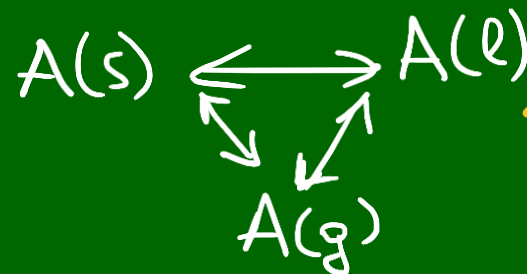
ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ

Εξετάσουμε μεταβάσεις :

Περιπτώσεις
Ισορροπίας
2 φάσεων ενός
συστατικού

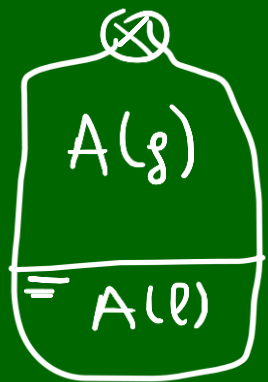


Ενδέχεται να έχουμε:



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 και τρεις φάσεις)

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

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

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

6 σχέσεις δηλ. 0 Βαθμ. Ελευθ.

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

και

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

$$v_g \gg v_l$$

$$s_l \ll s_g$$

p : σταθ

T : σταθ

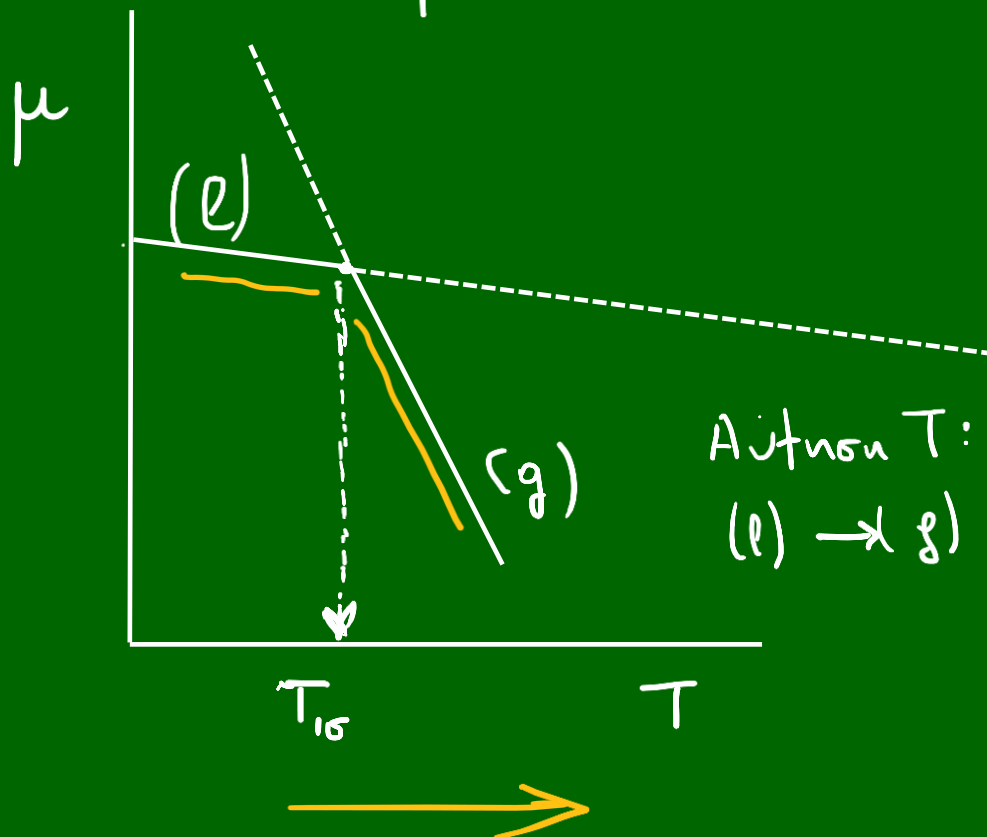
Έχουμε ότι: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$ και $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$

$$s_l \ll s_g$$

p : σταθ

$$v_g \gg v_l$$

T : σταθ



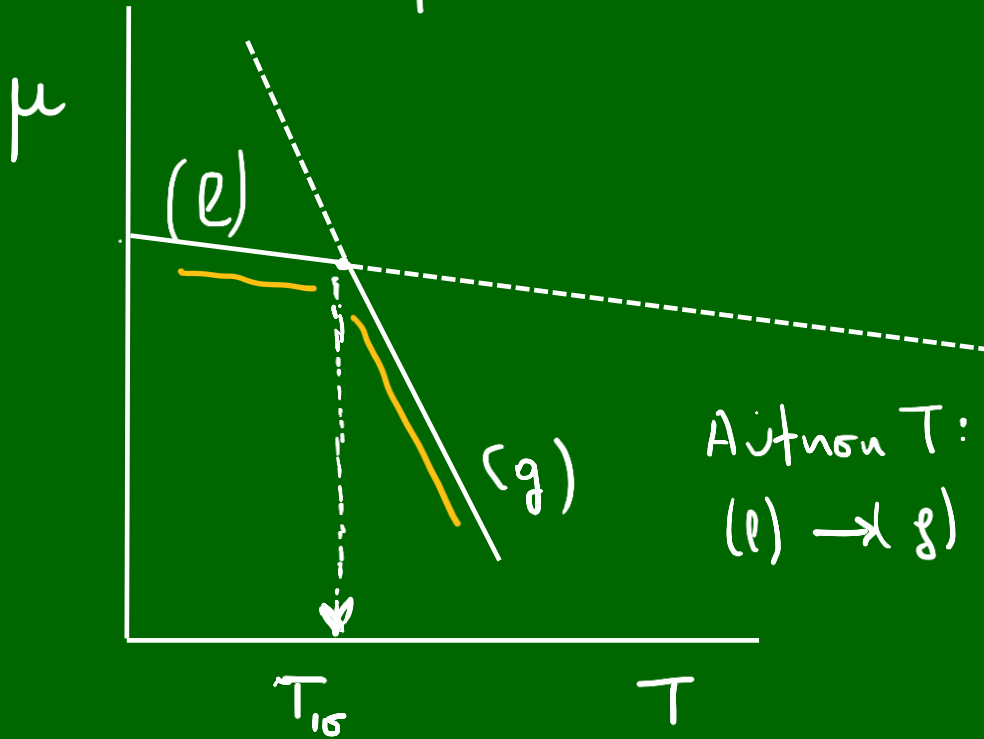
Έχουμε ότι: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$ και $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$

$$s_l \ll s_g$$

Σταθερή είναι η φάση με
το χαμηλότερο χημικό δυναμικό

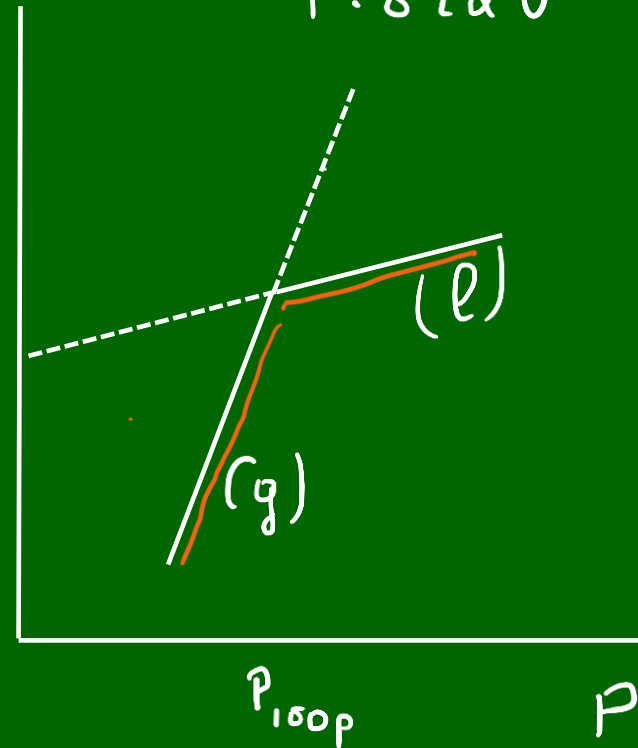
$$v_g \gg v_l$$

p : σταθ



μ

T : σταθ



Αύξηση πίεσης:
(g) $\rightarrow$ (l)

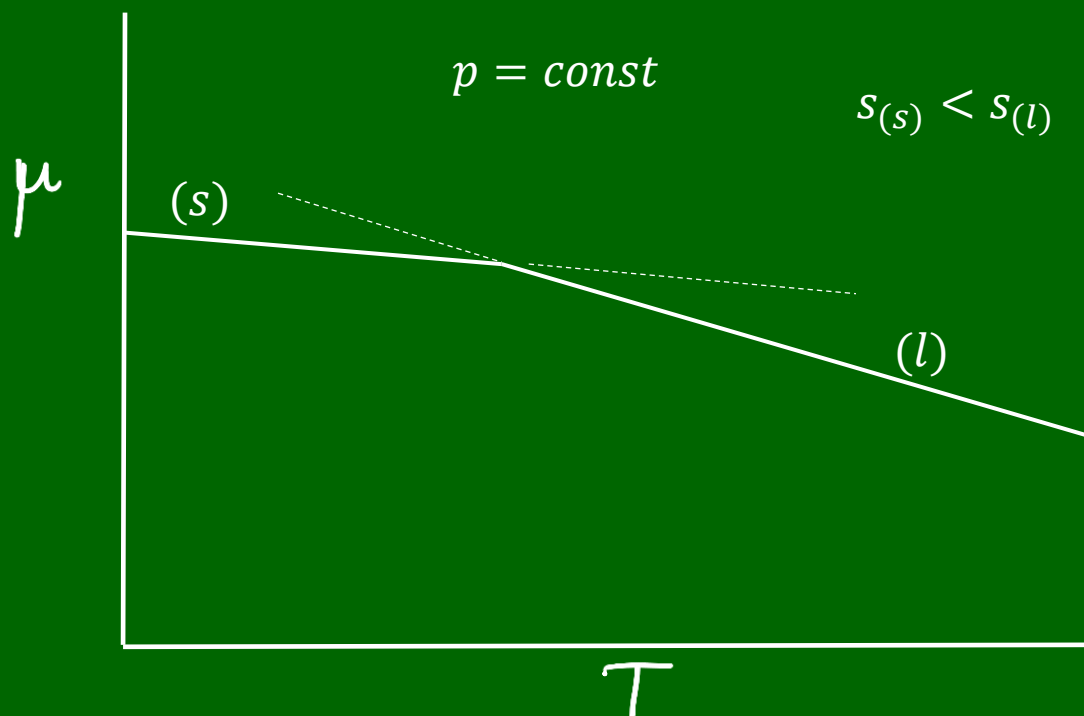


Στα Σημεία Τομής: $\mu(l) = \mu(g)$

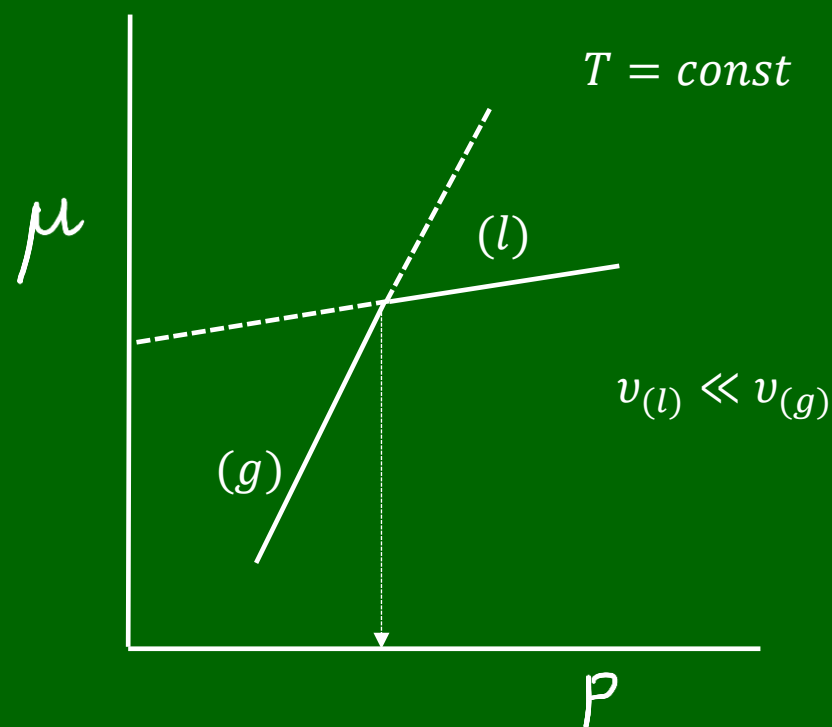


ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ – ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΗΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

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

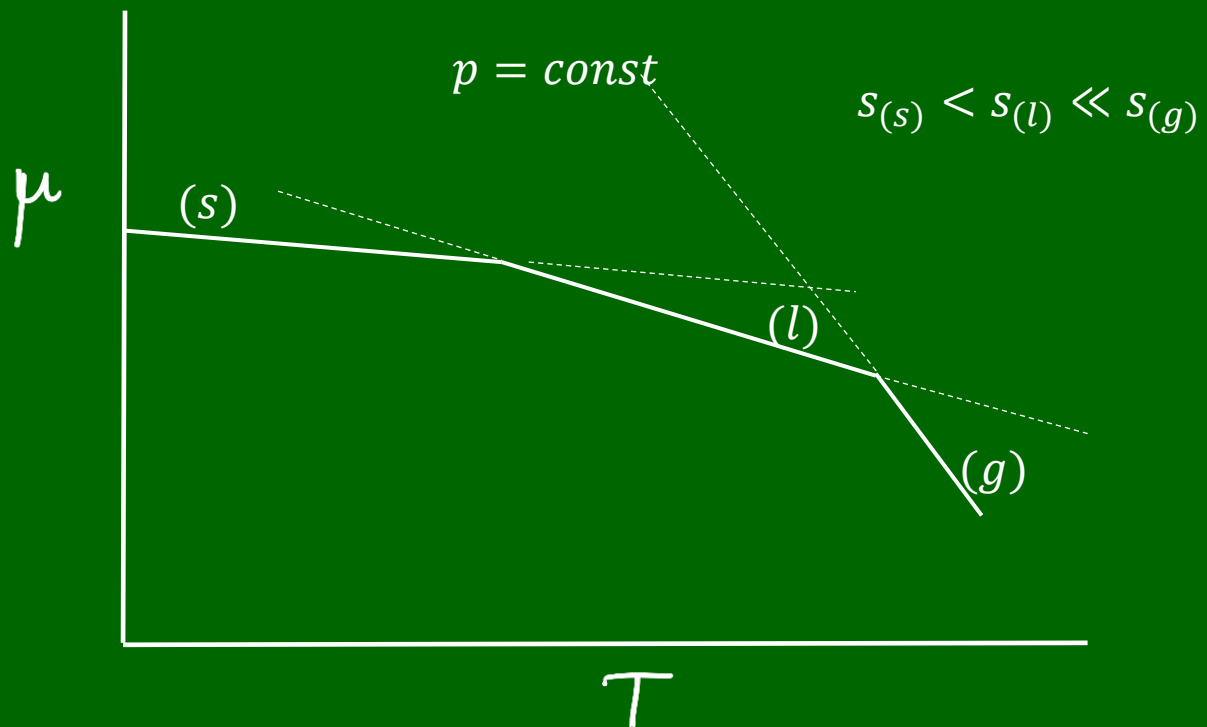


$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$



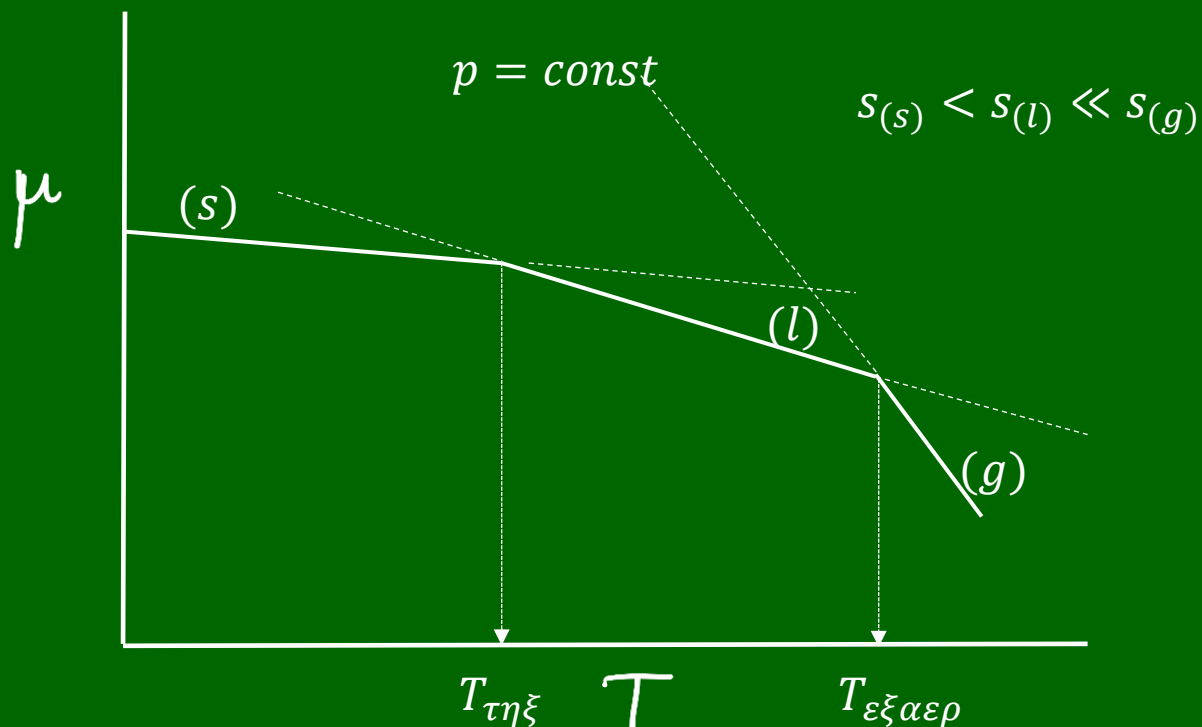
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

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



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

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

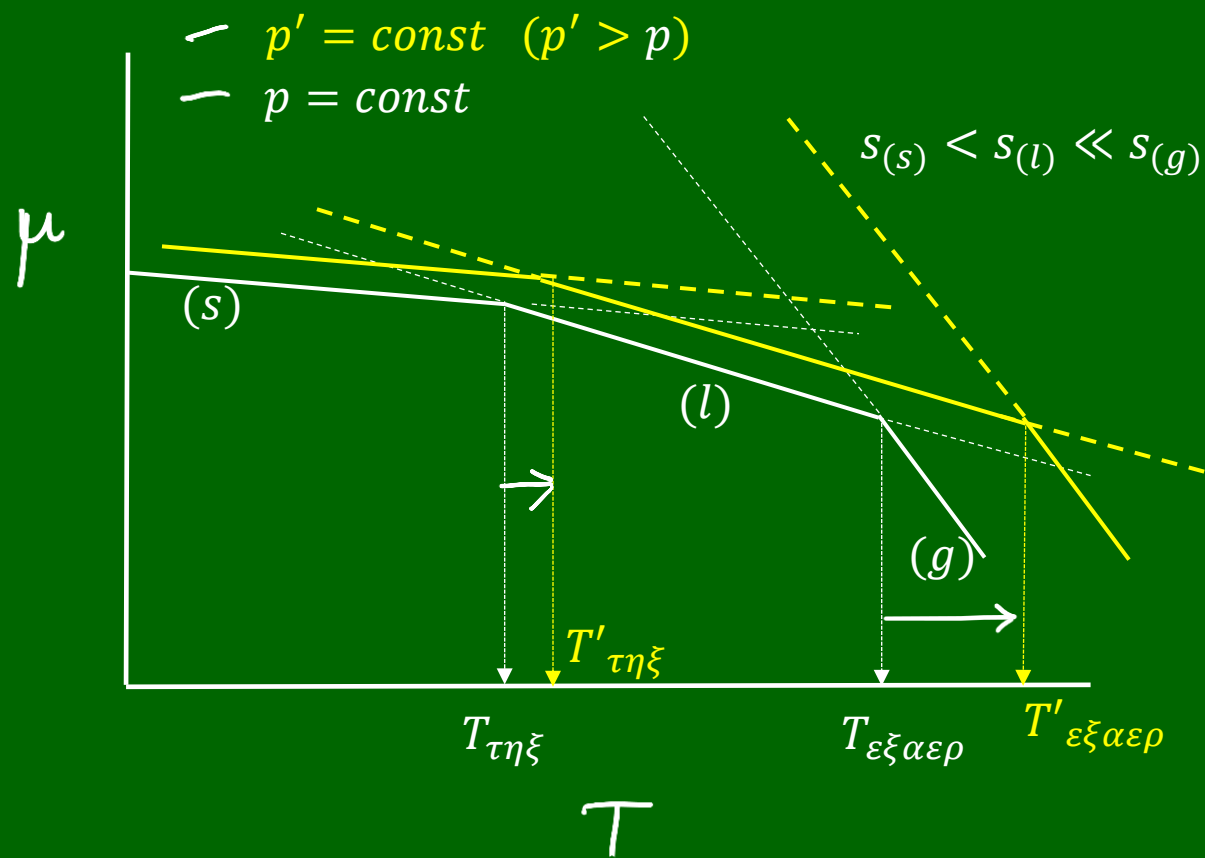


Στα σημεία που ζεμνούνται
οι γραμμές έχω!

- $\mu(s) = \mu(l)$: Σημείο $T_{\tau\eta\xi}$
- $\mu(l) = \mu(g)$: Σημείο $T_{\varepsilon\xi\alpha\epsilon\rho}$

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

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



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

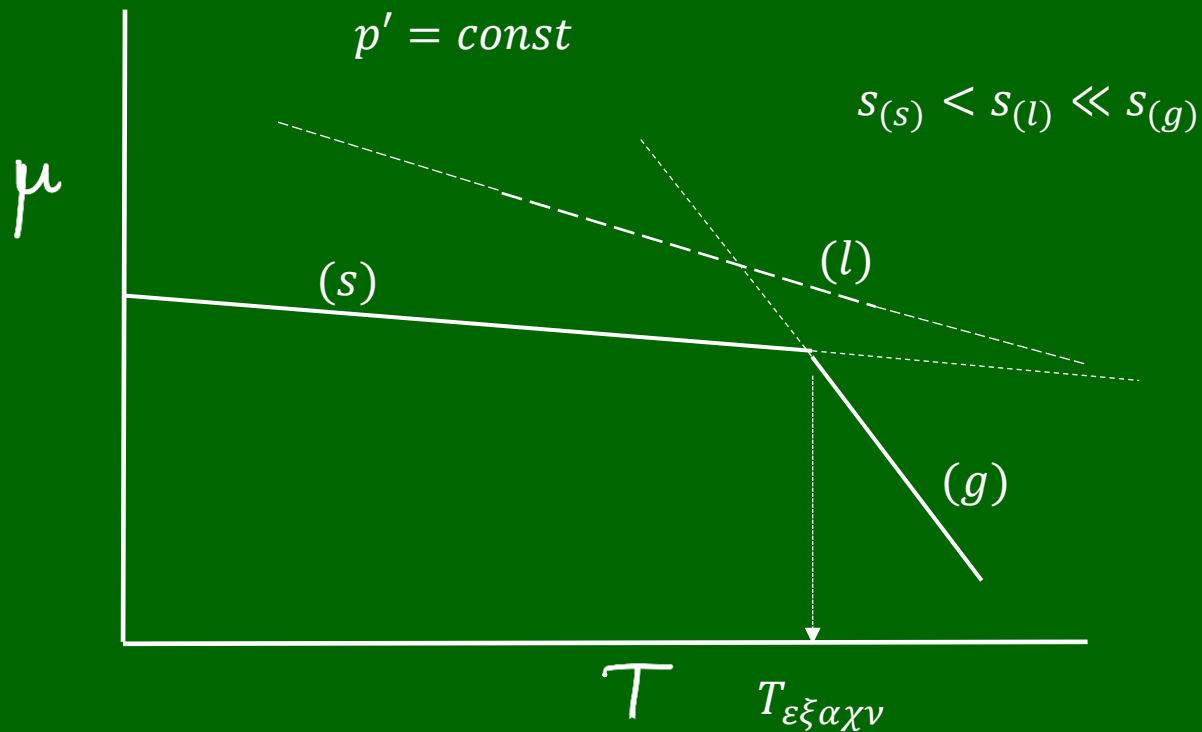
Παρατηρούμε ότι οι $T_{ισοφ.}$
 μετατοπίζονται προς τα πάνω.

- Σημ.**: Θα δούμε ότι
 η $T_{τηξ}$ μπορεί και να
 μειώνεται!! (πχ σαν $v(s) > v(l)$)

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
τεμνονται οι γραμμές
 $\mu(s)$ και $\mu(g)$ πριν να γίνει
η ζοή $\mu(s)$ και $\mu(l)$!!

Εξάρτηση του χημικού δυναμικού καθαρής ουσίας από την πίεση.

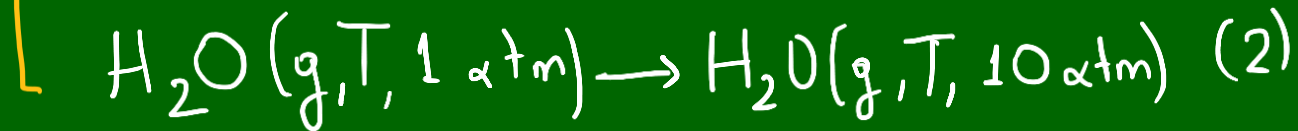
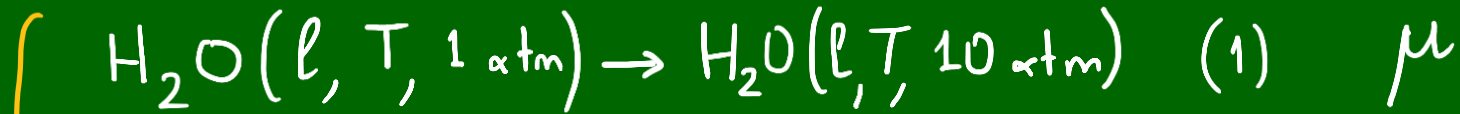
Διαφοροποίηση μεταξύ αερίου και συμπυκνωμένης (στερεής ή υγρής) φάσης

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

$$d\mu = -s dT + v dp$$

Σύγκριση:

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

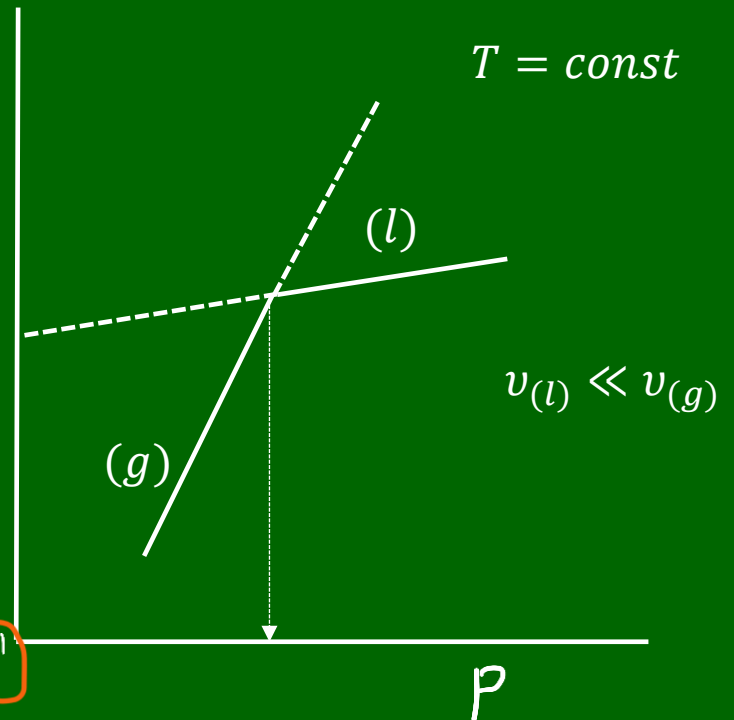


$$\text{H}_2\text{O}(\ell): \Delta\mu = \int_1^{10} v dp = v_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} \cdot \Delta p = (18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \cdot (9 \text{ atm}) =$$

$$= 162 \text{ atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.162 \text{ atm L mol}^{-1} = \boxed{16.4 \text{ J mol}^{-1}}$$

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

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



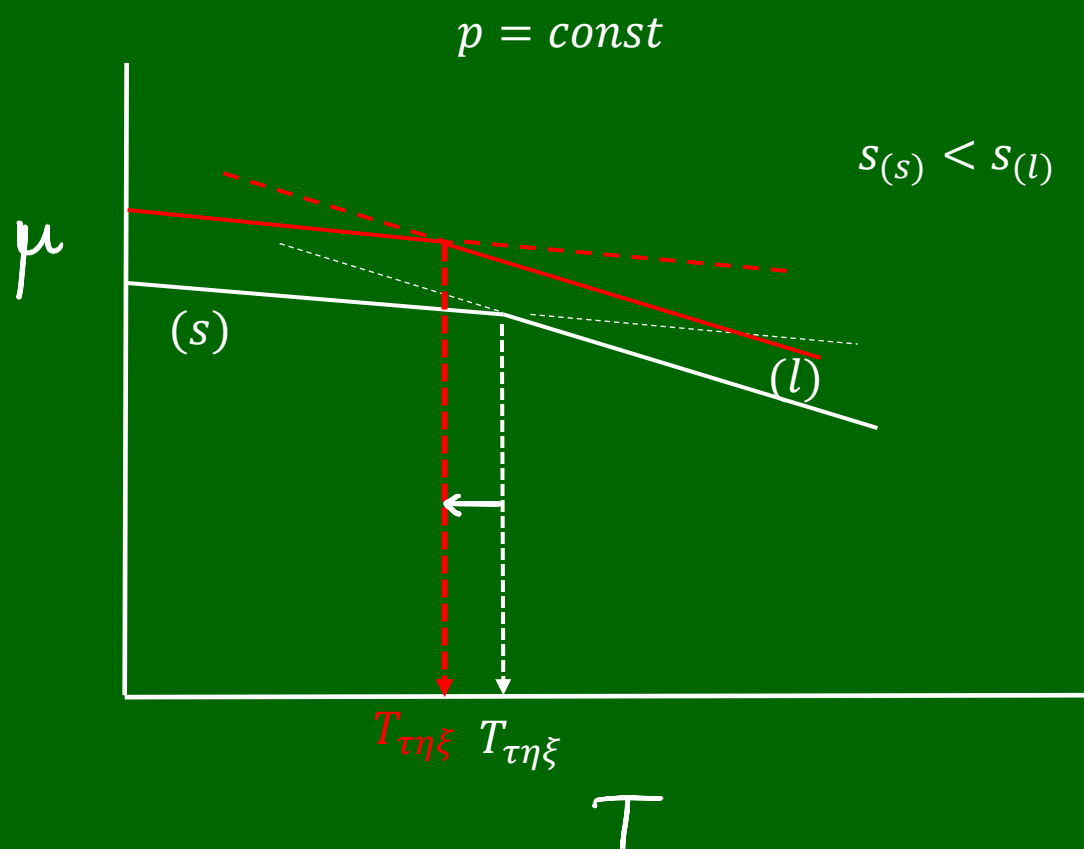
$$\text{Αρδ: } \mu_{l \text{ ή } s}(T, p) \approx \mu_{l, s}^0(T)$$

Για κάποιο (s) ή (l), η μεταβολή ως p δεν
προσάγει 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 τα $v_{(s)}, v_{(l)}$!!

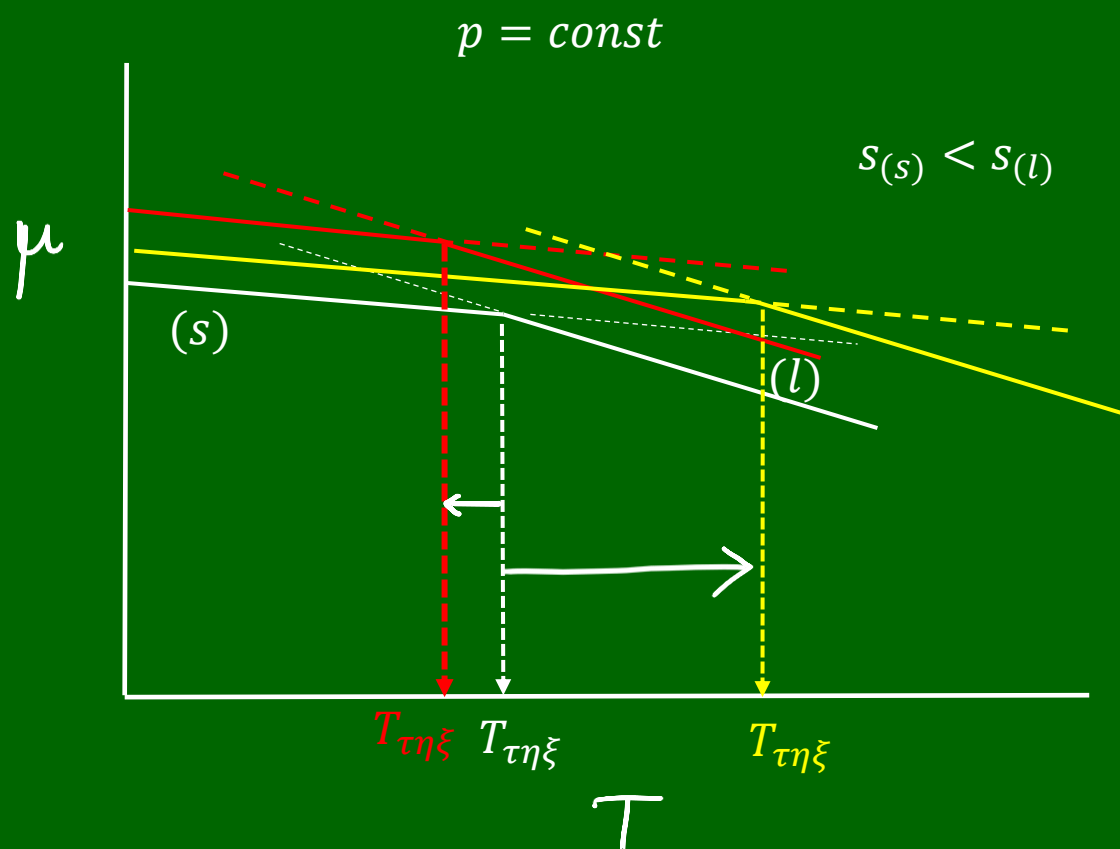


$$v_{(s)} > v_{(l)} \quad p' > p$$

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

Η θερμοκρασία ισορροπίας $s \leftrightarrow l$ ($T_{\text{τηξ}}$) 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 τα $v_{(s)}, v_{(l)}$!!



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

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

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



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

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!