

# ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

13<sup>η</sup> Διάλεξη: Παρασκευή 20.03.2026, 11.15-13.00

## Κανόνας των Φάσεων

### ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

- Η έννοια της **φάσης**
- Η έννοια του **συστατικού** και η διάκρισή του από την έννοια της «ουσίας που είναι παρούσα στο Σύστημα»
- Καθορισμός αριθμού των συστατικών
- **Βαθμοί Ελευθερίας σε σύστημα ουσιών και φάσεων σε ισορροπία**
- Ο Κανόνας των Φάσεων
- Η σημασία των πρόσθετων περιορισμών σε ένα Σύστημα για τον προσδιορισμό των Βαθμών Ελευθερίας αυτού

# Η έννοια της φάσης

## Φάση



Κατάσταση της ύλης, η οποία είναι εντελώς ομοιόμορφη σε όλη της την έκταση, τόσο ως προς τη φυσική της κατάσταση όσο και ως προς τη χημική της σύσταση

## Η έννοια της φάσης

### Φάση

Κατάσταση της ύλης, η οποία είναι εντελώς ομοιόμορφη σε όλη της την έκταση, τόσο ως προς τη φυσική της κατάσταση όσο και ως προς τη χημική της σύσταση

Ο αριθμός των φάσεων σε ένα Σύστημα συμβολίζεται με  $P$

## Η έννοια της φάσης

### Φάση

Κατάσταση της ύλης, η οποία είναι εντελώς ομοιόμορφη σε όλη της την έκταση, τόσο ως προς τη φυσική της κατάσταση όσο και ως προς τη χημική της σύσταση

Ο αριθμός των φάσεων σε ένα Σύστημα συμβολίζεται με  $P$

- Ένα κομμάτι πάγου είναι μια φάση ( $P = 1$ )
- Αν θρυμματίσετε τον πάγο:  $P = 1$

# Η έννοια της φάσης

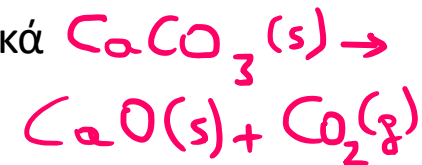
## Φάση

Κατάσταση της ύλης, η οποία είναι εντελώς ομοιόμορφη σε όλη της την έκταση, τόσο ως προς τη φυσική της κατάσταση όσο και ως προς τη χημική της σύσταση

Ο αριθμός των φάσεων σε ένα Σύστημα συμβολίζεται με  $P$

- Ένα κομμάτι πάγου είναι μια φάση ( $P = 1$ )
- Αν θρυμματίσετε τον πάγο:  $P = 1$
- Φιάλη νερού με παγάκια:  $P = 2$
- Σύστημα που περιέχει  $\text{CaCO}_3$  το οποίο διασπάται θερμικά περιέχει δύο στερεές φάσεις ( $\text{CaCO}_3(s)$ ,  $\text{CaO}(s)$ ) και την αέρια φάση:  $P = 3$
- Ένα κράμα μη πλήρως αναμίξιμων μετάλλων:  $P = 2$
- Ένα κράμα πλήρως αναμίξιμων μετάλλων:  $P = 1$

Πάντοτε ενιαία



- Διάλυση ενός υγρού A(l) σε ένα υγρό B(l)  
και δημιουργία **ομογενούς διαλύματος**:  $P = 1$
- Δημιουργία **αιωρήματος**:  $P > 1$

- Διάλυση ενός υγρού A(l) σε ένα υγρό B(l) και δημιουργία **ομογενούς διαλύματος**:  $P = 1$
- Δημιουργία **αιωρήματος**:  $P > 1$



Το αιώρημα μπορεί μακροσκοπικά να φαίνεται ομοιόμορφο, περιλαμβάνει όμως σωματίδια που αιωρούνται μέσα σε έναν υγρό φορέα. Δείγματα που λαμβάνονται από ένα αιώρημα πχ με μια σύριγγα έχουν εν γένει διαφορετικές συστάσεις

---

- Διάλυση ενός υγρού A(l) σε ένα υγρό B(l) και δημιουργία **ομογενούς διαλύματος**:  $P = 1$
- Δημιουργία **αιωρήματος**:  $P > 1$



Το αιώρημα μπορεί μακροσκοπικά να φαίνεται ομοιόμορφο, περιλαμβάνει όμως σωματίδια που αιωρούνται μέσα σε έναν υγρό φορέα. Δείγματα που λαμβάνονται από ένα αιώρημα πχ με μια σύριγγα έχουν εν γένει διαφορετικές συστάσεις

---

Διάκριση μεταξύ «ουσίας που είναι παρούσα» και «**συστατικού**»

- Διάλυση ενός υγρού A(l) σε ένα υγρό B(l) και δημιουργία **ομογενούς διαλύματος**:  $P = 1$
- Δημιουργία **αιωρήματος**:  $P > 1$



Το αιώρημα μπορεί μακροσκοπικά να φαίνεται ομοιόμορφο, περιλαμβάνει όμως σωματίδια που αιωρούνται μέσα σε έναν υγρό φορέα. Δείγματα που λαμβάνονται από ένα αιώρημα πχ με μια σύριγγα έχουν εν γένει διαφορετικές συστάσεις

Διάκριση μεταξύ «ουσίας που είναι παρούσα» και «**συστατικού**»



Ουσία που περιέχεται στο Σύστημα και είναι χημικά ανεξάρτητη

- Διάλυση ενός υγρού A(l) σε ένα υγρό B(l) και δημιουργία **ομογενούς διαλύματος**:  $P = 1$
- Δημιουργία **αιωρήματος**:  $P > 1$



Το αιώρημα μπορεί μακροσκοπικά να φαίνεται ομοιόμορφο, περιλαμβάνει όμως σωματίδια που αιωρούνται μέσα σε έναν υγρό φορέα. Δείγματα που λαμβάνονται από ένα αιώρημα πχ με μια σύριγγα έχουν εν γένει διαφορετικές συστάσεις

Διάκριση μεταξύ «ουσίας που είναι παρούσα» και «**συστατικού**»



Πλήθος ουσιών που είναι παρούσες :  $N$

Αριθμός ανεξαρτήτων χημικών Αντιδράσεων/ισορροπιών :  $R$

Αριθμός (ανεξάρτητων) συστατικών :  $C$

Ουσία που περιέχεται στο Σύστημα και είναι χημικά ανεξάρτητη

$$C = N - R$$

## Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)


### A. Η συνοπτική ανάπτυξη του Willard J. Gibbs

- Έστω ένα Σύστημα με **C** συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε **P** φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**

# Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)

## A. Η συνοπτική ανάπτυξη του W.J. Gibbs

- Έστω ένα Σύστημα με  $C$  συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε  $P$  φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**

Το κάθε συστατικό έχει το δικό του χημικό δυναμικό ,  $\mu_i$ , που **είναι κοινό σε όλες τις φάσεις** όπου αυτό παρευρίσκεται (καθότι οι φάσεις είναι σε ισορροπία μεταξύ τους) 

$C$  μεταβλητές  
( $\mu_i, i = 1, \dots, C$ )

# Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)

## A. Η συνοπτική ανάπτυξη του W.J. Gibbs

- Έστω ένα Σύστημα με  $C$  συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε  $P$  φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**

Το κάθε συστατικό έχει το δικό του χημικό δυναμικό ,  $\mu_i$ , που **είναι κοινό σε όλες τις φάσεις** όπου αυτό παρευρίσκεται (καθότι οι φάσεις είναι σε ισορροπία μεταξύ τους)



$C$  μεταβλητές  
( $\mu_i, i = 1, \dots, C$ )

Επιπλέον έχουμε τις  $T, p$  :κοινές για όλες τις φάσεις (λόγω ισορροπίας, θερμικής και μηχανικής)



$2$  μεταβλητές  
( $p, T$ )

# Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)

## A. Η συνοπτική ανάπτυξη του W.J. Gibbs

- Έστω ένα Σύστημα με **C** συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε **P** φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**

Το κάθε συστατικό έχει το δικό του χημικό δυναμικό,  $\mu_i$ , που **είναι κοινό σε όλες τις φάσεις** όπου αυτό παρευρίσκεται (καθότι οι φάσεις είναι σε ισορροπία μεταξύ τους)

**C** μεταβλητές  
( $\mu_i, i = 1, \dots, C$ )

Επιπλέον έχουμε τις  $T, p$  :κοινές για όλες τις φάσεις (λόγω ισορροπίας, θερμικής και μηχανικής)

**2** μεταβλητές  
( $p, T$ )

Σε **κάθε φάση όμως**, υπάρχει μια σχέση Gibbs Duhem που συνδέει μεταξύ τους τις μεταβολές των  $\mu_i, p, T$  :

$$\rightarrow SdT - Vdp + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0$$

**P** σχέσεις  
(όσες και οι φάσεις)

# Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)

## A. Η συνοπτική ανάπτυξη του W.J. Gibbs

- Έστω ένα Σύστημα με **C** συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε **P** φάσεις που βρίσκονται μεταξύ του σε **ισορροπία**

Το κάθε συστατικό έχει το δικό του χημικό δυναμικό,  $\mu_i$ , που **είναι κοινό σε όλες τις φάσεις** όπου αυτό παρευρίσκεται (καθότι οι φάσεις είναι σε ισορροπία μεταξύ τους)

**C** μεταβλητές  
( $\mu_i, i = 1, \dots, C$ )

Επιπλέον έχουμε τις  $T, p$  :κοινές για όλες τις φάσεις (λόγω ισορροπίας, θερμικής και μηχανικής)

**2** μεταβλητές  
( $p, T$ )

Σε κάθε φάση όμως, υπάρχει μια σχέση Gibbs Duhem που συνδέει μεταξύ τους τις μεταβολές των  $\mu_i, p, T$  :

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0$$

**P** σχέσεις  
(όσες και οι φάσεις)

Αριθμός Βαθμών Ελευθερίας:  **$F = C + 2 - P$**  (1)

Αν έχω  $H_2O(l), H_2O(g)$

$C = 1$   
 $P = 2$  }  $\Rightarrow F = 1$  15

Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs) :  $F = C + 2 - P$  (1)

Αριθμός Βαθμών Ελευθερίας:  $F$

Αριθμός των **εντατικών ιδιοτήτων που μπορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα**, χωρίς να διαταραχτεί ο αριθμός των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία.

Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs) :  $F = C + 2 - P$  (1)

Αριθμός Βαθμών Ελευθερίας:  $F$

Αριθμός των **εντατικών ιδιοτήτων που μπορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα**, χωρίς να διαταραχτεί ο αριθμός των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία.

Παραδείγματα:

- Σύστημα μιας ουσίας σε μία φάση, πχ  $\text{H}_2\text{O}(l)$  ( $C = 1, P = 1 \rightarrow F = 2$ )  
πράγματι οι  $(p, T)$  του νερού μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα
- Σύστημα μιας ουσίας σε δύο φάσεις, πχ  $\text{H}_2\text{O}(l) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$   
( $C = 1, P = 2 \rightarrow F = 1$ ). Πράγματι, η επιλογή πχ της  $T$ , προσδιορίζει μονοσήμαντα την  $p$

## Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)

### B. Η αναλυτική ανάπτυξη

- Έστω ένα Σύστημα με  $C$  συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε  $P$  φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**

## Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)

### B. Η αναλυτική ανάπτυξη

- Έστω ένα Σύστημα με **C** συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε **P** φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**

Η κατάσταση κάθε φάσης καθορίζεται από τις  $(p, T)$  και τη σύσταση.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

# Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)

## B. Η αναλυτική ανάπτυξη

- Έστω ένα Σύστημα με **C** συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε **P** φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**

Η κατάσταση κάθε φάσης καθορίζεται από τις  $(p, T)$  και τη σύσταση. Υπάρχουν **C** συστατικά, το καθένα με το γραμμομοριακό του κλάσμα,  $x_i$  όπου

$$\sum_{i=1}^C x_i = 1 \rightarrow \mathbf{C-1} \text{ ανεξάρτητα } x_i$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Η κατάσταση κάθε φάσης καθορίζεται από **C + 1** μεταβλητές, δηλ.  $(C - 1)$  γραμ. κλάσματα και τις  $(p, T)$

## Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs)

### B. Η αναλυτική ανάπτυξη

- Έστω ένα Σύστημα με  $C$  συστατικά (που δεν αντιδρούν μεταξύ τους) και τα οποία περιέχονται σε  $P$  φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία

Η κατάσταση κάθε φάσης καθορίζεται από τις  $(p, T)$  και τη σύσταση. Υπάρχουν  $C$  συστατικά, το καθένα με το γραμμομοριακό του κλάσμα,  $x_i$  όπου

$$\sum_{i=1}^C x_i = 1 \rightarrow C - 1 \text{ ανεξάρτητα } x_i$$

Η κατάσταση **κάθε φάσης** καθορίζεται από  $C + 1$  μεταβλητές, δηλ.  $(C - 1)$  γραμ. κλάσματα και τις  $(p, T)$

και το ΣΥΝΟΛΟ των μεταβλητών στις  $P$  φάσεις είναι:

$$P(C + 1) \text{ μεταβλητές}$$

(2)

Ωστόσο θα προκύψουν σχέσεις ανάμεσα στις  $P(C + 1)$  μεταβλητές λόγω θερμικής, μηχανικής και φυσικοχημικής ισορροπίας



Ωστόσο θα προκύψουν σχέσεις ανάμεσα στις  $P(C + 1)$  μεταβλητές λόγω θερμικής, μηχανικής και φυσικοχημικής ισορροπίας



- Θερμική ισορροπία  
μεταξύ φάσεων  $a, b, \dots, P$ :  $T_a = T_b = \dots = T_P$   $P - 1$  σχέσεις

(3)

Ωστόσο θα προκύψουν σχέσεις ανάμεσα στις  $P(C + 1)$  μεταβλητές λόγω θερμικής, μηχανικής και φυσικοχημικής ισορροπίας



- Θερμική ισορροπία  
μεταξύ φάσεων  $a, b, \dots, P$ :  $T_a = T_b = \dots = T_P$   $P - 1$  σχέσεις
- Μηχανική ισορροπία  
μεταξύ φάσεων  $a, b, \dots, P$ :  $p_a = p_b = \dots = p_P$   $P - 1$  σχέσεις

(3)

Ωστόσο θα προκύψουν σχέσεις ανάμεσα στις  $P(C + 1)$  μεταβλητές λόγω θερμικής, μηχανικής και φυσικοχημικής ισορροπίας



- Θερμική ισορροπία μεταξύ φάσεων  $a, b, \dots, P$ :  
 $T_a = T_b = \dots = T_P$   $P - 1$  σχέσεις
- Μηχανική ισορροπία μεταξύ φάσεων  $a, b, \dots, P$ :  
 $p_a = p_b = \dots = p_P$   $P - 1$  σχέσεις
- Φυσικοχημική ισορροπία μεταξύ φάσεων  $a, b, \dots, P$ :  
 $\mu_{1a} = \mu_{1b} = \dots = \mu_{1P}$   $P - 1$  σχέσεις  
 $\mu_{2a} = \mu_{2b} = \dots = \mu_{2P}$   $P - 1$  σχέσεις  
.....  
 $\mu_{Ca} = \mu_{Cb} = \dots = \mu_{CP}$   $P - 1$  σχέσεις

Ουσιαστικά είναι σχέσεις μεταξύ των  $T, p, x_i$

Ωστόσο θα προκύψουν σχέσεις ανάμεσα στις  $P(C + 1)$  μεταβλητές λόγω θερμικής, μηχανικής και φυσικοχημικής ισορροπίας



C + 2 σειρές σχέσεων

- Θερμική ισορροπία μεταξύ φάσεων  $a, b \dots, P$ :
- Μηχανική ισορροπία μεταξύ φάσεων  $a, b \dots, P$ :
- Φυσικοχημική ισορροπία μεταξύ φάσεων  $a, b \dots, P$ :

$$T_a = T_b = \dots = T_P$$

$P - 1$  σχέσεις

$$p_a = p_b = \dots = p_P$$

$P - 1$  σχέσεις

$$\mu_{1a} = \mu_{1b} = \dots = \mu_{1P}$$

$P - 1$  σχέσεις

$$\mu_{2a} = \mu_{2b} = \dots = \mu_{2P}$$

$P - 1$  σχέσεις

.....

.....

$$\mu_{Ca} = \mu_{Cb} = \dots = \mu_{CP}$$

$P - 1$  σχέσεις

Ουσιαστικά είναι σχέσεις μεταξύ των  $T, p, x_i$

Πλήθος εξισώσεων ανάμεσα στις μεταβλητές :  $(P - 1)(C + 2)$  (3)

Ωστόσο, το πλήθος των σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών:  $(P - 1)(C + 2)$

**Δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερο**

από το πλήθος των μεταβλητών:  $P(C + 1)$

Ωστόσο, το πλήθος των σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών:  $(P - 1)(C + 2)$

**Δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερο**

από το πλήθος των μεταβλητών:  $P(C + 1)$

$$P(C + 1) \geq (P - 1)(C + 2)$$

$$C + 2 - P \geq 0$$

Ωστόσο, το πλήθος των σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών:  $(P - 1)(C + 2)$

**Δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερο**

από το πλήθος των μεταβλητών:  $P(C + 1)$

$$P(C + 1) \geq (P - 1)(C + 2)$$

$$C + 2 - P \geq 0$$

$$F = C + 2 - P$$

Δηλ. ο αριθμός των φάσεων δεν μπορεί να υπερβαίνει τον αριθμό των συστατικών συν 2

πχ: Σε ένα Σύστημα **ενός** συστατικού,  
ο μέγιστος αριθμός φάσεων είναι: **3** (τριπλό σημείο)

## Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs) για ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

### Γ. Η αναλυτική ανάπτυξη

- Έστω ένα Σύστημα με  $N$  ουσίες παρούσες που αντιδρούν μεταξύ τους με  $R$  ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις/ισορροπίες και τα οποία περιέχονται σε  $P$  φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**

## Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs) για ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

### Γ. Η αναλυτική ανάπτυξη

- Έστω ένα Σύστημα με  $N$  ουσίες παρούσες που αντιδρούν μεταξύ τους με  $R$  ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις/ισορροπίες και τα οποία περιέχονται σε  $P$  φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**
- $P$  μεταβλητές θερμοκρασιών (μια για κάθε φάση)
- $P$  μεταβλητές πιέσεων (μια για κάθε φάση)
- $P(N - 1)$  μεταβλητές γραμμομοριακών κλασμάτων ( $N - 1$  για κάθε φάση)

---

Σύνολο μεταβλητών:

$$P(N + 1)$$

# Νόμος των Φάσεων (Willard J. Gibbs) για ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

## Γ. Η αναλυτική ανάπτυξη

- Έστω ένα Σύστημα με  $N$  ουσίες παρούσες που αντιδρούν μεταξύ τους με  $R$  ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις/ισορροπίες και τα οποία περιέχονται σε  $P$  φάσεις που βρίσκονται μεταξύ τους σε **ισορροπία**
- $P$  μεταβλητές θερμοκρασιών (μια για κάθε φάση)
- $P$  μεταβλητές πιέσεων (μια για κάθε φάση)
- $P(N - 1)$  μεταβλητές γραμμομοριακών κλασμάτων ( $N - 1$  για κάθε φάση)

Σύνολο μεταβλητών:  $P(N + 1)$

Σχέσεις μεταξύ μεταβλητών:

- $P - 1$  σχέσεις ισότητας μεταξύ θερμοκρασιών (θερμική ισορροπία)
- $P - 1$  σχέσεις ισότητας μεταξύ πιέσεων (μηχανική ισορροπία)
- $N(P - 1)$  σχέσεις ισότητας μεταξύ χημικών δυναμικών (φυσικοχημική ισορροπία)
- $R$  συνθήκες ισορροπίας αντίδρασης (σχέσεις τύπου  $\sum \nu_i \mu_i = 0$ )

Σύνολο σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών:  $(P - 1)(N + 2) + R$

Όπως και στην προηγούμενη ανάλυση:

$$P(N + 1) \geq (P - 1)(N + 2) + R$$

Αριθμός μεταβλητών

Αριθμός σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών

Όπως και στην προηγούμενη ανάλυση:

$$P(N + 1) \geq (P - 1)(N + 2) + R$$

Αριθμός  
μεταβλητών

Αριθμός σχέσεων μεταξύ  
των μεταβλητών



$$(N - R) + 2 - P \geq 0$$

$$F = (N - R) + 2 - P$$



$$F = C + 2 - P$$

$$C \equiv (N - R)$$

Αριθμός ανεξαρτήτων  
Συστατικών

## **Νόμος των Φάσεων**

### **Επιπλέον Περιορισμοί που Μειώνουν τους Βαθμούς Ελευθερίας**

Κάποιες παρατηρήσεις:

- Σε περιπτώσεις συστημάτων όπου μεταβλητές που σχετίζονται με ηλεκτρικά ή/και μαγνητικά πεδία είναι σημαντικές, δεν ισχύει ο Νόμος του Gibbs υπό τη μορφή:  $F = C + 2 - P$
- Στην ωσμωτική ισορροπία (επόμενη ενότητα), οι δυο υγρές φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία δεν έχουν την ίδια πίεση

## Νόμος (Κανόνας) των Φάσεων Επιπλέον Περιορισμοί που Μειώνουν τους Βαθμούς Ελευθερίας

Κάποιες παρατηρήσεις:

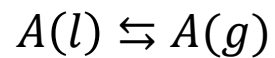
- Σε περιπτώσεις συστημάτων όπου μεταβλητές που σχετίζονται με ηλεκτρικά ή/και μαγνητικά πεδία είναι σημαντικές, δεν ισχύει ο Νόμος του Gibbs υπό τη μορφή:  $F = C + 2 - P$
- Στην ωσμωτική ισορροπία (επόμενη ενότητα), οι δυο υγρές φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία δεν έχουν την ίδια πίεση

Θα εξετάσουμε εδώ περιπτώσεις όπου υπάρχουν πρόσθετοι περιορισμοί στο Σύστημα (πρόσθετες σχέσεις ανάμεσα στις μεταβλητές)

Μείωση του  $F$  κατά **1**  
για κάθε τέτοιο επιπλέον  
περιορισμό

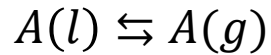
## Παράδειγμα

Υγρό A, σε ισορροπία με τους ατμούς του και με την ατμόσφαιρα ( $p_{\text{ολ}} = 1 \text{ atm}$ )



## Παράδειγμα

Υγρό A, σε ισορροπία με τους ατμούς του και με την ατμόσφαιρα ( $p_{\text{ολ}} = 1 \text{ atm}$ )



$$F = C + 2 - P$$

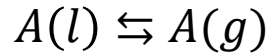
Προσέγγιση 1<sup>η</sup>:  $C = 1$  (ουσία A),  $P = 2$  (υγρή και αέρια)

$$\Rightarrow F = 1 + 2 - 2 = 1 \Rightarrow \mathbf{F = 1}$$

Σημ.: αγνοήθηκε η παρουσία του ατμοσφαιρικού αέρα

## Παράδειγμα

Υγρό A, σε ισορροπία με τους ατμούς του και με την ατμόσφαιρα ( $p_{ολ} = 1 \text{ atm}$ )



Προσέγγιση 1<sup>η</sup>:  $C = 1$  (ουσία A),  $P = 2$  (υγρή και αέρια)

$$\Rightarrow F = 1 + 2 - 2 = 1 \Rightarrow \mathbf{F = 1}$$

Σημ.: αγνοήθηκε η παρουσία του ατμοσφαιρικού αέρα

Προσέγγιση 2<sup>η</sup>: Θεωρούμε ότι έχουμε 2 συστατικά (ουσία A και αέρα)

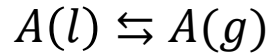
$C = 2$ ,  $P = 2$  (υγρή και αέρια)

$$\mathbf{F = C + 2 - P} \quad \Rightarrow \mathbf{F' = 2 + 2 - 2 = 2}$$

Αλλά (πρόσθετος περιορισμός):  $p_{ολ} = 1 \text{ atm}$  (μια επιπλέον σχέση ανάμεσα στις πιέσεις)  $\Rightarrow \mathbf{F = F' - 1 = 1}$

## Παράδειγμα

Υγρό A, σε ισορροπία με τους ατμούς του και με την ατμόσφαιρα ( $p_{\text{ολ}} = 1 \text{ atm}$ )



Προσέγγιση 1<sup>η</sup>:  $C = 1$  (ουσία A),  $P = 2$  (υγρή και αέρια)  
 $\Rightarrow F = 1 + 2 - 2 = 1 \Rightarrow \mathbf{F = 1}$

Σημ.: αγνοήθηκε η παρουσία του ατμοσφαιρικού αέρα

Προσέγγιση 2<sup>η</sup>: Θεωρούμε ότι έχουμε 2 συστατικά (ουσία A και αέρα)  
 $C = 2$ ,  $P = 2$  (υγρή και αέρια)  
 $\Rightarrow \mathbf{F' = 2 + 2 - 2 = 2}$

Αλλά (πρόσθετος περιορισμός):  $p_{\text{ολ}} = 1 \text{ atm}$  (μια επιπλέον σχέση ανάμεσα στις πιέσεις)  $\Rightarrow \mathbf{F = F' - 1 = 1}$

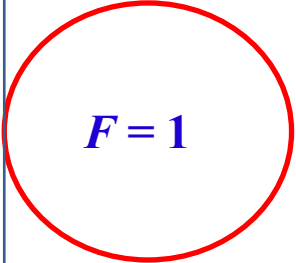
Προσέγγιση 3<sup>η</sup>: Θεωρούμε ότι έχουμε 3 συστατικά (ουσία A,  $O_2$ ,  $N_2$ )  
 $C = 3$ ,  $P = 2$  (υγρή και αέρια)  
 $\Rightarrow \mathbf{F'' = 3 + 2 - 2 = 3}$

Αλλά (πρόσθετοι περιορισμοί):

i)  $p_A + p_{O_2} + p_{N_2} = 1 \text{ atm}$

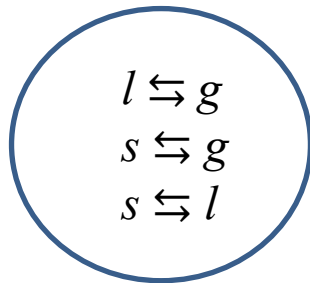
ii)  $\frac{p_{O_2}}{p_{N_2}} = 21:79$  (δηλ. δυο επιπλέον σχέσεις ανάμεσα στις πιέσεις)

$$\Rightarrow \mathbf{F = F'' - 2 = 1}$$


$$\mathbf{F = 1}$$

## Παραδείγματα Εφαρμογής Νόμου των Φάσεων του Gibbs. Εύρεση Αριθμού Βαθμών Ελευθερίας

Παράδειγμα 1. Διφασική ισορροπία σε Σύστημα ενός Συστατικού

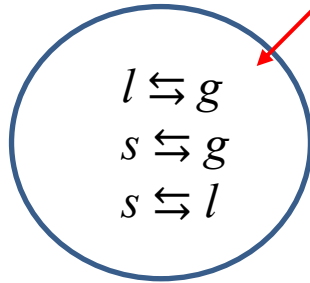


$$C = 1, P = 2 \Rightarrow F = C + 2 - P = 1 + 2 - 2 = 1 \\ \Rightarrow F = 1$$

---

## Παραδείγματα Εφαρμογής Νόμου των Φάσεων του Gibbs. Εύρεση Αριθμού Βαθμών Ελευθερίας

Παράδειγμα 1. **Διφασική** ισορροπία σε Σύστημα ενός Συστατικού



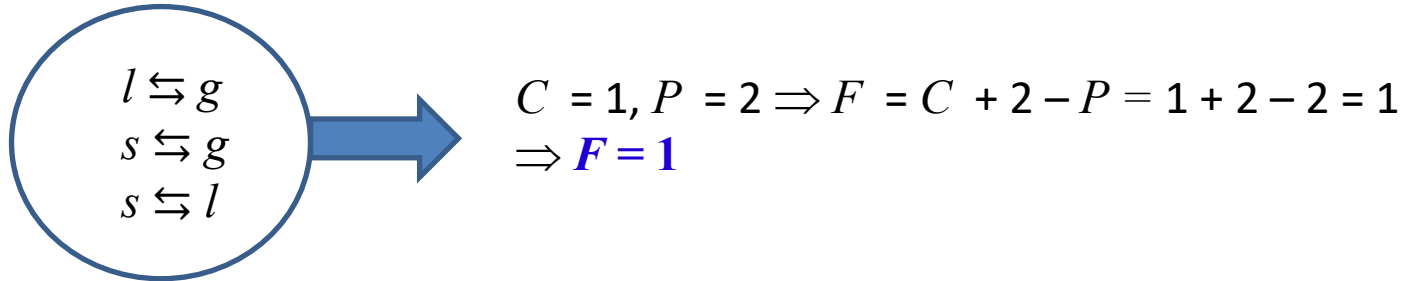
$$C = 1, P = 2 \Rightarrow F = C + 2 - P = 1 + 2 - 2 = 1 \\ \Rightarrow F = 1$$

---

Παράδειγμα 2. Σύστημα με **τρεις ενώσεις (A, B, C)** που συνδέονται (υπό τις συνθήκες του συστήματος) με την ισορροπία :  $A \rightleftharpoons B + C$

## Παραδείγματα Εφαρμογής Νόμου των Φάσεων του Gibbs. Εύρεση Αριθμού Βαθμών Ελευθερίας

Παράδειγμα 1. Διφασική ισορροπία σε Σύστημα ενός Συστατικού



Παράδειγμα 2. Σύστημα με τρεις ενώσεις (A, B, C) που συνδέονται (υπό τις συνθήκες του συστήματος) με την ισορροπία :  $A \rightleftharpoons B + C$

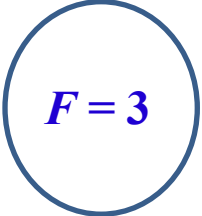
Περίπτωση 2Α: και οι τρεις ουσίες είναι στην **αέρια** φάση.

Άρα:  $N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 1$  (αέρια φάση μόνο)

$R = 1$  (μία χημική ισορροπία :  $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ )

$$F = (N - R) + 2 - P = (3 - 1) + 2 - 1 = 3$$


$$F = 3$$

Περίπτωση 2B: και οι τρεις ουσίες είναι στην **αέρια** φάση, αλλά το μείγμα των A(g), B(g) και C(g) **έχει προκύψει από διάσπαση του A(g)**.

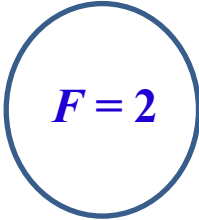
Άρα:  $N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 1$  (αέρια φάση μόνο)

$R = 1$  (μία χημική ισορροπία:  $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ )

επιπλέον περιορισμός/σχέση:  $p_B = p_C$

$$F = (N - R) + 2 - P - 1 = (3 - 1) + 2 - 1 - 1 = 2$$


$$F = 2$$

Περίπτωση 2B: και οι τρεις ουσίες είναι στην **αέρια** φάση, αλλά το μείγμα των A(g), B(g) και C(g) **έχει προκύψει από διάσπαση του A(g)**.

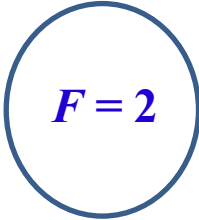
Άρα:  $N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 1$  (αέρια φάση μόνο)

$R = 1$  (μία χημική ισορροπία:  $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ )

**επιπλέον περιορισμός/σχέση**:  $p_B = p_C$

$$F = (N - R) + 2 - P - 1 = (3 - 1) + 2 - 1 - 1 = 2$$


$$F = 2$$

Περίπτωση 2Γ: **Αέρια και Υγρή φάση. Επιπλέον**: Η Υγρή φάση αποτελείται από καθαρό A(l).

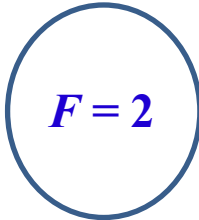
Έχουμε: Αέρια φάση (A(g), B(g) και C(g) ) και Υγρή φάση (A(l))

Άρα:  $N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 2$  (αέρια και υγρή φάση)

$R = 1$  (μία χημική ισορροπία:  $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ )

$$F = (N - R) + 2 - P = (3 - 1) + 2 - 2 = 2$$


$$F = 2$$



Περίπτωση 2Δ: Αέρια και Υγρή φάση. Η Υγρή φάση αποτελείται από καθαρό A(l).  
Το Σύστημα έχει προκύψει από διάσπαση της ουσίας A.

Έχουμε: Αέρια φάση (A(g), B(g) και C(g) ) και Υγρή φάση (A(l))

Άρα:  $N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 2$  (αέρια και υγρή φάση)

$R = 1$  (μία χημική ισορροπία: πχ  $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ )

επιπλέον περιορισμός/σχέση:  $p_B = p_C$

$$F = 1$$

$$F = (N - R) + 2 - P - 1 = (3 - 1) + 2 - 2 - 1 = 1$$

Περίπτωση 2Δ: **Αέρια και Υγρή φάση**. Η Υγρή φάση αποτελείται από καθαρό **A(l)**.  
Το Σύστημα έχει προκύψει από διάσπαση της ουσίας **A**.

Έχουμε: Αέρια φάση (A(g), B(g) και C(g) ) και Υγρή φάση (A(l))

Άρα:  $N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 2$  (αέρια και υγρή φάση)

$R = 1$  (μία χημική ισορροπία: πχ  $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ )

επιπλέον περιορισμός/σχέση:  $p_B = p_C$

$$F = 1$$

$$F = (N - R) + 2 - P - 1 = (3 - 1) + 2 - 2 - 1 = 1$$

Περίπτωση 2Ε: **Αέρια και Υγρή φάση, οι οποίες** περιλαμβάνουν και τις τρεις ουσίες.

Έχουμε: Αέρια φάση (A(g), B(g) και C(g) ) και Υγρή φάση (A(l), B(l) και C(l))

Άρα:  $N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 2$  (αέρια και υγρή φάση)

$R = 1$  (μία χημική ισορροπία: πχ  $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ )

$$F = 2$$

$$F = (N - R) + 2 - P = (3 - 1) + 2 - 2 = 2$$

*Σημείωση*: αν το Σύστημα της περίπτωσης 2Ε έχει προκύψει από διάσπαση **A**, δεν προκύπτει κάποια σχέση μεταξύ των πιέσεων των B(g) & C(g), διότι δεν είναι γνωστές οι κατανομές αυτών των συστατικών μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης

Παραδείγματα εφαρμογής Νόμου των Φάσεων.  
Υπολογισμοί Βαθμών Ελευθερίας Χημικών Συστημάτων

1. Μείγμα αερίων  $N_2$ ,  $H_2$  και  $NH_3$  σε συνθήκες που επιτρέπουν χημική δραστηριότητα

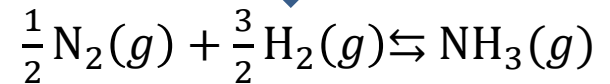
$N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 1$  (αέρια φάση)

$R = 1$

$C = N - R = 3 - 1 = 2$

$$F = (N - R) + 2 - P = 2 + 2 - 1 = 3$$



## Παραδείγματα εφαρμογής Νόμου των Φάσεων. Υπολογισμοί Βαθμών Ελευθερίας Χημικών Συστημάτων

1. Μείγμα αερίων  $N_2$ ,  $H_2$  και  $NH_3$  σε συνθήκες που επιτρέπουν χημική δραστηριότητα

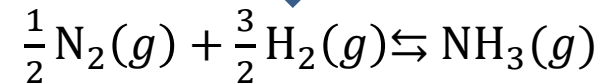
$N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 1$  (αέρια φάση)

$R = 1$

$C = N - R = 3 - 1 = 2$

$$F = (N - R) + 2 - P = 2 + 2 - 1 = 3$$



2. Μείγμα αερίων  $N_2$ ,  $H_2$  και  $NH_3$  σε συνθήκες που επιτρέπουν χημική δραστηριότητα και το οποίο έχει προκύψει από διάσπαση  $NH_3(g)$

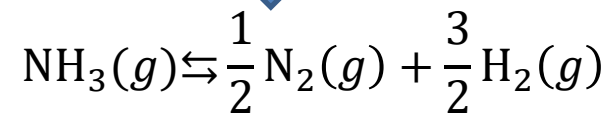
$N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 1$  (αέρια φάση)

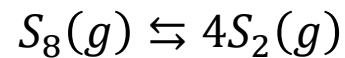
$R = 1$

*Επιπλέον περιορισμός:  $p_{H_2} = 3 p_{N_2}$*

$$F = (N - R) + 2 - P - 1 = 2 + 2 - 1 - 1 = 2$$



3. Ατμοί θείου ( $S_8(g)$ ,  $S_2(g)$ ) σε συνθήκες που επιτρέπουν χημική δραστηριότητα



$N = 2$  (δύο ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

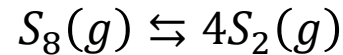
$P = 1$  (αέρια φάση)

$R = 1$

$C = N - R = 2 - 1 = 1$

$$F = (N - R) + 2 - P = 1 + 2 - 1 = 2$$

3. Ατμοί θείου ( $S_8(g)$ ,  $S_2(g)$ ) σε συνθήκες που επιτρέπουν χημική δραστηριότητα



$N = 2$  (δύο ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

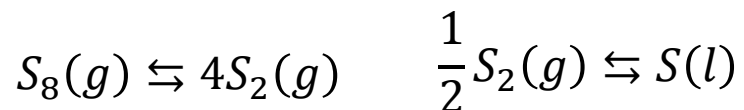
$P = 1$  (αέρια φάση)

$R = 1$

$C = N - R = 2 - 1 = 1$

$$F = (N - R) + 2 - P = 1 + 2 - 1 = 2$$

4. Ατμοί θείου ( $S_8(g)$ ,  $S_2(g)$ ) σε ισορροπία με υγρό θείο ( $S(l)$ ) σε συνθήκες που επιτρέπουν χημική δραστηριότητα



$N = 3$  (τρεις ουσίες «παρούσες στο Σύστημα»)

$P = 2$  (αέρια και υγρή φάση)

$R = 2$

$C = N - R = 3 - 2 = 1$

$$F = (N - R) + 2 - P = 1 + 2 - 2 = 1$$