

Σταθερότητα Φάσης και Μεταβάσεις Φάσεων

Φάση : μέρος σύνθετου συστήματος – ομογενές (χημική σύσταση – φυσικές ιδιότητες) – διαχωρισμός με οριακές επιφάνειες (νερό – υδρατμός)

Διαχωριστικές επιφάνειες φάσεων

Πλήρης ανάμιξη αερίων – δεν υπάρχουν διακριτές φάσεις αερίων σε ισορροπία

Διαχωριστική επιφάνεια : διαθερμική, κινητή, διαπερατή στην ύλη

Διαφορά στις εντατικές ιδιότητες (T, P, μ) → ροή μέχρι εξίσωση τους

Φάσεις σε ισορροπία : ίδιες εντατικές ιδιότητες (θερμοκρασία, πίεση, χημικό δυναμικό)

Κανόνας φάσεων Gibbs, $F = C + 2 - P$

F: βαθμοί ελευθερίας (αριθμός θερμοδυναμικών παραμέτρων που μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα)

P: αριθμός φάσεων

C: αριθμός συστατικών,

Συστήματα ενός συστατικού

Σύστημα ενός συστατικού και $n=1\text{mol}$

Αύξηση της Πίεσης \rightarrow αύξηση του χημικού δυναμικού, μ

Αύξηση της Θερμοκρασίας \rightarrow μείωση του χημικού δυναμικού, μ

Καθορισμός :

A) σημείου τήξης

B) σημείου βρασμού

Γ) σημείου εξάχνωσης

Δ) τριπλού σημείου

Αρχή : μετάβαση στην φάση με την μικρότερη τιμή χημικού δυναμικού

(θερμοδυναμικά σταθερότερη)

Καμπύλη εξάχνωσης

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P = -S_m, \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m$$

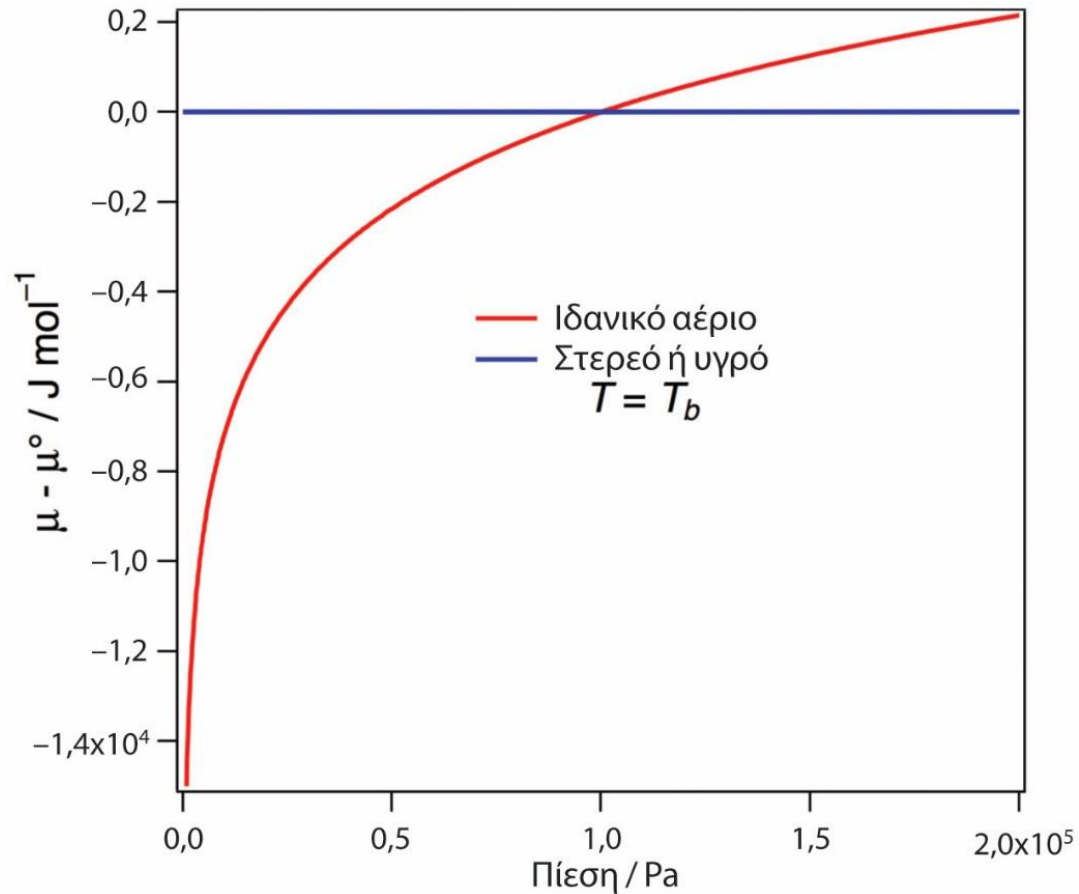
$$G_m = \mu$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

$$S_{m(g)} \gg S_{m(l)} > S_{m(s)}$$

$$V_{m(g)} \gg V_{m(l)} > V_{m(s)}$$

Επίδραση της πίεσης στο χημικό δυναμικό



Χημικό δυναμικό ως συνάρτηση της πίεσης.

Το χημικό δυναμικό ενός αερίου μεταβάλλεται σημαντικά με την πίεση.

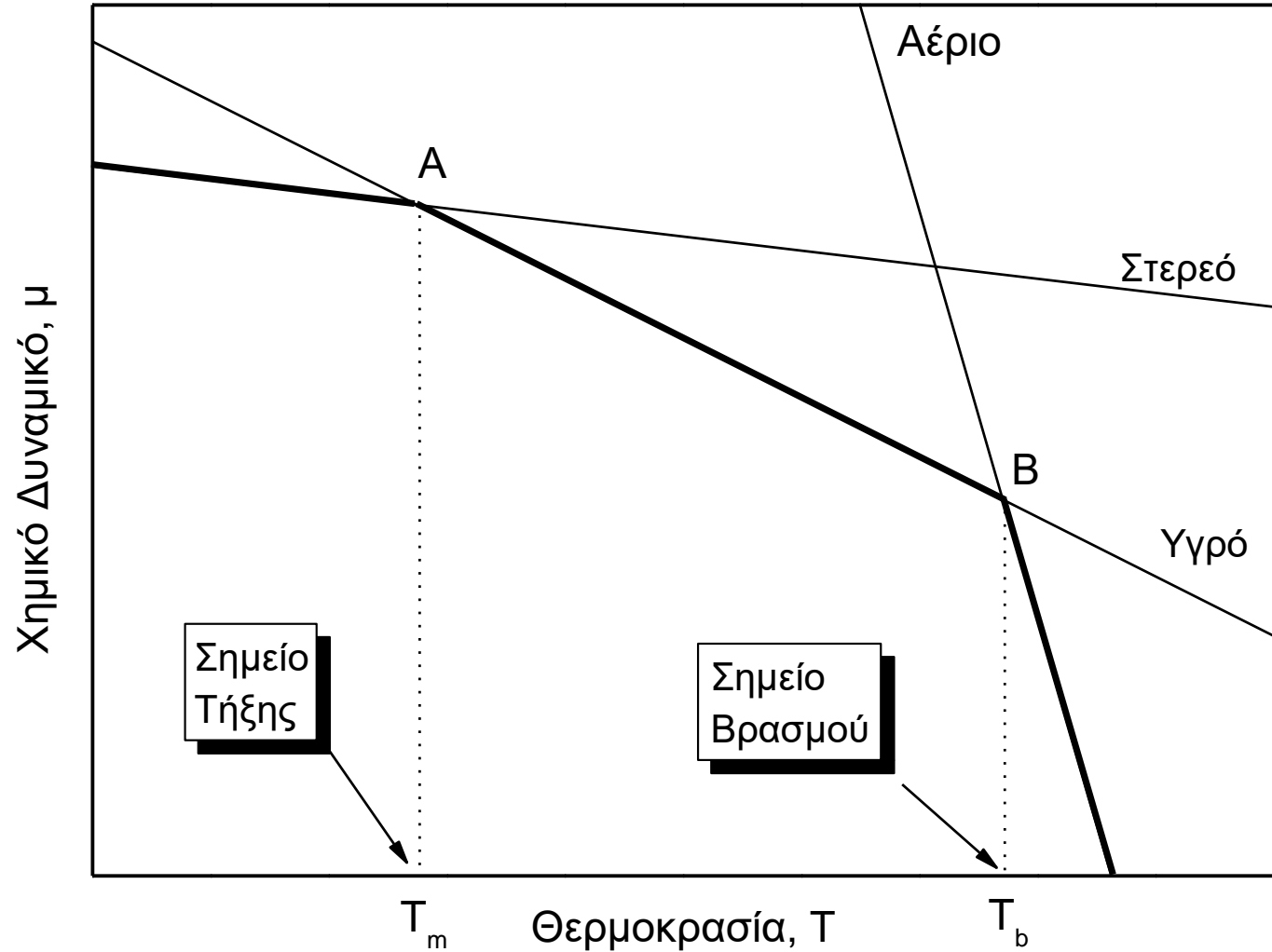
Αν και δεν είναι ανεξάρτητες της πίεσης, οι μεταβολές για τα υγρά και τα αέρια είναι ασήμαντες όταν συγκρίνονται με αυτές των αερίων στην ίδια περιοχή.

Διαφορετική επίδραση της θερμοκρασίας στις καμπύλες του χημικού δυναμικού

Δύο φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία όταν το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού στην φάση α είναι ίσο με το χημικό δυναμικό του ίδιου συστατικού στην φάση β

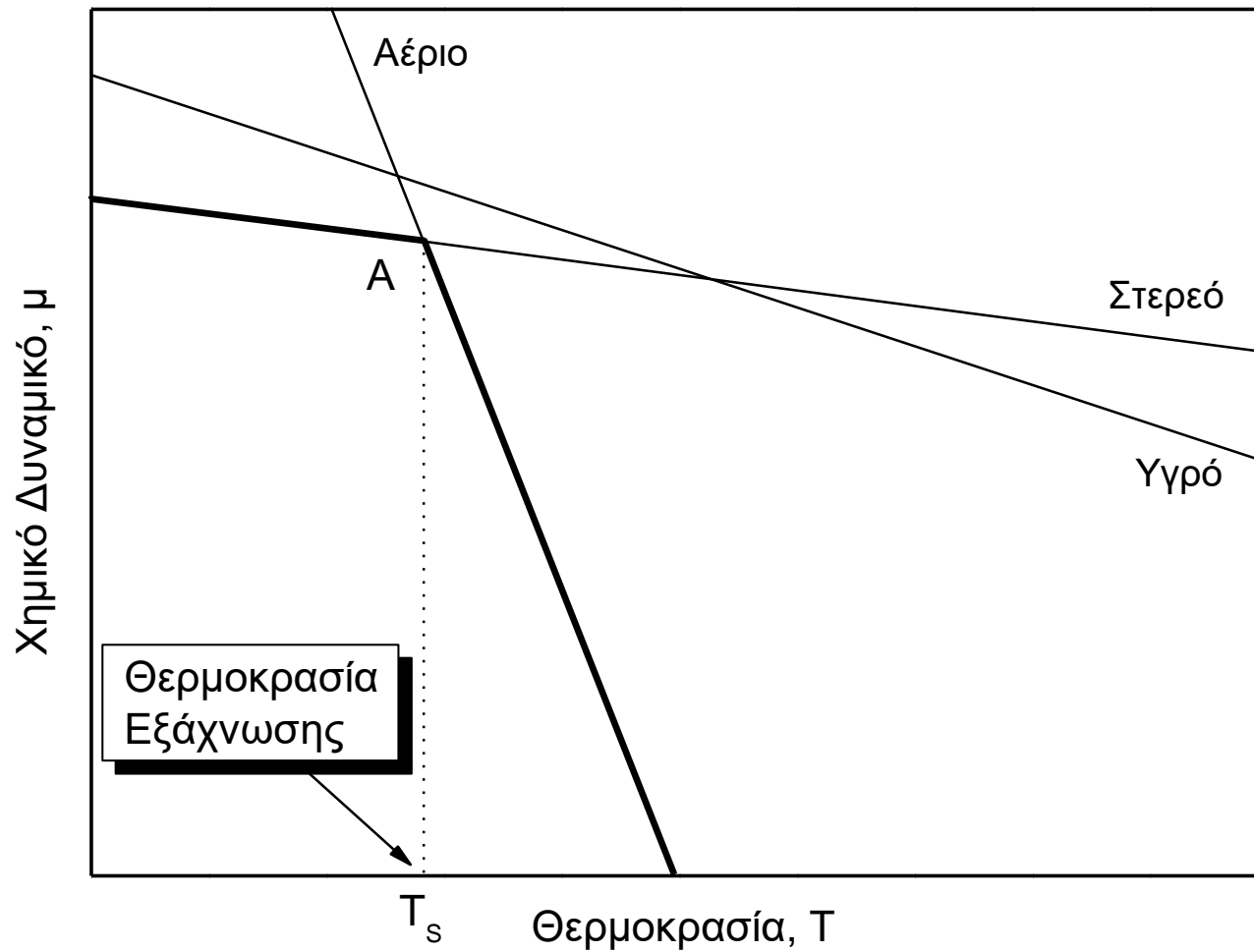
Ορισμός σημείου τήξης, T_m

Ορισμός σημείου βρασμού, T_b



Σημαντική μείωση της πίεσης

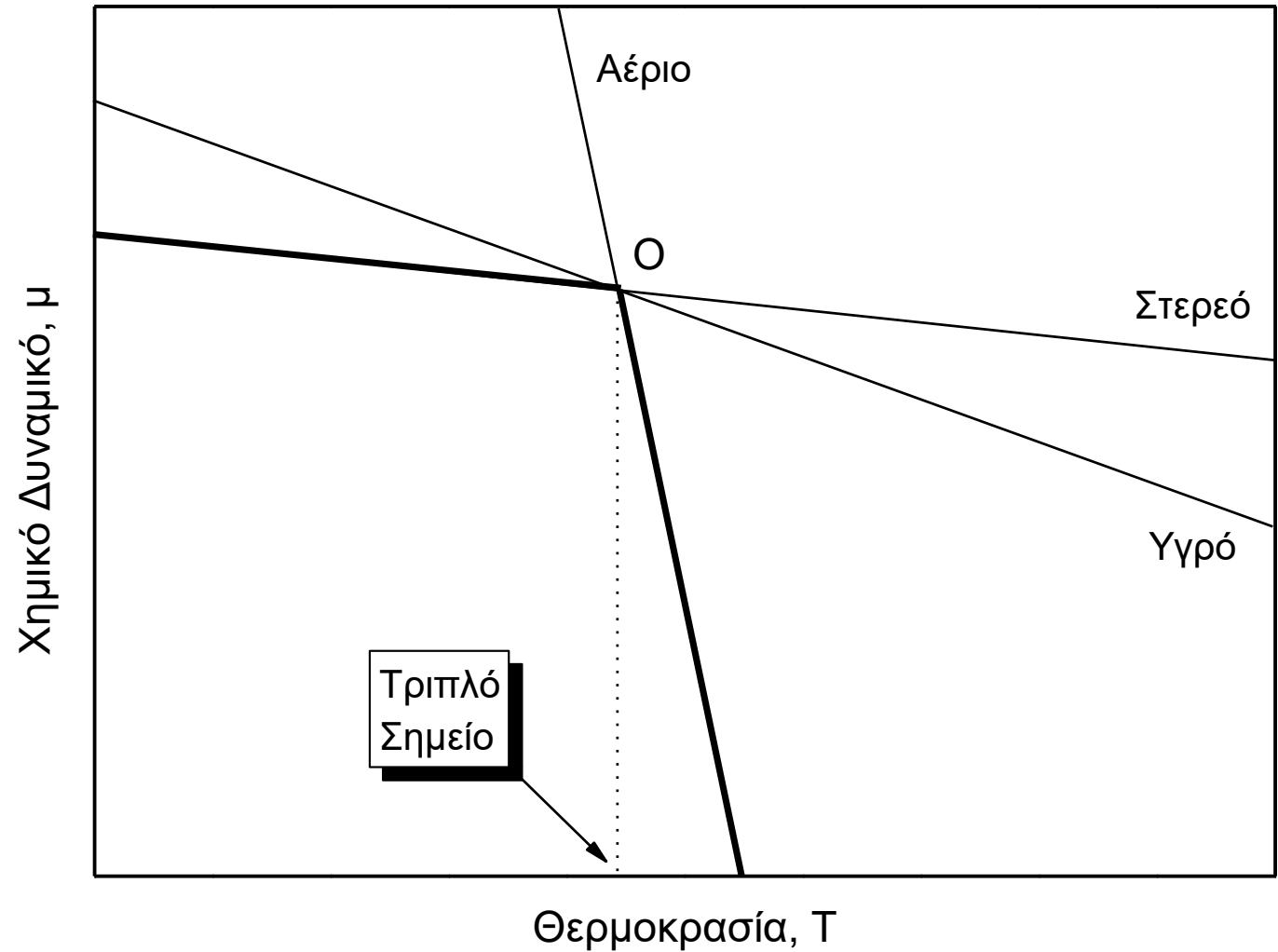
Ορισμός θερμοκρασίας
εξάχνωσης, T_s

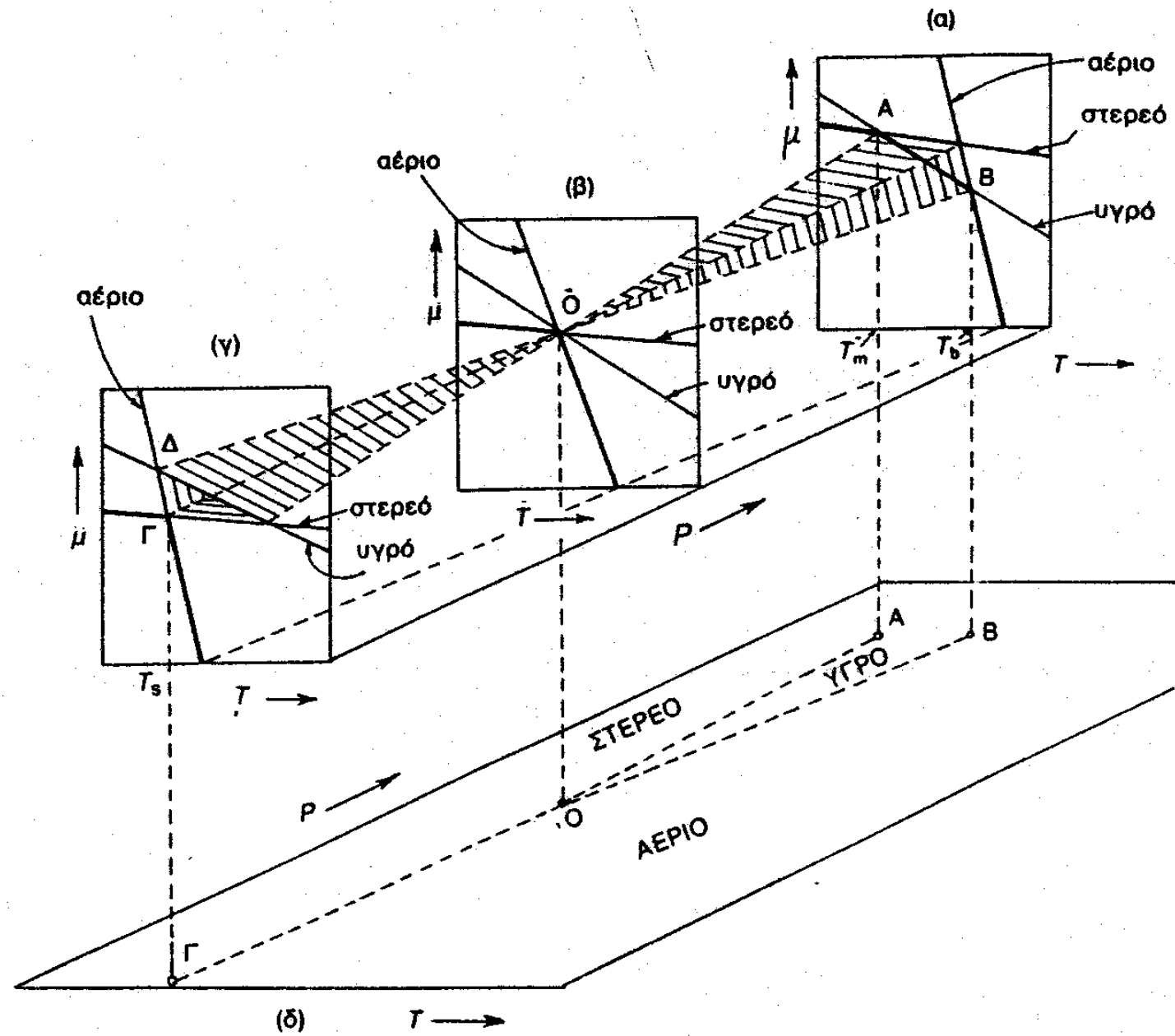


Ενδιάμεση πίεση

Τριπλό σημείο, συνύπαρξη τριών φάσεων
Αριθμός θερμοδυναμικών βαθμών
ελευθερίας, $F = 0$

$$\mu_{\text{στερεού}}(T, P) = \mu_{\text{υγρού}}(T, P) = \mu_{\text{αερίου}}(T, P)$$





Διαγράμματα Φάσεων

Φάση = $f(\text{πίεση}, \text{θερμοκρασία})$

Για ένα συστατικό :

$$C = 1 \text{ και } F = 3 - P$$

Κανόνας των Φάσεων

A) $P = 1, F = 2$ (διμεταβλητό), περιοχές στερεού, υγρού & αερίου

B) $P = 2, F = 1$ (μονομεταβλητό), κατά μήκος των καμπυλών ισορροπίας

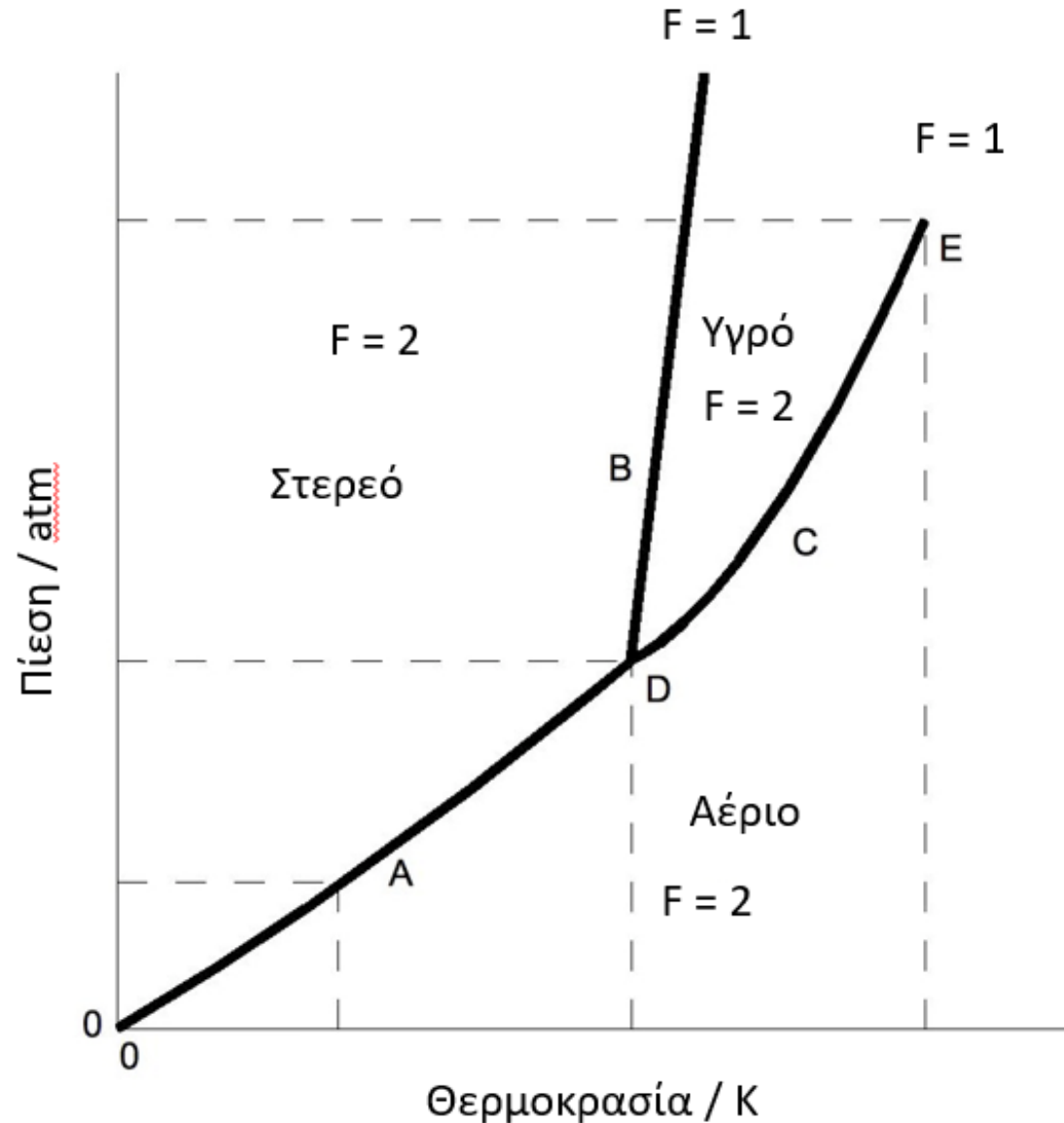
A: καμπύλη εξάχνωσης

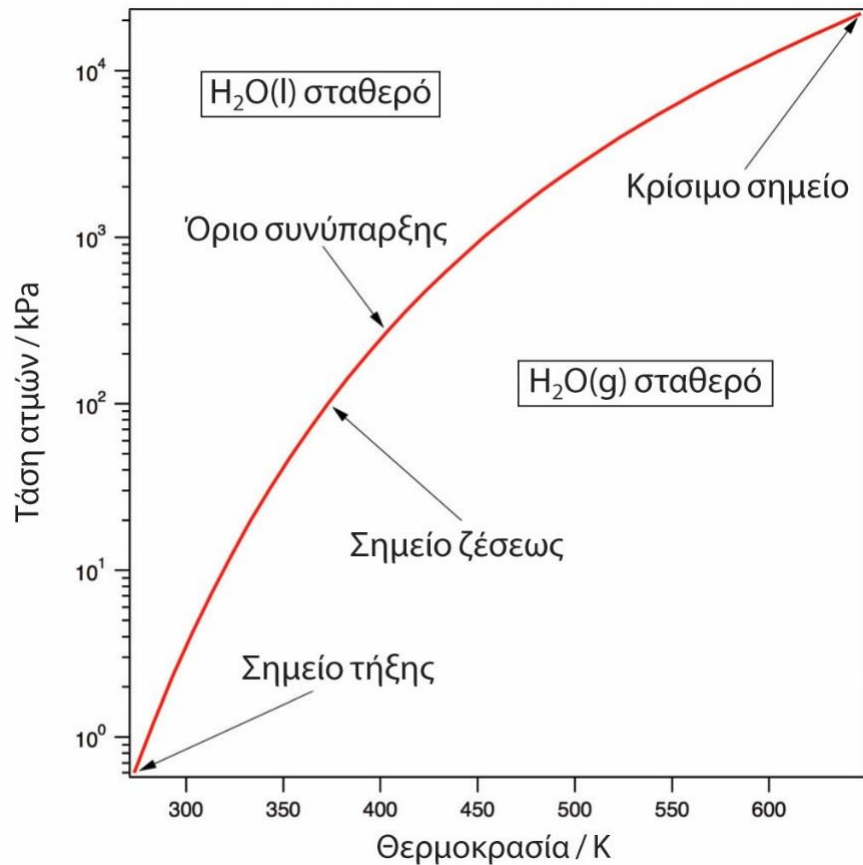
B: καμπύλη τήξης

C: καμπύλη εξάτμισης

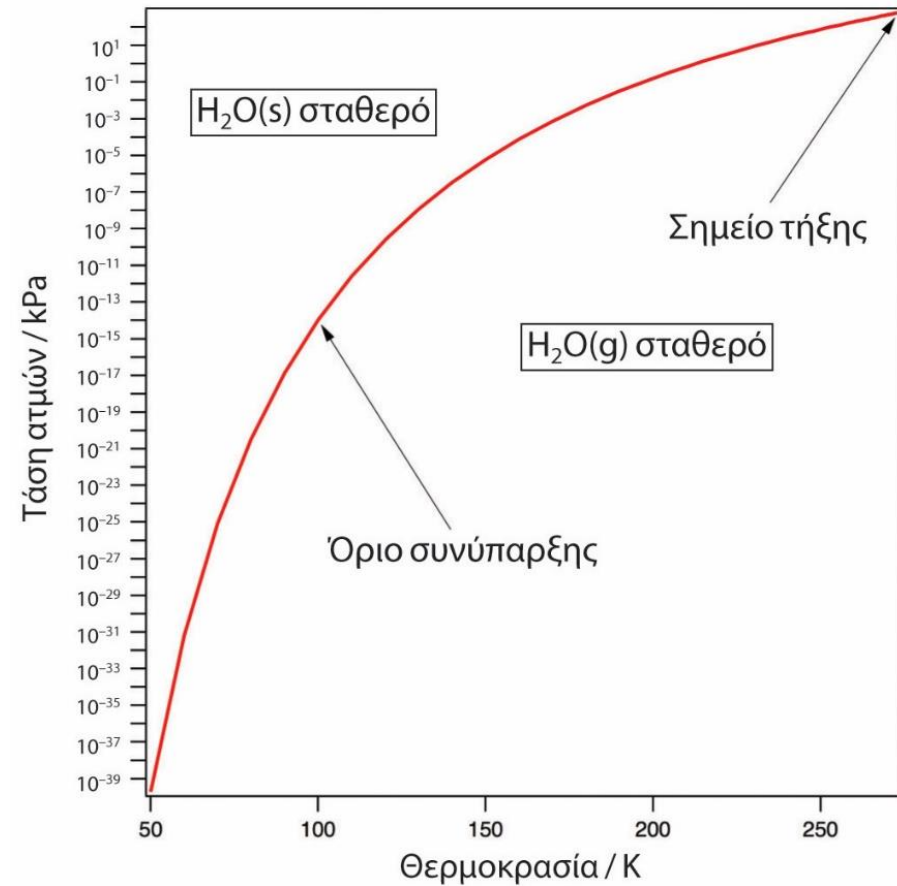
E: κρίσιμο σημείο

Γ) $P = 3, F = 0$ (αμετάβλητο) στο τριπλό σημείο





Η καμπύλη που περιγράφει την τάση ατμών ισορροπίας των ατμών του νερού πάνω από το υγρό νερό αναπαριστά το όριο συνύπαρξης μεταξύ αυτών των δύο φάσεων.



Η καμπύλη που περιγράφει την τάση ατμών ισορροπίας των ατμών του νερού πάνω από το στερεό νερό αναπαριστά την καμπύλη συνύπαρξης για εξάχνωση.

Διάγραμμα Φάσεων του νερού (1)

Καμπύλες τήξεως, εξάτμισης, εξάχνωσης

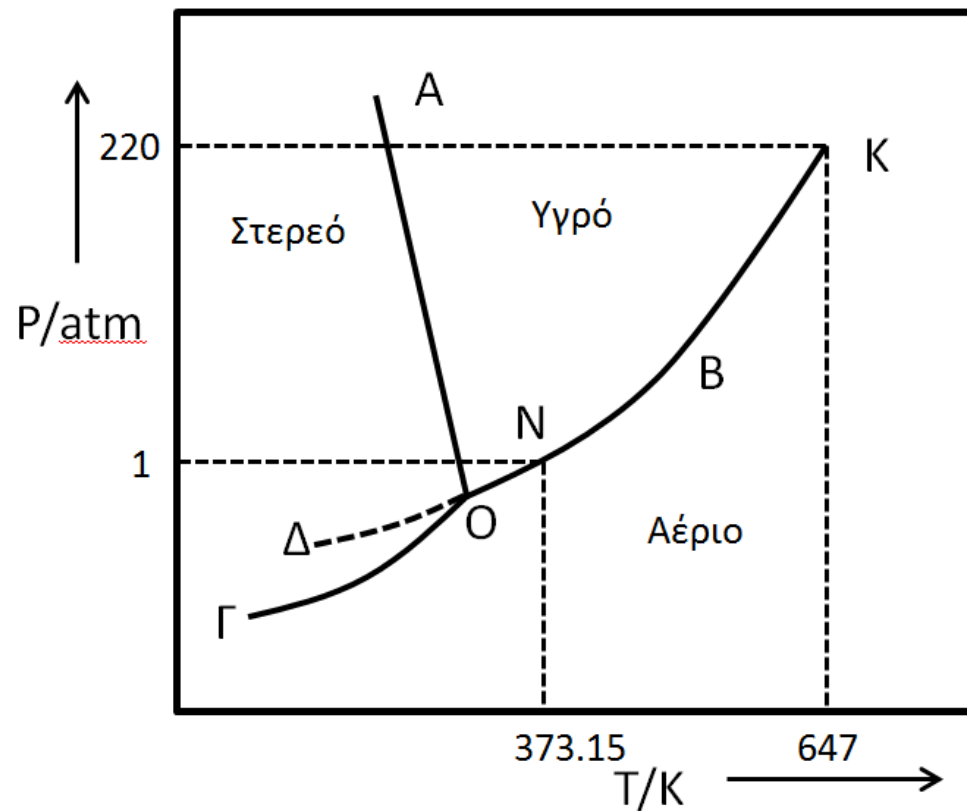
Κρίσιμο σημείο, Κ (374°C, 217.7atm)

Υπέρτηξη (καμπύλη ΟΔ)

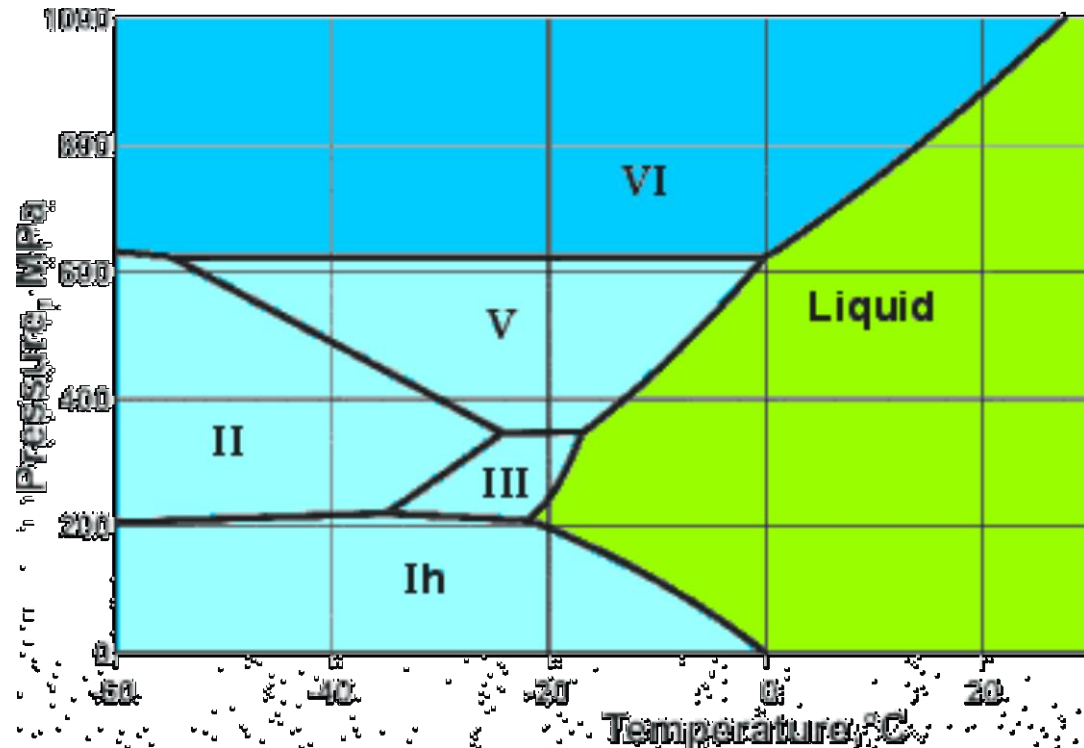
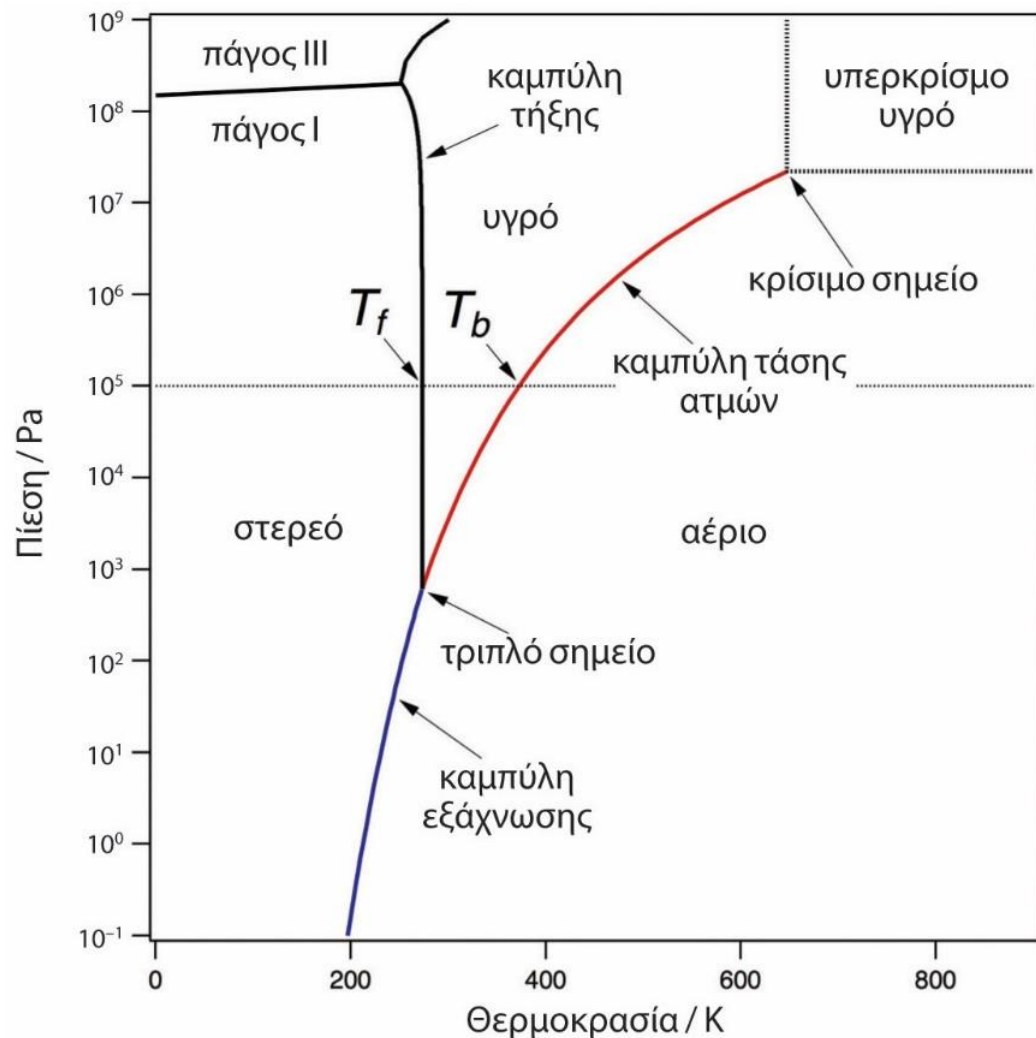
Ξήρανση υπό κενό και ψύξη
(λυοφιλοποίηση)

Καθορισμός τριπλού σημείου
(0.01°C, 4,58mmHg)

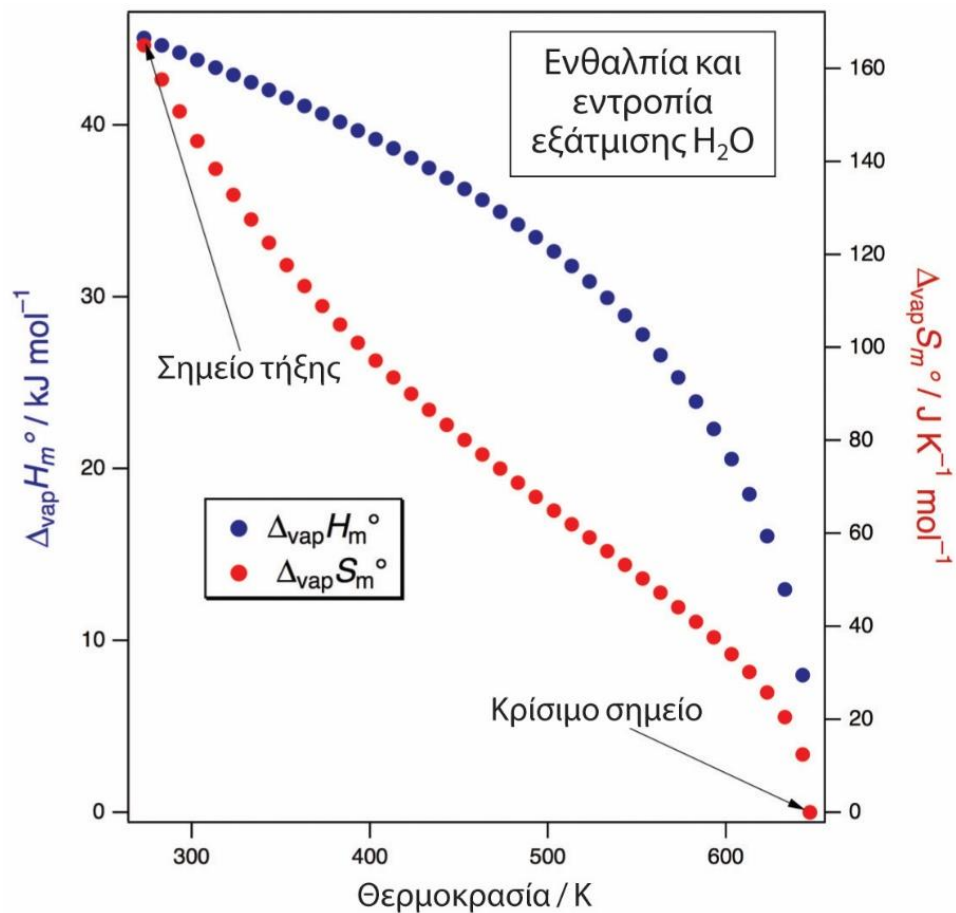
Επιδράσεις αρνητικής κλίσης



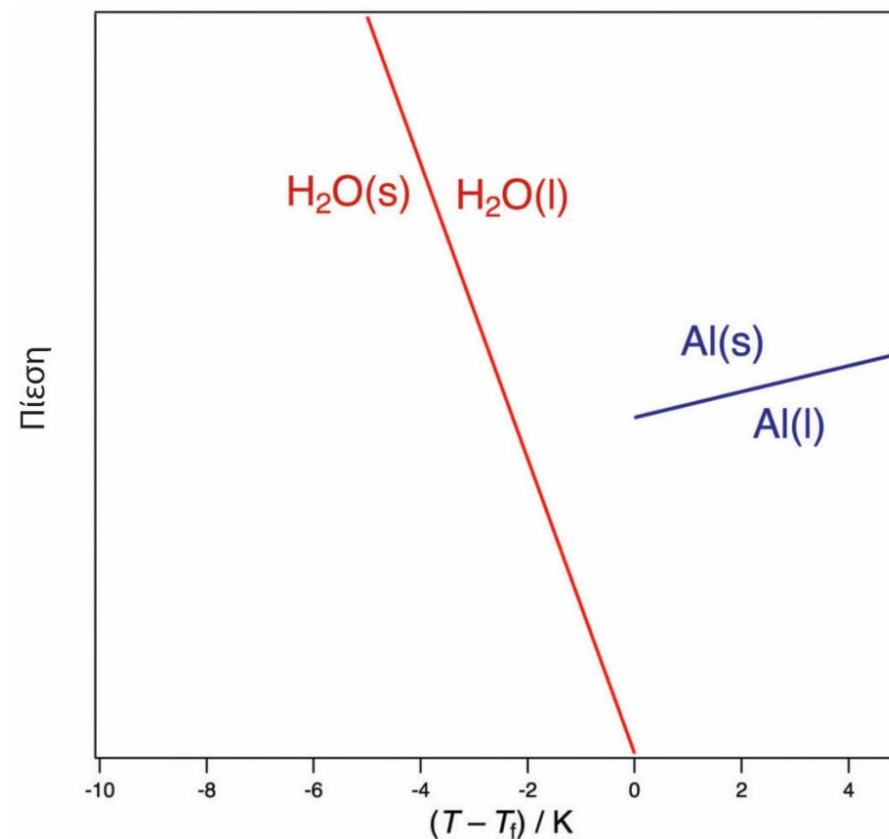
Διάγραμμα Φάσεων του νερού (2)



Διάγραμμα φάσεων νερού : περισσότερα τριπλά σημεία – διαφορετικές μορφές πάγου



Μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπία εξάτμισης του νερού από τους 273,16 K (πρότυπο σημείο τήξης) έως τους 647,10 K (κρίσιμη θερμοκρασία) σε πρότυπη πίεση.



Η αύξηση της πίεσης στα περισσότερα υλικά οδηγεί σε αύξηση του σημείου τήξης T_f , όπως φαίνεται για το Al. Το νερό επιδεικνύει ανώμαλη συμπεριφορά και το σημείο τήξης μειώνεται από την εφαρμογή πίεσης

Διαγράμματα Φάσεων (2)

Λυοφιλοποίηση (Lyophilization)

Απομάκρυνση του διαλύτη με ψύξη του διαλύματος και εφαρμογή κενού – εξάχνωση του διαλύτη

Προστασία θερμοευαίσθητων μορίων

Εφαρμογή :

1. Φαρμακευτική μορφοποίηση
2. Βιομηχανία Τροφίμων

Επίδραση της αρνητικής κλίσης στο διάγραμμα φάσεων του νερού

Μείωση του σημείου τήξης με την αύξηση της πίεσης

Κίνηση παγετώνων

Κίνηση σε πάγο

Υπέρψυχρο νερό : δεν μπορεί να υπάρξει σε θερμοκρασία χαμηλότερη των -48°C

Καθαρότητα του νερού – ατμοσφαιρική πίεση

Ο σχηματισμός πάγου ξεκινά από λεπτά διαμερισμένα σωματίδια (σκόνη) ή άλλες προσμίξεις

Διάγραμμα φάσεων του θείου

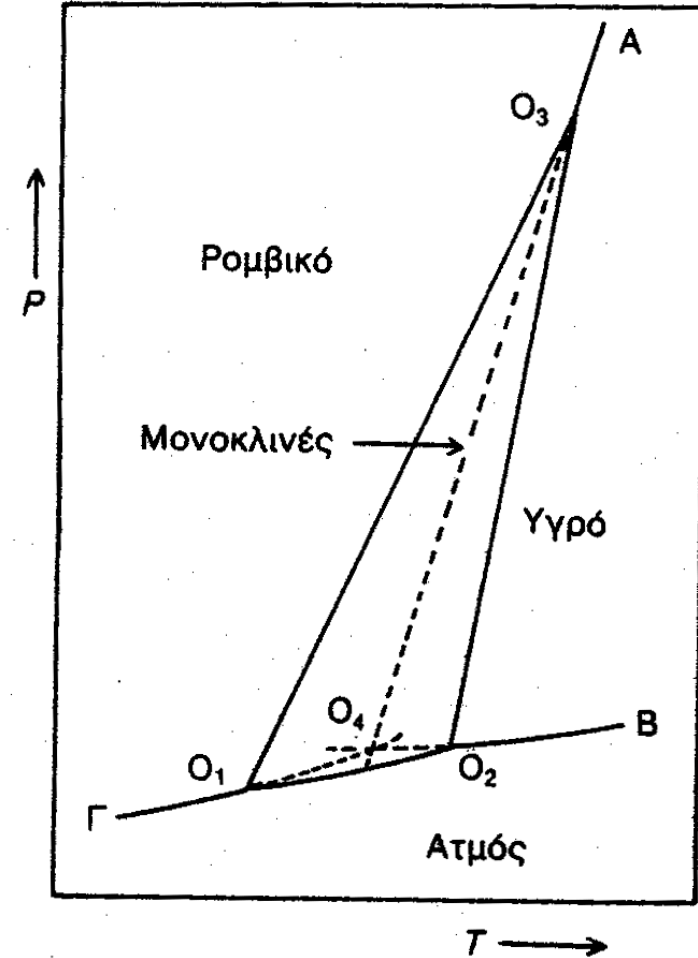
Διάγραμμα φάσεων Θείου

Τρία τριπλά σημεία

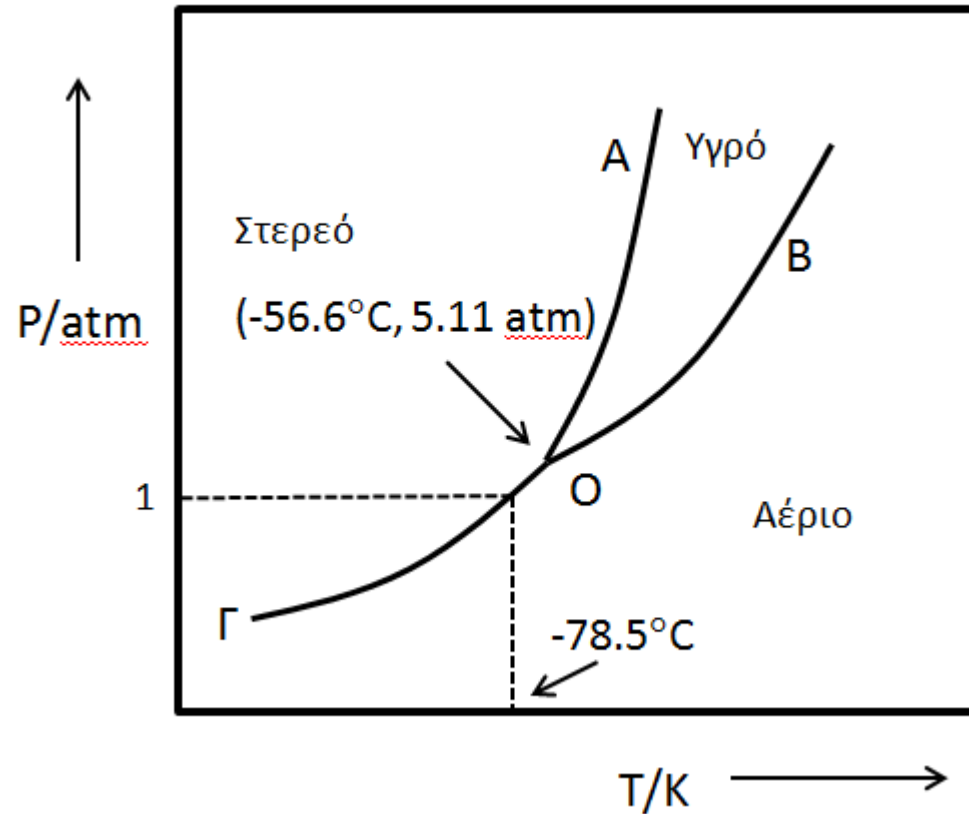
Δύο στερεές κρυσταλλικές φάσεις

Σταθερότερη μορφή: ρομβικό θείο

S (ρομβικό) \rightarrow S (μονοκλινές)



Διάγραμμα φάσεων του Διοξειδίου του Άνθρακα



Ξηρός πάγος : στερεό διοξείδιο του άνθρακα, πολύ χαμηλή θερμοκρασία, δεν αφήνει υγρά κατάλοιπα, χρησιμοποιείται για την μεταφορά ευαίσθητων βιοδραστικών ενώσεων

Μεταβολές θερμοδυναμικών παραμέτρων (2)

Μεταβολή σε σταθερή P και T

q_p : θερμότητα σε σταθερή P και T

Λανθάνουσα θερμότητα

A) θερμότητα τήξης

B) θερμότητα εξάτμισης

Γ) θερμότητα εξάχνωσης

Υπολογισμός ΔU_m

Κανόνας TROUTON

$$\Delta S_{\text{εξαιερ.}} = 90 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

(στο κανονικό σημείο ζέσεως των υγρών)

Υγρά με σύζευξη μορίων (αλκοόλες) δεν ακολουθούν τον νόμο TROUTON

(διαμοριακές δυνάμεις)

$$\Delta S_{\text{εξαιερ.}} = 109 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ (νερό)}$$

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

$$\Delta H_m = q_p = L$$

$$\Delta H_m = \Delta U_m + P * \Delta V_m$$

$$\Delta V_m = V_m (\beta) - V_m (\alpha)$$

$$\Delta H_{\text{εξαιερ.}} = 90 * T_b \text{ J.mol}^{-1}$$

Θεωρητική βάση για τα διαγράμματα P - T

Ασυνεχής μεταβολή V, S, U κατά την αλλαγή φάσεων (γραφικές παραστάσεις)

Αντιστρεπτές μεταβολές φάσεων στις καμπύλες ισορροπίας

Ίδια P και T και στις δύο φάσεις – κανονικό σημείο τήξεως και ζέσεως του νερού (σε P = 1atm)

Φάσεις α και β σε ισορροπία :

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta)$$

$$G_m(\alpha) = H_m(\alpha) - T * S_m(\alpha)$$

$$G_m(\beta) = H_m(\beta) - T * S_m(\beta)$$

$$G_m(\beta) - G_m(\alpha) = H_m(\beta) - H_m(\alpha) - T[S_m(\beta) - S_m(\alpha)]$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T * \Delta S_m$$

$$G_m = \mu$$

$$\Delta G_m = G_m(\beta) - G_m(\alpha) = \mu(\beta) - \mu(\alpha) = 0$$

Εξίσωση CLAPEYRON (1)

Καμπύλες ισορροπίας $P = P(T)$

Αναλυτική μορφή

Κλίση καμπυλών ισορροπίας

$$dP/dT = P' = P'(T)$$

Δύο φάσεις σε ισορροπία

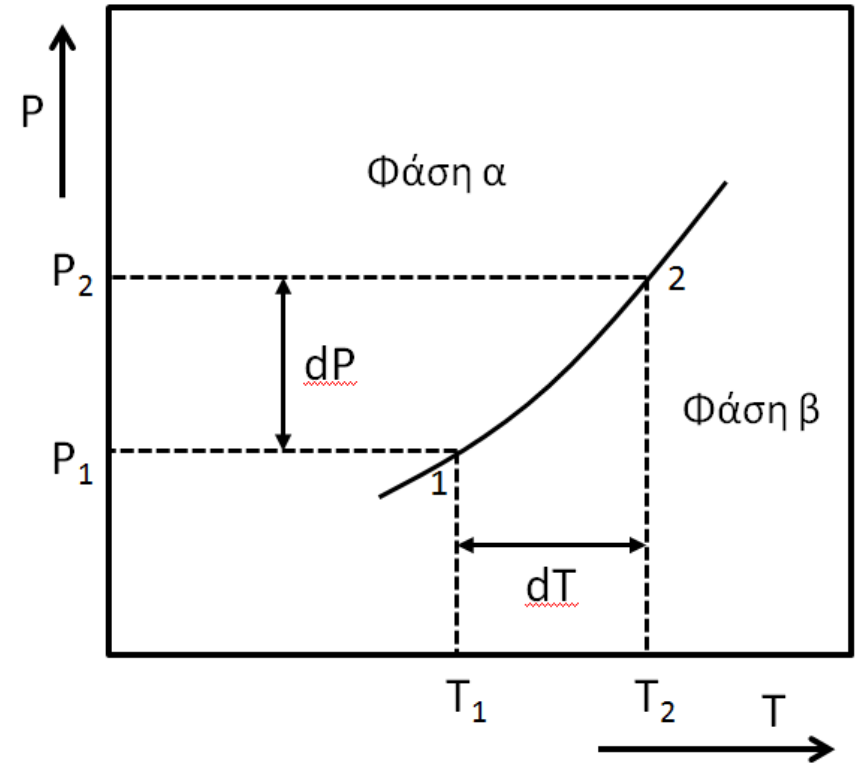
$$T(\alpha) = T(\beta), P(\alpha) = P(\beta), \mu(\alpha) = \mu(\beta)$$

Μεταβολή κατά μήκος της καμπύλης κατά $\Delta T \rightarrow \Delta P$ και $\Delta\mu$

Εξίσωση Gibbs-Duhem για κάθε φάση

$$S^*dT - V^*dP + n^*d\mu = 0 \rightarrow$$

$$d\mu = -S_m^*dT + V_m^*dP$$



Εξίσωση CLAPEYRON (2)

$$d\mu = -S_m(\alpha) * dT + V_m(\alpha) * dP$$

$$d\mu = -S_m(\beta) * dT + V_m(\beta) * dP$$

$$[S_m(\beta) - S_m(\alpha)] * dT = [V_m(\beta) - V_m(\alpha)] * dP \Rightarrow$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{S_m(\beta) - S_m(\alpha)}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)} \text{ (εξ. Clapeyron)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T * \Delta V_m}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξαερ.}}}{T[V_m(\text{g}) - V_m(\text{l})]} > 0$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξαχν.}}}{T[V_m(\text{g}) - V_m(\text{s})]} > 0$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{τηξ.}}}{T[V_m(\text{l}) - V_m(\text{s})]} > \acute{\eta} < 0$$

$$\Delta H_{\text{τηξ.}} + \Delta H_{\text{εξαερ.}} = \Delta H_{\text{εξαχν.}}$$

Εξίσωση CLAUSIUS - CLAPEYRON (1)

Απλοποίηση εξίσωσης Clapeyron

Χαμηλή τάση ατμών

Εξάτμιση – Εξάχνωση

Θέτουμε $V_m(g) \gg V_m(l), V_m(s)$

$$V_m(g) = RT/P$$

Εξίσωση Clausius-Clapeyron :

Περιορισμός σε σχετικά στενή περιοχή
θερμοκρασιών (50-100°C) για σταθερή τιμή
 ΔH

I : σταθερά ολοκλήρωσης

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξάερ.}}}{T \cdot V_m(g)} = \frac{P \cdot \Delta H_{\text{εξάερ.}}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξάερ.}}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξάερ.}}}{RT^2}$$

$$\int d \ln P = \int \frac{\Delta H_{\text{εξάερ.}}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_{\text{εξάερ.}}}{R} \int T^{-2} dT$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{εξάερ.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + I$$

Εξίσωση CLAUSIUS - CLAPEYRON (2)

Εκθετική μορφή της $P = P(T)$

Πειραματικός υπολογισμός του ΔH :

γραφική παράσταση του $\ln P$ έναντι του $1/T \rightarrow$
ευθεία με κλίση = $-\Delta H/R$

Υπολογισμός θερμότητας εξάτμισης καθαρών
ενώσεων

Θερμότητα εξάτμισης \neq σταθερή

ΔH : μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας

Κρίσιμη θερμοκρασία : $\Delta H = 0$

$$P = \exp(I) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{εξαερ.}}}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{εξαερ.}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Μετατροπές Φάσεων Δευτέρας Τάξεως

Διαφορές από τις μετατροπές φάσεων πρώτης τάξεως : ασυνεχής μεταβολή των V , U , S με την θερμοκρασία – ύπαρξη λανθάνουσας θερμότητας

Μετατροπές δευτέρας τάξεως : $\Delta H_m = 0$ και $\Delta S_m = 0$

Παραδείγματα :

A) μετατροπή σιδηρομαγνητικών σε παραμαγνητικά στερεά

B) Υπεραγωγιμότητα μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες

Γ) Μετατροπή υγρού He-I σε υγρό He-II (2K) (υπέρρευστη κατάσταση)

- έχει 1000 φορές μικρότερη ιξώδες από το αέριο υδρογόνο
- έχει 1000 φορές μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από τον χαλκό
- διέρχεται από τριχοειδείς σωλήνες ($\delta < 0.01\text{mm}$) χωρίς τριβή σε μερικά sec – αέριο He χρειάζεται αρκετές εβδομάδες