

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Χρήστος Κορδούλης

Η δημιουργία των διαφανειών που ακολουθούν έχει στηριχθεί σε σχήματα και θεωρία από το 4^ο κεφάλαιο του Βιβλίου «Φυσικοχημεία» των Peter Atkins και Julio de Paula, 9^η έκδοση, Μετάφραση στα Ελληνικά του εκδοτικού οίκου Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Μια **φάση** είναι μια μορφή της ύλης που είναι σε όλη της την έκταση ομοιόμορφη σε χημική σύσταση και φυσική κατάσταση.

Η στερεή, η υγρή ή η αέρια φάση μιας ουσίας

Ο **αριθμός των φάσεων** σε ένα σύστημα συμβολίζεται με ***P***.

Ένα αέριο, ένα μείγμα αερίων, δύο πλήρως αναμείξιμα υγρά, ένα διάλυμα στερεού σε υγρό (π.χ. διάλυμα NaCl σε νερό) και ο πάγος είναι συστήματα μιας φάσης (***P=1***)

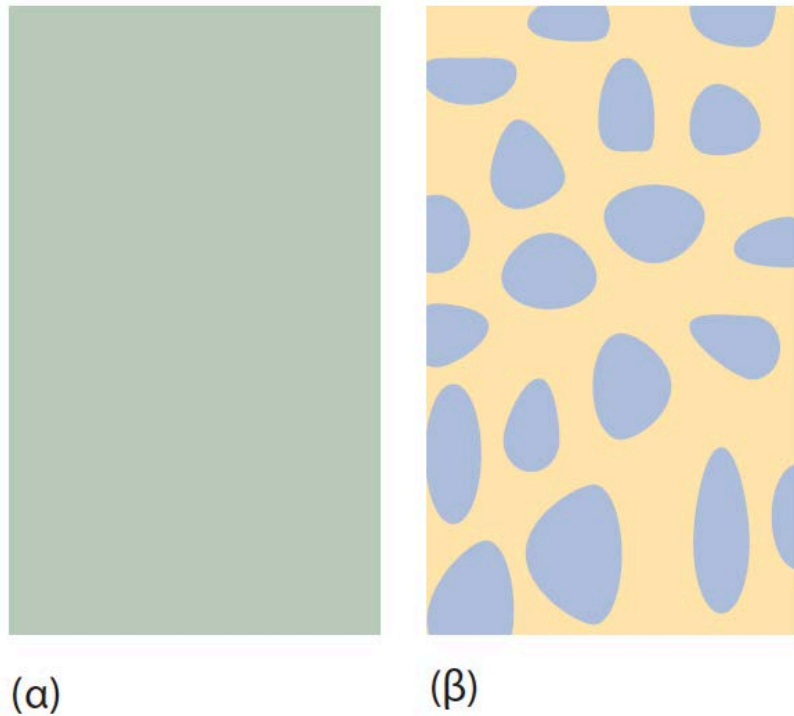
Ένα μείγμα πάγου και νερού είναι σύστημα δύο φάσεων (***P=2***)

Ένα σύστημα στο οποίο το ανθρακικό ασβέστιο υπόκειται σε θερμική διάσπαση αποτελείται από δυο στερεές φάσεις και μια αέρια (***P=3***)



Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Ένα αιώρημα είναι ομοιόμορφο σε μακροσκοπική κλίμακα αλλά όχι σε μικροσκοπική ($P=2$)



Σχ. 4.1 Η διαφορά μεταξύ (α) ενός διαλύματος μίας φάσης, στο οποίο η σύσταση είναι ομοιόμορφη σε μικροσκοπική κλίμακα, και (β) ενός αιωρήματος, στο οποίο περιοχές ενός συστατικού είναι ενσωματωμένες στο δεύτερο συστατικό.

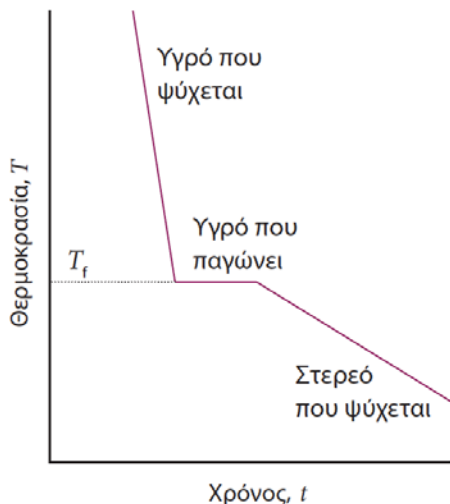
Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Μια **μετάπτωση φάσης**, η αυθόρμητη δηλαδή μετατροπή μιας φάσης σε μια άλλη, συμβαίνει σε μια χαρακτηριστική θερμοκρασία για δεδομένη πίεση.

Σε πίεση 1atm η σταθερή φάση του νερού σε:

- θερμοκρασία $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, είναι ο πάγος
- θερμοκρασία $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, είναι το υγρό νερό
- θερμοκρασία $= 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ οι δυο φάσεις είναι σε ισορροπία, αυτή είναι η **θερμοκρασία μετάπτωσης**.

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας μετάπτωσης μπορεί να προσδιοριστεί με **θερμική ανάλυση** ή άλλες μεθόδους (π.χ. διαφορική θερμιδομετρία, περίθλαση ακτίνων-Χ κ.ά.)



Σχ.4.2 Μια καμπύλη ψύξης σε σταθερή πίεση. Το οριζόντιο τμήμα αντιστοιχεί στην παύση της πτώσης της θερμοκρασίας ενώ συμβαίνει η πρώτης τάξης εξώθερμη μετάπτωση (πήξη). Η παύση αυτή μας δίνει τη δυνατότητα να εντοπίσουμε το T_f ακόμα και αν η μετάπτωση δεν είναι αντιληπτή με απευθείας παρατήρηση.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Μια **μετάπτωση φάσης**, που προβλέπεται από τη θερμοδυναμική να είναι αυθόρμητη μπορεί να προχωρά τόσο αργά ώστε στην πράξη να μην είναι σημαντική.

Σε πίεση 1atm και θερμοκρασία περιβάλλοντος ο γραφίτης είναι η σταθερή φάση του άνθρακα (μικρότερη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs) και όχι το διαμάντι. Επομένως, υπάρχει η θερμοδυναμική τάση το διαμάντι να μετατραπεί σε γραφίτη. Αυτό όμως δεν παρατηρείται, καθώς απαιτεί την μετακίνηση ατόμων άνθρακα, που είναι πολύ αργή διεργασία στα στερεά, εκτός εάν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή.

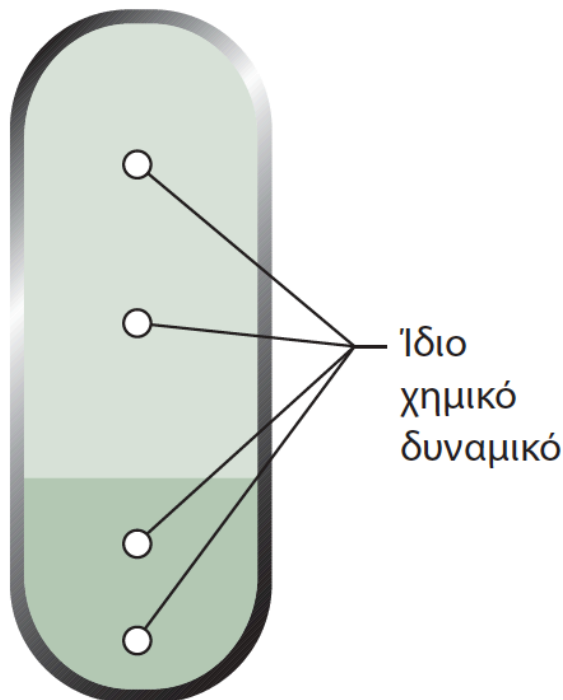
Στα αέρια και τα υγρά η ευκινησία των μορίων επιτρέπει γρήγορες μεταπτώσεις φάσης, αλλά τα στερεά μπορεί να εγκλωβιστούν σε μια θερμοδυναμικά ασταθή φάση (**μετασταθή φάση**) για κινητικούς λόγους.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Θερμοδυναμικά κριτήρια για τη σταθερότητα των φάσεων

Χημικό δυναμικό (μ) μιας ουσίας είναι η γραμμομοριακή της ενέργεια *Gibbs* (G_m) και είναι ένα μέτρο του δυναμικού (της τάσης) μιας ουσίας σε ένα σύστημα να υποστεί μεταβολή.

Σύμφωνα με το 2^ο Θερμοδυναμική Νόμο, στην ισορροπία, το μ μιας ουσίας είναι το ίδιο σε όλη την έκταση του δείγματος, ανεξάρτητα από το πόσες φάσεις υπάρχουν.



Σχ. 4.3 Όταν δύο ή περισσότερες φάσεις είναι σε ισορροπία, το χημικό δυναμικό μιας ουσίας (και, για ένα μείγμα, ενός συστατικού του) είναι το ίδιο σε όλες τις φάσεις, και σε κάθε σημείο της ίδιας φάσης.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Θερμοδυναμικά κριτήρια για τη σταθερότητα των φάσεων

Θεωρείστε ένα σύστημα στο οποίο το χημικό δυναμικό μιας ουσίας είναι μ_1 σε μια θέση και μ_2 σε μια άλλη. Οι θέσεις μπορεί να είναι στην ίδια σε διαφορετικές φάσεις.

Όταν απειροστή ποσότητα dn της ουσίας μεταφερθεί από τη μια θέση στην άλλη, ενέργεια *Gibbs* του συστήματος μεταβάλλεται κατά $-\mu_1 dn$ όταν υλικό μετακινείται από τη θέση 1, και κατά $+\mu_2 dn$ όταν το υλικό αυτό προστίθεται στη θέση 2.

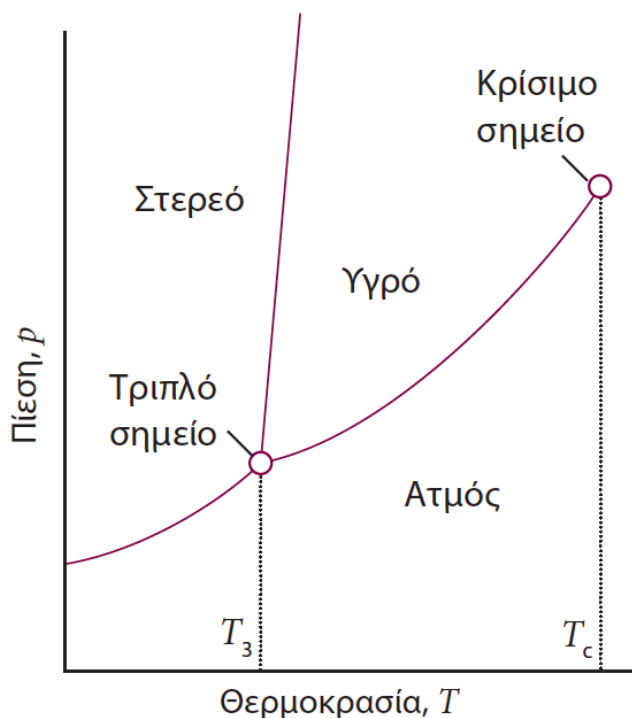
Η ολική μεταβολή είναι **$dG=(\mu_2-\mu_1)dn$** .

Αν το χημικό δυναμικό στη θέση 1 είναι μεγαλύτερο από εκείνο στη θέση 2 ($\mu_1 > \mu_2$) η μεταφορά της ουσίας συνδέεται με ελάττωση του G ($dG < 0$) και τείνει να συμβεί αυθόρμητα.

Μόνο αν $\mu_1 = \mu_2$ δεν υπάρχει μεταβολή του G , και μόνο τότε το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Οριακές γραμμές φάσεων



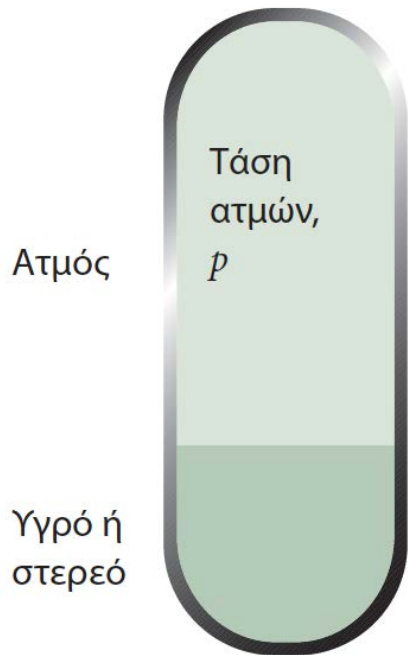
Σχ.4.4 Οι γενικές περιοχές πίεσης και θερμοκρασίας όπου το στερεό, το υγρό ή το αέριο είναι σταθερό (δηλαδή, έχει ελάχιστη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs) φαίνονται σε αυτό το διάγραμμα φάσεων. Παραδείγματος χάριν, η στερεή φάση είναι η πιο σταθερή φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Στις ακόλουθες παραγράφους εντοπίζουμε τις ακριβείς οριακές γραμμές μεταξύ των περιοχών.

Το **διάγραμμα φάσεων** μιας καθαρής ουσίας δείχνει τις περιοχές της πίεσης και της θερμοκρασίας στις οποίες οι διάφορες φάσεις της ουσίας είναι θερμοδυναμικά σταθερές.

Οι γραμμές που διαχωρίζουν τις περιοχές ονομάζονται **οριακές γραμμές φάσεων** (ή καμπύλες συνύπαρξης) και δείχνουν τις τιμές p και T στις οποίες οι δυο φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία και τα χημικά δυναμικά τους είναι ίσα.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης



Σχ.4.5 Η τάση ατμών ενός υγρού ή στερεού είναι η πίεση που ασκείται από τους ατμούς όταν βρίσκονται σε ισορροπία με τη συμπυκνωμένη φάση.

Σε ένα κλειστό δοχείο που υπάρχει μια καθαρή ουσία η πίεση των ατμών της όταν αυτοί βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό ονομάζεται **τάση ατμών** του υγρού.

Η οριακή γραμμή υγρού-ατμού σε ένα διάγραμμα φάσεων δείχνει πως μεταβάλλεται η **τάση ατμών** του υγρού με τη θερμοκρασία.

Η οριακή γραμμή στερεού-ατμού σε ένα διάγραμμα φάσεων δείχνει την εξάρτηση από τη θερμοκρασία της **τάσης ατμών εξάχνωσης**, δηλαδή της τάσης ατμών της στερεής φάσης.

Η τάση ατμών μιας ουσίας αυξάνει με τη θερμοκρασία διότι σε υψηλότερη θερμοκρασία περισσότερα μόρια έχουν αρκετή ενέργεια για να διαφύγουν από τα γειτονικά τους.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης

Όταν ένα υγρό θερμαίνεται σε **ανοιχτό δοχείο**, το υγρό εξατμίζεται από την επιφάνεια του.

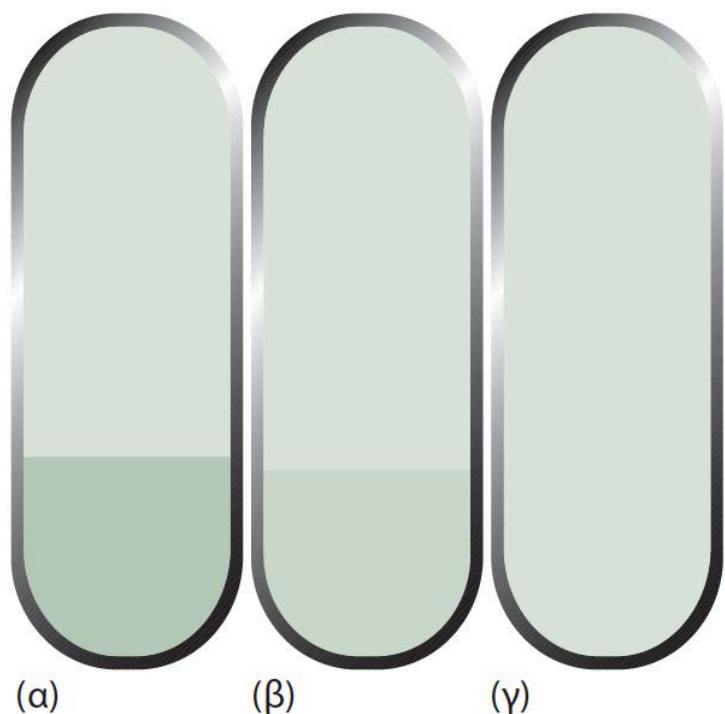
Όταν η θερμοκρασία του υγρού αυξηθεί ώστε η τάση ατμών του υγρού να γίνει ίση με την εξωτερική πίεση το υγρό βρίσκεται σε **κατάσταση βρασμού** και η εξάτμιση συμβαίνει σε όλο τον όγκο του ενώ η θερμοκρασία ονομάζεται **θερμοκρασία βρασμού**.

Όταν η εξωτερική πίεση είναι 1atm, η θερμοκρασία βρασμού ονομάζεται **κανονικό σημείο βρασμού**, T_b . (Κανονικό σημείο βρασμού νερού: 100,0°C)

Όταν η εξωτερική πίεση είναι 1bar (πρότυπη), η θερμοκρασία βρασμού ονομάζεται **πρότυπο σημείο βρασμού**, και είναι ελαφρώς χαμηλότερο από το κανονικό σημείο βρασμού. (Πρότυπο σημείο βρασμού νερού: 99,6°C)

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης



Σχ. 4.6 (α) Ένα υγρό είναι σε ισορροπία με τους ατμούς του. (β) Όταν ένα υγρό θερμαίνεται σε σφραγισμένο δοχείο, η πυκνότητα της αέριας φάσης αυξάνει και εκείνη της υγρής ελαττώνεται ελαφρώς. Έρχεται κάποια στιγμή που (γ) οι δύο πυκνότητες είναι ίσες και η διεπιφάνεια μεταξύ των ρευστών εξαφανίζεται. Η εξαφάνιση αυτή συμβαίνει στην κρίσιμη θερμοκρασία. Το δοχείο πρέπει να είναι ανθεκτικό: η κρίσιμη θερμοκρασία του νερού είναι 374°C και η τάση ατμών είναι τότε 218 atm.

Η τάση ατμών στην **κρίσιμη θερμοκρασία** (T_c) ονομάζεται **κρίσιμη πίεση** (p_c). Στην κρίσιμη θερμοκρασία και πάνω από αυτή, υπάρχει μια μόνο ομοιόμορφη φάση, που ονομάζεται **υπερκρίσιμο ρευστό** (Σχ. 4.6 (γ)) και γεμίζει όλο το δοχείο.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης

Η θερμοκρασία στην οποία, υπό συγκεκριμένη πίεση, συνυπάρχουν σε ισορροπία η υγρή & η στερεή φάση μιας ουσίας ονομάζεται **θερμοκρασία τήξης**.

Η θερμοκρασία τήξης μιας ουσίας είναι ίδια με τη **θερμοκρασία πήξης**.

Όταν η πίεση είναι 1 atm, η θερμοκρασία πήξης ονομάζεται **κανονικό σημείο πήξης** (T_f).

Όταν η πίεση είναι 1 bar, η θερμοκρασία πήξης ονομάζεται **πρότυπο σημείο πήξης**. Η διαφορά των δύο σημείων θεωρείται αμελητέα. Το κανονικό σημείο πήξης ονομάζεται και κανονικό σημείο τήξης.

Υπάρχει ένα σύνολο συνθηκών κάτω από τις οποίες τρεις διαφορετικές φάσεις μιας ουσίας (τυπικά η στερεή, η υγρή και η αέρια) συνυπάρχουν όλες ταυτόχρονα σε ισορροπία. Οι συνθήκες αυτές αναπαρίστανται από το **τριπλό σημείο** (Σχ. 4.4), ένα σημείο στο οποίο συναντώνται και οι τρεις οριακές γραμμές των φάσεων.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης

Η θερμοκρασία στο **τριπλό σημείο** (Σχ. 4.4), συμβολίζεται με T_3 . Το τριπλό σημείο μιας καθαρής ουσίας αντιστοιχεί ορισμένη πίεση και θερμοκρασία, χαρακτηριστικές της ουσίας.

Το T_3 του H_2O βρίσκεται στους 273,16 K και στα 611 Pa. Δεν υπάρχει άλλος συνδυασμός πίεσης και θερμοκρασίας όπου συνυπάρχουν σε ισορροπία οι τρεις φάσεις του.

Παρατηρώντας το Σχ. 4.4 προσδιορίστε το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο μπορεί να υπάρξει το υγρό .

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Ο κανόνας των φάσεων (νόμος των φάσεων ή νόμος του Gibbs)

Ο κανόνας των φάσεων δίνει τον αριθμό των παραμέτρων που μπορούν να μεταβάλλονται (εντός κάποιων ορίων) ανεξάρτητα ενώ ο αριθμός των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία διατηρείται.

Ο κανόνας των φάσεων είναι μια γενική σχέση μεταξύ της μεταβλητότητας, F , του αριθμού των συστατικών, C , και του αριθμού των φάσεων στην ισορροπία, P , για οποιοδήποτε σύστημα οποιασδήποτε σύστασης:

$$F = C - P + 2$$

Ένα **συστατικό (component)** είναι μια χημικά ανεξάρτητη ουσία του συστήματος. Ο αριθμός των συστατικών, C , σε ένα σύστημα είναι ο ελάχιστος αριθμός των ανεξάρτητων ειδών (ιόντων ή μορίων) που είναι απαραίτητα για τον καθορισμό της σύστασης όλων των φάσεων που υπάρχουν στο σύστημα. Στα συστήματα των καθαρών ουσιών (ενός συστατικού) $C=1$.

Με τον όρο **συνθετικό (constituent)** ενός συστήματος εννοούμε κάθε χημικό είδος που υπάρχει στο σύστημα. Ένα δ. χλωριούχου νατρίου έχει τρία συνθετικά (H_2O , Na^+ και Cl^-) αλλά μόνο δυο συστατικά, καθώς το πλήθος των ιόντων Na^+ και Cl^- πρέπει να είναι ίσο για να διασφαλίζεται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Επομένως, δεν είναι ανεξάρτητα ήδη.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Ο κανόνας των φάσεων (νόμος των φάσεων ή νόμος του Gibbs)

Η μεταβλητότητα (ή ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας), F , ενός συστήματος είναι ο αριθμός των εντατικών μεταβλητών που μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα χωρίς να επηρεάζουν τον αριθμό των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία.

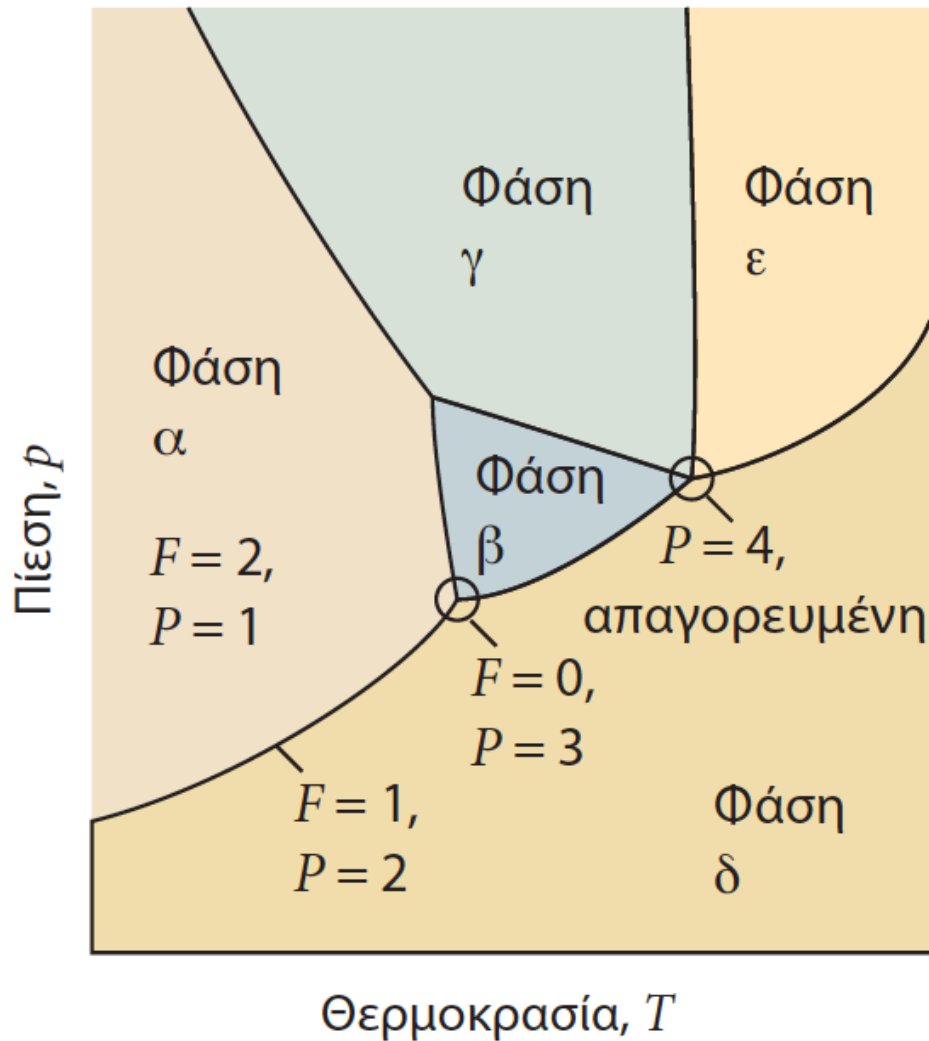
$$F = C - P + 2$$

Σε ένα σύστημα με $C=1$ & $P=1$, η πίεση και η θερμοκρασία μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα χωρίς να αλλάζει ο αριθμός των φάσεων, συνεπώς $F=2$.

Ένα τέτοιο σύστημα είναι διμεταβλητό ή έχει δυο βαθμούς ελευθερίας.

Σε ένα σύστημα με $C=1$ & $P=2$ (ένα υγρό και οι ατμοί του σε ισορροπία), η πίεση (ή η θερμοκρασία) μπορεί να μεταβληθεί αλλά για να διατηρηθεί ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία θα πρέπει να μεταβληθεί και η θερμοκρασία (ή η πίεση). Δηλαδή, $F=1$.

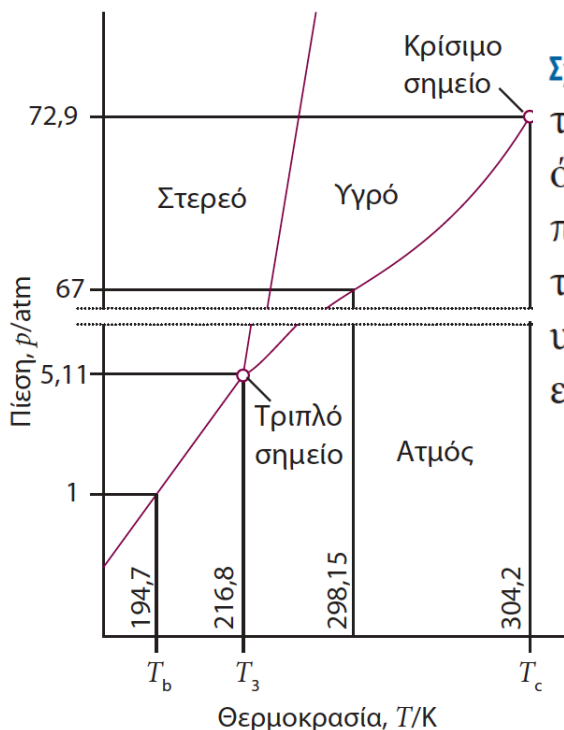
Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών



Σχ.4.7 Οι τυπικές περιοχές ενός διαγράμματος φάσεων ενός συστατικού. Οι γραμμές αναπαριστούν συνθήκες υπό τις οποίες οι δύο γειτονικές φάσεις είναι σε ισορροπία. Ένα σημείο αναπαριστά το μοναδικό σύνολο συνθηκών υπό τις οποίες συνυπάρχουν τρεις φάσεις σε ισορροπία. Τέσσερις φάσεις δεν μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Διοξείδιο του άνθρακα



Σχ.4.8 Το πειραματικό διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα. Σημειώστε ότι, καθώς το τριπλό σημείο βρίσκεται σε πίεση πολύ πάνω από την ατμοσφαιρική, το υγρό διοξείδιο του άνθρακα δεν υπάρχει υπό συνήθεις συνθήκες (πρέπει να εφαρμοστεί πίεση 5,11 atm τουλάχιστον).

Το στερεό CO_2 εξαχνώνεται, όταν αφήνεται εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα (εξ ου και η ονομασία «ξηρός πάγος»).

Οι φιάλες CO_2 γενικά περιέχουν υγρό και συμπιεσμένο αέριο. Αυτό σημαίνει ότι στους 25°C η πίεση είναι 67 atm εφόσον το αέριο και το υγρό συνυπάρχουν σε ισορροπία.

Όταν ανοιχτεί η βαλβίδα της φιάλης το εξερχόμενο CO_2 ψήχεται (φαινόμενο Joule-Thomson). Καθώς η εξωτερική πίεση είναι 1 atm το αέριο συμπυκνώνεται προς ένα στερεό που μοιάζει με νιφάδες χιονιού.

Στο διάγραμμα παρατηρήστε τη θετική κλίση της οριακής γραμμής στερεού-υγρού. Αυτή δείχνει ότι η θερμοκρασία τήξης του στερεού CO_2 ανεβαίνει καθώς αυξάνεται η πίεση.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Υπερκρίσιμα ρευστά/ Επίδραση στην Τεχνολογία

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, $scCO_2$, βρίσκεται στο κέντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος σε διεργασίες που εξαρτώνται από το διαλύτη. ($T_C=304,2\text{ K (31,0 }^\circ\text{C)}$ & $p_C=72,9\text{ atm}$)

Ενδιαφέροντα Τεχνολογικά Χαρακτηριστικά του $scCO_2$

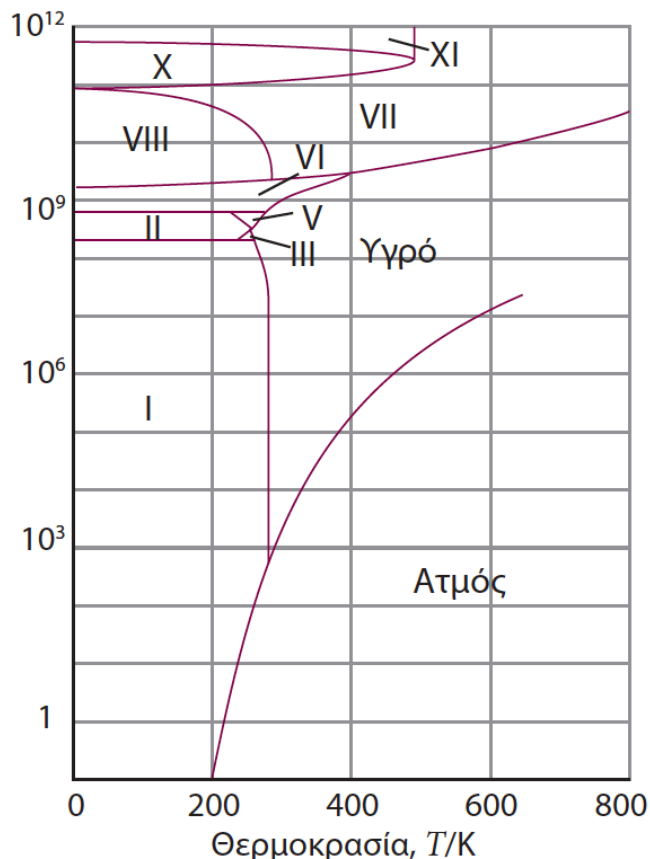
- Οι κρίσιμες συνθήκες μπορούν να επιτευχθούν εύκολα
- Είναι φθηνό και ανακυκλώνεται εύκολα
- Η πυκνότητα του στο κρίσιμο σημείο είναι $0,45\text{ g cm}^{-3}$
- Οι ιδιότητες μεταφοράς των υπερκρίσιμων ρευστών (διάχυση, ιξώδες, θερμική αγωγιμότητα) εξαρτώνται από την πυκνότητα.
- Η πυκνότητα μεταβάλλεται με την πίεση και τη θερμοκρασία.
- Η διαλυτότητα μια ουσίας σε υπερκρίσιμο ρευστό είναι εκθετική συνάρτηση της πυκνότητας του τελευταίου.
- Επειδή η διηλεκτρική σταθερά ενός υπερκρίσιμου ρευστού εξαρτάται έντονα από την πίεση και τη θερμοκρασία επιτρέπει τη διεξαγωγή αντιδράσεων σε πολικές και μη πολικές συνθήκες.
- Η εξάτμιση του διαλύτη δεν αφήνει κατάλοιπα (ιδανικό για επεξεργασία τροφίμων-π.χ. αφαίρεση καφεΐνης από τον καφέ ή λιπαρών από το γάλα)
- Χρησιμοποιείται ως διαλύτης στη χρωματογραφία.

Τεχνολογικά Μειονεκτήματα του $scCO_2$

- Δεν είναι πολύ καλός διαλύτης και γι' αυτό απαιτείται η ταυτόχρονη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών. Οι τελευταίες δεν είναι πάντοτε φθηνές.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Νερό



Σχ. 4.9 Το πειραματικό διάγραμμα φάσεων για το νερό που δείχνει τις διαφορετικές στερεές φάσεις.

Η οριακή γραμμή υγρού-ατμού συνοψίζει το πώς μεταβάλλεται η τάση ατμών του υγρού νερού με τη θερμοκρασία. Δείχνει επίσης τη θερμοκρασία βρασμού σε κάθε πίεση.

Η οριακή γραμμή στερεού-υγρού δείχνει το πώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία τήξης με την πίεση. Η πολύ απότομη κλίση της υποδηλώνει ότι απαιτούνται τεράστιες πιέσεις για να μεταβληθεί σημαντικά η θερμοκρασία τήξης. Η αρνητική κλίση της γραμμής σημαίνει ότι θερμοκρασία τήξης πέφτει με αύξηση της πίεσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι αντίθετη από εκείνη του CO₂.

Το Σχ. 4.9 δείχνει ότι το νερό έχει μια υγρή φάση αλλά πολλές διαφορετικές στερεές φάσεις εκτός εκείνης του συνηθισμένου πάγου (I).

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

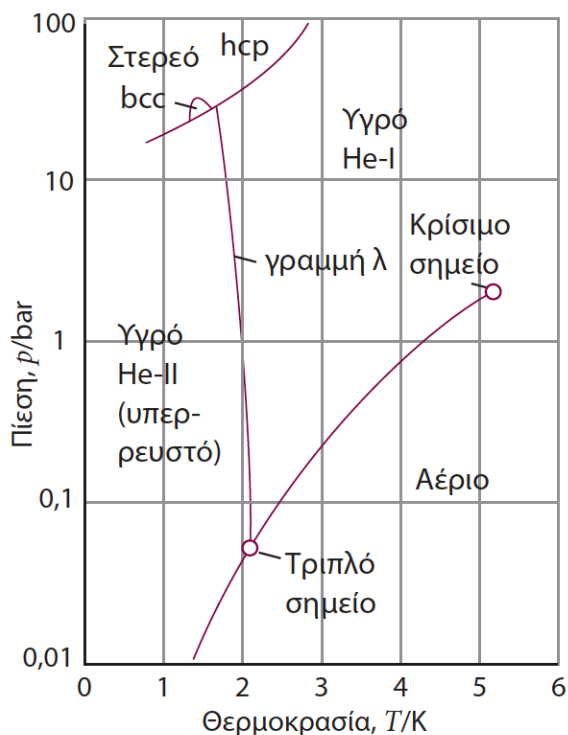
Υπερκρίσιμα ρευστά/ Επίδραση στην Τεχνολογία

Ενδιαφέροντα Τεχνολογικά Χαρακτηριστικά του scH_2O

- Οι κρίσιμες συνθήκες μπορούν να επιτευχθούν δυσκολότερα ($T_C=374\text{ }^\circ\text{C}$ & $p_C=218\text{ atm}$).
- Οι ιδιότητες του ρευστού είναι πολύ ευαίσθητες στην πίεση
- Η πυκνότητα του scH_2O μειώνεται και αυτό έχει ως συνέπεια τη συμπεριφορά του αντίστοιχου διαλύματος ως μη υδατικού ή ακόμη και αερίου διαλύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται αλλαγή του μηχανισμού μιας αντίδρασης από έναν στον οποίο συμμετέχουν ιόντα σε έναν στον οποίο συμμετέχουν ρίζες.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Ήλιο



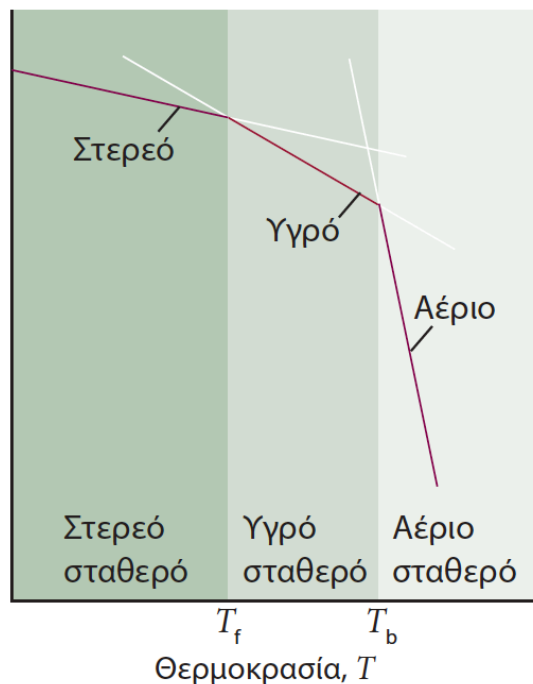
Σχ. 4.11 Το διάγραμμα φάσεων για το ήλιο (^4He). Η γραμμή λ δείχνει τις συνθήκες υπό τις οποίες οι δύο υγρές φάσεις είναι σε ισορροπία. Το ήλιο-II είναι η υπερρευστή φάση. Σημειώστε ότι πρέπει να ασκηθεί πίεση πάνω από 20 bar ώστε να προκύψει στερεό ήλιο. Οι ονομασίες hcp και bcc δηλώνουν διαφορετικές στερεές φάσεις στις οποίες τα άτομα έχουν στοιβαχτεί διαφορετικά: το hcp δηλώνει εξαγωνική πυκνή διάταξη και το bcc δηλώνει χωροκεντρωμένη κυβική (βλέπε Ενότητα 19.5 για μια περιγραφή αυτών των δομών).

Η στερεή και η αέρια φάση του He δεν βρίσκονται ποτέ σε ισορροπία. Το καθαρό ^4He έχει δυο υγρές φάσεις. Η He-I συμπεριφέρεται ως κανονικό υγρό. Η He-II έχει μηδενικό ιξώδες (υπερρευστό). Το He είναι η μόνη γνωστή ουσία με οριακή γραμμή υγρού-υγρού (γραμμή λ στο σχήμα). Το διάγραμμα φάσεων του ^3He διαφέρει από εκείνο του ^4He , αν και εμφανίζει επίσης υπερρευστή φάση. Η τήξη του ^3He είναι εξώθερμη.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Θερμοδυναμική σκοπιά των μεταπτώσεων φάσης

Το θερμοδυναμικό κριτήριο της ισορροπίας φάσεων είναι η ισότητα των χημικών δυναμικών τους.



Σχ.4.12 Η σχηματική εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τη θερμοκρασία για τη στερεή, την υγρή και την αέρια φάση μιας ουσίας (στην πράξη, οι γραμμές είναι καμπύλες). Η φάση με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι η πιο σταθερή σε εκείνη τη θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες μετάπτωσης, δηλαδή η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία βρασμού (T_f και T_b , αντίστοιχα), είναι οι θερμοκρασίες στις οποίες τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα.

Σε ένα σύστημα ενός συστατικού το χημικό δυναμικό ταυτίζεται με τη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs κάθε φάσης.

Το χημικό δυναμικό κάθε φάσης μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία με διαφορετικό τρόπο.

Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και εφόσον η πίεση δεν είναι πολύ χαμηλή, η στερεή φάση μιας ουσίας έχει το χαμηλότερο μ και επομένως είναι η πιο σταθερή. Πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία το χημικό δυναμικό μιας άλλης φάσης (της υγρής, της αέριας, ή μιας άλλης στερεής) μπορεί να γίνει χαμηλότερο, οπότε συμβαίνει μετάπτωση στη δεύτερη φάση εφόσον αυτό είναι κινητικά δυνατόν.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Εξάρτηση της σταθερότητας των φάσεων από τη θερμοκρασία

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενέργειας Gibbs, επομένως και του μ είναι συνάρτηση της εντροπίας.

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad (4.2)$$

Η σχέση 4.2 δείχνει ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, το χημικό δυναμικό κάθε φάσης μιας ουσίας ελαττώνεται (για όλες τις ουσίες $S_m > 0$), συνεπώς η κλίση της γραφικής παράστασης του μ ως προς T είναι αρνητική (δείτε [Σχ. 4.12](#)).

Επειδή $S_m(l) > S_m(s)$ η κλίση της γραφικής παράστασης του μ ως προς T σ' ένα υγρό είναι μεγαλύτερη (πιο απότομη) από εκείνη στο αντίστοιχο στερεό, σε υψηλές θερμοκρασίες το $\mu(l) \ll \mu(s)$: το στερεό λιώνει.

Επίσης $S_m(g) > S_m(l)$, συνεπώς σε υψηλές θερμοκρασίες το $\mu(g) \ll \mu(l)$: το υγρό εξατμίζεται.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Η απόκριση της τήξης στην εφαρμοζόμενη πίεση

Οι περισσότερες ουσίες λιώνουν σε υψηλότερη θερμοκρασία όταν υφίστανται πίεση. Είναι σαν η πίεση να εμποδίζει το σχηματισμό της λιγότερο πυκνής υγρής φάσης. Εξαίρεση αποτελεί το νερό, στο οποίο το υγρό είναι πυκνότερο από το στερεό (πάγο).

Η μεταβολή του μ με την πίεση εκφράζεται από τη σχέση 4.3.

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad (4.3)$$

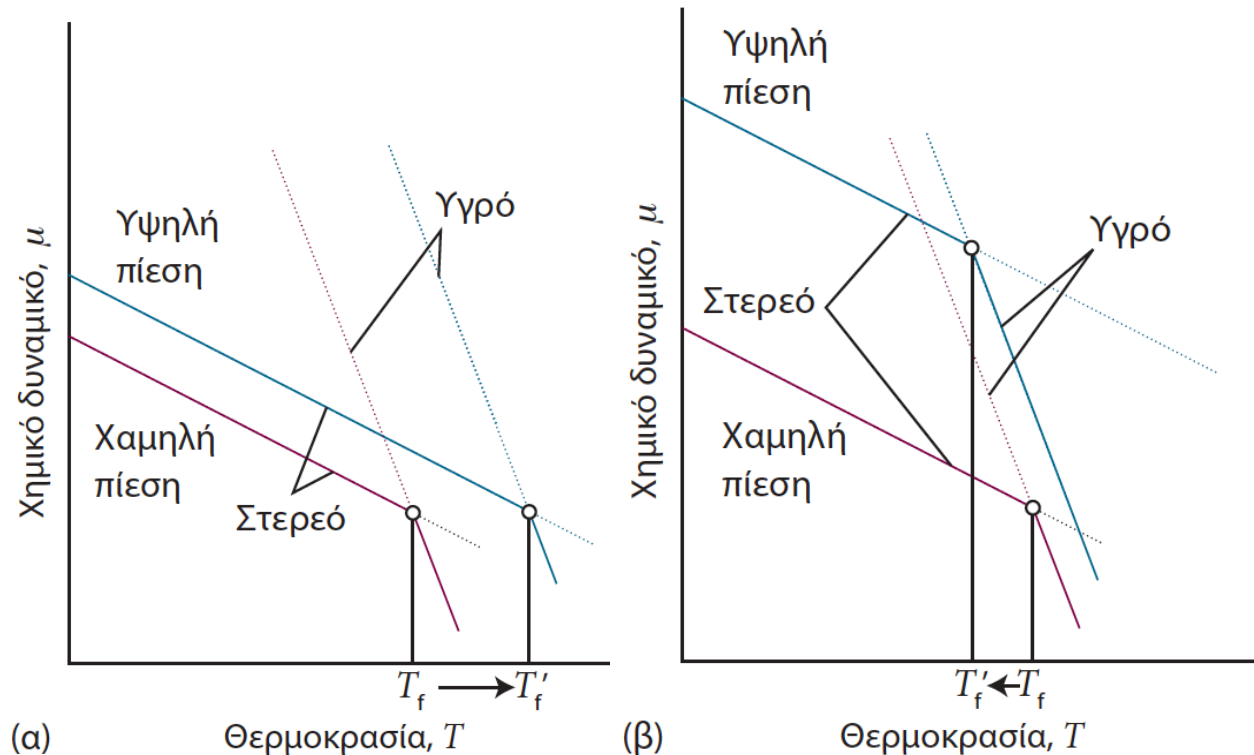
Η σχέση 4.3 δείχνει ότι η κλίση της γραφικής παράστασης του μ ως προς p είναι ίση με το γραμμομοριακό όγκο της ουσίας, V_m .

Επειδή $V_m > 0$, το μ μιας καθαρής ουσίας αυξάνεται με την αύξηση της p .

Στις περισσότερες περιπτώσεις, $V_m(l) > V_m(s)$, η 4.3 προβλέπει ότι το $\mu(l)$ αυξάνεται περισσότερο από το $\mu(s)$ με την αύξηση της p . Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.13α (επόμενη διαφάνεια) η επίδραση της πίεσης σε μια τέτοια περίπτωση είναι μια ελαφριά αύξηση της θερμοκρασίας τήξης.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Η απόκριση της τήξης στην εφαρμοζόμενη πίεση



Σχ.4.13 Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού μιας ουσίας από την πίεση εξαρτάται από τον γραμμομοριακό όγκο της φάσης. Οι γραμμές δείχνουν σχηματικά την επίδραση της αυξανόμενης πίεσης στο χημικό δυναμικό της στερεής και της υγρής φάσης (στην πράξη, οι γραμμές είναι καμπύλες), και την αντίστοιχη επίδραση στις θερμοκρασίες πήξης. (α) Σε αυτή την περίπτωση, ο γραμμομοριακός όγκος του στερεού είναι μικρότερος από εκείνον του υγρού και το $\mu(s)$ αυξάνεται λιγότερο από το $\mu(l)$. Ως αποτέλεσμα, η θερμοκρασία πήξης ανεβαίνει. (β) Εδώ, ο γραμμομοριακός όγκος είναι μεγαλύτερος για το στερεό από ό,τι για το υγρό (όπως για το νερό), το $\mu(s)$ αυξάνει περισσότερο από το $\mu(l)$, και η θερμοκρασία πήξης μειώνεται.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

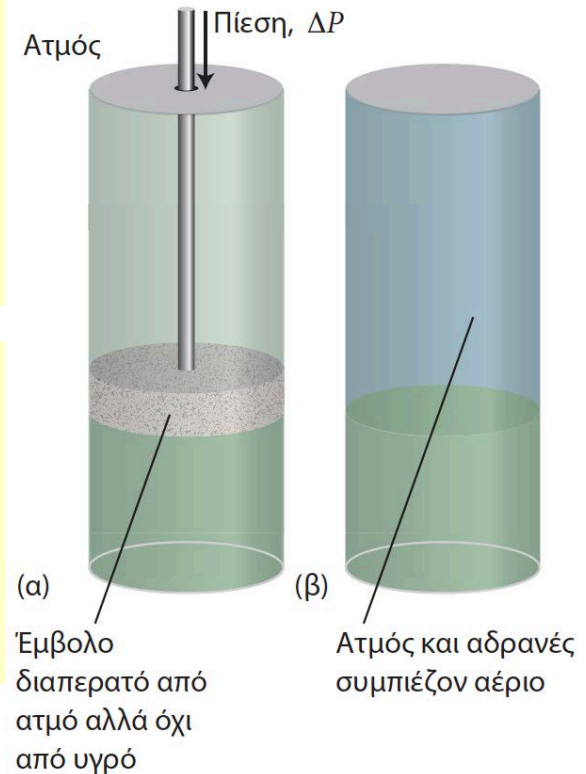
Η τάση ατμών ενός υγρού που υφίσταται πίεση

Όταν εφαρμόζεται πίεση (Σχ. 4.14) σε μια συμπυκνωμένη φάση, η τάση ατμών, p , αυξάνεται: στην πράξη, τα μόρια εκδιώχνονται λόγω συμπίεσης από τη συμπυκνωμένη φάση και διαφεύγουν ως αέριο.

Όταν η πίεση εξασκείται μέσω αδρανούς αερίου (Σχ. 4.14β) η p είναι η μερική πίεση των ατμών που βρίσκονται σε ισορροπία με τη συμπυκνωμένη φάση (μερική τάση ατμών της ουσίας).

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της p , όταν εφαρμόζεται ΔP , και της τάσης ατμών του υγρού, p^* , του υγρού απουσία πρόσθετης πίεσης είναι:

$$p = p^* e^{V_{m(l)} \Delta P / RT} \quad (4.4)$$



Σχ. 4.14 Πίεση μπορεί να εφαρμοστεί σε συμπυκνωμένες φάσεις είτε (α) συμπιέζοντας τη συμπυκνωμένη φάση ή (β) εκθέτοντάς τη σε ένα αδρανές αέριο που την πιέζει. Όταν εφαρμόζεται πίεση, η τάση ατμών της συμπυκνωμένης φάσης αυξάνει.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Η τάση ατμών ενός υγρού που υφίσταται πίεση

Για την εξαγωγή της σχέσης (4.4) έχουμε αγνοήσει (α) την πιθανή μεταβολή των ιδιοτήτων της υγρής φάσης λόγω διάλυσης του αδρανούς αερίου σ' αυτή και (β) την πιθανή διάλυση μορίων της υγρής φάσης στο αδρανές αέριο.

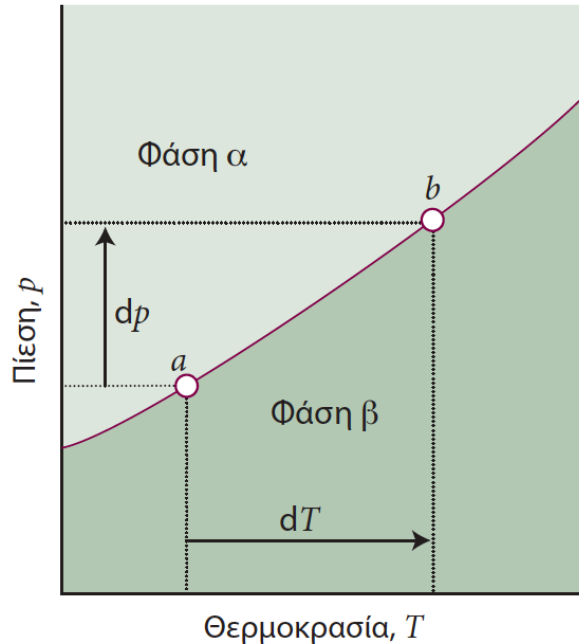
Η εξαγωγή της σχέσης (4.4) βασίζεται στο ότι στην ισορροπία: $\mu(l)=\mu(g)$ και $d\mu(l)=d\mu(g)$

Όταν η P στο υγρό αυξάνεται κατά dP , $d\mu(l)=V_m(l)dP$ και στην αέρια φάση $d\mu(g)=V_m(g)dp$ όπου dp η μεταβολή της τάσης ατμών που θέλουμε να βρούμε. Αν χειριστούμε τον ατμό ως τέλειο αέριο, η ολοκλήρωση οδηγεί στη σχέση:

$$\ln \frac{P}{P^*} = \frac{V_m(l)}{RT} \Delta P \quad \longrightarrow \quad P = P^* e^{V_m(l)\Delta P/RT}$$

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Οι κλίσεις των οριακών γραμμών



Σχ. 4.15 Όταν εφαρμόζεται πίεση σε ένα σύστημα στο οποίο δύο φάσεις είναι σε ισορροπία (στην κατάσταση a), η ισορροπία διαταράσσεται. Μπορεί να αποκατασταθεί μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία, μεταφέροντας έτσι το σύστημα στην κατάσταση b . Έπεται ότι υπάρχει μια σχέση μεταξύ των dp και dT που διασφαλίζει ότι το σύστημα παραμένει σε ισορροπία κατά τη μεταβολή οποιασδήποτε από τις δύο μεταβλητές.

Για την εξαγωγή της σχέσης που συνδέει την dp και την dT ώστε το σύστημα μετά την μεταβολή της πίεσης να παραμείνει σε μια νέα κατάσταση ισορροπίας, θεωρούμε ότι οι μεταβολές στα χημικά δυναμικά των δυο φάσεων πρέπει να είναι ίσες οπότε προκύπτει η **εξίσωση Clapeyron**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S}{\Delta_{\text{trs}} V}$$

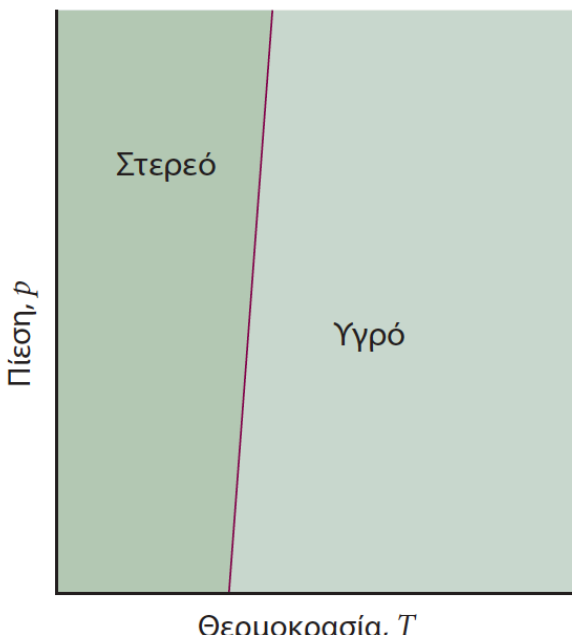
Όπου $\Delta_{\text{trs}} S = S_m(\beta) - S_m(\alpha)$ και $\Delta_{\text{trs}} V = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$ είναι αντίστοιχα η εντροπία και ο όγκος της μετάπτωσης.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Η οριακή γραμμή στερεού-υγρού

Η τήξη συνοδεύεται από μεταβολή της γραμμομοριακής ενθαλπίας $\Delta_{\text{fus}}H$ σε θερμοκρασία T και συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία μέσω της σχέσης: $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H/T$. Επομένως, η εξίσωση Clapeyron γίνεται:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T\Delta_{\text{fus}}V} \quad (4.7)$$



Όπου $\Delta_{\text{fus}}V$ η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου κατά την τήξη. Επειδή $\Delta_{\text{fus}}H > 0$ (εξαίρεση το ${}^3\text{He}$) και $\Delta_{\text{fus}}V > 0$, η κλίση $dp/dT > 0$ (Σχ. 4.16)

Θεωρώντας ότι $\Delta_{\text{fus}}H$ και $\Delta_{\text{fus}}V$ μεταβάλλονται ελάχιστα με την p και την T , η ολοκλήρωση της εξίσωσης Clapeyron (4.7) οδηγεί στη σχέση:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T}{T^*} \quad (4.8)$$

Σχ. 4.16 Μια τυπική οριακή γραμμή στερεού-υγρού έχει απότομη κλίση προς τα πάνω. Η κλίση αυτή συνεπάγεται ότι, καθώς η πίεση αυξάνεται, η θερμοκρασία τήξης ανεβαίνει. Οι περισσότερες ουσίες συμπεριφέρονται με αυτόν τον τρόπο.

Όταν η T είναι πολύ κοντά στην T^* , η (4.7) οδηγεί στη σχέση:

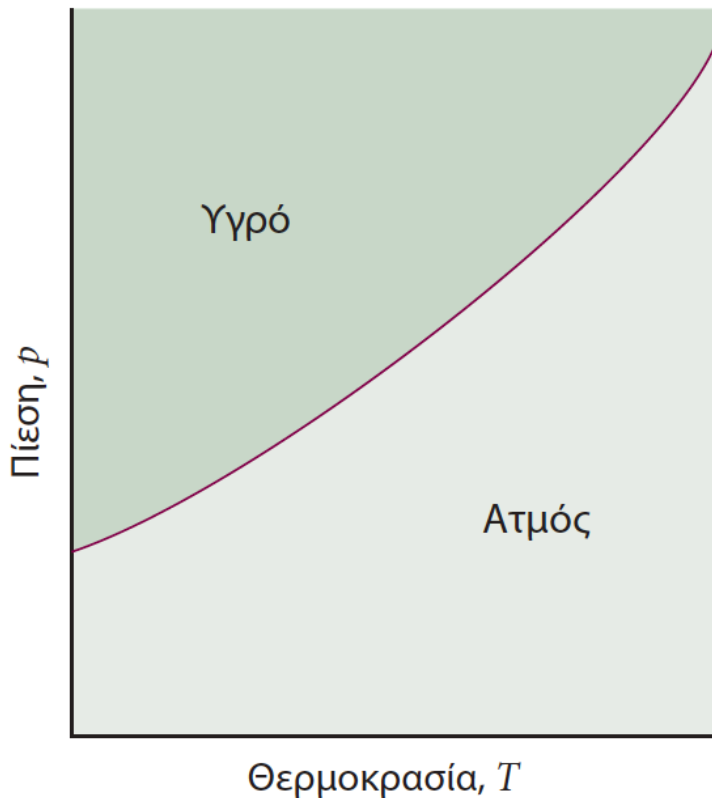
$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T^*\Delta_{\text{fus}}V} (T - T^*) \quad (4.9)$$

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Η οριακή γραμμή υγρού-ατμού

Η γραμμομοριακή εντροπία εξάτμισης είναι: $\Delta_{\text{vap}} S = \Delta_{\text{vap}} H / T$. Επομένως, η εξίσωση Clapeyron για την οριακή γραμμή υγρού-ατμού γίνεται:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V} \quad (4.10)$$



Σχ. 4.17 Μια τυπική οριακή γραμμή υγρού-ατμού. Η οριακή γραμμή μπορεί να θεωρηθεί ως γραφική παράσταση της τάσης ατμών ως προς τη θερμοκρασία. Σημειώστε ότι, σε μερικές απεικονίσεις διαγραμμάτων φάσεων όπου χρησιμοποιείται λογαριθμική κλίμακα πίεσης, η οριακή γραμμή έχει αντίθετη καμπυλότητα (βλέπε Σχ. 4.11). Αυτή η οριακή γραμμή τερματίζει στο κρίσιμο σημείο (δεν φαίνεται).

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Η οριακή γραμμή υγρού-ατμού

Επειδή $V_m(g) \gg V_m(l)$ μπορούμε να γράψουμε $\Delta_{\text{vap}} V \approx V_m(g)$. Επιπλέον, αν το αέριο συμπεριφέρεται τέλεια τότε $V_m(g) = RT/p$. Υιοθετώντας τις δυο αυτές προσεγγίσεις η εξίσωση Clapeyron γίνεται:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (4.11)$$

Η σχέση (4.11), που είναι προσεγγιστική, είναι γνωστή ως **εξίσωση Clausius-Clapeyron** για τη μεταβολή της τάσης ατμών με τη θερμοκρασία.

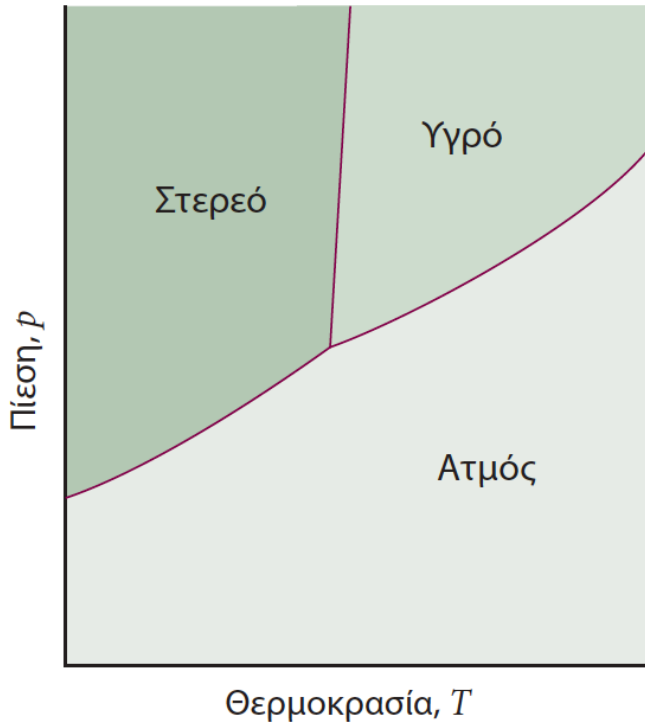
Αν θεωρήσουμε ότι η ενθαλπία εξατμίσης είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, τότε η ολοκλήρωση της (4.11) οδηγεί στη σχέσεις (4.12)

$$p = p^* e^{-\chi} \quad \chi = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (4.12)$$

Η εξίσωση (4.12) δίνει την οριακή γραμμή υγρού-ατμού του Σχ. 4.17. Η γραμμή δεν εκτείνεται πέραν από την T_C , επειδή πάνω από αυτή τη θερμοκρασία δεν υφίσταται υγρό.

Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Η οριακή γραμμή στερεού-ατμού



Σχ. 4.18 Κοντά στο σημείο τομής (στο τριπλό σημείο), η οριακή γραμμή στερεού-ατμού έχει πιο απότομη κλίση από την οριακή γραμμή υγρού-ατμού επειδή η ενθαλπία εξάχνωσης είναι μεγαλύτερη από την ενθαλπία εξάτμισης και οι θερμοκρασίες που εμφανίζονται στην εξίσωση Clausius-Clapeyron για την κλίση έχουν παρόμοιες τιμές.

Η μόνη διαφορά από την προηγούμενη περίπτωση είναι η αντικατάσταση της $\Delta_{\text{vap}}H$ από την $\Delta_{\text{sub}}H$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{\Delta_{\text{vap}}V}$$

Επειδή $\Delta_{\text{sub}}H > \Delta_{\text{vap}}H$ ($\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H$), η εξίσωση Clapeyron προβλέπει πιο απότομη κλίση για την καμπύλη εξάχνωσης από ό,τι για την καμπύλη εξάτμισης κοντά στο σημείο τομής τους, δηλαδή κοντά στο τριπλό σημείο (Σχ. 4.18)