

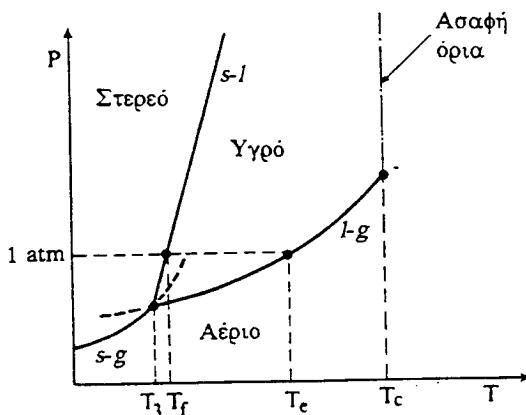
III.**ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ****ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΘΑΡΗΣ ΟΥΣΙΑΣ**

Ισορροπία και ευστάθεια φάσεων καθαρής ουσίας σε διάφορες συνθήκες

Μια καθαρή ουσία όπως είναι γνωστό από την εμπειρία εμφανίζεται υπό τρεις διαφορετικές φυσικές καταστάσεις (φάσεις) την στερεά, την υγρά και την αέρια ανάλογα με τις συνθήκες πλέσεως και θερμοκρασίας που επικρατούν. Σε δεδομένες συνθήκες πλέσεως και θερμοκρασίας "μία" κατάσταση της ουσίας είναι σταθερή, υπό συγκεκριμένες όμως προϋποθέσεις είναι δυνατόν να υπάρξει σε ισορροπία οι δύο ή και οι τρεις (το μέγιστον) καταστάσεις, όπως προκύπτει από τον κανόνα των φάσεων (βλ. "Ισορροπία φάσεων συστήματος πολλών συστατικών", σελ. 38). Το κριτήριον της ισορροπίας των φάσεων είναι η ισότητα των χημικών δυναμικών των φάσεων δηλ. για να συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις ταυτόχρονα πρέπει,

$$\mu_s(P, T) = \mu_l(P, T) = \mu_g(P, T) \quad (1)$$

όπου οι δείκτες s , l , g αναφέρονται αντίστοιχα στην στερεά, την υγρά και την αέρια φάση. Υπό τον όρο φάση εννοείται κάθε ομοιογενής και φυσικά διακριτή του συστήματος η οποία χωρίζεται από τα άλλα μέρη του συστήματος με σαφείς οριακές επιφάνειες και στην οποία κάθε εντατική ιδιότητα έχει την ίδια τιμή σ' όλη της την έκταση. Επομένως σ' ένα διάγραμμα $P = f(T)$ μιας καθαρής ουσίας θα υπάρχουν τρεις διαφορετικές περιοχές όπου στην κάθε μια θα ευνοείται η ύπαρξη της μιας μόνον καταστάσεως και ονομάζεται "διάγραμμα φάσεων" (σχήμα 1).



Σχήμα 1. Διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας (T_3 - τριπλό σημείο, T_c - κρίσιμο σημείο, T_f - σημείο πήξεως, T_e - σημείο ζέσεως).

Από την μελέτη του διαγράμματος φάσεων διαπιστώνεται ότι όταν υπάρχει μία μόνον φάση, οι μεταβλητές P και T μεταβάλλονται ανεξάρτητα σε ευρεία περιοχή τιμών χωρίς να επέρχεται αλλαγή φάσεως (διμετάβιολο σύστημα). Όταν δύο φάσεις είναι σε ισορροπία (καταστάσεις επί των καμπυλών) μία μόνον μεταβλητή μεταβάλλεται ανεξάρτητα (μονομετάβιολο σύστημα) δηλ. σε δεδομένη θερμοκρασία όπου συνυπάρχουν δύο φάσεις η πίεση δεν είναι δυνατόν παρά να έχει μία μόνον συγκεκριμένη τιμή και αντιστρόφως. Όταν συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις, ουδεμία των μεταβλητών έχει δυνατότητα μεταβολής (αμετάβιολο σύστημα). Η διαπιστωση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του αριθμού των φάσεων f που βρίσκονται σε ισορροπία και του αριθμού των ανεξαρτήτων μεταβλητών που καθορίζει τον "βαθμό ελευθερίας" f του συστήματος δεδομένου ότι ο αριθμός των ανεξαρτήτων μεταβλητών περιορίζεται κατά την συνύπαρξη των φάσεων λόγω των δεσμευτικών εξισώσεων που προκύπτουν από την εξισ. (1) (βλ. "Ισορροπία φάσεων συστήματος πολλών συστατικών" σελ 38).

Η σχέση αυτή εκφράζεται από τον κανόνα των φάσεων

$$f = c - p + 2 \quad (2)$$

όπου c ο αριθμός των συστατικών του συστήματος που εδώ είναι $c = 1$.

Στο απλό σύστημα μιας καθαρής ουσίας η εξίσωση είναι,

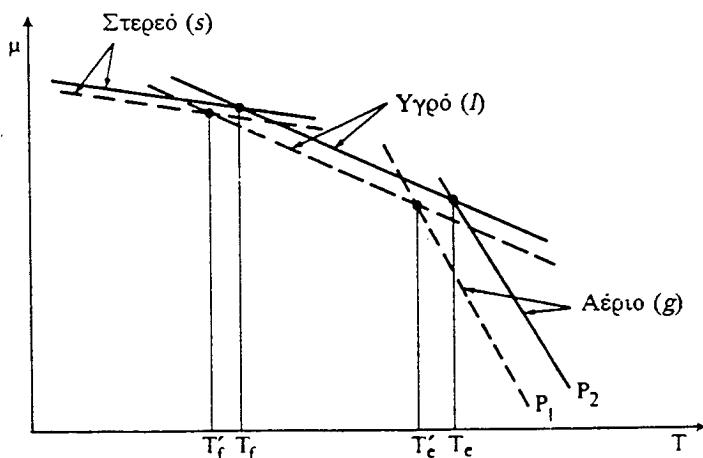
$$f = 3 - p$$

που επαληθεύεται σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις.

Μεταβάλλοντας την πίεση ή/και την θερμοκρασία η ουσία θα χεί σε μεγαλύτερη τιμή εντροπίας όπως απαιτεί το βασικό κριτήριο της θερμοδυναμικής για την κατεύθυνση των φυσικών διεργασιών. Η μεταβολή του χημικού δυναμικού δίνεται από την εξίσωση:

$$d\mu = - s dT + v dP \quad (3)$$

όπου s και v οι γραμμομοριακές ποσότητες εντροπίας και όγκου αντίστοιχα. Αυξάνοντας επομένως την θερμοκρασία υπό σταθερή πίε-



Σχήμα 2. Μεταβολή χημικού δυναμικού με την θερμοκρασία σε διαφορετικές πιέσεις (πλήρης γραμμή - υψηλή πίεση, διακεκομένη - χαμηλή πίεση, $P_1 < P_2$).

ση το χημικό δυναμικό ελαττώνεται, όπως φαίνεται στο σχήμα 2, σύμφωνα με την εξίσωση

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -s \quad (4)$$

δεδομένου ότι η εντροπία είναι πάντα θετική.

Η μεταβολή του χημικού δυναμικού συναρτήσει της θερμοκρασίας και υπό σταθερή πίεση είναι συνεχής σε καθορισμένη περιοχή θερμοκρασιών, στην οποία ευνοείται η ύπαρξη μιας μόνον σταθερής φυσικής καταστάσεως (φάσεως). Σε συγκεκριμένη θερμοκρασία παρατηρείται απότομη μεταβολή της κλίσεως $(\partial \mu / \partial T)_P$ που αντιστοιχεί σε μετάβαση από την μία φάση σε άλλη. Στην θερμοκρασία αυτή τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα π.χ. κατά την μετατροπή της στερεάς φάσεως στην υγρά έχομε,

$$\mu_s(P, T_f) = \mu_l(P, T_f) \quad (5)$$

όπου T_f η θερμοκρασία τήξεως (ή σημείο τήξεως). Στην περιοχή θερμοκρασιών T_f έως T_e είναι σταθερή η υγρά φάση που χαρακτηρίζεται από μικρότερο χημικό δυναμικό από ότι η στερεά. Στην θερμοκρασία εξατμίσεως T_e (ή σημείο εξατμίσεως ή σημείο ζέσεως) η υγρά φάση μετατρέπεται σε αέρια και ισχύει η εξίσωση

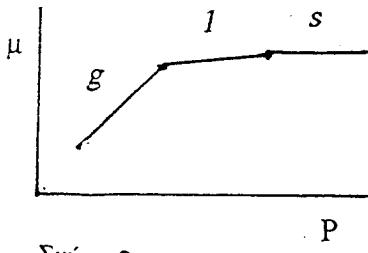
$$\mu_l(P, T_e) = \mu_g(P, T_e) \quad (6)$$

Επομένως στις θερμοκρασίες T_f και T_e συνυπάρχουν η στερεά με την υγρά φάση και η υγρά με την αέρια αντίστοιχα. Σε δεδομένη θερμοκρασία η φάση με την μικρότερη τιμή χημικού δυναμικού είναι η σταθερότερη φάση. Η απόλυτη τιμή των κλίσεων των ευθειών g , l , s βαίνει αυξανόμενη δεδομένου ότι σε κάθε θερμοκρασία $s_g > s_l > s_s$. Στην πραγματικότητα οι συναρτήσεις $\mu = f(T)$ δεν παριστούν ευθείες και οι γραμμές g , l , s καμπυλώνονται ελαφρά προς τον άξονα T .

Μεταβάλλοντας την πίεση υπό σταθερή θερμοκρασία η συμπεριφορά της φάσεως περιγράφεται από την σχέση

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v \quad (7)$$

Η μεταβολή του χημικού δυναμικού με την πίεση παρουσιάζεται στο σχήμα 2 α.

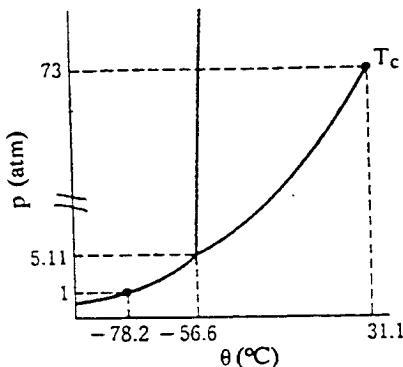


Σχήμα 2 α.

δηλ. αυξάνοντας την πίεση έχουμε αύξηση του χημικού δυναμικού δεδομένου ότι ο γραμμομοριακός όγκος είναι πάντα θετικός. Συνεπώς η καμπύλη της μεταβολής $\mu = \mu(T)$ σε μεγαλύτερη πίεση P_2 κείται υπεράνω αυτής που αντιστοιχεί σε πίεση P_1 ($P_2 > P_1$), (σχήμα 2). Η

μεταβολή του χημικού δυναμικού με την πίεση είναι πολύ μικρή στην στερεά και υγρά φάση λόγω της μικρής τιμής των γραμμομοριακών όγκων v_s και v_f αντιθέτως προς την μεταβολή $(\partial \mu / \partial P)_T$ στην αέρια φάση όπου $v_g >> v_f$. Προφανώς η επιδραση της πιέσεως στην μεταβολή του χημικού δυναμικού επηρεάζει και τις θερμοκρασίες μετατροπής φάσεως (σημείο τήξεως T_f , σημείο ζέσεως T_e , σημείο εξαχνώσεως T_s) οι οποίες αυξάνονται με την πίεση (Σχήμα 2).

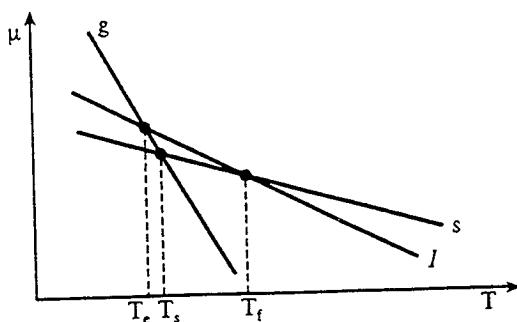
Παράλληλα παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται η πίεση, τόσο περιορίζεται η περιοχή θερμοκρασιών όπου είναι σταθερή η υγρά φάση. Σε πολύ χαμηλές τιμές πιέσεως, το σημείο ζέσεως του υγρού βρίσκεται κάτω του σημείου τήξεως του στερεού, δηλ. δεν υπάρχει θερμοκρασία όπου η υγρά φάση να έχει σταθερότητα και η ουσία σε δεδομένη θερμοκρασία (θερμοκρασία ή σημείο εξαχνώσεως T_s) μεταβαίνει κατευθείαν στην αέρια φάση (εξάχνωση) χωρίς να προηγηθεί η υγρά, όπως π.χ. συμβαίνει στο CO_2 (σχήμα 3). Οι θερμοκρασίες μετατροπής φάσεως που αντιστοιχούν σε πίεση 1 atm ονομάζονται κανονικό σημείο τήξεως, ζέσεως, εξαχνώσεως (σχήμα 1).



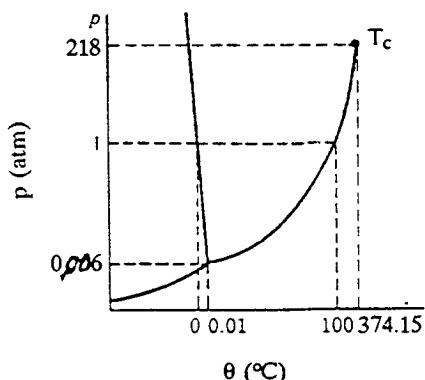
Σχήμα 3. Διάγραμμα φάσεων CO_2 (η βαθμολόγηση της τεταγμένης ως προς την πίεση είναι ενδεικτική).

Η συγκεκριμένη συμπεριφορά μιας ουσίας (π.χ. εάν εξαχνώνεται ή όχι), εξαρτάται και μόνον από τις ιδιαίτερες ιδιότητες της. Όσο υψηλότερο είναι το σημείο τήξεως μιας ουσίας, με μικρή

διαφορά από το σημείο ζέσεως υπό πίεση 1 atm, τόσο η πίεση στην οποία η ουσία εξαχνώνεται είναι μεγαλύτερη (σχήμα 4). Το H_2O (πάγος) π.χ. εξαχνώνεται σε πίεση μικρότερη από 0.006 atm (σχήμα 5).



Σχήμα 4. Χημικό δυναμικό ουσίας που εξαχνώνεται συναρπήσει της θερμοκρασίας.

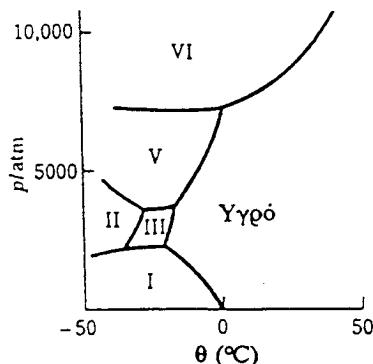


Σχήμα 5. Διάγραμμα φάσεων H_2O (η βαθμολόγηση των αξόνων είναι είναι ενδεικτική).

Είναι εμφανές ότι υπάρχει μία τιμή πιέσεως για την ίδια θερμοκρασία, στην ουσία οι τρεις γραμμές g , l , s (σχήμα 2) ή οι καμπύλες $l-g$, $s-l$, $s-g$ (σχήμα 1) τέμνονται στο ίδιο σημείο που ονομάζεται τριπλό σημείο (T_3). Το σημείο αυτό καθορίζεται από συγκεκριμένες τιμές πιέσεως και θερμοκρασίας και οι τρεις φάσεις

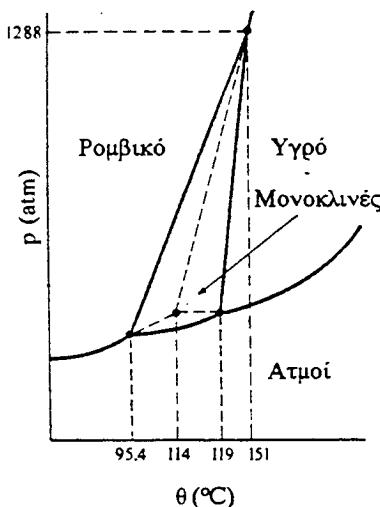
συνυπάρχουν σ' αυτό σε ισορροπία. Η καμπύλη $I-g$ του διαγράμματος φάσεων (σχήμα 1), έχει ένα συγκεκριμένο ανώτατο όριο, το κρίσιμο σημείο T_c , που χαρακτηρίζεται δηλ. από συγκεκριμένη τιμή πιέσεως P_c και θερμοκρασίας T_c πέραν των οποίων οι δύο φάσεις (υγρά, αέρια) δεν διακρίνονται αμοιβαίως.

Μια καθαρή ουσία εμφανίζεται υπό μία μόνον ομοιογενή αέρια ή υγρά φάση, ενώ έχει παρατηρηθεί για την ίδια ουσία (όσον αφορά την χημική σύνθεση) σημαντικός αριθμός διαφορετικών μορφών στερεάς καταστάσεως (αλλοτροπικές μορφές). Στις ουσίες αυτές οι θερμοκρασίες μετατροπής φάσεων αυξάνονται δεδομένου ότι οι ισορροπίες φάσεων είναι περισσότερες λόγω της συμμετοχής και των αλλοτροπικών μορφών. Το H_2O εμφανίζεται σε στερεά κατάσταση υπό πολλές διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλές έως σχετικά υψηλές πιέσεις (218 atm) εμφανίζεται υπό την γνωστή κρυσταλλική μορφή του πάγου (πάγος I), σε υψηλότερες πιέσεις εμφανίζεται και σε άλλες κρυσταλλικές μορφές (II, III, IV, V). Σε πολύ υψηλές πιέσεις το H_2O εμφανίζεται σε στερεά κατάσταση και σε θερμοκρασία υψηλότερη των $0^{\circ}C$, ακόμη και στους $100^{\circ}C$ υπάρχει "πάγος" (μορφή II) σε πίεση όμως 25000 atm (σχήμα 6).



Σχήμα 6. Διάγραμμα φάσεων H_2O σε υψηλές πιέσεις.

Το διάγραμμα φάσεων του S (σχήμα 7) παρουσιάζει επίσης ενδιαφέρον διότι εμφανίζει τρία τριπλά σημεία σε συνθήκες ευκόλως εφικτές πειραματικά.



Σχήμα 7. Διάγραμμα φάσεων θείου.

Υπό συνήθεις θερμοκρασίες η σταθερή κρυσταλλική μορφή του S είναι το ρομβικό. Σε δεδομένη πίεση το ρομβικό S θερμαινόμενο μεταπίπτει σε μονοκλινές και σε υψηλότερη θερμοκρασία σε υγρό. Εάν το ρομβικό S θερμανθεί απότομα στους 114°C τήκεται. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στο κοινό σημείο τομής των προεκτάσεων των τριών καμπυλών ισορροπίας φάσεως και η μετάβαση από το ρομβικό θείο στο υγρό είναι μια μετασταθής ισορροπία.

Εξίσωση Clausius - Clapeyron

'Όπως είδαμε κατά την ισορροπία δύο φάσεων μιας καθαρής ουσίας έχομε ισότητα των χημικών δυναμικών της ουσίας στις δύο φάσεις (εξ. 1). Η εξίσωση αυτή επιβάλλει ότι σε δεδομένη πίεση υπάρχει μία και μόνον τιμή της θερμοκρασίας, όπου οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία και αντιστρόφως. Εάν οι μεταβλητές P , T λάβουν διαφορετικές τιμές, το χημικό δυναμικό των δύο φάσεων, π.χ. α , β , θα μεταβληθεί ώστε στην ισορροπία της νέας καταστάσεως να έχομε πάλι ισότητα των χημικών δυναμικών, δηλ. θα πρέπει

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad (8)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (3) έχομε,

$$d\mu_\alpha = -s_\alpha dT + v_\alpha dP \quad \text{και} \quad d\mu_\beta = -s_\beta dT + v_\beta dP \quad (9)$$

και επομένως

$$-s_\alpha dT + v_\alpha dP = -s_\beta dT + v_\beta dP$$

ή

$$(s_\beta - s_\alpha) dT = (v_\beta - v_\alpha) dP$$

ή

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{dP}{dT} \quad (10)$$

όπου Δs η μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας της ουσίας κατά την μετατροπή της φάσεως και Δv η αντίστοιχη μεταβολή όγκου. Η εξίσωση αυτή είναι σημαντική και διέπει την ισορροπία σε κάθε μετατροπή φάσεως μιας καθαρής ουσίας, είναι δε γνωστή ως εξίσωση Clausius - Clapeyron.

'Ολες οι μετατροπές φάσεως μιας καθαρής ουσίας στην θερμοκρασία μετατροπής (θερμοκρασία ισορροπίας) είναι αντιστρεπτές διεργασίες και δεδομένου ότι η πίεση διατηρείται σταθερά έχομε,

$$\Delta s_m = \frac{\Delta h_m}{T} \quad (11)$$

όπου T η θερμοκρασία μετατροπής και Δs_m , Δh_m η μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας και ενθαλπίας μεταξύ των δύο φάσεων αντίστοιχα κατά την μετατροπή φάσεως, δηλ. κατά την τήξη στερεού προς υγρό, την εξάτμιση υγρού προς αέριο, την εξάχνωση στερεού προς αέριο (και αντιστρόφως) ή ακόμη και την μετατροπή αλλοτροπικής μορφής σε άλλη, οπότε η Δh_m αποτελεί αντίστοιχα την γραμμομοριακή ενθαλπία Δh_f , την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως Δh_e , την γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως Δh_s . Επομένως η εξίσωση Clausius-Clapeyron μετασχηματίζεται στην

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \quad (12)$$

Κατά την μετατροπή της υγράς στην αέρια φάση, η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την εξάτμιση $\Delta h_e = h_g - h_l$ ονομάζεται θερμότητα εξατμίσεως, δεδομένου ότι η μετατροπή πραγματοποιείται ισοβαρώς, και είναι θετική εφόσον πάντα $\Delta S_e = S_g - S_l > 0$. Η μεταβολή του όγκου $\Delta v = V_g - V_l$ είναι επίσης πάντα θετική και επομένως η κλίση της $P = f(T)$ είναι θετική. Σε κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας, η μεταβολή dP/dT είναι της τάξεως των 0.04 atm/K κατά την εξάτμιση όπου η μεταβολή Δv για 1mol είναι περίπου 0.02 m^3 .

Σε χαμηλές πιέσεις P ($P \ll P_c$ όπου P_c η κρίσιμη πιέση), ο όγκος v_l είναι πολύ μικρότερος του v_g ώστε $v_g - v_l = v_g$ και δεχόμενοι ότι το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά έχομε,

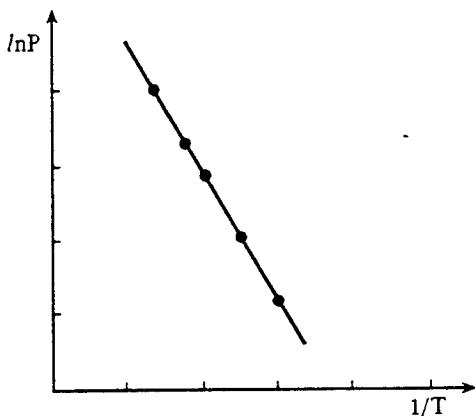
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_e}{RT^2} \quad (13)$$

αν δεχθούμε ότι η Δh_e είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας σε στενή περιοχή πιέσεων ολοκληρώνοντας την (13) έχομε,

$$\ln P = -\frac{\Delta h_e}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (14)$$

όπου C σταθερά ολοκληρώσεως.

Η γραφική παράσταση $\ln P = f(1/T)$ είναι ευθεία για στενή περιοχή πιέσεων (σχήμα 8), ενώ σε ευρύτερη αποκλίνει λόγω της εξαρτήσεως της θερμότητας εξατμίσεως από την θερμοκρασία. Από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζεται αντίστοιχα η θερμότητα εξατμίσεως Δh_e (κλίση = $-\Delta h_e/R$) και η σταθερά ολοκληρώσεως C , ενώ επί την προεκβολή της ευθείας προς χαμηλότερες πιέσεις προσδιορίζεται το κανονικό σημείο ζέσεως. Το σημείο ζέσεως που προσδιορίζεται κατά τον τρόπο αυτό είναι χαμηλότερο του κανονικού επειδή η $\ln P = f(1/T)$ είναι ελαφρώς καμπύλη λόγω της εξάρτησης της Δh_e από την θερμοκρασία.



Σχήμα 8. Προσδιορισμός θερμότητας εξατμίσεως Δh_e από την $\ln P = f(1/T)$.

Κατά την μετατροπή της στερεάς σε αέρια φάση ισχύει προφανώς η γενική εξίσωση (12) από την οποία προκύπτει αναλόγως η εξίσωση (13), όπου η μεταβολή ενθαλπίας των δύο φάσεων αποτελεί την θερμότητα εξαχνώσεως του στερεού Δh_s . Στις περιπτώσεις εξατμίσεως και εξαχνώσεως η μεταβολή του όγκου για 1 mol είναι σχεδόν ίσες, ενώ $\Delta h_s > \Delta h_e$ δεδομένου ότι $\Delta h_s = \Delta h_f + \Delta h_e$ με αποτέλεσμα η κλίση της $P = f(T)$ στην εξάχνωση να είναι μεγαλύτερη απ' ότι στην εξάτμιση (σχήμα 1).

Αντιθέτως κατά την τήξη στερεού προς υγρό η εξίσωση Clausius-Clapeyron γράφεται

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_f}{T \Delta v_f} \quad (15)$$

όπου Δh_f η θερμότητα τήξεως και $\Delta v_f = v_f - v_s > 0$ στις περισσότερες ουσίες. Σε λίγες ουσίες όπως στο H_2O που διαστέλλονται κατά την πήξη, έχουμε $\Delta v_f < 0$. Σε κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας κατά την τήξη 1 mol ουσίας, η μεταβολή του όγκου είναι $\Delta v = \pm (1 \text{ έως } 10) \text{ cm}^3$ και η αντίστοιχη μεταβολή της εντροπίας $\Delta s = (8 \text{ έως } 25) \cdot 10^{-3} \text{ J}$, δηλ. η διαφορά των v_s και v_f είναι πολύ μικρή, ώστε η κλίση dP/dT να είναι πολύ μεγάλη (μεγαλύτερη από αυτήν που αντιστοιχεί στην εξάτμιση).

Εξάρτηση της θερμότητας εξατμίσεως από την θερμοκρασία

Η μεταβολή της γραμμομοριακής ενθαλπίας μετατροπής φάσεως είναι επίσης συνάρτηση των P , T , δηλ. $\Delta h_m = \Delta h(P, T)$ και διαφοριζόντας έχουμε,

$$d\Delta h_m = \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial P} \right)_T dP \quad (16)$$

ή

$$d\Delta h_m = \left[\frac{\partial (h_\beta - h_\alpha)}{\partial T} \right]_P dT + \left[\frac{\partial (h_\beta - h_\alpha)}{\partial P} \right]_T dP$$

ή

$$d\Delta h_m = (c_p(\beta) - c_p(\alpha))dT + \left[\frac{\partial (h_\beta - h_\alpha)}{\partial P} \right]_T dP$$

όπου h_α , h_β οι ενθαλπίες και $c_p(\alpha)$, $c_p(\beta)$ οι θερμοχωρητικότητες που χαρακτηρίζουν αντίστοιχα τις φάσεις α και β κατά την μετατροπή $\alpha \rightarrow \beta$. Από την εξίσωση

$$d\Delta H = Td\Delta S + \Delta VdP$$

παίρνομε

$$\left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_P + \Delta v$$

και

$$d\Delta h_m = \Delta c_p dT + \left(\Delta v - T \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_P \right) dP \quad (17)$$

Οι μεταβολές όμως dT και dP στην εξίσωση (17) δεν μπορεί να είναι τυχαίες εφόσον αφορούν στην θερμότητα εξατμίσεως, αλλά καθορίζονται από την εξίσωση Clausius-Clapeyron δηλ.

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta h_m}{dT} &= \Delta c_p + \left[\Delta v - T \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_P \right] \frac{\Delta h_m}{T \Delta v} \\ \frac{d\Delta h_m}{dT} &= \Delta c_p + \frac{\Delta h_m}{T} - \Delta h_m \left(\frac{\partial \ln \Delta v}{\partial T} \right)_P\end{aligned}\quad (18)$$

Η εξίσωση (18) είναι γενική και ισχύει για όλες τις μετατροπές φάσεως δηλ. τήξη, εξάτμιση, εξάγνωση ή μετάβαση μιας στερεάς φάσεως σε αλλοτροπική της μορφή.

Στην περίπτωση μετατροπής υγράς σε αέρια φάση, όπου η τελευταία δεχόμεθα ότι συμπεριφέρεται ιδανικά, δεδομένου ότι $\Delta v = v_g - v_l \approx v_g$ έχομε,

$$\left(\frac{\partial \ln RT/P}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \quad (19)$$

Επομένως η εξ. (18) δίνει,

$$\frac{d\Delta h_e}{dT} = \Delta c_p \quad (20)$$

Ολοκληρώνοντας έχομε,

$$\Delta h_e = \Delta h_{eo} + \int_{T=T_0}^{T=T} \Delta c_p dT \quad (21)$$

όπου Δh_{eo} αντιστοιχεί στην θερμοκρασία T_0 . Η σχέση (21), με αντικατάσταση της Δh_e σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron, γράφεται,

$$\Delta h_{eo} = - \int_{T=T_0}^{T=T} \Delta c_p dT + \frac{RT^2 d \ln P}{dT} \quad (22)$$

Στα περισσότερα υγρά η θερμότητα εξατμίσεως κυμαίνεται από 10 έως 100 KJ/mol και έχει ευρεθεί ότι το σημείο ζέσεως που αντιστοιχεί στις τιμές αυτές μεταβάλλεται κατά τρόπον ώστε η μεταβολή της εντροπίας να είναι σταθερή σύμφωνα με την σχέση,

$$\Delta S = \frac{\Delta h_m}{T} = 21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (23)$$

που αποτελεί τον εμπειρικό κανόνα του Trouton. Ο κανόνας του Trouton απεδείχθει πολύ χρήσιμος, δεδομένου ότι επιτρέπει τον υπολογισμό της τάσεως ατμών μιας ουσίας όταν γνωρίζουμε το σημείο ζέσεώς της και μόνο.

Εξάρτηση της θερμότητας εξατμίσεως από την πίεση

Στην περίπτωση όπου δύο φάσεις π.χ. υγρά-αέρια βρίσκονται σε ισορροπία και η εξασκούμενη πίεση σε κάθε φάση είναι διαφορετική, οι μεταβολές των χημικών δυναμικών των δύο φάσεων που θα οδηγήσουν στην νέα κατάσταση ισορροπίας είναι ίσες, δηλ.

$$-s_g dT + v_g dP_g = -s_l dT + v_l dP_l \quad (24)$$

οπότε

$$\Delta s = v_g \frac{dP_g}{dT} - v_l \frac{dP_l}{dT}$$

$$\Delta h_e = (v_g dP_g - v_l dP_l) T/dT \quad (25)$$

Εφόσον η αέρια φάση συμπεριφέρεται ιδανικά η εξίσωση (25) μετατρέπεται στην

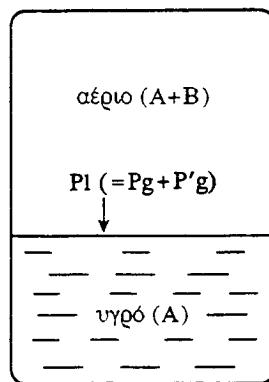
$$\Delta h_e = RT^2 \frac{dP_g}{PdT} - v_l \frac{TdP_l}{dT} \quad (26)$$

Εάν η πίεση επί της υγράς φάσεως διατηρείται σταθερά, δηλ. $dP_l = 0$, έχομε,

$$\left(\frac{\partial \ln P_g}{\partial T} \right)_{P_l} = \frac{\Delta h_e}{RT^2} \quad (27)$$

Παράδειγμα συστήματος όπου η πίεση επί της υγράς φάσεως είναι διαφορετική από την επικρατούσα στην αέρια είναι σύστημα

πτητικού υγρού Α σε ισορροπία με αέρια φάση αποτελούμενη από τους ατμούς του υγρού Α και αέριο Β μη διαλυόμενο στο υγρό (σχήμα 9)



Σχήμα 9. Σύστημα υγράς-αέριας φάσεως υπό διαφορετική πίεση.

Στην περίπτωση αυτή η πίεση επί του υγρού P_I είναι το άθροισμα της τάσεως ατμών του υγρού P_g και της μερικής πιέσεως του αερίου Β, P'_g δηλ.,

$$P_I = P_g + P'_g \quad (28)$$

Εάν η θερμοκρασία στο σύστημα διατηρείται σταθερή από την εξίσωση (24) έχομε,

$$RT \frac{dP_g}{P_g} = v_I dP_I$$

και

$$\left(\frac{\partial \ln P_g}{\partial P_I} \right)_T = \frac{v_I}{RT} \quad (29)$$

δηλ. η τάση ατμών του υγρού Α εξαρτάται από την πίεση επί του υγρού για σταθερή ποσότητα του αερίου Β.

Βιβλιογραφία

1. "Χημική Θερμοδυναμική", Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήναι, 1974.
2. "Physical Chemistry", P.W. Atkins, Oxford University Press, 2nd ed., 1984.
3. "Physical Chemistry", G. Castellan, Addison-Wesley, Publ. Co., 3rd. ed., 1983.
4. "Experiments in Physical Chemistry", D. Shoemaker, C. Garland, J. Nibler. Mc Graw Hill Int, ed., 5th ed., 1989.