

ΜΑΘΗΜΑ - VII
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ
ΑΣΚΗΣΗ Α1 - Τάση αιμών καθαρού υγρού

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη
<http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018



Πειράματα μέτρησης τάσης αερίων

Σκοπός της άσκησης είναι η κατανόηση

- 1 Πότε έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία.
- 2 Νόμος των Φάσεων (Gibbs).
- 3 Ισορροπία φάσεων ενός συστατικού.
- 4 Εξίσωση Clausius - Clapeyron.
- 5 Χημική ισορροπία.

(1) http://en.wikipedia.org/wiki/Real_gas

(2) http://en.wikipedia.org/wiki/Clausius-Clapeyron_relation

(3)

<http://www.chemistry.mcmaster.ca/~ayers/chem2PA3/labs/2PA33.pdf>

(4) [http:](http://tccc.iesl.forth.gr/education/local/Thermodynamics/book.pdf)

[/tccc.iesl.forth.gr/education/local/Thermodynamics/book.pdf](http://tccc.iesl.forth.gr/education/local/Thermodynamics/book.pdf)

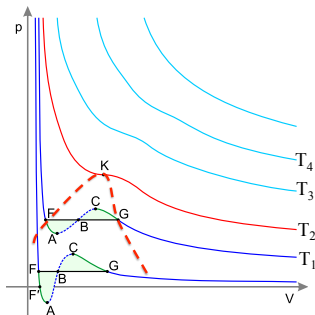
Πειραματική Διάταξη

Σχήμα: Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της τάσης ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας και τον υπολογισμό της θερμότητας εξάτμησης του υγρού.



Ισόθερμες καμπύλες ($P, V; T_i$) και ισορροπία φάσεων υγρού - αερίου

Σχήμα: Ισόθερμες καμπύλες ($P, V; T_i$) για ένα πραγματικό αέριο. Αριστερά του σημείου (F) έχουμε καθαρό υγρό, το σημείο (F) είναι το σημείο βρασμού και η ευθεία (FG) περιγράφει τη συνύπαρξη υγρού-αερίου σε ισορροπία. Το τμήμα της καμπύλης (FA) περιγράφει **υπέρθερμο υγρό**, το τμήμα (AC) παριστά τη θεωρητική καμπύλη, η οποία δεν αντιπροσωπεύει φυσικές καταστάσεις και επομένως δεν μπορούν να μετρηθούν, το τμήμα (CG) περιγράφει **υπέρψυχρο αέριο** και τέλος το σημείο (G) είναι το σημείο υγροποίησης. (K) συμβολίζει το **κρίσιμο σημείο** και οι ισόθερμες καμπύλες πάνω από αυτό είναι οι υπερκρίσιμες ισόθερμες. Τα εμβαδά των επιφανειών (FAB) και (BCG) είναι ίσα μεταξύ τους σύμφωνα με την κατασκευή Maxwell. Η ισόθερμη με το τμήμα ($F'A$), όπου $P < 0$, ονομάζεται εκτεταμένο υγρό (stretched liquid). (http://en.wikipedia.org/wiki/Real_gas).



Κιαστάσεις Θερμοδυναμικής Ισορροπίας και ο Νόμος των Φάσεων του Gibbs

Στις καταστάσεις ισορροπίας ενός συστήματος αποτελούμενο από (**C**) συστατικά και (**Φ**) φάσεις, η θερμοκρασία, η πίεση και το χημικό δυναμικό πρέπει να είναι παντού ίσα. Μια ερώτηση που επιτακτικά πρέπει κάθε φορά να απαντάμε είναι: Ποιος είναι ο ελάχιστος αριθμός των **ανεξάρτητων ενταπικών μεταβλητών (F)** που μονοσήμαντα περιγράφουν τις καταστάσεις ισορροπίας;

Η απάντηση δόθηκε από τον Josiah Willard Gibbs (February 11, 1839 - April 28, 1903).

$$F = C - \Phi + 2. \quad (1)$$

- F** = Βαθμοί Ελευθερίας,
- C** = Αριθμός Συστατικών,
- Φ** = Αριθμός Φάσεων.

ΑΠΟΔΕΙΞΗ - 1

Για **μία καθαρή χημική ένωση σε μία φάση** έχουμε ορίσει την Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs ως

$$G = \mu n, \quad (2)$$

που σημαίνει ότι το χημικό δυναμικό είναι η ελεύθερη ενέργεια ανά γραμμομόριο (ή μόριο). Μετρώντας την ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα μάζας βλέπουμε ότι είναι συνάρτηση μόνο δύο εντατικών ιδιοτήτων, π.χ. της θερμοκρασίας και της πίεσης.

$$G_m = \frac{G}{n} = \mu(T, P). \quad (3)$$

Την ποσότητα G_m την ονομάζουμε *Γραμμομοριακή Ελεύθερη Ενέργεια*. Εάν έχουμε C διαφορετικές ουσίες σε μια φάση η ελεύθερη ενέργεια ως ομογενής συνάρτηση πρώτης τάξεως σε σχέση με τον αριθμό των μορίων (γραμμομορίων) ισούται

$$G = \sum_{i=1}^C \mu_i n_i. \quad (4)$$

Διαιρούμε και τα δύο μέλη της παραπάνω εξίσωσης με τον **ολικό αριθμό γραμμομορίων n**

$$n = \sum_{i=1}^C n_i, \quad (5)$$

$$G_m = \frac{G}{n} = \sum_{i=1}^C \frac{n_i}{n} \mu_i, \quad (6)$$

και ορίζουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα

$$\chi_i = \frac{n_i}{n}. \quad (7)$$

ΑΠΟΔΕΙΞΗ - 2

Η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια τότε γράφεται

$$G_m = \sum_{i=1}^C \chi_i \mu_i \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^C \chi_i = 1. \quad (9)$$

Από τις δύο παραπάνω εξισώσεις συμπεραίνουμε ότι η ελεύθερη ενέργεια ανά γραμμομόριο συνολικής ποσότητας ουσιών είναι συνάρτηση $(C - 1) + 2$ ανεξάρτητων **ενταπικών μεταβλητών**, $(C - 1)$ γραμμομοριακών κλασμάτων, της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Για ένα σύστημα C ουσιών και Φ φάσεων η ελεύθερη ενέργεια γράφεται

$$G = \sum_{r=1}^{\Phi} G^r, \quad (10)$$

$$G^r = \sum_{i=1}^C \mu_i^r n_i^r. \quad (11)$$

Ομοίως όπως παραπάνω ορίζουμε το συνολικό αριθμό μορίων (n^r) για κάθε φάση

$$n^r = \sum_{i=1}^C n_i^r, \quad r = 1, \dots, \Phi, \quad (12)$$

$$G_m^r = \frac{G^r}{n^r} = \sum_{i=1}^C \frac{n_i^r}{n^r} \mu_i^r, \quad r = 1, \dots, \Phi. \quad (13)$$

ΑΠΟΔΕΙΞΗ - 3

Ορίζουμε το γραμμομοριακό κλάσμα της χημικής ένωσης i στη φάση r

$$\chi_i^r = \frac{n_i^r}{n^r}. \quad (14)$$

Η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια στη φάση r γράφεται

$$G_m^r = \frac{G^r}{n^r} = \sum_{i=1}^C \chi_i^r \mu_i^r, \quad r = 1, \dots, \Phi, \quad (15)$$

$$\sum_{i=1}^C \chi_i^r = 1, \quad r = 1, \dots, \Phi. \quad (16)$$

Η συνάρτηση G (συνολική ελεύθερη ενέργεια) εξαρτάται από $\Phi(C - 1) + 2$ ενταπικές μεταβλητές οι οποίες όμως ΔΕΝ είναι όλες ανεξάρτητες. Για κάθε χημική ένωση i που βρίσκεται σε Φ φάσεις και σε καταστάσεις ισορροπίας ισχύουν οι παρακάτω εξισώσεις

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\Phi = \mu_i, \quad i = 1, \dots, C, \quad (17)$$

δηλαδή $(\Phi - 1)$ εξισώσεις. Συνολικά για τις C ενώσεις έχουμε $C(\Phi - 1)$ εξισώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βρούμε $C(\Phi - 1)$ γραμμομοριακά κλάσματα, για παράδειγμα, συναρτήσει των υπολοίπων.

Με αυτό το συλλογισμό ο κ. Gibbs συμπέρανε ότι οι καταστάσεις ισορροπίας ενός συστήματος που αποτελείται από C ενώσεις και Φ φάσεις χρειάζονται για τη μονοσήμαντη περιγραφή τους

$$F = \Phi(C - 1) + 2 - C(\Phi - 1) = C - \Phi + 2, \quad (18)$$

ανεξάρτητες **ενταπικές** μεταβλητές.

ΑΠΟΔΕΙΞΗ - 4

Προσοχή, το γεγονός ότι έχουμε δύο επιπλέον μεταβλητές εκτός των γραμμομοριακών κλασμάτων ισχύει για τα συστήματα που συνήθως μελετάμε στη Χημεία. Εάν το σύστημα μας είναι πιο πολύπλοκο, για παράδειγμα βρίσκεται σε ένα μαγνητικό ή βαρητικό πεδίο, οι ανεξάρτητες μεταβλητές θα αυξηθούν. Επίσης, ο αριθμός των ανεξάρτητων συστατικών υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψιν τις χημικές εξισώσεις και τις ισορροπίες μεταξύ των χημικών συστατικών (R), εξισώσεις διατήρησης φορτίων και πιθανούς άλλους περιορισμούς μεταξύ των συστατικών (M). Τότε ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας περιορίζεται στους

$$F = C - \Phi + 2 - R - M. \quad (19)$$

Ένας άλλος τρόπος να αποδείξουμε το νόμο των Φάσεων του Gibbs είναι να θεωρήσουμε ως μεταβλητές τις εντατικές ιδιότητες ($T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_C$), δηλαδή ($2 + C$) μεταβλητές. Το χημικό δυναμικό κάθε ουσίας **περιγράφεται από διαφορετική συνάρτηση σε διαφορετικές φάσεις**, αλλά όλα τα χημικά δυναμικά είναι ίσα μεταξύ τους στις καταστάσεις ισορροπίας. Για Φ φάσεις ισχύουν Φ εξισώσεις Gibbs-Duhem που μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε Φ χημικά δυναμικά (οποιαδήποτε). Άρα οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι

$$F = (2 + C) - \Phi = C - \Phi + 2.$$

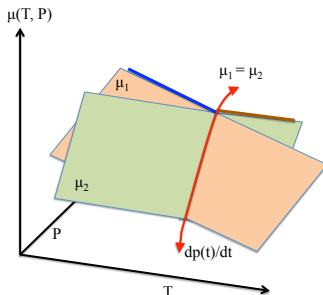
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Ας επαληθεύσουμε τον τύπο.

1) Μία καθαρή ουσία σε μία φάση: $F = 2$ (συνήθως θεωρούμε τη θερμοκρασία και την πίεση ως μεταβλητές).

2) Μία καθαρή ουσία σε δύο φάσεις: $F = 1$ (δες Σχήματα 3, 4).

Σχήμα: Μια καθαρή χημική ένωση μπορεί να συνυπάρχει σε δύο φάσεις μόνο κατά μήκος της τομής των δύο επιφανειών του χημικού δυναμικού. Εάν συμβολίσουμε με μικρά γράμματα τη θερμοκρασία και πίεση (t, p) στις οποίες οι δύο φάσεις συνυπάρχουν, η καμπύλη αυτή θα περιγράφεται με τις συντεταγμένες ($t, p(t)$), και μόνο τοπικά μπορούμε να δόσουμε μια αναλυτική περιγραφή.

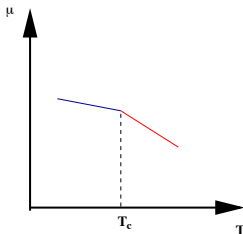


Μεταβολή του Χημικού δυναμικού με τη Θερμοκρασία

Στις καταστάσεις ισορροπίας που η χημική ένωση συνυπάρχει σε δύο φάσεις εάν θεωρήσουμε τη θερμοκρασία ως ανεξάρτητη μεταβλητή η πίεση θα είναι μια συνάρτηση της θερμοκρασίας. Σε ένα διάγραμμα (T, P) καταστάσεις που οι δύο φάσεις συνυπάρχουν περιγράφονται με μια καμπύλη.

Γνωρίζουμε την καμπύλη αυτή; Την απάντηση την έδωσαν οι Clausius-Clapeyron υπολογίζοντας την κλίση της καμπύλης αυτής στο σημείο (t, p) .

Σχήμα: Ασυνέχεια του χημικού δυναμικού μιας καθαρής ουσίας κατά την αλλαγή φάσεως με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Παρατηρήστε ότι το χημικό δυναμικό είναι μια φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας. **Γιατί;**



Εξίσωση Clausius-Clapeyron - 1

Οι δύο φάσεις περιγράφονται από τα χημικά δυναμικά με δύο **διαφορετικές** συναρτήσεις της θερμοκρασίας και πίεσης, $\mu_1(T, P)$, $\mu_2(T, P)$, οι οποίες είναι ίσες όταν οι δύο φάσεις συνυπάρχουν

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P). \quad (20)$$

Εάν (t, p) συμβολίζουν τις θερμοκρασίες και πιέσεις στις οποίες οι δύο φάσεις συνυπάρχουν η καμπύλη συνύπαρξης δίδεται από τις εξισώσεις

$$\begin{aligned} T &= t, \\ P &= p(t), \end{aligned} \quad (21)$$

Τα ολικά διαφορικά των χημικών δυναμικών πάνω στην καμπύλη επίσης είναι ίσα

$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P), \quad (22)$$

και υπολογίζονται ως

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T dP. \quad (23)$$

Παραγωγίζοντας ως προς (t) και εφαρμόζοντας το μετασχηματισμό Εξ. 21 παίρνουμε

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dt} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dt}. \quad (24)$$

Εξίσωση Clausius-Clapeyron - 2

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dp}{dt} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dp}{dt}. \quad (25)$$

Η παράγωγος $\frac{dp}{dt}$ είναι η εφαπτομένη στην καμπύλη $P = p(t)$.

Το ολικό διαφορικό του χημικού δυναμικού δίνεται από τον τύπο

$$d\mu_r = -S_{rm}dT + V_{rm}dP, \quad r = 1, 2 \quad (26)$$

όπου S_{rm} και V_{rm} είναι η γραμμομοριακή εντροπία και ο γραμμομοριακός όγκος αντίστοιχα.

Επομένως, μπορούμε να γράψουμε

$$-S_{1m} + V_{1m} \frac{dp}{dt} = -S_{2m} + V_{2m} \frac{dp}{dt}, \quad (27)$$

ή

$$\frac{dp}{dt} = \frac{S_{2m} - S_{1m}}{V_{2m} - V_{1m}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}. \quad (28)$$

Αυτή είναι η εξίσωση Clapeyron και ισχύει για οποιοσδήποτε φάσεις.

Εξίσωση Clausius-Clapeyron - 3

Επειδή η διαδικασία μεταβολής της φάσεως μια χημικής ένωσης είναι αντιστρεπτή δικαιολογείται να γράψουμε $\Delta S_m = q/t$ και για σταθερή πίεση γνωρίζουμε ότι $q = \Delta H_m$. Άρα

$$\frac{dp}{dt} = \frac{q}{t\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{t\Delta V_m}, \quad (29)$$

Στην περίπτωση συνύπαρξης υγρού - αερίου και υποθέτοντας ότι το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά συμπεραίνουμε ότι $\Delta V_m = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g) = Rt/p$, όπου $V_m(g)$ είναι ο γραμμομοριακός όγκος της αέριας φάσης και $V_m(l)$ ο γραμμομοριακός όγκος της υγρής φάσης. Άρα

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p\Delta H_m}{Rt^2}, \quad (30)$$

ή

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{\Delta H_m}{Rt^2}. \quad (31)$$

Αυτή είναι η εξίσωση Clausius - Clapeyron.

Εξίσωση Clausius-Clapeyron - 4

Η εξίσωση Clausius - Clapeyron μπορεί να γραφεί επίσης και ως

$$\frac{d \ln p}{d(1/t)} = - \frac{\Delta H_m}{R}. \quad (32)$$

Εάν η μεταβολή της γραμμομοριακής ενθαλπίας είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας η παραπάνω εξίσωση μπορεί να ολοκληρωθεί και να δώσει την τάση p στη θερμοκρασία t όταν γνωρίζουμε την τάση p^* στη θερμοκρασία t^* .

$$p = p^* e^{-C}, \quad (33)$$

όπου

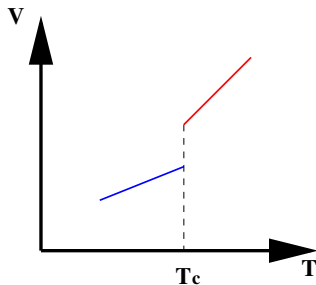
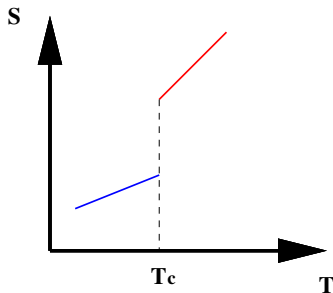
$$C = \left(\frac{\Delta H_m}{R} \right) \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t^*} \right). \quad (34)$$

Αυτή είναι η καμπύλη συνύπαρξης υγρού - αερίου.

Αλλαγή φάσεως πρώτης τάξεως

Όταν δύο φάσεις συνυπάρχουν (π.χ. νερό-υδρατμός) η θερμοκρασία και η πίεση παραμένουν σταθερά, αλλά ο γραμμομοριακός όγκος και η γραμμομοριακή εντροπία διαφέρουν και αυτές οι διαφορές εμφανίζονται με ένα χάσμα στα διαγράμματα (T, S) και (T, V) , (δες [Σχήμα 5](#)).

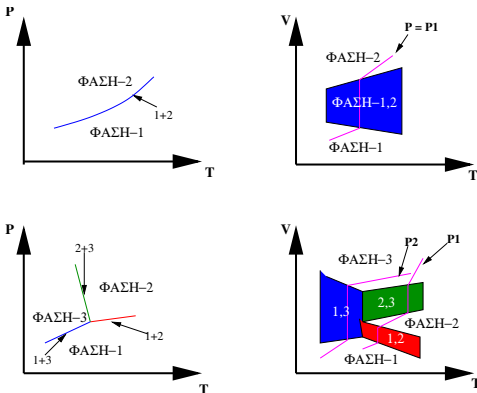
Σχήμα: Αλλαγή φάσεως πρώτης τάξεως μιας καθαρής ουσίας στη θερμοκρασία T_c και για συγκεκριμένη πίεση.



Μεταβολή φάσεων πρώτης τάξεως μιας καθαρής ουσίας

Διαγράμματα φάσεων μια χημικής ένωσης σε προβολές (T, P) και (T, V) παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6**.

Σχήμα: Διαγράμματα μεταβολής φάσεων πρώτης τάξεως μιας καθαρής ουσίας. Οι κόκκινες γραμμές παριστούν τη μεταβολή του όγκου με τη θερμοκρασία αλλά για μια συγκεκριμένη τιμή της πίεσης.



Χημικές Αντιδράσεις σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία - 1

Μια χημική αντίδραση γράφεται αλγεβρικά ως

$$\text{Χημική Εξίσωση: } \mathbf{0} = \sum_J \nu_J J, \quad (35)$$

όπου τα ν_J είναι θετικοί ακέραιοι που δηλώνουν τη στοιχειομετρία των προϊόντων της αντίδρασης και αρνητικοί ακέραιοι για τα αντιδρώντα μόρια.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την αντίδραση γράφεται

$$\Delta_r G_m = \sum_J \nu_J \mu_J. \quad (36)$$

Πράγματι, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης συμπεραίνουμε ότι η γραμμομοριακή σχέση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης πρέπει να ικανοποιεί τις σχέσεις

$$\frac{\delta n_A}{\nu_A} = \frac{\delta n_B}{\nu_B} = \frac{\delta n_C}{\nu_C} = \dots = \delta \xi, \quad (37)$$

δηλαδή, οι γραμμομοριακές ποσότητες που αντιδρούν και οι αντίστοιχες γραμμομοριακές ποσότητες των προϊόντων είναι ανάλογες μιας σταθερής γραμμομοριακής ποσότητας $\delta \xi$ με συντελεστές αναλογίας τις στοιχειομετρικές σταθερές ν_J . Τα ν_J είναι **αρνητικοί ακέραιοι για τα αντιδρώντα μόρια και θετικοί ακέραιοι για τα προϊόντα της αντίδρασης**.

Χημικές Αντιδράσεις σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία - 2

Επομένως, η μεταβολή της ελευθέρως ενέργειας σε μια αντίδραση είναι

$$\Delta_r G = \sum_j \delta n_j \mu_j \quad (38)$$

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j \delta \xi \mu_j \quad (39)$$

$$\Delta_r G / \delta \xi = \sum_j \nu_j \mu_j \quad (40)$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G / \delta \xi \quad (41)$$

$$= \sum_j \nu_j \mu_j. \quad (42)$$

Χημικές Αντιδράσεις σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία - 3

Για ιδανικά αέρια και για ισόθερμες αντιστρεπτές μεταβολές η ελεύθερη ενέργεια ως συνάρτηση της πίεσης δίνεται από τον τύπο

$$G(P) = G(P') + nRT \ln(P/P'). \quad (43)$$

Πράγματι,

$$dG(T, P) = -SdT + VdP. \quad (44)$$

Άρα για σταθερή θερμοκρασία

$$G(P) = G(P') + \int_{P'}^P VdP \quad (45)$$

$$= G(P') + \int_{P'}^P \frac{nRT}{P} dP \quad (46)$$

$$= G(P') + nRT \int_{P'}^P \frac{dP}{P} \quad (47)$$

$$= G(P') + nRT \ln(P/P'). \quad (48)$$

Επομένως, το χημικό δυναμικό γράφεται, $\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$,

$$\mu(P) = \mu(P') + RT \ln(P/P'). \quad (49)$$

Χημικές Αντιδράσεις σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία - 4

Στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε

$$\Delta_r G_m = 0. \quad (50)$$

Για παράδειγμα, η αντίδραση



βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας όταν

$$a\mu_A + b\mu_B = p\mu_P + r\mu_R \quad (52)$$

$$\Delta_r G_m = p\mu_P + r\mu_R - a\mu_A - b\mu_B \quad (53)$$

$$= 0. \quad (54)$$

Από την εξίσωση

$$\Delta_r G_m(P) = \sum_j \nu_j \mu_j(P), \quad (55)$$

παίρνουμε

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(P) &= \sum_j \nu_j \mu_j(P) \\ &= \sum_j \nu_j [\mu_j(P') + RT \ln(P_j/P_j')] \\ &= \Delta_r G'_m + RT \ln Q \end{aligned} \quad (56)$$

Σταθερά Ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης

Η ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης με τα αντιδρώντα και τα προϊόντα σε πρότυπες συνθήκες γράφεται

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q, \quad (57)$$

όπου

$$Q = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{\nu_j}. \quad (58)$$

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, $\Delta_r G_m = 0$, ορίζουμε ως σταθερά ισορροπίας $K = Q$, άρα

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K. \quad (59)$$

$$K = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{\nu_j} \Big|_{\text{ισορροπία}}. \quad (60)$$

Επίσης

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus. \quad (61)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_j \nu_j \Delta_r G_{m,j}^\ominus, \quad (62)$$

όπου η $\Delta_r G_{m,j}^\ominus$ γραμμομοριακή Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού της ουσίας j .

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- 1 Σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα με διάφορες χημικές ενώσεις και σταθερές τη θερμοκρασία και την πίεση ποιές είναι οι πιθανές καταστάσεις ισορροπίας και περιγράψετε καταστάσεις μη-ισορροπίας.
- 2 Αποδείξτε το νόμο των φάσεων. Πόσοι είναι οι βαθμοί ελευθερίας για ένα σύστημα πέντε συστατικών με τρεις φάσεις. Ποιές ενταπικές μεταβλητές θα διαλέγατε ως ανεξάρτητες.
- 3 Υπολογίστε τη σταθερά ισορροπίας ως συνάρτηση των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων μιας γενικής χημικής αντίδρασης.