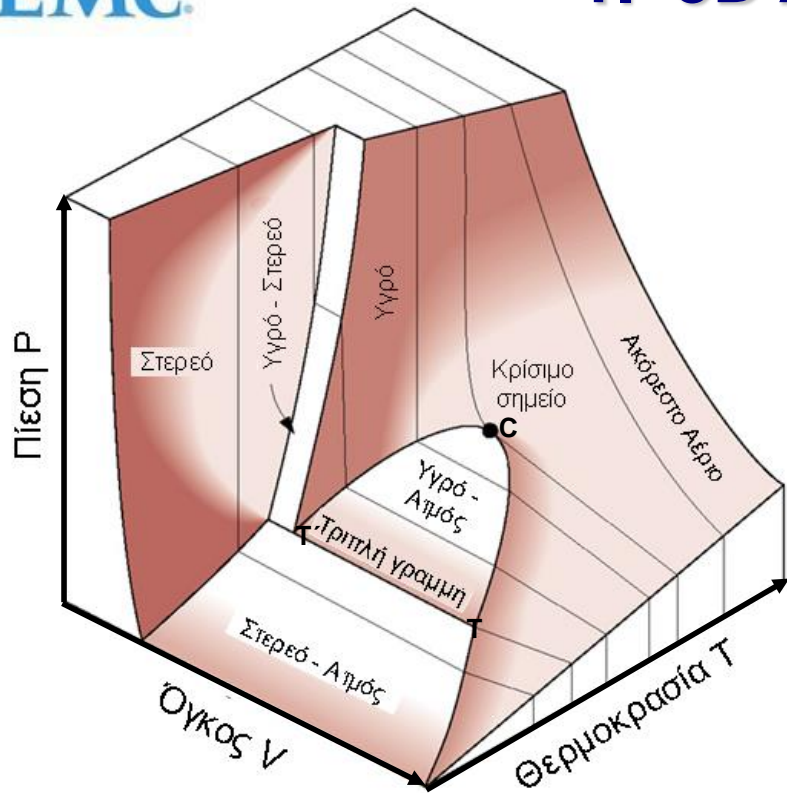


ΕΞΙΣΩΣΗ CLAUSIUS-CLAPEYRON ΘΕΩΡΙΑ

Περιεχόμενα

1. 3D Διάγραμμα Φάσης
2. Λανθάνουσα θερμότητα
3. Εξίσωση Clausius – Clapeyron
4. Συμπιεστότητα
5. Θερμική διαστολή
6. Θερμοχωρητικότητα

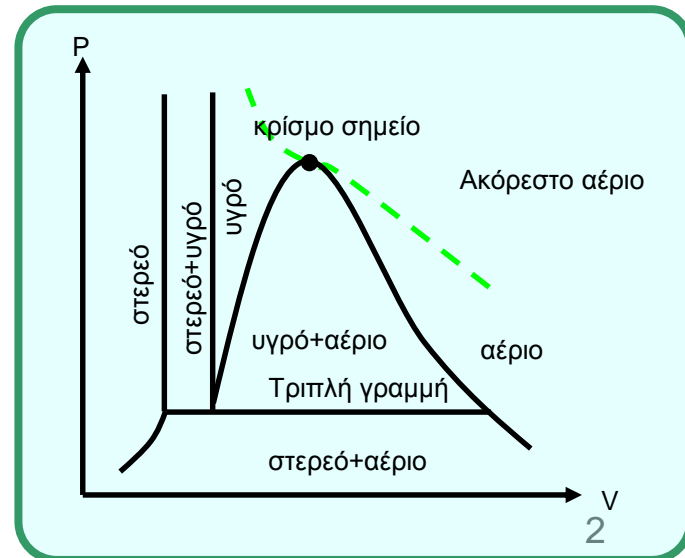
1. 3D Διάγραμμα Φάσης



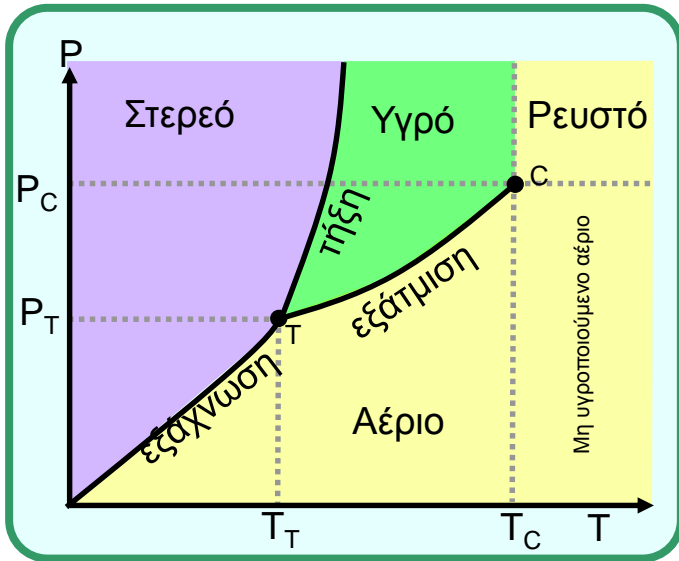
Μία τυπική μορφή ενός 3D διαγράμματος φάσης φαίνεται στο σχήμα, η μορφή των επιφανειών εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού, υπάρχουν όμως κοινά γνωρίσματα για τις διάφορες κατηγορίες υλικών.

Οι έντονες γραμμές ορίζουν τα σύνορα που παριστάνουν τις διάφορες φάσεις.

Προβολή διαγράμματος φάσης στο επίπεδο P - V



Η έντονη γραμμή που περνάει από τα σημεία T και T' (τριπλή γραμμή) είναι η τομή των περιοχών δύο φάσεων, κατά μήκος αυτής υπάρχουν σε ισορροπία και οι τρεις φάσεις στερεά, υγρή αέρια. Για μία ουσία (καθαρή) ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να υπάρχει μόνο σε μία P και T, για τον λόγο αυτό η προβολή της γραμμής πάνω στο επίπεδο P - T θα είναι ένα σημείο (τριπλό σημείο).



Οι γραμμές παριστάνουν τα σύνορα των φάσεων.

Η καμπύλη τήξης έχει κανονικά θετική κλίση, αλλά για μερικές ουσίες, όπως το νερό, μπορεί να είναι αρνητική. Αυτή συνεχίζεται επ' άπειρον προς τα πάνω. Το τελευταίο σημείο της καμπύλης της εξάτμισης C ονομάζεται κρίσιμο σημείο, και παριστάνει την μεγαλύτερη πίεση και την μεγαλύτερη θερμοκρασία στην οποία μπορούν να συνυπάρχουν το υγρό και το αέριο. Από αυτό το σημείο και μετά εφόσον δεν μπορεί να γίνει σαφής διαχωρισμός μεταξύ της υγρής και της αέριας κατάστασης, έτσι υπάρχει μία περιοχή που εκτείνεται επ' άπειρο προς τα πάνω και δεξιά που κρίσιμου σημείου που ονομάζεται περιοχή **ρευστού**.

Η περιοχή που χαρακτηρίζεται ως υγρό βρίσκεται πάνω από την καμπύλη της εξάτμισης, που σημαίνει ότι ένα υγρό μπορεί πάντα να εξατμιστεί με ικανή ελάττωση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία.

Η αέρια φάση βρίσκεται κάτω από την καμπύλη εξάχνωσης και εξάτμισης. Ένα αέριο μπορεί πάντα να συμπυκνωθεί με αρκετή ελάττωση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση.

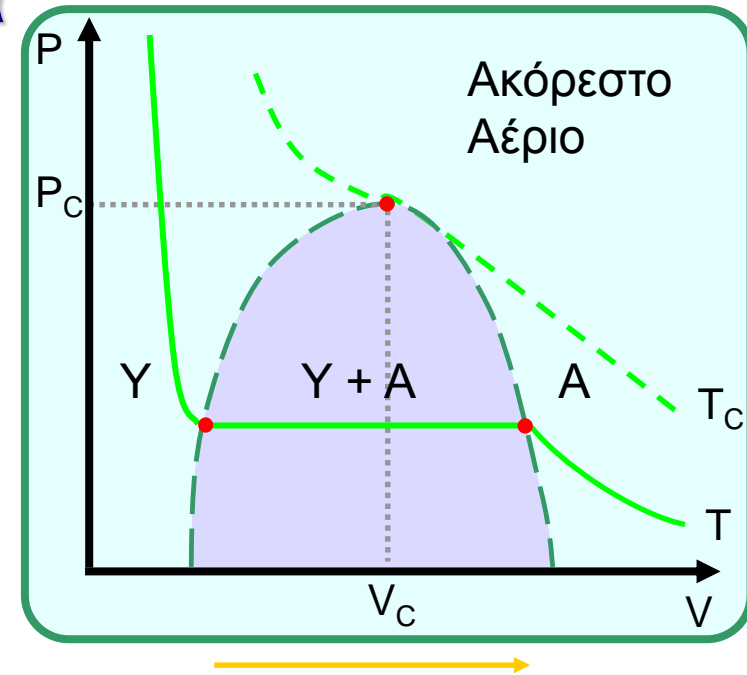
Όταν μία ουσία βρίσκεται σε $T > T_C$ και $P > P_C$ ονομάζεται ρευστή, γιατί δεν μπορεί να σταθεροποιηθεί με ελάττωση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση ούτε να εξατμιστεί με ελάττωση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία.

2. Λανθάνουσα θερμότητα

Αν ένα σύστημα αποτελείται από 2 φάσεις (π.χ. αέρια και υγρή) οι οποίες

- βρίσκονται σε ισορροπία
- και έχουν την ίδια θερμοκρασία T

με την αύξηση του όγκου ένα μέρος του υγρού γίνεται ατμός, αλλά για την διατήρηση της θερμοκρασίας πρέπει να προσφέρουμε ένα ποσό θερμότητας.



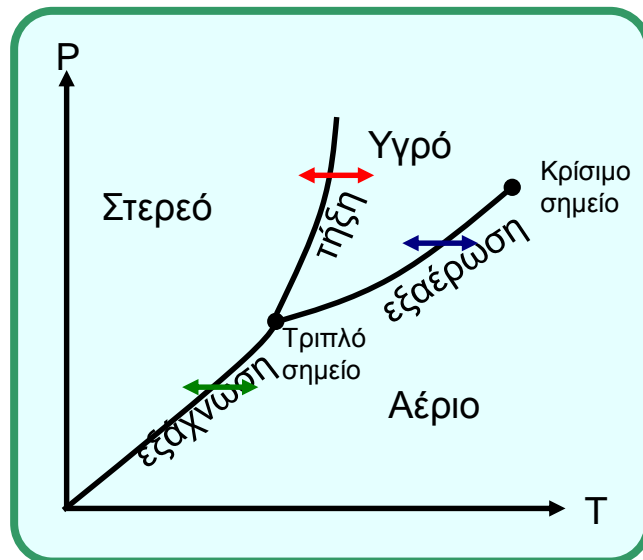
Για την μετάβαση από την Υγρή στην αέρια Φάση, πρέπει να προσφέρουμε θερμότητα στο σύστημα. Η θερμότητα αυτή προκαλεί την αλλαγή φάσης χωρίς όμως να μεταβάλλεται η θερμοκρασία του συστήματος και για τον λόγο αυτό ονομάζεται **λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης**. ($L_{\text{εξαέρωσης}}$)

Η λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης προσφέρεται στο σύστημα για να υπερνικηθούν οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων. Αν το φαινόμενο αυτό γίνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία τότε η λανθάνουσα θερμότητα για συγκεκριμένη ποσότητα υλικού ελαττώνεται, ενώ μηδενίζεται όταν το υλικό βρίσκεται στην κρίσιμη θερμοκρασία. 4

Στην αντίστροφη διαδικασία το σύστημα αποβάλλει θερμότητα ενώ η θερμοκρασία του συστήματος παραμένει σταθερή που ονομάζεται **λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης**.

Θα ασχοληθούμε με **μετατροπές φάσεις πρώτου είδους** όπου συνοδεύονται από απορρόφηση ή αποβολή λανθάνουσας θερμότητας. Υπάρχουν και άλλα είδη μετατροπών φάσεων.

Μετατροπές φάσης



↔ τήξη - πήξη

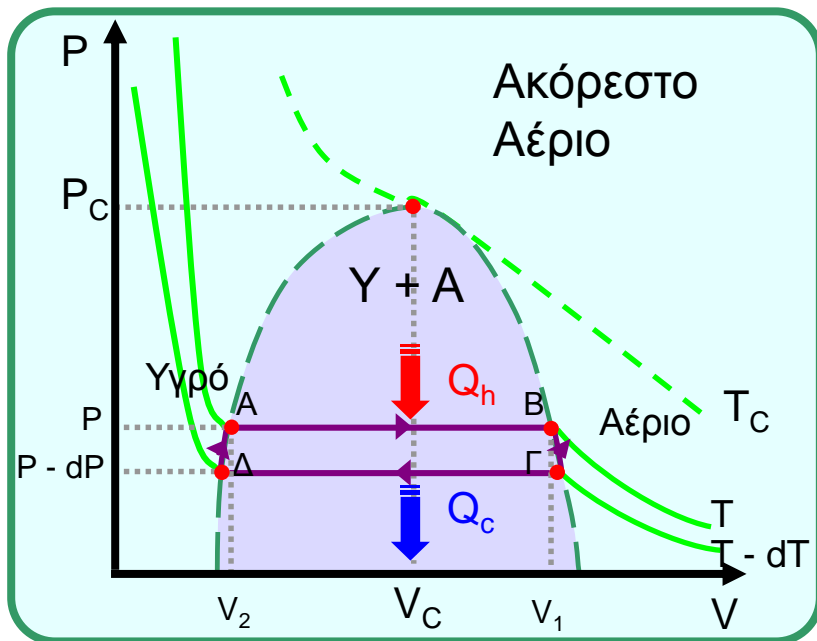
↔ εξαέρωση - υγροποίηση

↔ εξάχνωση - στερεοποίηση

3. Εξίσωση Clausius - Clapeyron

Η εξίσωση Clausius Clapeyron συσχετίζει καταστατικά μεγέθη με τη λανθάνουσα θερμότητα και μπορεί να εφαρμοσθεί σε όλες τις αλλαγές φάσης πρώτου είδους.

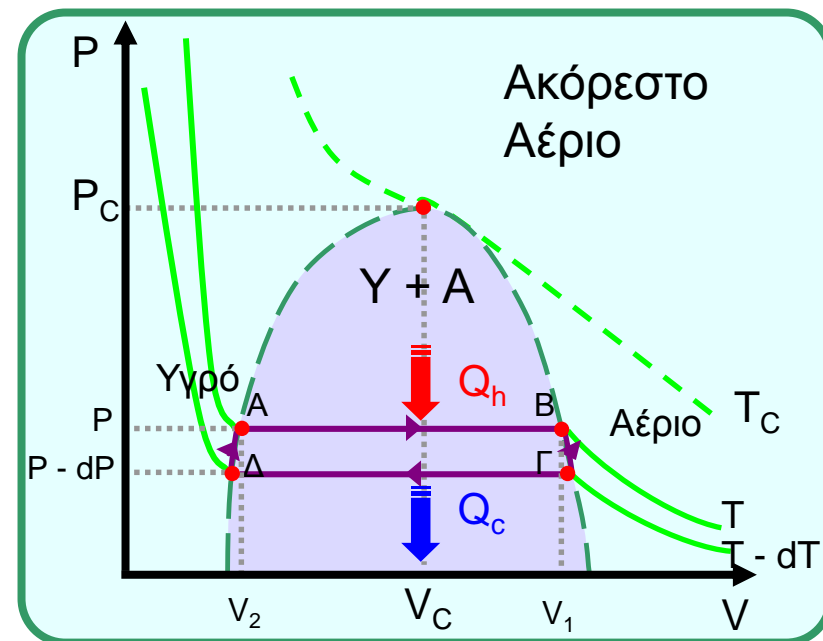
Εύρεση – Απόδειξη της εξίσωσης Clausius Clapeyron



Θα μελετήσουμε έναν αντιστρεπτό απειροστό κύκλο Carnot. Οι ισόθερμες μεταβολές θα αντιστοιχούν στις ισόθερμες ενός συστήματος που αποτελείται και από τις δύο φάσεις (AB και ΓΔ) σε θερμοκρασίες T και $T - dT$.

Μεταβολή $A \rightarrow B$

Αρχικά το σύστημα είναι **υγρό** στην κατάσταση $A (P, V_2, T)$, προσφέροντας θερμότητα στο σύστημα ($Q_h = L$) το υγρό αρχίζει να εξατμίζεται με σταθερή πίεση αυξάνοντας τον όγκο του συστήματος μέχρι να φτάσει στην κατάσταση $B (P, V_1, T)$. Στο σημείο B το σύστημα είναι μόνο αέριο αλλά με την ίδια πίεση και θερμοκρασία που είχε αρχικά το υγρό στην κατάσταση A .



Μεταβολή $B \rightarrow \Gamma$

Εκτονώνοντας αδιαβατικά το σύστημα (αέριο) μεταβαίνει από την κατάσταση B στην κατάσταση Γ όπου έχει πίεση $P - dP$ και θερμοκρασία $T - dT$.

Μεταβολή $\Gamma \rightarrow \Delta$

Στη συνέχεια του αφαιρούμε θερμότητα από το σύστημα Q_c , διατηρώντας την πίεση και τη θερμοκρασία σταθερή μέχρι το αέριο να μετατραπεί πλήρως σε υγρό.

Μεταβολή $\Delta \rightarrow A$

Συμπιέζουμε αδιαβατικά το υγρό μέχρι να φτάσει στην αρχική του κατάσταση.

Η μεταβολή αυτή είναι ένας απειροστός κύκλος Carnot όπου η απόδοση του θα δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{dT}{T} \quad (1)$$

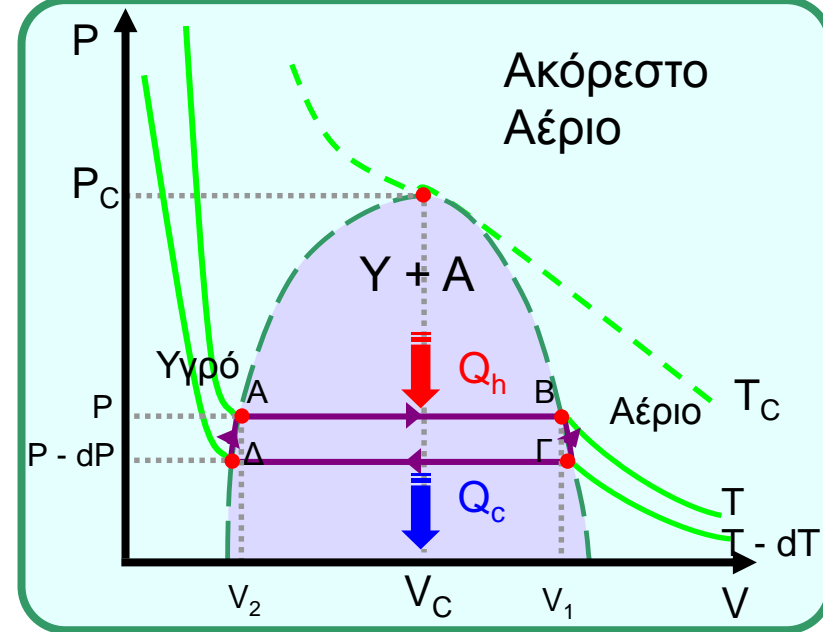
Το έργο σε έναν κύκλο θα είναι το εμβαδό του σχήματος ABΓΔ, το οποίο μπορεί να προσεγγιστεί ως ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο:

$$\delta W = (V_1 - V_2) dP$$

Όμως ισχύει:
$$\eta = \frac{\delta W}{Q_h} = \frac{(V_1 - V_2) dP}{Q_h} \quad (2)$$

Από (1) και (2) έχουμε:
$$\frac{dT}{T} = \frac{(V_1 - V_2) dP}{Q_h} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{Q_h}{(V_1 - V_2) T} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{L}{(V_1 - V_2) T}$$

Επειδή η προσφερόμενη θερμότητα Q_h δεν μεταβάλλει την θερμοκρασία του συστήματος αλλά χρησιμοποιείται για την αλλαγή φάση από την υγρή στην αέρια κατάσταση θα είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης L



$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{(V_1 - V_2)T}$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται Clausius – Clapeyron

Όπου L η λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης

V_1 ο όγκος αερίου

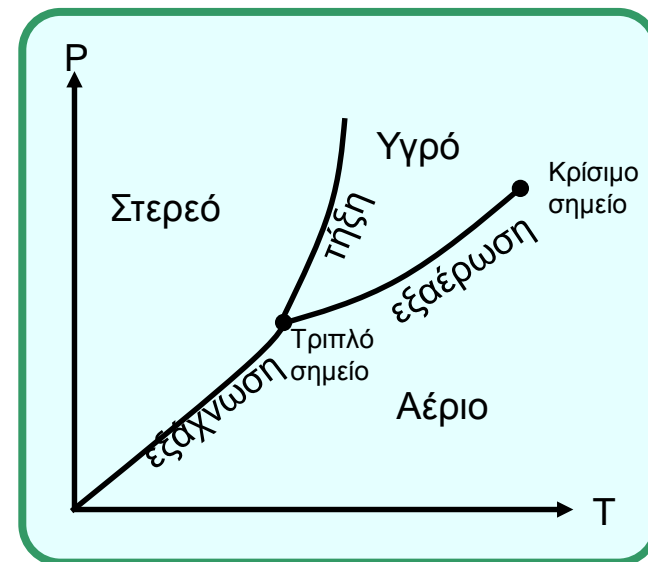
V_2 ο όγκος του υγρού

Ο όγκος του αερίου είναι πάντα μεγαλύτερος από τον όγκο του υγρού, κατά συνέπεια $V_1 - V_2 > 0$ και

τελικά:

$$\frac{dP}{dT} > 0$$

Η εξίσωση των Clausius – Clapeyron μπορεί να εφαρμοσθεί σε όλες τις αλλαγές φάσης 1^{ου} είδους. Το μόνο που αλλάζει είναι η ονομασία της λανθάνουσας θερμότητας π.χ. πήξης κ.λ.π.



$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{(V_1 - V_2)T}$$

Για να ολοκληρωθεί η εξίσωση αυτή πρέπει να ξέρουμε την ακριβή έκφραση της λανθάνουσας θερμότητας L συναρτήσει της θερμοκρασίας T .

Αν ένα Υγρό είναι σε θερμοκρασία T_0 και πίεση P_0 και θέλουμε να μεταβούμε στην Αέρια κατάσταση θερμοκρασίας T και πίεσης P τότε αυτό μπορεί να γίνει:

είτε με εξαέρωση του υγρού υπό σταθερή πίεση μέχρι να γίνει όλο ατμός θερμοκρασίας T_0 (απορρόφηση θερμότητας $L_{\text{εξαέρωσης}}$) και στη συνέχεια να θερμάνουμε τον ατμό μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία T (απορρόφηση θερμότητας $C_P(T - T_0)$), η συνολική ποσότητα θερμότητας που απορρόφησε το σύστημα θα είναι:

$$Q = L_{\text{εξαέρωσης}} + C_P (T - T_0)$$

είτε με θέρμανση του υγρού μέχρι να γίνει να φτάσει σε θερμοκρασία T (απορρόφηση θερμότητας $C_{\text{υγρού}}(T - T_0)$), και στη να εξαερωθεί υπό σταθερή θερμοκρασία μέχρι να γίνει όλο αέριο (απορρόφηση θερμότητας $L(T)$), η συνολική ποσότητα θερμότητας που απορρόφησε το σύστημα θα είναι:

$$Q' = C_{\text{υγρού}} (T - T_0) + L(T)$$

Η θερμότητα στις δύο διαδικασίας είναι ίδιες λόγω Αρχής Διατήρησης ενέργειας, άρα βρίσκουμε:

$$Q = Q' \Rightarrow L_{\text{εξ}} + C_P (T - T_0) = C_{\text{υγ}} (T - T_0) + L(T) \Rightarrow L(T) = L_{\text{εξ}} + (C_P - C_{\text{υγ}})(T - T_0)$$

Η εξίσωση Clausius – Clapeyron (για 1 mole) γίνεται:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\varepsilon\xi} + (C_P - C_{\nu\gamma})(T - T_o)}{(V_1 - V_2)T}$$

Ο όγκος του αερίου θα είναι πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο του υγρού, άρα: $V_1 - V_2 \approx V_1$

Οι ατμοί για χαμηλές πιέσεις μπορούν να θεωρηθούν ως ιδανικό αέριο και συνεπώς: $PV_1 = RT \Rightarrow V_1 = \frac{RT}{P}$

Άρα έχουμε:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\varepsilon\xi} + (C_P - C_{\nu\gamma})(T - T_o)}{\frac{RT}{P}T} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{L_{\varepsilon\xi} + (C_P - C_{\nu\gamma})(T - T_o)}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Ολοκληρώνοντας παίρνουμε:

$$\ln \frac{P}{P_o} = \frac{L_{\varepsilon\xi} - (C_P - C_{\nu\gamma})T_o}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) + \frac{C_P - C_{\nu\gamma}}{R} \ln \frac{T}{T_o}$$

4. Συμπιεστότητα

Πειραματικά μπορούμε να ασκήσουμε πίεση σε ένα υλικό και να μεταβληθεί ο όγκος του (υπό σταθερή θερμοκρασία) άρα μπορούμε να μετρήσουμε το μέγεθος:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

Η τιμή του θα είναι αρνητική διότι με την αύξηση της πίεσης ο όγκος θα ελαττώνεται.

Αυτό, όμως που μας ενδιαφέρει όμως, είναι η σχετική μεταβολή του όγκου ανά μονάδα πίεσης που ονομάζεται (ισόθερμος) **συντελεστής συμπιεστότητας** και είναι:

$$\kappa = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

Η φυσική σημασία της συμπιεστότητας είναι ότι δείχνει το πόσο εύκολα μπορεί να συμπιεστεί ένα υλικό ή όχι με την αύξηση της πίεσης.

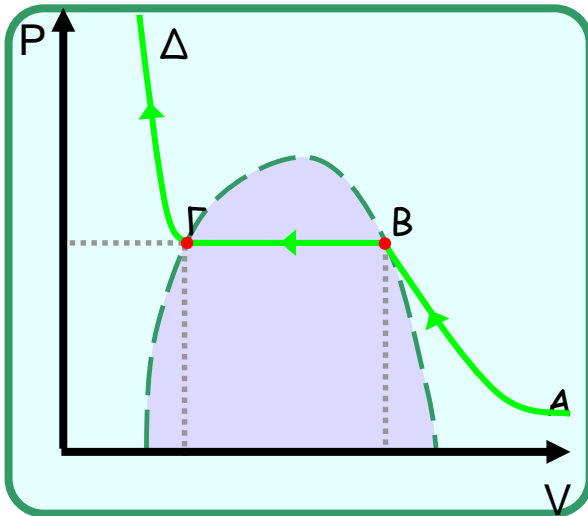
Συμπιεστότητα Ιδανικού Αερίου

$$\kappa = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\nu RT}{P} \right) = -\frac{1}{V} \frac{\nu RT}{P^2} = -\frac{1}{P}$$

Για πίεση $P = 1 \text{ atm}$ ο συντελεστής συμπιεστότητας είναι: $\kappa = -1 \text{ atm}^{-1}$

Συμπιεστότητα υγρών

Για τα υγρά ο συντελεστής συμπιεστότητας είναι πολύ μικρότερος (σε απόλυτη τιμή) είναι τις τάξης 10^{-5} έως 10^{-4} atm^{-1} .



Στην περιοχή ΓΔ υπάρχει μόνο η υγρή φάση όπου η κλίση της καμπύλης είναι πολύ μεγάλη, δηλαδή:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \gg 1 \Rightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \ll 1 \Rightarrow k \ll 1$$

(σε απόλυτες τιμές)

Με άλλα λόγια ένα υγρό μπορεί να συμπιεστεί πολύ δύσκολα και αυτό συμβαίνει γιατί με την αύξηση της πίεσης οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων μειώνονται και τελικά αυξάνουν οι απωστικές δυνάμεις.

Ο συντελεστής συμπιεστότητας των υγρών διαφέρει από υγρό σε υγρό σε χαμηλές πιέσεις, ενώ συγκλίνει σε μία συγκεκριμένη τιμή για όλα τα υγρά όταν η πίεση γίνεται πολύ μεγάλη.

5. Θερμική διαστολή

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής ορίζεται ως η σχετική μεταβολή του όγκου ανά μονάδα θερμοκρασίας.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

Η φυσική σημασία της θερμικής διαστολής είναι ότι δείχνει το πόσο εύκολα μπορεί να διασταλθεί ένα υλικό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Συντελεστής θερμικής διαστολής Ιδανικού αερίου

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\nu RT}{P} \right) = \frac{1}{V} \frac{\nu R}{P} = \frac{1}{T}$$

Για πίεση $T = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι: $\alpha = \frac{1}{273\text{K}} = 3.66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

6. Θερμοχωρητικότητα

Στο ιδανικό αέριο πήραμε απλές εκφράσεις για την θερμοχωρητικότητα ενώ το $C_p - C_v$ είναι σταθερό κάτι τέτοιο δεν ισχύει για τα πραγματικά αέρια και τα υγρά. Αυτό συμβαίνει γιατί στα ρευστά η εσωτερική ενέργεια δεν εξαρτάται μόνο από τη θερμική κίνηση των μορίων (θερμοκρασία) αλλά και από τη δυναμική τους ενέργεια.

Αν χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Van der Waals προκύπτει ότι:

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2\alpha \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2}{VRT}}$$