Faz dönüşümlerinin termodinamiği

G = serbest entalpi

$G = f(T, P)$

$\alpha \rightleftharpoons \beta$ faz dönüşümü için

$\mu_\alpha = \mu_\beta$, $T_\alpha = T_\beta$ ve $P_\alpha = P_\beta = P$ (fazlar arası denge koşulları)

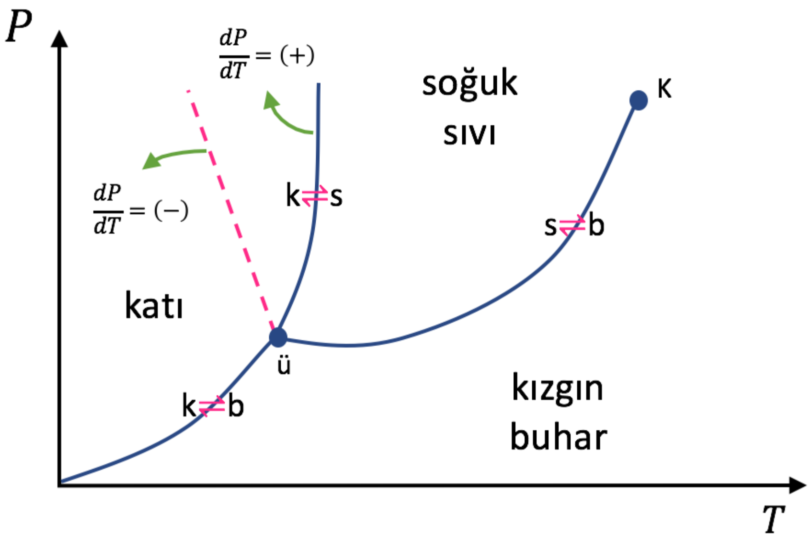
$$dG = -SdT + VdP$$

α fazı için $dG_\alpha = -S_\alpha dT + V_\alpha dP$

β fazı için $dG_\beta = -S_\beta dT + V_\beta dP$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta S_{\alpha\beta}}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T(V_\beta - V_\alpha)} = \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T\,\Delta V_{\alpha\beta}}$$

Clapeyron Denklemi



$V_s > V_k \implies \frac{dP}{dT} = (+)$ (genelde)

$V_s < V_k \implies \frac{dP}{dT} = (-)$ (su ve bizmut)

$$H = U + PV$$
$$U = H - PV$$

α ve β fazları için

$$U_\beta - U_\alpha = (H_\beta - H_\alpha) - P(V_\beta - V_\alpha)$$

$$\Delta U_{\alpha\beta} = \Delta H_{\alpha\beta} - P\Delta v_{\alpha\beta}$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}$$ Gibbs-Hemholtz Denklemi

$$\left[\frac{\partial\left(G_\beta - G_\alpha\right)/T}{\partial T}\right]_P = -\frac{H_\beta - H_\alpha}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\Delta G_{\alpha\beta}/T\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial \Delta G_{\alpha\beta}}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T}$$

$$\left[\frac{\partial \Delta G_{\alpha\beta}}{\partial T}\right]_P = -\Delta S_{\alpha\beta}$$

$$\text{katı} \underset{\text{donma}}{\overset{\text{erime}}{\rightleftharpoons}} \text{sıvı}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{ks}}{\Delta V_{ks}} = \frac{\Delta H_{ks}}{T(V_s - V_k)} = \frac{\Delta H_e}{T(V_s - V_k)}; \quad T = sabit$$

$$\text{sıvı} \underset{\text{yoğunlaşma}}{\overset{\text{buharlaşma}}{\rightleftharpoons}} \text{buhar}$$

$$\frac{dlnP}{dT} = \frac{\Delta H_{sb}}{RT^2}$$ Clausius-Clapeyron Denklemi

$$lnP = -\frac{\Delta H_{sb}}{RT} + c$$

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

$$\Delta S_{sb} = \frac{\Delta H_{sb}}{T} \approx 88\frac{J}{mol\ K} \approx 21\frac{cal}{mol\ K}$$

$$\Delta H_{sb} = 88T_b$$ Trouton Kuralı

Sıvılar için Trouton kuralına göre buharlaşma entropisi yaklaşık 88J/molK'dir. Ancak moleküller arasındaki etkileşimler (kuvvetler) nedeniyle bazı sıvılarda sapma görülür.

katı $\xrightarrow{\text{süblimleşme}}$ buhar

$$\Delta H_{süb} = \Delta H_e + \Delta H_{sb}$$
$$\Delta S_{süb} = \Delta s_e + \Delta s_{sb}$$

$$\boxed{\frac{dlnP}{dT} \cong \frac{\Delta H_{süb}}{RT^2}}$$

Clausius-Clapeyron Denklemi

$$lnP = -\frac{\Delta H_{süb}}{RT} + c$$

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

Üçlü Noktanın Koordinatlarını Bulmak İçin;

$$lnP = -\frac{\Delta H_{süb}}{RT} + c_{süb}$$
$$lnP = -\frac{\Delta H_{sb}}{RT} + c_{buh}$$

Denklemlerinin ortak çözümünden $P_{ü}$ ve $T_{ü} = ?$

$$\Delta H_e = ? \implies \Delta H_e = \Delta H_{süb} - \Delta H_{buh}$$
$$\Delta S_e = ? \implies \Delta S_e = \Delta S_{süb} - \Delta S_{buh}$$