

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs κατά την μετατροπή του αραγωνίτη (a) σε ασβεστίτη (c) σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm είναι  $-190 \text{ cal mol}^{-1}$ . Να βρεθεί η πίεση στην οποία οι δυο μορφές του  $\text{CaCO}_3$  είναι σε ισορροπία σε θερμοκρασία 25°C. Δίνονται οι πυκνότητες  $\rho_a = 2.93 \text{ g cm}^{-3}$  και  $\rho_c = 2.71 \text{ g cm}^{-3}$ .

Λύση:

Η ποσότητα που δίνεται στην εκφώνηση ( $-190 \text{ cal mol}^{-1}$ ) αποτελεί την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs ανά mol δηλαδή τη μεταβολή του χημικού δυναμικού κατά την αλλαγή φάσεως (αλλαγή κρυσταλλικής μορφής) υπό πίεση 1 atm.

$$\mu_c(P_1) - \mu_a(P_1) = -190 \text{ cal mol}^{-1} = -190 \text{ cal mol}^{-1} \times 4.184 \text{ J cal}^{-1} = -795 \text{ J mol}^{-1}.$$

Όταν επιτευχθεί η πίεση στην οποία οι δύο μορφές είναι σε ισορροπία, τότε τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα.

$$\mu_c(P_2) - \mu_a(P_2) = 0.$$

Για κάθε φάση ισχύει  $d\mu = -s dT + v dP$ , δηλαδή:

$$d\mu_a = -s_a dT + v_a dP$$

$$d\mu_c = -s_c dT + v_c dP$$

Για σταθερή θερμοκρασία με αφαίρεση κατά μέλη έχουμε:

$$d(\mu_c - \mu_a) = (v_c - v_a) dP \quad (1)$$

Για κάθε μορφή:  $v = M / \rho$ , όπου

$$M(\text{CaCO}_3) = (40.078 + 12.0107 + 3 \times 15.9994) \text{ g mol}^{-1} = 100.087 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ολοκληρώνουμε την σχέση (1) μεταξύ  $P_1 = 1 \text{ atm}$  και  $P_2$  που πρέπει να προσδιοριστεί.

$$\int_{P_1}^{P_2} d(\mu_c - \mu_a) = \int_{P_1}^{P_2} (v_c - v_a) dP \Rightarrow (\mu_c(P_2) - \mu_a(P_2)) - (\mu_c(P_1) - \mu_a(P_1)) = M \left( \frac{1}{\rho_c} - \frac{1}{\rho_a} \right) (P_2 - P_1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 795 \text{ J} = 100.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left( \frac{\text{cm}^3}{2.71 \text{ g}} - \frac{\text{cm}^3}{2.93 \text{ g}} \right) (P_2 - 1 \text{ atm}) \Rightarrow P_2 = 286.6 \times 10^6 \text{ Pa} + 1 \text{ atm} = 2830 \text{ atm}$$

4/7/2005