

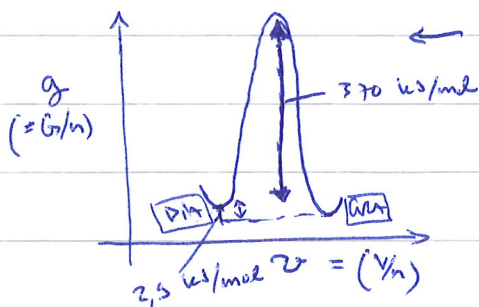
# 5. TERMOODYNAMISIA POTENTIAALEJA

## ESIMERKKI #1: TIMMINTI VS. GRAFIITTI

Konventionisesti tiedetään, että normaaliolosuhteissa grafiitti on hiilen termodynaamisesti stabiili muoto.

Gibbsin funktion muutos grafiitti  $\rightarrow$  timminki,  $\Delta G_{\text{grafiitti}}$  = 2,9 kJ/mol.

Ero olomuotojen välillä ei itse asiassa ole suuri, mutta Gibbsin energian kynnys grafiitin ja hiilen välillä on suuri, 370 kJ/mol



← jotainkin tällain mallia

$$v_{\text{DIA}} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$v_{\text{GRA}} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Mitä tapahtuu korkeammilla painoilla?

Gibbsin funktion muutos  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V$

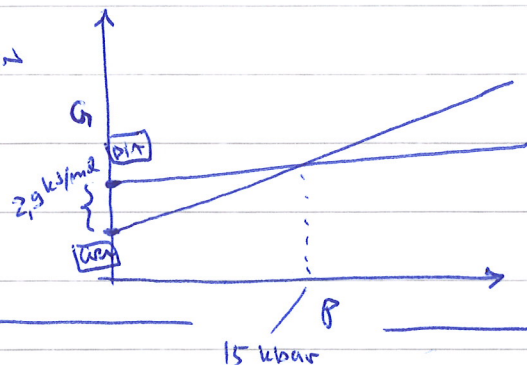
Uunoitetaan nyt hiilen kääntöisen olomuotojen kääntöpuoleistuvuus ja oletetaan, että  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}$  hiilelle ja grafiitille ovat vakioita.

Gibbsin funktion muutos painon

muutoksessa vakio- $T$ -tilassa

voidaan siten likimäärin

kuvatella näin:



Toisinta  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S$

JA tiedetään (1 bar, 295 K):  $S_{\text{GRA}} = 5,74 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

$S_{\text{DIA}} = 2,38 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Lämpötilan muuttaminen siis stabiloi puolestaan grafiittia timminkiä nähden.

?

SELVITÄ MISSÄ OLOSUHTEISSA (SIVYYS, PAINO, T) TIMMINKI SYNTYVÄT MAANKORVUUKSIA!

## ESIMERKKI #2: OLOMUODON MUUTOKSET

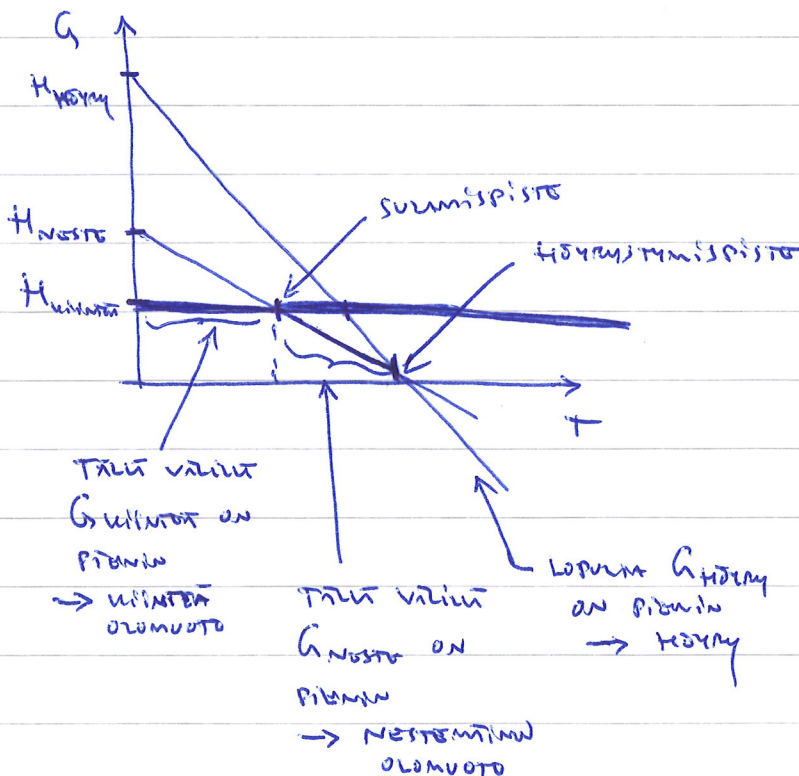
$$G = H - TS$$

OLOMUODON MUUTOKSIA KILPOTON  $\rightarrow$  NESTE  $\&$  NESTE  $\rightarrow$  Höyry  
 ENTALPIA KESKÄ (muista  $\Delta H = Q_p$ ), JOSTA:  $H_{\text{KILPOTON}} < H_{\text{NESTE}} < H_{\text{HÖYRY}}$

Toisaalta voidaan kvalitatiivisesti päätellä  $S_{\text{KILPOTON}} < S_{\text{NESTE}} < S_{\text{HÖYRY}}$   
 ENTROPIAN MIKROKOOPPIAN TULOKSIA AVULLA: Esim. Höyryä hiukkassia on enemmän mahdollisista mikrotiloista kuin nestettä.

Lisäksi muistetaan:  $S = - \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Rightarrow G = H + T \underbrace{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}_{< 0, \text{ koska } S > 0}$

TÄRKEÄSTÄN SITUN MINUTTA, JOLLE ON JOSSAIN VALITUSSA  
 ULKOISESSA PAINESSA SULAMINEN JA HÖYRYTYMINEN LÄMPÖTILAN NOUSTESSA.  
 KUNNASTI OTTAEN ETÄ OLOMUOTOJEN GIBBSIN FUNKTION ARVOT KÄYTTÄYTYVÄT  
 SEURAVASTI (OLUOTON  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$  VÄLISÄ, MIKÄ EI TÄRKEÄSTÄN OTTAA PÄÄ  
 PÄIKKAANSÄ)



ETÄ GIBBSIN FUNKTION  
 ARVON OMAAN OLOMUOTOJEN  
 JOUKOSTA VALIKOITUU SE,  
 JONKKA G ON MINIMIN  
 (muista: TÄLLÄ OLOMUOTOJEN  
 SÄIS SYSTEMIN JA YMPÄRISTÖN  
 ENTROPIA MAXIMOITUU!)