

## Ενθαλπία εξατμίσεως

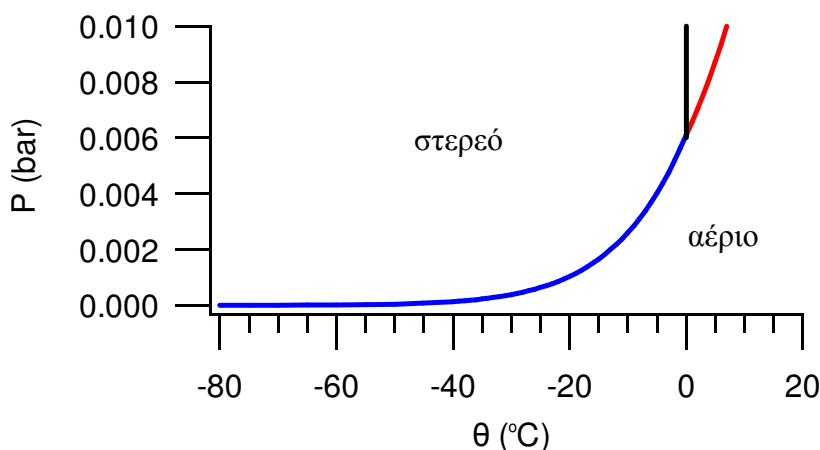
Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων οι βαθμοί ελευθερίας  $f$  (ο αριθμός των ανεξάρτητων εντατικών μεταβλητών) ενός συστήματος το οποίο αποτελείται από  $c$  συστατικά και περιλαμβάνει  $p$  φάσεις σε ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

$$f = c + 2 - p \quad (1)$$

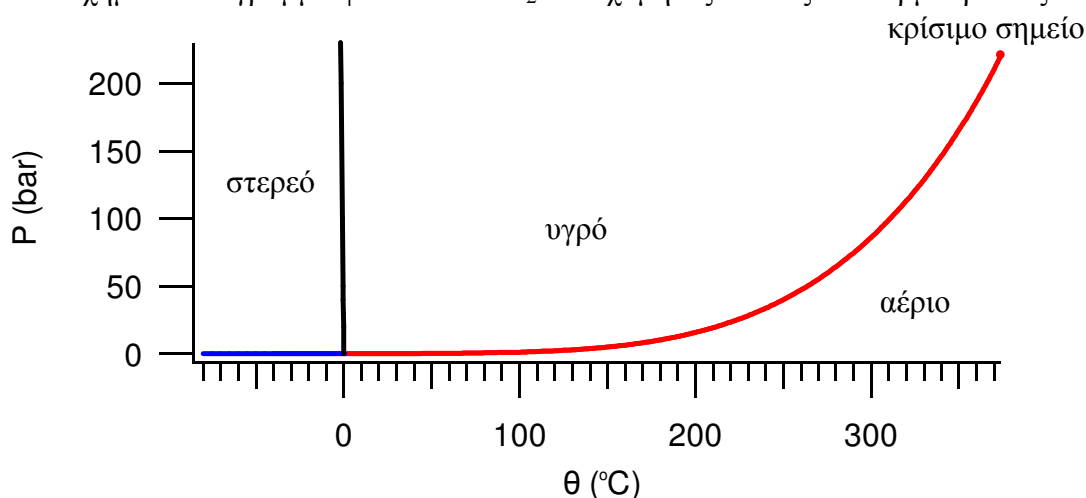
Δύο φάσεις μιάς ουσίας μπορούν να συνυπάρχουν σε θερμοδυναμική ισορροπία αν τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα. Τότε  $f = 1 + 2 - 2 = 1$ , δηλαδή αν επιλέξουμε αυθαίρετα την τιμή της πίεσεως στην οποία συνυπάρχουν σε ισορροπία η υγρή και η στερεή φάση μιας ουσίας, αυτόματα καθορίζεται η θερμοκρασία στην οποία πρέπει να βρίσκεται το σύστημα για να υπάρχουν και οι δύο φάσεις.

Για ένα συστατικό σχεδιάζονται σε σύστημα δύο αξόνων (θερμοκρασίας και πίεσεως) οι καμπύλες ισορροπίας μεταξύ ζευγών φάσεων. Οι φάσεις μπορεί να είναι αέρια (μόνο μία), υγρή (συνήθως μία, αλλά ενδεχομένως περισσότερες) ή στερεή (μία ή περισσότερες, όπως στις αλλοτροπικές μορφές του θείου ή τις πολυμορφικές μορφές του παγωμένου νερού).

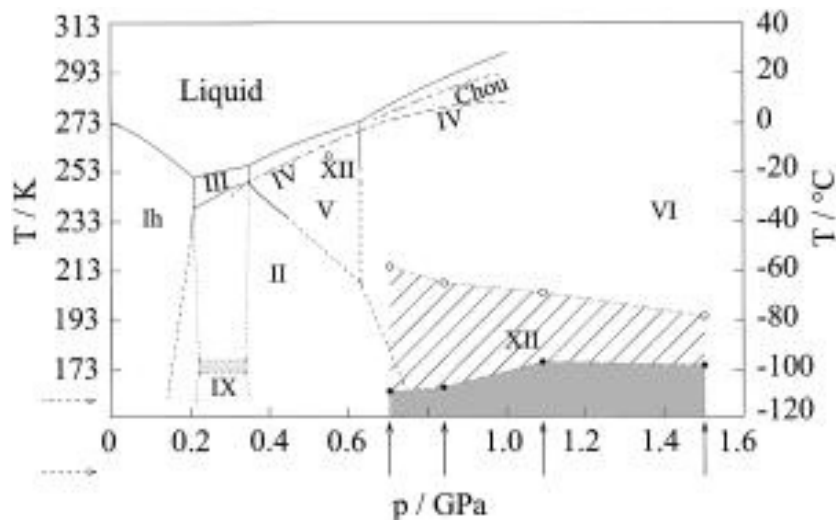
Οι καμπύλες ισορροπίας των φάσεων αποτελούν το διάγραμμα φάσεων ενός συστατικού. Χαρακτηριστικά σημεία του διαγράμματος είναι τα κανονικά σημεία τήξεως, εξατμίσεως ή εξαχνώσεως (δηλ. οι θερμοκρασίες στις οποίες παρατηρούνται οι αναφερόμενες αλλαγές φάσεων όταν η πίεση είναι 1 atm), τα τριπλά σημεία όπου συναντώνται ανά τρεις οι καμπύλες ισορροπίας (δηλ. συνυπάρχουν 3 φάσεις σε ισορροπία) και το κρίσιμο σημείο (όπου η καμπύλη ισορροπίας υγρού και αερίου τερματίζεται διότι οι φάσεις παύουν να διαφέρουν).



Σχήμα 1: Διάγραμμα φάσεων του H<sub>2</sub>O σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες.



Σχήμα 2: Διάγραμμα φάσεων του H<sub>2</sub>O σε μέτριες πιέσεις.



Σχήμα 3: Διάγραμμα φάσεων του H<sub>2</sub>O σε υψηλές πιέσεις. Διακρίνονται διάφορες στερεές μορφές αριθμημένες με λατινικά αριθμητικά και πλήθος τριπλών σημείων. Οι καμπύλες ισορροπίας της αέριας φάσης με την υγρή και την στερεή θα φαίνονταν ως μια γραμμή περίπου κατακόρυφη και πολύ κοντά στον (αριστερό) άξονα των θερμοκρασιών.

Η κλίση κάθε καμπύλης ισορροπίας δύο φάσεων περιγράφεται από την σχέση:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \quad (2) \text{ (Clapeyron)}$$

όπου  $P$  και  $T$  είναι η πίεση και η θερμοκρασία, ενώ  $\Delta s$ ,  $\Delta v$  και  $\Delta h$  είναι η γραμμομοριακή μεταβολή της εντροπίας, του όγκου και της ενθαλπίας του συστήματος. Η σχέση (2) προκύπτει από την ισότητα των χημικών δυναμικών στις δυο φάσεις.

Όταν η μία από τις δύο φάσεις σε ισορροπία είναι η αέρια και η πίεση δεν είναι κοντά στο κρίσιμο σημείο, η αέρια φάση εκλαμβάνεται ως ιδανική και προκύπτει η σχέση Clausius- Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} \quad (3\alpha) \quad \text{ή} \quad \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h}{R} \quad (3\beta)$$

όπου  $R$  η σταθερά των αερίων ( $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Η σχέση αυτή, παρά τις απλοποιήσεις στις οποίες βασίζεται, είναι πολύ εύχρηστη. Χρησιμοποιείται και στην ολοκληρωμένη της μορφή για μικρό διάστημα θερμοκρασιών στο οποίο θεωρείται ότι η (γραμμομοριακή) ενθαλπία αλλαγής φάσεως (εξατμίσεως ή εξαχνώσεως) δεν μεταβάλλεται σημαντικά, άρα θεωρείται ότι έχει σταθερή τιμή:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4)$$

### Μετρήσεις

Ένα δοχείο εφοδιασμένο με θερμόμετρο υδραργύρου και μανόμετρο περιέχει μικρή ποσότητα υγρού (συνήθως νερού). Το δοχείο θερμαίνεται εξωτερικά με θερμαντική αντίσταση ή με λουτρό. Καταγράφονται οι τιμές πίεσεως και θερμοκρασίας από την μέγιστη πίεση και θερμοκρασία που επιτυγχάνεται για όσο χρόνο διαρκεί η ψύξη προς την θερμοκρασία δωματίου.

### Επεξεργασία μετρήσεων

Οι μετρήσεις σχεδιάζονται σε δύο διαγράμματα: α)  $P = f(T)$ , β)  $\ln P = f(1/T)$ . Η ενθαλπία εξατμίσεως του υγρού ( $\Delta h_{\text{vap}}$ ) προσδιορίζεται από την κλίση του δεύτερου διαγράμματος με την βοήθεια στην σχέσεως (3β) και συγκρίνεται με την βιβλιογραφία. Αν η ουσία που μελετήσατε είναι νερό, το διάγραμμα α) το οποίο θα σχεδιάσετε αποτελεί λεπτομέρεια του Σχήματος (2) (κάτω, μέση).