



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικό και Καποδιστριακό  
Πανεπιστήμιο Αθηνών

---

## Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις

Άσκηση 1β: Ενθαλπία εξατμίσεως

Αθανάσιος Τσεκούρας

Τμήμα Χημείας

---

1. Θεωρία .....	3
2. Μετρήσεις .....	4
3. Επεξεργασία Μετρήσεων .....	5

# 1. Θεωρία

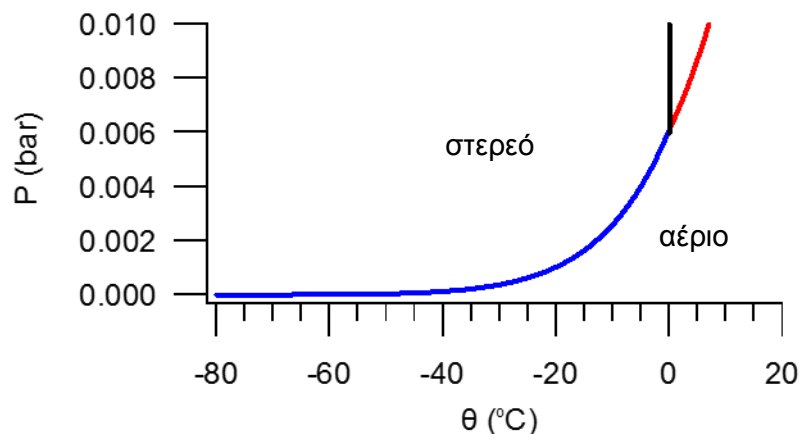
Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων οι βαθμοί ελευθερίας  $f$  (ο αριθμός των ανεξάρτητων εντατικών μεταβλητών) ενός συστήματος το οποίο αποτελείται από  $c$  συστατικά και περιλαμβάνει  $p$  φάσεις σε ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

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

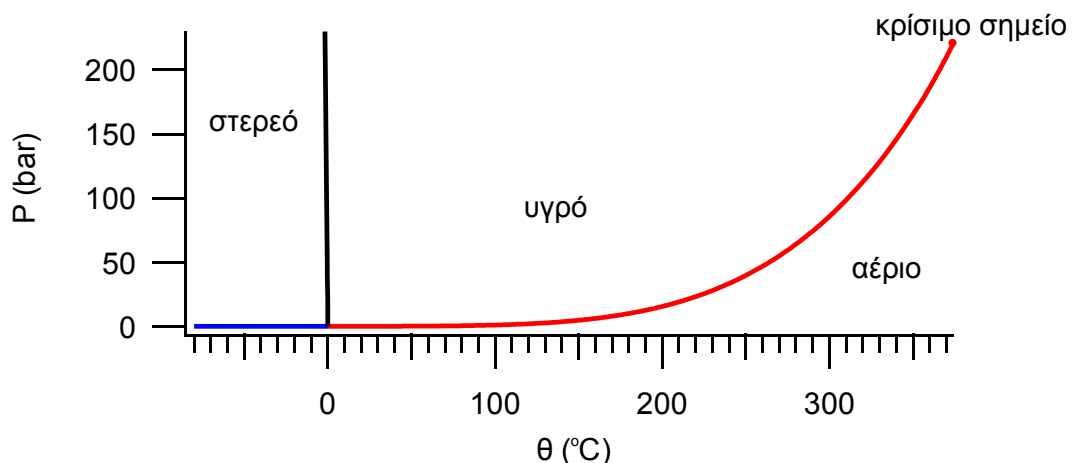
Δύο φάσεις μιάς ουσίας μπορούν να συνυπάρχουν σε θερμοδυναμική ισορροπία αν τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα. Τότε  $f = 1 + 2 - 2 = 1$ , δηλαδή αν επιλέξουμε αυθαίρετα την τιμή της πίεσεως στην οποία συνυπάρχουν σε ισορροπία η υγρή και η στερεή φάση μιας ουσίας, αυτόματα καθορίζεται η θερμοκρασία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

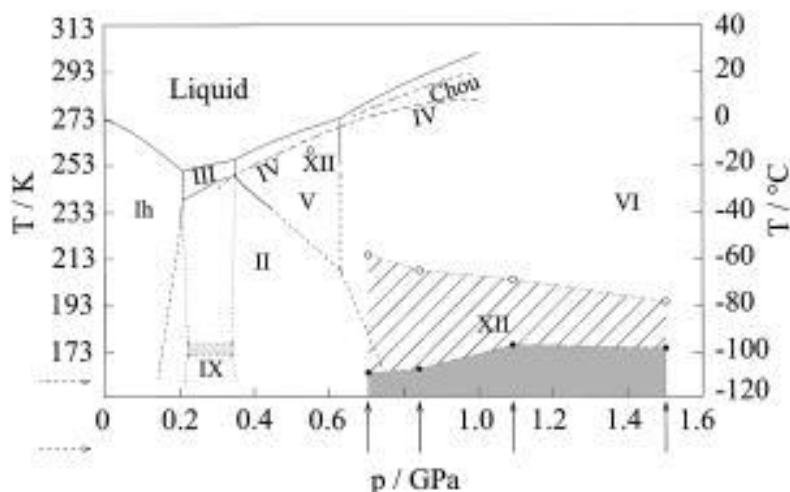
Οι καμπύλες ισορροπίας των φάσεων αποτελούν το διάγραμμα φάσεων ενός συστατικού. Χαρακτηριστικά σημεία του διαγράμματος είναι τα κανονικά σημεία τήξεως, εξαμίσεως ή εξαχνώσεως (δηλ. οι θερμοκρασίες στις οποίες παρατηρούνται οι αναφερόμενες αλλαγές φάσεων όταν η πίεση είναι 1 atm), τα τριπλά σημεία όπου 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:

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

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h}{R} \quad (3\beta)$$

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:

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

## 2. Μετρήσεις

Ένα δοχείο εφοδιασμένο με θερμόμετρο υδραργύρου και μανόμετρο περιέχει μικρή ποσότητα υγρού (συνήθως νερού). Το δοχείο θερμαίνεται εξωτερικά με θερμαντική αντίσταση. Καταγράφονται οι τιμές πίεσεως και θερμοκρασίας. Διακόπτετε την θέρμανση όταν η θερμοκρασία φτάσει στους 180°C. Η καταγραφή μετρήσεων συνεχίζεται καθώς η θερμοκρασία εξακολουθεί να ανεβαίνει για λίγο ακόμη και καθώς μειώνεται ως την αρχική τιμή της.

### 3. 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 της σχέσεως (3β) και συγκρίνεται με την βιβλιογραφία. Το διάγραμμα α) το οποίο θα σχεδιάσετε αποτελεί λεπτομέρεια του Σχήματος (2) (κάτω, μέση).

# Σημειώματα

## Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0

## Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αθανάσιος Τσεκούρας, 2015.

Αθανάσιος Τσεκούρας. «Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις. Ενθαλπία εξατμίσεως». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM107>

## Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

## Διατήρηση Σημειωμάτων

- Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:
- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

## Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

