

Το κανονικό σημείο ζέσεως του αζώτου είναι 77.36 K και του οξυγόνου 90.2 K. Αν έρθει σε θερμική επαφή αέρα (20.95% O₂) με υγρό άζωτο υπό ατμοσφαιρική πίεση, είναι δυνατό να υγροποιηθεί το οξυγόνο του αέρα;

Απάντηση:

Το υγρό άζωτο βρίσκεται στην θερμοκρασία του κανονικού σημείου ζέσεως. Εφόσον το κανονικό σημείο ζέσεως του οξυγόνου είναι σε υψηλότερη θερμοκρασία, θα πρέπει να μπορεί να υγροποιηθεί στο κανονικό σημείο ζέσεως του αζώτου. Όμως έχει σημασία ποια είναι η τάση ατμών του οξυγόνου στην θερμοκρασία του υγρού αζώτου. Από πίνακα μετρήσεων (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd Ed., 6-98) βλέπουμε ότι σε 75 K η τάση ατμών του οξυγόνου είναι 14.5 kPa και σε 80 K είναι 30.1 kPa. Από αυτά τα δεδομένα μπορούμε να εκτιμήσουμε την τάση ατμών στους 77 K είτε με γραμμική παρεμβολή, είτε με την μη γραμμική σχέση Clausius-Clapeyron.

Στην πρώτη περίπτωση θεωρούμε ότι υπάρχει γραμμική σχέση που συνδέει την τάση ατμών με την θερμοκρασία: $P = P_0 + CT$. Αντικαθιστούμε τα 3 ζεύγη τιμών (P, T) , (P_1, T_1) , (P_2, T_2) στην σχέση αυτή, τις συνδυάζουμε* 3 ισότητες για να απαλείψουμε τις σταθερές και έχουμε

$$\frac{P-P_1}{P_2-P_1} = \frac{T-T_1}{T_2-T_1} \Rightarrow P = \frac{T-T_1}{T_2-T_1}(P_2 - P_1) + P_1 \Rightarrow$$

$$P = \frac{77.36-75}{80-75}(30.1 - 14.5) \text{ kPa} + 14.5 \text{ kPa} = 21.86 \text{ kPa}$$

Στην δεύτερη περίπτωση δεχόμαστε ότι ισχύει η Clausius- Clapeyron: $\ln P = A - \frac{B}{T}$, οπότε, πάλι με 3 αντικαταστάσεις και συνδυασμούς, έχουμε:

$$\frac{\ln P - \ln P_1}{\ln P_2 - \ln P_1} = \frac{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow P = P_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}} \Rightarrow P = 14.5 \text{ kPa} \left(\frac{30.1}{14.5} \right)^{\frac{\frac{1}{77.36} - \frac{1}{75}}{\frac{1}{80} - \frac{1}{75}}} = 20.71 \text{ kPa}$$

Οι δύο υπολογισμοί διαφέρουν στο αποτέλεσμα, αλλά δεν απέχουν πολύ.

Αν το γραμμομοριακό κλάσμα του οξυγόνου στον αέρα είναι 0.2095 και η ατμοσφαιρική πίεση είναι 1 atm = 101.325 kPa, η μερική πίεση του οξυγόνου είναι $P_{O_2} = P y_{O_2} = 21.23 \text{ kPa}$. Συνεπώς η μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα είναι μεγαλύτερη από την τάση ατμών του οξυγόνου σε θερμοκρασία 77.36 K, άρα θα πρέπει να υγροποιηθεί ένα (μικρό) μέρος του αερίου για να μειωθεί η μερική πίεση του οξυγόνου μέχρι τα 20.8 kPa.

Αν μια ποσότητα αέρα με πίεση 1 atm και θερμοκρασία π.χ. 300 K βρισκόταν σε στεγανό δοχείο και μετά ψυχόταν στην θερμοκρασία του υγρού αζώτου, η ατμοσφαιρική πίεση δεν θα ήταν πλέον 1 atm, αλλά $P' = P \frac{T'}{T} = 101.325 \text{ kPa} \times \frac{77.36 \text{ K}}{300 \text{ K}} = 26.13 \text{ kPa}$ που θα επέφερε μείωση και της μερικής πίεσεως του οξυγόνου σε τιμή πολύ μικρότερη από 20.8 kPa και δεν θα συνέβαινε καμμία υγροποίηση του οξυγόνου. Χωρίς στεγανό δοχείο η ψύξη μέρους του αέρα δεν επιφέρει μείωση της πίεσεως διότι ο αέρας αναπληρώνεται και η πίεση παραμένει σταθερή στην 1 atm.

* Αναλυτικότερα: $P = P_0 + CT$, $P_1 = P_0 + CT_1$, $P_2 = P_0 + CT_2$. Λύνουμε την πρώτη ως προς P_0 :

$P_0 = P - CT$ και αντικαθιστούμε στην δεύτερη σχέση

$P_1 = P - CT + CT_1 \Rightarrow P - P_1 = C(T - T_1) \Rightarrow C = \frac{P-P_1}{T-T_1}$ και ομοίως στην τρίτη σχέση

$P_2 = P_0 + CT_2 \Rightarrow C = \frac{P-P_2}{T-T_2}$.

Από εξίσωση των δύο εκφράσεων της σταθεράς C προκύπτει η τελική έκφραση $\frac{P-P_1}{P_2-P_1} = \frac{T-T_1}{T_2-T_1}$

28/9/2021