

Θέμα 3.

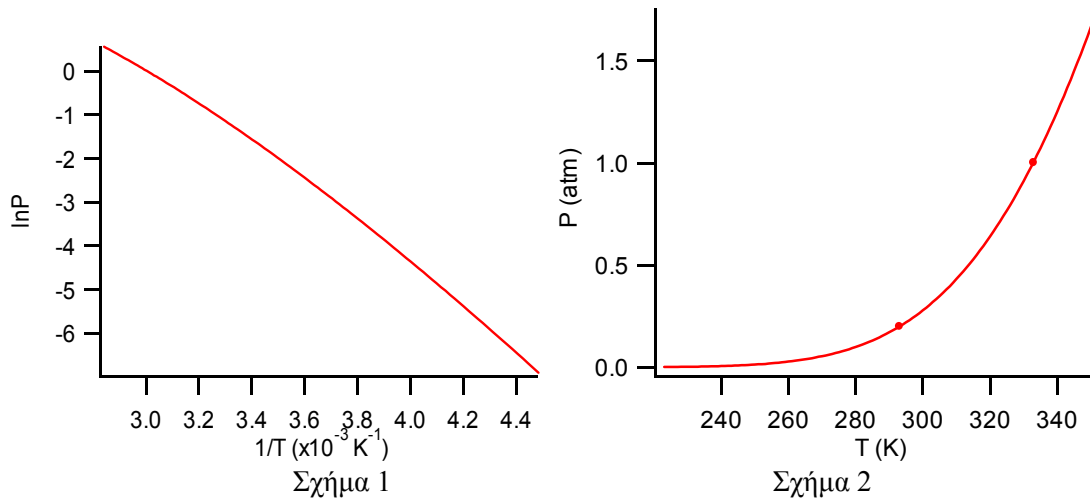
Από πειραματικές μετρήσεις προκύπτει ότι μεταξύ των θερμοκρασιών -50°C και 80°C η τάση ατμών ενός υγρού ακολουθεί την σχέση:

$$\ln \frac{P}{1 \text{ atm}} = A - \frac{B}{T} - C \ln \frac{T}{\text{K}} \quad (1)$$

όπου $A = 127.9$, $B = 9322 \text{ K}$, $C = 17.2$ σταθερές. Να προσδιορισθούν: α) Η τάση ατμών του υγρού στους 20°C , β) η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του υγρού στους 20°C , γ) το κανονικό σημείο ζέσεως του υγρού.

Λύση:

Η σχέση περιγράφει την καμπύλη του σχήματος 1



Το σχήμα 2 δείχνει την $P = e^{\ln P}$.

α) Σε θερμοκρασία 20°C , δηλ. $T = (20 + 273) \text{ K} = 293 \text{ K}$ η τάση ατμών υπολογίζεται με αντικατάσταση της τιμής του T στη σχέση. Προκύπτει $\ln P/\text{atm} = -1.615 \Rightarrow P = e^{-1.615} \text{ atm} = 0.199 \text{ atm}$.

β) Για την τάση ατμών ενός στερεού ή υγρού, η εξίσωση Clausius – Clapeyron δίνει την κλίση του σχήματος 1: $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}$. Συνεπώς η ενθαλπία εξατμίσεως δίνεται από τη

σχέση $\Delta h = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$ (2). Η παράγωγος προκύπτει από την σχέση (1):

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{d}{dT} \left(A - \frac{B}{T} - C \ln \frac{T}{\text{K}} \right) = \frac{B}{T^2} - \frac{C}{T} \quad (3)$$

Αντικαθιστούμε στην (2) και έχουμε:

$$\Delta h = RT^2 \left(\frac{B}{T^2} - \frac{C}{T} \right) = R(B - CT) \Rightarrow$$

$$\Delta h = 8.31447 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (9322 \text{ K} - 17.2 \times 293 \text{ K}) = 35.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

γ) Το κανονικό σημείο ζέσεως είναι η θερμοκρασία στην οποία βράζει ένα υγρό όταν η εξωτερική πίεση είναι 1 atm , δηλ. όταν η τάση ατμών του υγρού είναι 1 atm . Θέτουμε $P = 1 \text{ atm}$ και λύνουμε την (1) ως προς $T = T_b$. Προκύπτει η εξίσωση: $A - \frac{B}{T} - C \ln T = 0$ η οποία

δεν επιλύεται αναλυτικά. Από το ερώτημα α) γνωρίζουμε ήδη ότι το κανονικό σημείο ζέσεως πρέπει να είναι πάνω από τους 20°C , άρα δοκιμάζουμε μερικές τιμές υψηλότερες από 293 K , π.χ. 300 , 320 , 340 και βρίσκουμε ότι για $T = 333 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$. Αν κάνουμε χρήση της σειράς Taylor μπορούμε να λύσουμε την εξίσωση με διαδοχικές προσεγγίσεις με τη μέθοδο

Newton-Raphson. Ορίζουμε ως $f(T) = A - \frac{B}{T} - C \ln T$ και $f'(T) = \frac{df}{dT} = \frac{B}{T^2} - \frac{C}{T}$.

Ξεκινώντας από μια δοκιμαστική τιμή $T_1 = 293$ K, υπολογίζουμε νέα τιμή $T_2 = T_1 - f(T_1)/f'(T_1) = 325.37$ K. Στην επόμενη προσέγγιση βρίσκουμε $T_3 = T_2 - f(T_2)/f'(T_2) = 332.816$ K και το ίδιο είναι η τιμή του T_4 , άρα αυτή είναι η τελική απάντηση.

Οι απαντήσεις στα ερωτήματα α) και γ) σημειώνονται στο σχήμα 2.

Θέμα 4.

A) Είναι διαπιστωμένο πειραματικά ότι το βενζόλιο (C_6H_6) και το τολουόλιο ($C_6H_5CH_3$) σχηματίζουν ιδανικά μίγματα. Ένα τέτοιο μίγμα εμφανίζει κανονικό σημείο ζέσεως $94^\circ C$. Να προσδιορισθεί η σύσταση της υγρής και της αέριας φάσεως οι οποίες είναι σε ισορροπία σε θερμοκρασία $94^\circ C$, αν είναι γνωστό ότι η τάση ατμών του (καθαρού) βενζολίου σε αυτή τη θερμοκρασία είναι 0.616 bar και του τολουολίου 1.526 bar αντίστοιχα.

B) Το κανονικό σημείο ζέσεως του χλωροφορμίου ($CHCl_3$) είναι $60.0^\circ C$. Πόση μάζα ιωδίου (I_2) πρέπει να προστεθεί σε 235 g $CHCl_3$ ώστε το σημείο ζέσεως να γίνει $61.26^\circ C$. Δίνεται η σταθερά ζεσεοσκοπίας του χλωροφορμίου: $K_b = 3.63$ K kg mol⁻¹.

Λύση:

A) Η ολική τάση ατμών $P = 1$ atm = 1.013 bar, εφόσον αυτό είναι το κανονικό σημείο ζέσεως του μίγματος. Αν P_1 , P_2 είναι οι μερικές τάσεις ατμών των συστατικών, τότε ισχύουν οι σχέσεις Dalton για το άθροισμα των μερικών πιέσεων: $P = P_1 + P_2$ και Raoult για τις μερικές πιέσεις $P_1 = P_1^* x_1$ και $P_2 = P_2^* x_2$, όπου x_1 , x_2 είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα στην υγρή φάση και P_1^* , P_2^* οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών στη θερμοκρασία των $94^\circ C$. Ισχύει επίσης η σχέση $x_1 + x_2 = 1$, οπότε έχουμε:

$$P = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) \Rightarrow x_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}$$

Με αντικατάσταση των τιμών, οπότε $x_1 = \frac{1.013 - 1.526}{0.616 - 1.526} = 0.564$, όπου με δείκτη 1

συμβολίσαμε το βενζόλιο.

Το γραμμομοριακό κλάσμα y_i στην αέρια φάση δίνεται από τον λόγο των μερικών πιέσεων

$$\text{προς την ολική πίεση, δηλ. } y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* x_1}{P} \Rightarrow y_1 = \frac{0.616 \text{ bar}}{1.013 \text{ bar}} \cdot 0.564 = 0.343.$$

Άρα το γραμμομοριακό κλάσμα βενζολίου είναι 0.564 στην υγρή φάση και 0.343 στην αέρια φάση.

B) Για την αλλαγή του σημείου ζέσεως ενός υγρού ισχύει η σχέση $\Delta T = T - T_0 = K_b m$, όπου K_b είναι η σταθερά ζεσεοσκοπίας και m η μοριακότητα κατά μάζα (molality). Συμβολίζουμε με m_1 και m_2 τις μάζες των συστατικών του μίγματος, όπου ο δείκτης 1 αντιστοιχεί στον διαλύτη βενζόλιο και ο δείκτης 2 στο διαλυμένο ιώδιο. Από τη σχέση της ζεσεοσκοπίας βρίσκουμε την μοριακότητα του διαλύματος και από τον ορισμό της μοριακότητας και τις ποσότητες που δίνονται υπολογίζουμε την απαιτούμενη ποσότητα ιωδίου. Συγκεκριμένα:

$$m = \frac{T - T_0}{K_b} \text{ και } m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{M_2 m_1} \text{ όπου με } M_2 \text{ συμβολίσαμε την γραμμομοριακή μάζα του}$$

ιωδίου, $M_2 = 2 \times 126.90447$ g mol⁻¹. Άρα έχουμε:

$$m_2 = m m_1 M_2 = \frac{T - T_0}{K_b} m_1 M_2 \Rightarrow$$

$$m_2 = \frac{(61.26 - 60.0) K}{3.63 \text{ K kg mol}^{-1}} \times 235 \text{ g} \times 2 \times 126.90447 \text{ g mol}^{-1} = 20.7 \text{ g}$$