

Θέμα 3.

Η μινθόλη (2-ισοπρόπυλο-5-μεθυλοκυκλοεξανόλη, $C_{10}H_{20}O$) είναι κρυσταλλικό στερεό με οσμή μέντας, ευδιάλυτο στην αιθανόλη, με σημείο τήξεως $42^\circ C$ και γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 11.88 kJ/mol . Η τάση ατμών της υγρής μινθόλης για θερμοκρασίες μεταξύ 329 K και 485 K δίνεται από τη σχέση Antoine:

$$\ln \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C},$$

όπου $A = 5.38347$, $B = 2405.946 \text{ K}$, $C = -37.853 \text{ K}$.

A) Να εκτιμήσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως της μινθόλης σε θερμοκρασία $60^\circ C$.

B) Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως της ενώσεως.

Γ) Ποιά είναι η τάση ατμών διαλύματος το οποίο αποτελείται από 11.7 g μινθόλης και 80 g αιθανόλης σε θερμοκρασία $25^\circ C$. Η τάση ατμών της καθαρής (απόλυτης) αιθανόλης στη θερμοκρασία αυτή είναι 7.87 kPa .

Λύση:

A) Από την εξίσωση Clausius – Clapeyron βρίσκουμε την ενθαλπία εξαχνώσεως ή εξατμίσεως χρησιμοποιώντας στοιχεία για την τάση ατμών του στερεού ή του υγρού αντίστοιχα. Η σχέση Antoine που δίνεται αναφέρεται σε υγρό.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{RT^2} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = RT^2 \frac{B}{(T + C)^2} = RB \left(\frac{T}{T + C} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 2405.946 \text{ K} \times \left(\frac{333.15 \text{ K}}{333.15 \text{ K} - 37.853 \text{ K}} \right)^2 = 25.46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Η ενθαλπία ως ολικό διαφορικό μπορεί να υπολογιστεί ανεξάρτητα από τον δρόμο, άρα:

$$\Delta h_{\text{subl}} = \Delta h_{\text{fus}} + \Delta h_{\text{vap}} = 11.88 \text{ kJ mol}^{-1} + 25.46 \text{ kJ mol}^{-1} = 37.34 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Εδώ υποθέσαμε ότι η ενθαλπία τήξεως δεν μεταβάλλεται αισθητά με την θερμοκρασία.

B) Το κανονικό σημείο ζέσεως προκύπτει για τάση ατμών ίση με 1 atm . Συνεπώς λύνουμε την σχέση Antoine ως προς T :

$$\ln \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C} \Rightarrow \frac{B}{T + C} = A - \ln \frac{P}{1 \text{ bar}} \Rightarrow T + C = \frac{B}{A - \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}} - C \Rightarrow$$

$$T_b = \frac{2405.046 \text{ K}}{5.38347 - \ln \frac{1.013 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} - (-37.853 \text{ K}) = 485.86 \text{ K} \hat{=} 212.7^\circ C$$

Γ) Η ολική τάση ατμών του διαλύματος (P) είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων (P_i) (νόμος Dalton), οι οποίες είναι ανάλογες των πιέσεων των καθαρών συστατικών (P_i^*) και των γραμμομοριακών κλασμάτων τους (x_i) (νόμος Raoult). Αντιστοιχίζουμε την τιμή 1 του δείκτη στον διαλύτη αιθανόλη και την τιμή 2 στην μινθόλη.

Η P_2^* μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα διότι η μινθόλη είναι στερεό στους $25^\circ C$. Μπορούμε όμως να εκτιμήσουμε την τάση ατμών υγρής μινθόλης σε κατάσταση υπέρψυξης από την σχέση Antoine, δηλαδή σε μια μετασταθή κατάσταση η οποία θα έχει τάση ατμών μεγαλύτερη από αυτή του στερεού στην ίδια θερμοκρασία. Η τιμή που θα υπολογίσουμε θα είναι εκτίμηση καθότι είναι σε θερμοκρασία εκτός των ορίων για τα οποία ισχύουν οι τιμές των παραμέτρων της Antoine.

$$P(2, l, 25^\circ C) = \exp \left(A - \frac{B}{T + C} \right) \text{ bar} = \exp \left(5.38347 - \frac{2405.946 \text{ K}}{298.15 \text{ K} - 37.853 \text{ K}} \right) \text{ bar} =$$

$$P(2, l, 25^\circ C) = \exp(-3.8596) \text{ bar} = 0.0211 \text{ bar} = 2.11 \text{ kPa}$$

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{80 \text{ g}}{46.068 \text{ g mol}^{-1}} = 1.7365 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{11.7 \text{ g}}{156.265 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0749 \text{ mol}$$

$$x_1 = \frac{1.7365}{1.7365 + 0.0749} = 0.9587$$

Αγνοώντας την τάση ατμών της μινθόλης η απάντηση είναι:

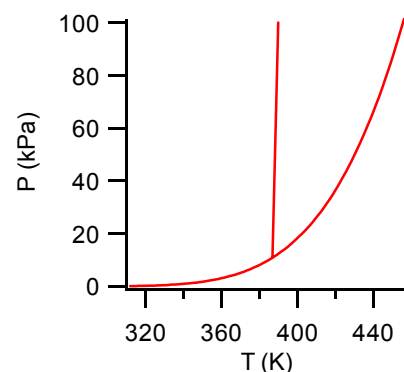
$$P = P_1^* x_1 = 7.87 \text{ kPa} \times 0.9587 = 7.54 \text{ kPa}$$

$$\text{Ένα άνω φράγμα της } P_2 \text{ είναι } P_2' = P(2, l, 25^\circ\text{C}) x_2 = 2.11 \text{ kPa} \times (1 - 0.9587) = 0.087 \text{ kPa}$$

Συνεπώς η ολική τάση ατμών του διαλύματος είναι μεγαλύτερη της τιμής 7.54 kPa και μικρότερη της (7.54+0.09) kPa = 7.63 kPa. Μια πιθανή απάντηση είναι P = 7.6 kPa.

Θέμα 4.

A) Δίνεται δεξιά μέρος του διαγράμματος φάσεων του ιωδίου. Να επισημανθούν οι περιοχές κάθε ευσταθούς φάσεως, το τριπλό σημείο, το κανονικό σημείο τήξεως και το σημείο ζέσεως υπό πίεση 60 kPa και να γραφούν οι συντεταγμένες των σημείων αυτών με αριθμητικές τιμές και μονάδες. Βάσει του διαγράμματος να αποδείξετε αν το στερεό ιώδιο επιπλέει μέσα στο τήγμα του.



Λύση:

Οι συντεταγμένες είναι:

τριπλό σημείο: P = 11 kPa, T = 387 K (για την ακρίβεια 386.8 K)

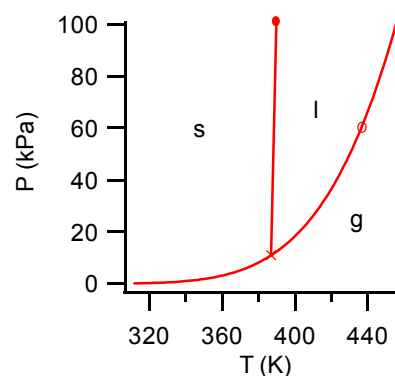
κανονικό σημείο ζέσεως: P = 101.3 kPa, T = 389 K (βάσει το διαγράμματος, κανονικά: 386.85 K)

σημείο ζέσεως: P = 60 kPa, T = 437 K

Πρέπει να βρούμε ποια φάση έχει μεγαλύτερη πυκνότητα. Η κλίση της καμπύλης ισορροπίας στερεής και υγρής φάσεως δίνεται από την εξίσωση Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{fus}}{T\Delta v} = \frac{h_l - h_s}{T(v_l - v_s)}$$

Από το διάγραμμα διακρίνουμε ότι η κλίση είναι θετική. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία, δηλ. $\Delta h_{fus} > 0$. $T > 0$, άρα $v_l - v_s > 0 \Rightarrow v_l > v_s \Rightarrow \rho_l < \rho_s$, δηλ. το στερεό έχει μεγαλύτερη πυκνότητα και δεν επιπλέει στο τήγμα του.



B) Σε ποια θερμοκρασία πήζει διάλυμα το οποίο αποτελείται από 65 g βενζολίου (C_6H_6) και 2.7 g ιωδίου (I_2), αν γνωρίζετε ότι το (καθαρό) βενζόλιο έχει σημείο τήξεως 5.53°C και η σταθερά κρυσκοπίας του είναι $5.07 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Λύση:

Η ταπείνωση (μείωση) του σημείου τήξεως δίνεται από τον τύπο της κρυσκοπίας για αραιά διαλύματα: $\Delta T = K_f m$, όπου K_f η σταθερά κρυσκοπίας και m η μοριακότητα κατά μάζα (molality).

$$m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{M_2 m_1} = \frac{2.7 \text{ g}}{2 \times 126.90447 \text{ g mol}^{-1} \times 65 \text{ g}} = 0.164 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\Delta T = 5.07 \text{ K kg mol}^{-1} \times 0.164 \text{ mol kg}^{-1} = 0.830 \text{ K}$$

$$\text{Άρα } T_f' = T_f^0 - \Delta T = 5.53^\circ\text{C} - 0.830 \text{ K} = 4.70^\circ\text{C} \text{ ή } 277.85 \text{ K}$$