

Η τάση ατμών της στερεής και της υγρής φάσης μιάς ενώσεως X δίνεται από την εξίσωση Antoine με γενική μορφή $\ln \frac{P}{\text{bar}} = A - \frac{B}{T + C}$. Για την στερεή φάση η τάση ατμών P_s δίνεται από τις τιμές των παραμέτρων $A_s = 4.631$, $B_s = 2565 \text{ K}$, $C_s = -45 \text{ K}$, ενώ η τάση ατμών του υγρού P_l δίνεται από τις παραμέτρους $A_l = 2.760$, $B_l = 1905 \text{ K}$, $C_l = -20 \text{ K}$. Οι σχέσεις ισχύουν για το διάστημα θερμοκρασιών $300 - 500 \text{ K}$. Να υπολογισθούν οι ενθαλπίες εξατμίσεως, εξαχνώσεως και τήξεως στην θερμοκρασία των 800 K . Επίσης να προσδιορισθεί το τριπλό σημείο της X.

Λύση

Από την σχέση Clausius – Clapeyron έχουμε

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} \Rightarrow \Delta h = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}. \text{ Όταν } P = P_s, \text{ προσδιορίζεται η ενθαλπία}$$

εξαχνώσεως, ενώ για $P = P_l$ προκύπτει η ενθαλπία εξατμίσεως.

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

$$\text{Συνεπώς: } \Delta h_{\text{subl}} = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 2565 \text{ K} \times \left(\frac{400 \text{ K}}{400 \text{ K} - 45 \text{ K}} \right)^2 = 27.08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{και } \Delta h_{\text{vap}} = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1905 \text{ K} \times \left(\frac{400 \text{ K}}{400 \text{ K} - 20 \text{ K}} \right)^2 = 17.55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Για την κυκλική διεργασία τήξεως, εξατμίσεως, συμπυκνώσεως προς στερεό, η μεταβολή της ενθαλπίας, ως ολικό διαφορικό, είναι 0. Επομένως:

$$\Delta h_f + \Delta h_{\text{vap}} + (-\Delta h_{\text{subl}}) = 0 \Rightarrow \Delta h_f = \Delta h_{\text{subl}} - \Delta h_{\text{vap}} = 27.08 - 17.55 = 9.53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Στο τριπλό σημείο συνυπάρχουν οι 3 φάσεις, άρα η θερμοκρασία είναι ίδια και η τάση ατμών του στερεού ισούνται με την τάση ατμών του υγρού, δηλ. $P_s = P_l$. Άρα:

$$4.631 - \frac{2565}{T - 45} = 2.760 - \frac{1905}{T - 20} \Rightarrow$$

$$4.631(T - 45)(T - 20) - 2565(T - 20) = 2.760(T - 45)(T - 20) - 1905(T - 45) \Rightarrow$$

$$1.871(T^2 - 64T + 900) - (2565 - 1905)T + 20 \times 2565 - 45 \times 1905 = 0 \Rightarrow$$

$$1.871T^2 - (660 + 64 \times 1.871)T + 1.871 \times 900 + 51300 - 85725 = 0 \Rightarrow$$

$$1.871T^2 - 779.74T - 32741.1 = 0 \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{779.74 \pm \sqrt{779.74^2 + 4 \times 1.871 \times 32741.1}}{2 \times 1.871} = 455.2 \text{ K και}$$

$$P_3 = P_s = \exp \left(4.631 - \frac{2565 \text{ K}}{455.2 \text{ K} - 45 \text{ K}} \right) \text{ bar} = 0.197 \text{ bar}$$

30/5/2006