

Εξέταση Φυσικοχημείας Ι στις 6-9-2005

Θέμα 3.

Ο κασσίτερος ($M = 118.710 \text{ g mol}^{-1}$) εμφανίζεται σε δύο αλλοτροπικές μορφές ίδιας θερμοχωρητικότητας: α) λευκός (w) τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής με πυκνότητα 7.265 g cm^{-3} και β) φαιός (g) κυβικής δομής με πυκνότητα 5.769 g cm^{-3} . Σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm η μετατροπή $w \rightarrow g$ έχει $\Delta\mu = 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $\Delta s = -7.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Να υπολογίσετε την θερμοκρασία στην οποία οι δύο μορφές είναι σε ισορροπία υπό πίεση 1 atm .

Να σχεδιάσετε μαζί σε ποιοτικό διάγραμμα την εντροπία καθεμιάς αλλοτροπικής μορφής συναρτήσει θερμοκρασίας στην περιοχή των 25°C και σε αντίστοιχο διάγραμμα το χημικό δυναμικό. Να επισημάνετε τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

Λύση:

α) Το χημικό δυναμικό είναι η ελεύθερη ενέργεια G κατά Gibbs ανά γραμμομόριο. Η θεμελιώδης εξίσωση για την G είναι $dG = -S dT + V dP$ η οποία μετατρέπεται ανά γραμμομόριο σε $d\mu = -s dT + v dP$. Μια τέτοια εξίσωση ισχύει για κάθε φάση (εδώ αλλοτροπική μορφή). Έχουμε λοιπόν:

$$d\mu_w = -s_w dT + v_w dP \text{ και } d\mu_g = -s_g dT + v_g dP.$$

Η πίεση διατηρείται σταθερή, άρα $dP = 0$.

Δίνεται $\Delta\mu(T_1=25^\circ\text{C}) = \mu_g(T_1) - \mu_w(T_1)$ και ζητείται η θερμοκρασία στην οποία οι μορφές είναι σε ισορροπία, δηλ. $\Delta\mu(T_2) = 0$.

Αφαιρούμε κατά μέλη τις σχέσεις των $d\mu$ και έχουμε:

$$d\mu_g - d\mu_w = -(s_g - s_w) dT \text{ ή } d\Delta\mu = -\Delta s dT$$

Ολοκληρώνοντας στο διάστημα $T_1 = 25^\circ\text{C}$ ως T_2 προκύπτει:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta\mu = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta s dT \text{ Το αριστερό μέλος δίνει αμέσως } \Delta\mu(T_2) - \Delta\mu(T_1) = 0 - 0.1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ = -0.1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Στο δεξί μέλος δεν μπορούμε να βγάλουμε το Δs έξω από το ολοκλήρωμα, διότι η εντροπία είναι εξαρτημένη μεταβλητή (οι ανεξάρτητες είναι T και P), δηλ. είναι συνάρτηση των T και P και, λόγω της σταθερής πίεσεως, τελικά οι s_g και s_w είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας, άρα και η Δs .

Γενικά ισχύει $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Rightarrow dS = \frac{C_p}{T} dT$. Εφαρμόζουμε τη σχέση για s_w και s_g και

αφαιρούμε κατά μέλη:

$$d\Delta s = ds_g - ds_w = \frac{c_{Pg}}{T} dT - \frac{c_{Pw}}{T} dT = \frac{c_{Pg} - c_{Pw}}{T} dT = 0 \text{ διότι αναφέρεται ότι οι δύο}$$

αλλοτροπικές μορφές έχουν την ίδια θερμοχωρητικότητα. Δηλ., ενώ είναι προφανές ότι η εντροπία κάθε αλλοτροπικής μορφής μεταβάλλεται (αυξάνεται) με τη θερμοκρασία, η μεταβολή της εντροπίας κατά την μετατροπή της αλλοτροπικής μορφής δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Έτσι έχουμε $\int_{T_1}^{T_2} \Delta s dT = \Delta s \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta s (T_2 - T_1)$, επομένως $\Delta\mu(T_2) - \Delta\mu(T_1) = -\Delta s (T_2 - T_1)$

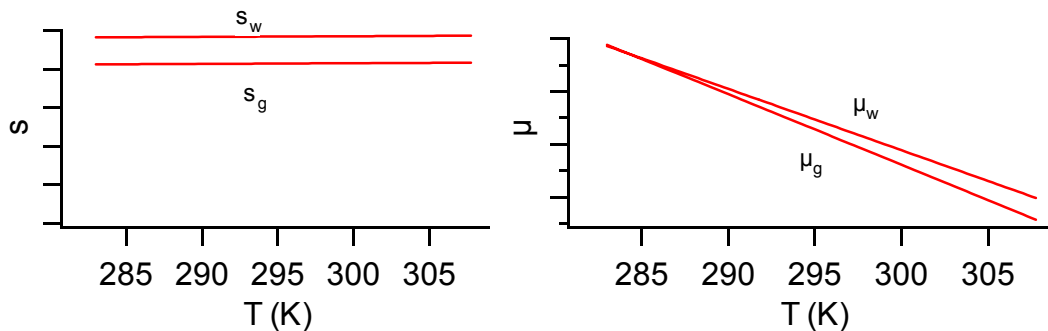
$$\text{και τελικά } T_2 = T_1 + \frac{\Delta\mu(T_2) - \Delta\mu(T_1)}{-\Delta s} = 298.15 \text{ K} + \frac{0 - 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}}{7.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 284.1 \text{ K} = 10.9^\circ\text{C}$$

Κατά μία άποψη [Penny Le Couteur, Jay Burreson, “Napoleon's Buttons: How 17 Molecules Changed History”, Putnam, 2003, ISBN: 1585422207] η καταστροφή του στρατού του Ναπολέοντα στην Μόσχα οφείλεται κατά ένα μέρος στην μετατροπή των κουμπιών των στολών των Γάλλων στρατιωτών, τα οποία ήταν κατασκευασμένα από λευκό κασσίτερο, σε θρύψαλα διότι ο φαιός κασσίτερος είναι σκόνη και οι στρατιώτες ήταν έτσι εκτεθειμένοι στο κρύο.

β) Υπό σταθερή πίεση η εντροπία είναι αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας βάσει της σχέσεως $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \Rightarrow dS = \frac{C_p}{T} dT$ και με δεδομένο ότι η θερμοχωρητικότητα

είναι πάντοτε θετική. Δοθέντος ότι η $\Delta c_p = 0$ συνεπάγεται $\Delta s(T) = 0$, σχεδιάζουμε 2 γραμμές (περίπου ευθείες για μικρό διάστημα θερμοκρασιών) παράλληλες μεταξύ τους και με την $s_g < s_w$.

Οι καμπύλες για το χημικό δυναμικό έχουν αρνητική κλίση, διότι $d\mu = -s dT$ με $s > 0$. Οι καμπύλες τέμνονται στην θερμοκρασία στην οποία οι δύο μορφές είναι σε ισορροπία (11°C). Στους 25°C ξέρουμε ότι $\Delta\mu = 0.1 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$, δηλ. $\mu_g > \mu_w$.



Θέμα 4.

Οι τάσεις ατμών του διοξειδίου του θείου στην υγρή και την στερεή κατάσταση P_l και P_s δίνονται, αντιστοίχως, από τις εξισώσεις

$$\log \frac{P_l}{1 \text{ Pa}} = 10.443 - \frac{1426 \text{ K}}{T} \text{ και}$$

$$\log \frac{P_s}{1 \text{ Pa}} = 12.716 - \frac{1871 \text{ K}}{T}$$

- Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως του διοξειδίου του θείου.
- Να υπολογίσετε τη θερμοκρασία και πίεση του τριπλού σημείου του διοξειδίου του θείου.
- Να υπολογίσετε την ενθαλπία εξαχνώσεως του διοξειδίου του θείου.

Λύση:

α) Το κανονικό σημείο ζέσεως είναι η θερμοκρασία στην οποία βράζει ένα υγρό όταν η εξωτερική πίεση είναι 1 atm ή, ισοδυνάμως, όταν η τάση ατμών του υγρού ισούται με 1 atm. Στην εξίσωση που δίνει την P_l , θέτουμε $P_l = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ και επιλύουμε ως προς την θερμοκρασία.

$$T = \frac{1426 \text{ K}}{10.443 - \log \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ Pa}}} = 262.3 \text{ K} = -10.9^\circ \text{C}$$

β) Το τριπλό σημείο είναι ο συνδυασμός πίεσεως και θερμοκρασίας υπό τις οποίες συνυπάρχουν τρεις φάσεις, στην προκειμένη περίπτωση στερεή, υγρή και αέρια. Άρα η τάση ατμών του στερεού πρέπει να ισούται με του υγρού: $P_l = P_s$

Με αντικατάσταση των δύο εξισώσεων έχουμε:

$$10.443 - \frac{1426 \text{ K}}{T} = 12.716 - \frac{1871 \text{ K}}{T} \Rightarrow T = \frac{1871 - 1426}{12.716 - 10.443} \text{ K} \Rightarrow T_3 = 195.8 \text{ K} = -77.4^\circ \text{C}$$

Αντικαθιστούμε την τιμή της θερμοκρασίας του τριπλού σημείου σε μια από τις δύο εξισώσεις και υπολογίζουμε την αντίστοιχη (κοινή) πίεση:

$$\log \frac{P_l}{1 \text{ Pa}} = 10.443 - \frac{1426 \text{ K}}{195.8 \text{ K}} \Rightarrow P_3 = 10^{3.16} \text{ Pa} = 1446 \text{ Pa}$$

γ) Η ενθαλπία εξαχνώσεως προκύπτει από την εξίσωση της τάσεως ατμών του στερεού διότι σύμφωνα με την σχέση Clausius-Clapeyron η κλίση του διαγράμματος $\ln P = f(1/T)$ συνδέεται με την γραμμομοριακή ενθαλπία αλλαγής φάσεως (από στερεό ή υγρό προς αέριο). Συγκεκριμένα, η γενική σχέση Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$

μετατρέπεται στην Clausius – Clapeyron για εξάτμιση ή εξάχνωση όπου ο όγκος του αερίου είναι πολύ μεγαλύτερος από της συμπυκνωμένης φάσεως και το αέριο θεωρείται ότι περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Μια μορφή της Clausius – Clapeyron είναι η:

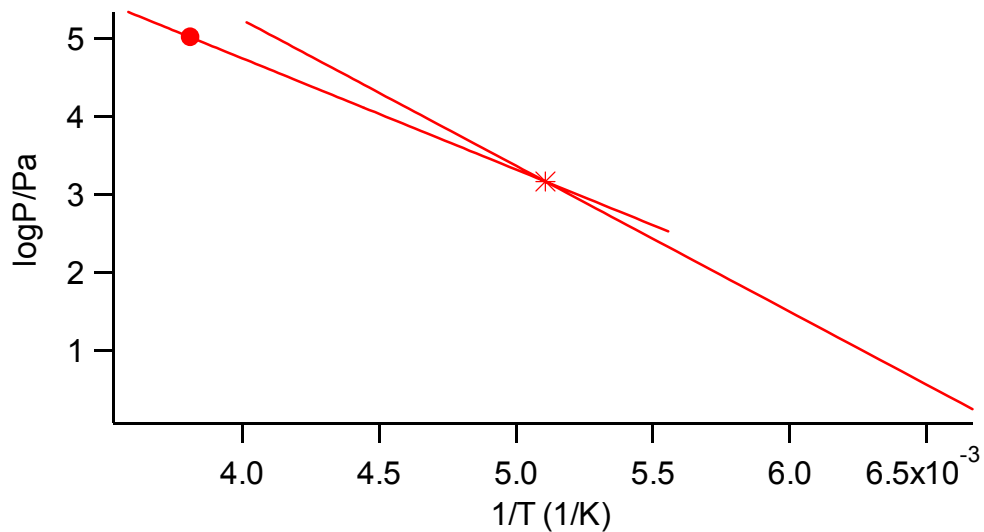
$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h}{R}$$

Για να προσδιορίσουμε την ενθαλπία εξαχνώσεως υπολογίζουμε την παράγωγο του αριστερού μέλους με βάση την εξίσωση που δίνει την τάση ατμών του στερεού SO_2 .

$$-\frac{\Delta h}{R} = \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = \frac{d(\log P \ln 10)}{d \frac{1}{T}} = \ln 10 \frac{d \log P}{d \frac{1}{T}} = \ln 10 \times 1871 \text{ K}$$

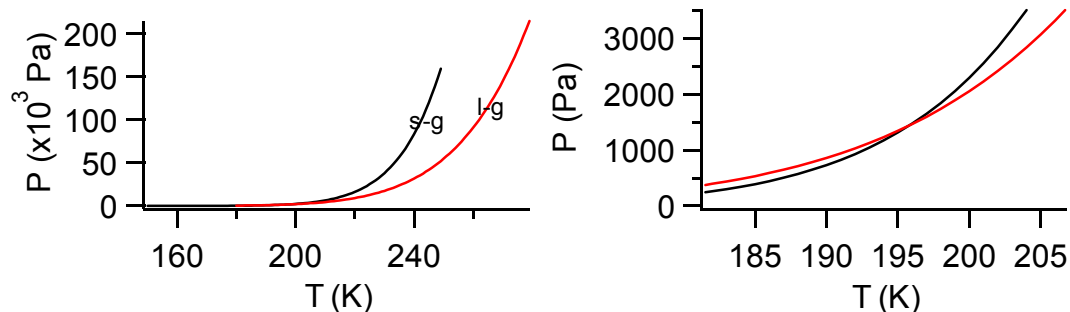
Άρα: $\Delta h_{subl} = R \ln 10 \times 1871 \text{ K} = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 2.3026 \times 1871 \text{ K} = 35.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Η άσκηση μπορεί να λυθεί γραφικά. Κατασκευάζουμε διάγραμμα με άξονες $\log P$ και $1/T$ και σχεδιάζουμε τις καμπύλες τάσεως ατμών για τις δύο φάσεις.



Το σημείο τομής των καμπυλών είναι το τριπλό σημείο. Το κανονικό σημείο ζέσεως προσδιορίζεται από την πίεση $P = 1 \text{ atm}$ ($\log 101325 \text{ Pa} = 5.01$). Η ενθαλπία εξαχνώσεως προκύπτει από την κλίση του διαγράμματος, αλλά οι πράξεις είναι ακριβώς οι ίδιες με παραπάνω.

Είναι χαρακτηριστικό ότι ένα ακριβές διάγραμμα φάσεως (όχι ποιοτικό όπως συνηθίζεται στα βιβλία) είναι δύσχρηστο, παρατήρηση που επιβεβαιώνεται από το επόμενο διάγραμμα.



Το δεύτερο διάγραμμα δείχνει λεπτομέρεια από το σημείο τομής των δύο καμπυλών όπου δεν είναι δυνατό να παρασταθεί και το κανονικό σημείο ζέσεως.

Επισημαίνεται ότι στην εξέταση της 6/9/05 οι εξισώσεις τάσεως ατμών είχαν δοθεί με αντίστροφη (λανθασμένη) αντιστοιχία διότι έτσι είναι γραμμένη η άσκηση 22 του κεφαλαίου 4 στο βιβλίο *Φυσικοχημεία* του Ν. Κατσάνου.