

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξετάσεις: Πτυχιακή Περίοδος 2008-09 (23.1.2009)

Θέμα 3.

Η τάση ατμών P_s του στερεού διοξειδίου του άνθρακα δίνεται από τη σχέση Antoine

$$\log \frac{P_s}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C}, \text{ όπου } A = 6.81228, B = 1301.679 \text{ K και } C = -3.494 \text{ K, ενώ η τάση}$$

$$\text{ατμών } P_l \text{ του υγρού } \text{CO}_2 \text{ δίνεται από τη σχέση } \log \frac{P_l}{1 \text{ bar}} = D - \frac{E}{T}, \text{ όπου } D = 4.500 \text{ και } E =$$

862 K. Ποια είναι η ευσταθής φάση του CO_2 η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με την αέρια αν η πίεση είναι 1 bar και γιατί; Σε ποια θερμοκρασία παρατηρείται αυτή η ισορροπία;

Λύση:

Οι 2 εξισώσεις που δίνονται περιγράφουν τις καμπύλες ισορροπίας μεταξύ της στερεής και της αέριας φάσεως η πρώτη και μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσεως η δεύτερη. Για $P_s = 1 \text{ bar}$ και $P_l = 1 \text{ bar}$ μπορούμε να υπολογίσουμε σε ποια θερμοκρασία θα είναι η στερεή και η υγρή φάση σε ισορροπία με την αέρια φάση.

Αντικαθιστώντας τις τιμές έχουμε:

$$\log \frac{P_s}{1 \text{ bar}} = \log \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 0 = A - \frac{B}{T + C} \Rightarrow A = \frac{B}{T + C} \Rightarrow T + C = \frac{B}{A} \Rightarrow T_s = \frac{B}{A} - C \text{ και}$$

$$\log \frac{P_l}{1 \text{ bar}} = \log \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 0 = D - \frac{E}{T} \Rightarrow D = \frac{E}{T} \Rightarrow T_l = \frac{E}{D} \text{ απ' όπου προκύπτουν οι τιμές}$$

$$T_s = \frac{1301.679 \text{ K}}{6.81228} + 3.494 \text{ K} = 194.57 \text{ K} \text{ και αντίστοιχα}$$

$$T_l = \frac{862 \text{ K}}{4.500} = 191.56 \text{ K}$$

Η ευστάθεια μιας φάσεως εξαρτάται από το χημικό δυναμικό της και ευσταθέστερη είναι αυτή με το μικρότερο μ . Ας εξετάσουμε το χημικό δυναμικό του αερίου σε 2 θερμοκρασίες (T_l και T_s) και πίεση 1 bar. Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού σε μια φάση δίνεται από τη σχέση:

$$d\mu = -sdT + vdP \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s < 0$$

Αν συγκρίνουμε το χημικό δυναμικό του αερίου στις 2 θερμοκρασίες, έχουμε:

$$d\mu = -sdT \Rightarrow \mu(T_l) - \mu(T_s) = \int_{T_s}^{T_l} d\mu = \int_{T_s}^{T_l} -sdT$$

Εφόσον $T_l < T_s$ και $s > 0$, προκύπτει ότι

$$\mu(T_l) - \mu(T_s) > 0 \Rightarrow \mu(T_l) > \mu(T_s)$$

Επομένως το στερεό το οποίο είναι σε ισορροπία με το αέριο σε θερμοκρασία T_s (δηλ. έχει ίδιο χημικό δυναμικό με το αέριο σε αυτές τις συνθήκες) είναι η ευσταθέστερη από το υγρό το οποίο είναι σε ισορροπία με το αέριο σε θερμοκρασία T_l . Δηλαδή η ευσταθής φάση η οποία είναι σε ισορροπία με το αέριο σε πίεση 1 bar είναι η στερεή και η ισορροπία παρατηρείται σε θερμοκρασία $T_s = 194.57 \text{ K}$.

Με λίγο διαφορετική προσέγγιση μπορούμε να πούμε τα εξής: Με δεδομένο ότι οι 2 εξισώσεις των καμπυλών ισορροπίας είναι αύξουσες συναρτήσεις της θερμοκρασίας, περιμένουμε η $P_l(194.57 \text{ K})$ να είναι μεγαλύτερη από την $P_l(191.56 \text{ K})$. Συγκεκριμένα,

$P_l = 10^{\frac{D-E}{T}} = 10^{\frac{4.500 - \frac{862}{193.57}}{1}} = 1.17 \text{ bar} > 1 \text{ bar}$. Δηλ. σε θερμοκρασία 194.57 K, το αέριο που βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό έχει μεγαλύτερη πίεση από το αέριο το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με το στερεό.

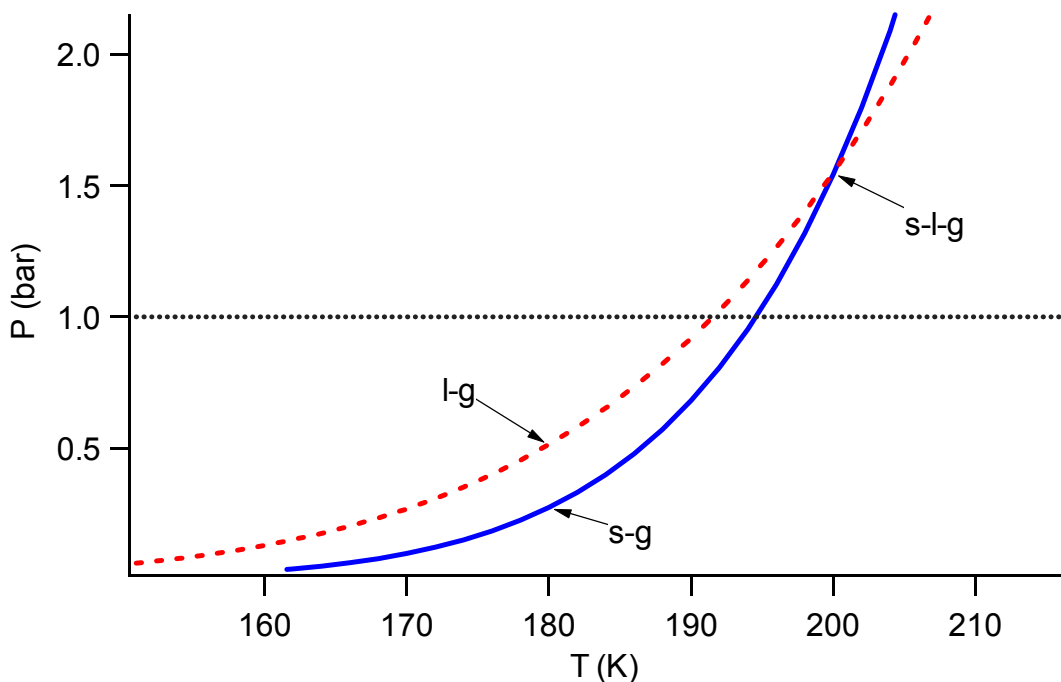
Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού σε μια φάση είναι αύξουσα συναρτήση της πίεσεως υπό σταθερή θερμοκρασία διότι:

$$d\mu = -sdT + vdP \Rightarrow \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v > 0$$

Συνεπώς το αέριο σε υψηλότερη πίεση έχει μεγαλύτερο χημικό δυναμικό. Το αέριο με την υψηλότερη πίεση είναι σε ισορροπία με το υγρό, ενώ το αέριο με την χαμηλότερη πίεση είναι σε ισορροπία με το στερεό. Φάσεις σε ισορροπία έχουν ίσα χημικά δυναμικά. Δηλ. το στερεό (σε ισορροπία με ατμό) έχει μικρότερο χημικό δυναμικό από το υγρό (σε ισορροπία με ατμό) σε θερμοκρασία 194.57 K, επομένως το στερεό είναι η πιο ευσταθής φάση με την οποία είναι σε ισορροπία το αέριο σε πίεση 1 bar. Η ζητούμενη θερμοκρασία είναι η τιμή των 194.57 K.

Εναλλακτική διατύπωση: Αέριο CO₂ υπό σταθερή P = 1 bar ψύχεται. Ποια αλλαγή φάσεως (συμπύκνωση προς υγρό ή προς στερεό) θα παρατηρηθεί και σε ποια θερμοκρασία; Η απάντηση εξαρτάται από το πού βρίσκεται η τιμή P = 1 bar σε σχέση με το τριπλό σημείο. Αν το 1 bar βρίσκεται πάνω από το τριπλό σημείο, η ψύξη θα οδηγήσει με υγρό, κάτω από το τριπλό σημείο θα προκύψει στερεό. Η τιμή του τριπλού σημείου μπορεί να προσδιορισθεί με επίλυση του συστήματος των 2 εξισώσεων με άγνωστες τιμές την πίεση και την θερμοκρασία του τριπλού σημείου. Η επίλυση οδηγεί σε εξίσωση δεύτερου βαθμού ως προς τον λογάριθμο της πίεσεως ή ως προς την θερμοκρασία που μπορεί να λυθεί ακριβώς. Το τριπλό σημείο, σύμφωνα με τα δεδομένα της ασκήσεως, έχει συντεταγμένες 200.151 K και 1.5604 bar. Άρα σε P = 1 bar βρισκόμαστε χαμηλότερα από το τριπλό σημείο όπου είναι ευσταθής η στερεή φάση σε ισορροπία με την αέρια, ενώ η υγρή φάση είναι μετασταθής.

Οι επισημάνσεις αυτές φαίνονται καθαρά στο ακόλουθο απόσπασμα του διαγράμματος φάσεως του CO₂ το οποίο κατασκευάστηκε μόνο με τα δεδομένα της ασκήσεως.



Τέλος, ας επισημάνουμε ότι είναι γνωστή η συμπεριφορά του ξηρού πάγου ο οποίος σε ατμοσφαιρική πίεση (1 atm ≈ 1 bar) εξαχνώνεται χωρίς να τακεί και μετά να εξατμισθεί. Με λουτρά ξηρού πάγου επιτυγχάνουμε θερμοκρασία περίπου -78°C ≈ 194.57 K -273.15 K = -78.58°C ή 0.1°C πιο πάνω για P = 1 atm = 1.01 bar.

Θέμα 4.

A) Σε θερμοκρασία 30°C τάση ατμών της αιθανόλης είναι 10.5 kPa και της ισοπροπανόλης 7.8 kPa. Το γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης στην αέρια φάση που είναι σε

ισορροπία με ιδανικό μίγμα των 2 αλκοολών είναι $y_1 = 0.80$. Ποια είναι η σύσταση (x_1) της υγρής φάσεως και ποια η τάση ατμών του μίγματος;

Λύση:

Σύμφωνα με τον νόμο του Raoult για ιδανικά μίγματα υγρών, η τάση ατμών κάθε συστατικού i δίνεται από τη σχέση $P_i = P_i^* x_i$, όπου P_i^* είναι η τάση ατμών του καθαρού

συστατικού i και $x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$ είναι το γραμμομοριακό κλάσμα στην υγρή φάση με

$0 \leq x_i \leq 1 \forall i$, ενώ η συνολική πίεση στην αέρια φάση, σύμφωνα με τον νόμο του Dalton, είναι ίση το άθροισμα των μερικών πιέσεων: $P = \sum_i P_i$

Το γραμμομοριακό κλάσμα κάθε συστατικού i στην αέρια φάση που συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο είναι $y_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots} = \frac{P_i}{P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots} = \frac{P_i}{P}$, πάλι με

$0 \leq y_i \leq 1 \forall i$

Για την περίπτωση των 2 αλκοολών από την παραπάνω σχέση με τη βοήθεια της πρώτης σχέσεως προκύπτει:

$$y_1 = \frac{P_1^* x_1}{P_1^* x_1 + P_2^* x_2} = \frac{P_1^* x_1}{P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1)}$$

Επιλύουμε ως προς x_1 :

$$y_1 (P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1)) = P_1^* x_1 \Rightarrow P_1^* x_1 y_1 + P_2^* y_1 - P_2^* x_1 y_1 = P_1^* x_1 \Rightarrow$$

$$P_1^* x_1 y_1 - P_1^* x_1 - P_2^* x_1 y_1 = -P_2^* y_1 \Rightarrow (P_1^* y_1 - P_1^* - P_2^* y_1) x_1 = -P_2^* y_1 \Rightarrow$$

$$x_1 = \frac{P_2^* y_1}{P_1^* - (P_1^* - P_2^*) y_1} = \frac{7.8 \times 0.80}{10.5 - (10.5 - 7.8) \times 0.80} = 0.748$$

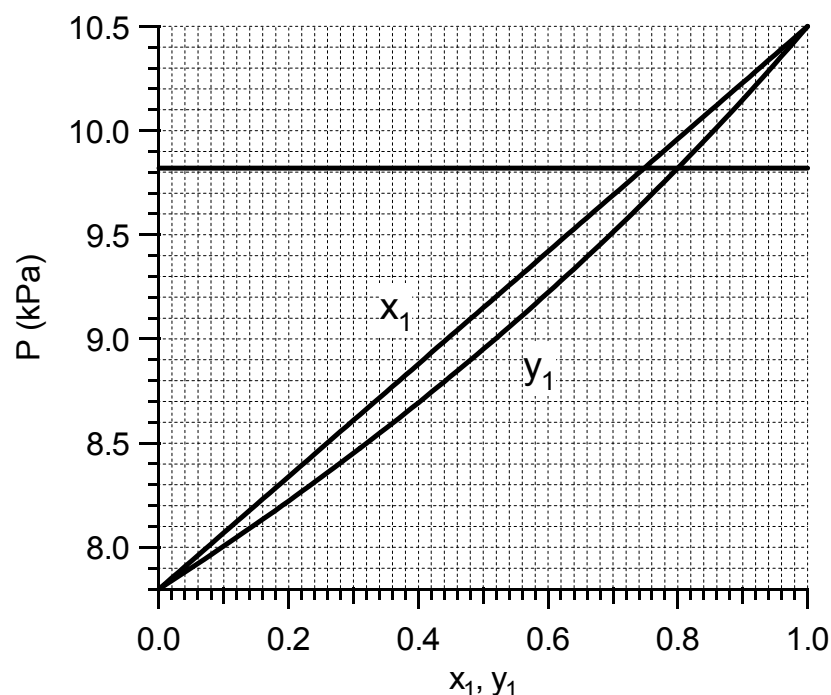
Για την ολική πίεση έχουμε:

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

και με αντικατάσταση των τιμών καταλήγουμε:

$$P = 10.5 \text{ kPa} \times 0.747 + 7.8 \text{ kPa} \times (1 - 0.748) = 9.82 \text{ kPa}$$

Τα παραπάνω φαίνονται διαγραμματικά στο σχήμα, όπου $\theta = 30^\circ\text{C}$:



B) Σε ποια θερμοκρασία πήζει το θαλασσινό νερό το οποίο περιέχει 3% κατά μάζα χλωριούχο νάτριο, αν η κρυσκοπική σταθερά του H_2O είναι $K_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$;

Λύση:

Η ταπείνωση του σημείου τήξεως δίνεται από τον τύπο της κρυσκοπίας

$$\Delta T = T_0 - T = K_f m. \text{ (όχι } T - T_0)$$

Το θαλασσινό νερό έχει περιεκτικότητα κατά μάζα $\alpha = 3\% = 0.03$, η οποία ορίζεται ως

$$\alpha = \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \text{ όπου } m_1 \text{ η μάζα του νερού σε κάποιο δείγμα και } m_2 \text{ η αντίστοιχη μάζα του}$$

$$\text{NaCl, οπότε } m_2 = m_1 \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Η μοριακότητα κατά μάζα m ορίζεται ως $m = \frac{n_2}{m_1}$, όπου n_2 είναι ο αριθμός των γραμμομορίων των διαλυμένων σωματιδίων. Από κάθε μόριο NaCl προκύπτουν 2 σωματίδια, συνεπώς $n_2 = 2 \frac{m_2}{M_2}$, όπου $M_2 = (22.990 + 35.453) \text{ g.mol} = 58.443 \text{ g/mol}$ η μοριακή μάζα του χλωριούχου νατρίου.

$$\text{Κάνοντας όλες τις αντικαταστάσεις έχουμε: } T = T_0 - \Delta T = T_0 - K_f \frac{2}{M_2} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

και με αντικατάσταση των τιμών:

$$T = 0.0^\circ \text{C} - 1.86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}} \times \frac{2 \text{ mol}}{58.443 \text{ g}} \times \frac{0.03}{1 - 0.03} = -1.97^\circ \text{C}$$

Ατομικές μάζες (g mol^{-1}): H: 1.008, C: 12.011, O: 15.999, Na: 22.990, Cl: 35.453

Υπενθυμίζουμε μερικές βασικές σχέσεις:

$$\ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln a - \ln b \neq \ln(a - b)$$

$$x(A + B + C) = D \Rightarrow x = \frac{D}{A + B + C} \neq \frac{D}{A} + \frac{D}{B} + \frac{D}{C}$$

$$\frac{B}{T + C} - \frac{E}{T} \neq \frac{B - E - C}{T + C}$$

Το χλωριούχο νάτριο συμβολίζεται με NaCl , όχι NaOH και έχει $M = 58 \text{ g/mol}$, όχι 35 ή 40

26, 28/1/2009, 6/2/2009