Δίνεται η εξίσωση της τάσεως ατμών ενός στερεού

$$\ln\frac{P_s}{1\,\text{atm}} = 3.5 - \frac{1000\,\text{K}}{T} - \frac{5\times 10^4\,\text{K}^2}{T^2}.$$ Να προσδιορισθεί το κανονικό εξαχνώσεως και η γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως σε αυτή την θερμοκρασία.

Λύση:

Ζητείται η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών είναι ίση με 1 atm.
Αντικαθιστούμε την τιμή της P_s και λύνουμε ως προς θερμοκρασία. Μπορούμε να διευκολυνθούμε αν χρησιμοποιήσουμε σύμβολα αντί για τους αριθμούς, δηλ. θέτουμε A = 3.5, B= 1000 K, C = 5x10^4 K^2, οπότε έχουμε:

$$\ln\frac{1\,\text{atm}}{1\,\text{atm}} = A - \frac{\text{B}}{T} - \frac{C}{T^2} \Rightarrow AT^2 - BT - C = 0 \Rightarrow T = \frac{B \pm \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A}$$

Εφόσον $AC > 0 \Rightarrow B^2 + 4AC > B^2 \Rightarrow \sqrt{B^2 + 4AC} > B \Rightarrow B - \sqrt{B^2 + 4AC} < 0$

Από τις 2 λύσεις της δευτεροβάθμιας σχέσεως, μόνο αυτή με το + είναι αποδεκτή γιατί η άλλη δίνει αρνητική θερμοκρασία. Συνεπώς:

$$T = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A} = \frac{1000\,\text{K} + \sqrt{1000^2\,\text{K}^2 + 4\times 3.5\times 5\times 10^4\,\text{K}^2}}{2\times 3.5} = \frac{1000 + \sqrt{1700000}}{7}\text{K} \Rightarrow$$

T = 329 K.

Σύμφωνα με την σχέση Clausius-Clapeyron $\frac{d\ln P_s}{d\frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R}$ επομένως

$$\Delta h_{vap} = -R\frac{d\ln P_s}{d\frac{1}{T}} = -R\frac{d\left(A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2} + \ln(1\,\text{atm})\right)}{d\frac{1}{T}} = -R\left(-B - \frac{2C}{T}\right) = R\left(B + \frac{C}{T}\right) \Rightarrow$$

$$\Delta h_{vap} = 8.314\,\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\left(1000\,\text{K} + \frac{2\times 50000\,\text{K}^2}{329\,\text{K}}\right) = 10.84\,\text{J mol}^{-1}$$

Κατά τον υπολογισμό της παραγώγου ώς προς 1/T γίνονται σαφέστερες οι πράξεις αν θέσουμε 1/T = x, οπότε:

$$\frac{d\left(A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2} + \ln(1\,\text{atm})\right)}{d\frac{1}{T}} = \frac{d\left(A - Bx - Cx^2 + \ln(1\,\text{atm})\right)}{dx} = -R(-B - 2Cx) = -R\left(-B - \frac{2C}{T}\right)$$

6/5/2010