

Θέμα 3

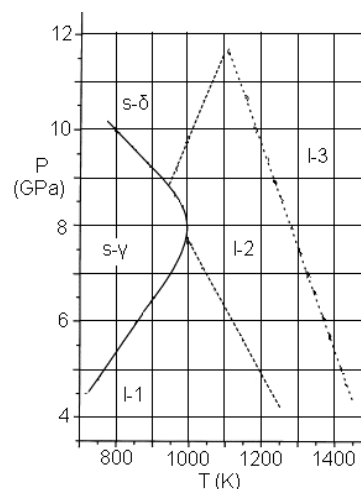
Στο διπλανό διάγραμμα φάσεων του θείου [V. V. Brazhkin, S. V. Popova, R. N. Voloshin, *Physica B* **265**, 64 (1999)] εμφανίζονται δύο στερεές φάσεις s-γ και s-δ και τρεις υγρές φάσεις l-1, l-2 και l-3.

α) Μια ποσότητα θείου βρίσκεται στην φάση l-2 και έχει συγκεκριμένη τιμή γραμμομοριακού όγκου. Η θερμοκρασία αυτού του συστήματος μπορεί να ποικίλει ή καθορίζεται μονοσήμαντα από τις συνθήκες;

β) Πόσα τριπλά σημεία αναγνωρίζετε στο διάγραμμα;

γ) Σε θερμοκρασία 900 K ποιες αλλαγές φάσεων μπορούν να παρατηρηθούν και σε ποιες τιμές πιέσεως;

δ) Σε πίεση 8 GPa ποια υγρή φάση έχει μεγαλύτερη πυκνότητα;



Λύση:

α) Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων $f = c + 2 - p$. Εδώ $c = 1$ συστατικό, $p = 1$ φάση, άρα $f = 2$, δηλ. 2 βαθμοί ελευθερίας ή 2 ανεξάρτητες εντατικές μεταβλητές. Αν μία μεταβλητή είναι ο γραμμομοριακός όγκος, τότε η θερμοκρασία μπορεί να είναι η άλλη μεταβλητή. Συνεπώς η θερμοκρασία μπορεί να ποικίλει, αρκεί να εκπληρώνεται η προϋπόθεση να υπάρχει μόνο μία φάση, δηλ. να μην βγει το σύστημα από τα όρια της φάσεως l-2.

β) 3. Συνυπάρχουν σε ένα σημείο οι φάσεις s-γ, l-1 και l-2, σε άλλο οι s-γ, l-2 και s-δ και τέλος σε άλλο οι s-δ, l-2 και l-3.

γ) Η κατακόρυφη γραμμή σε $T = 900$ K συναντά την καμπύλη τήξεως της φάσεως γ προς υγρό 1 σε τιμή $P = 6.5$ GPa και την καμπύλη μετατροπής της φάσεως γ σε δ σε τιμή $P = 9.3$ GPa.

δ) Η κλίση της καμπύλης ισορροπίας των φάσεων l-2 και l-3 περιγράφεται από την σχέση

Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$. Η κλίση είναι αρνητική, η ενθαλπία μετατροπής της 2 σε 3 γίνεται

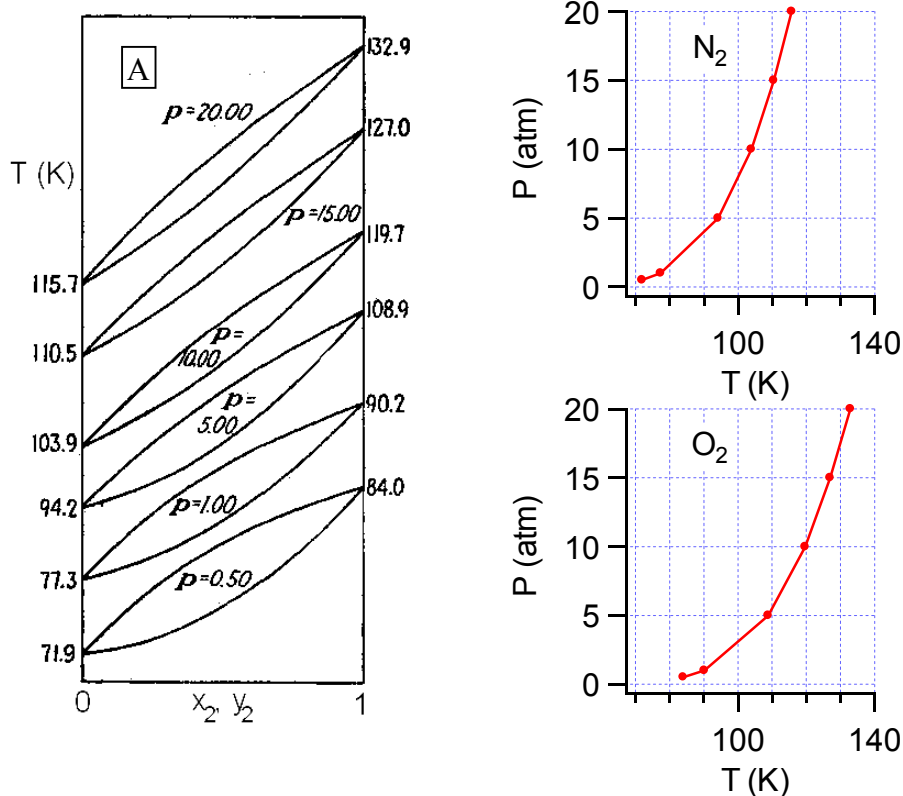
με αύξηση της θερμοκρασίας, άρα $\Delta h_{2 \rightarrow 3} > 0$.

Συνεπώς $\Delta v_{2 \rightarrow 3} < 0$. Όμως $\Delta v_{2 \rightarrow 3} = v_3 - v_2 \Rightarrow v_3 < v_2$.

Εφόσον $v_3 = M/\rho_3$ και $v_2 = M/\rho_2$, όπου M μοριακή μάζα του θείου και ρ η αντίστοιχη για κάθε φάση πυκνότητα, προκύπτει ότι $\rho_3 > \rho_2$.

Θέμα 4

A) Στο σχήμα A δίνονται τα διαγράμματα σημείων ζέσεως – συνθέσεως μιγμάτων αζώτου (συστατικό 1) και οξυγόνου (συστατικό 2). Η αναγραφόμενη πίεση αντιστοιχεί στο εκάστοτε παρακείμενο ζεύγος καμπυλών και οι μονάδες της είναι atm. Να συμπληρώσετε τα διαγράμματα φάσεων ενός συστατικού (πάνω στο φύλλο με τα θέματα) με πληροφορίες που προκύπτουν από τα διαγράμματα των μιγμάτων.



Σχόλιο: Σε τιμές γραμμομοριακού κλάσματος 0 και 1 έχουμε το σημείο ζέσεως των καθαρών συστατικών για τις αναγραφόμενες πιέσεις και αυτές αποτυπώνουμε στα διαγράμματα φάσεων των καθαρών συστατικών.

B) Να υπολογισθεί η τάση ατμών του μίγματος 0.5 mol NaCl και 1 kg H_2O στους $20.0^\circ C$. Η τάση ατμών του H_2O σε θερμοκρασία $20.0^\circ C$ είναι 2.3388 kPa.

Λύση:

Το διάλυμα περιέχει μόρια H_2O (n_1) και ιόντα Na^+ (n_2) και Cl^- (n_3). Η ολική πίεση των ατμών είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών της αέριας φάσεως. Όμως το άθροισμα έχει μόνο έναν όρο διότι τα ιόντα δεν υπάρχουν σε μετρήσιμες ποσότητες στην αέρια φάση. Σύμφωνα με τον νόμο του Raoult η τάση ατμών του H_2O είναι $P_1 = P_1^* x_1$.

$$x_1 = n_1 / (n_1 + n_2 + n_3) \text{ και } n_1 = m_1 / M_1.$$

Έχουμε: $M_1 = 18.01528 \text{ g mol}^{-1}$, $n_1 = 1000 \text{ g} / 18.015 \text{ g mol}^{-1} = 55.508 \text{ mol}$, $n_2 = n_3 = 0.5 \text{ mol}$, $x_1 = 55.508 / 56.508 = 0.9823$, $P = P_1 = 2.3388 \text{ kPa} \times 0.9823 = 2.2974 \text{ kPa}$

Γ) Το σημείο τήξεως του βενζολίου είναι 5.5°C και η ενθαλπία τήξεως 9.89 kJ mol⁻¹. Πόσο p-διχλωροβενζόλιο πρέπει να προστεθεί σε μίγμα 5 g βενζολίου και 0.1 g ο-διχλωροβενζολίου ώστε το τελικό μίγμα να τήκεται στους 2°C;

Δίνονται οι ατομικές μάζες σε g/mol:

H: 1.00794, C: 12.0107, N: 14.0067, O: 15.9994, Na: 22.989770, Cl: 35.453, Cu: 63.546

Λύση:

Η αλλαγή του σημείου τήξεως του βενζολίου οφείλεται στην μείωση του χημικού δυναμικού του βενζολίου στο μίγμα (διάλυμα). Η μεταβολή του σημείου τήξεως T για αραιά διαλύματα δίνεται από τον τύπο της κρυσκοπίας

$$\Delta T = T_0 - T = K_f m \quad (1)$$

$$\text{όπου } K_f = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta h_{fus}} \quad (2),$$

T₀ το σημείο τήξεως του καθαρού διαλύτη, M₁ η μοριακή του μάζα, και Δh_{fus} η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως του διαλύτη και m η μοριακότητα (molality) του διαλύματος.

Η μοριακότητα m δίνεται από τη σχέση $m = n_2 / m_1$, όπου n₂ τα διαλυμένα γραμμομόρια και m₁ η μάζα του διαλύτη, δηλ. $n_2 = m_2 / M_2$ με m₂ τη μάζα του διαλυμένου συστατικού και M₂ τη γραμμομοριακή του μάζα.

Στο συγκεκριμένο πρόβλημα έχουμε 2 διαφορετικά διαλυμένα συστατικά, τα οποία όμως έχουν την ίδια μοριακή μάζα:

$$M_2 = 6 \times 12.0107 + 4 \times 1.00794 + 2 \times 35.453 \text{ g mol}^{-1} = 147.002 \text{ g mol}^{-1}.$$

M₁ είναι η γραμμομοριακή μάζα του διαλύτη:

$$M_1 = 6 \times 12.0107 + 6 \times 1.00794 \text{ g mol}^{-1} = 78.1118 \text{ g mol}^{-1}.$$

Από την σχέση (2) υπολογίζεται η τιμή της σταθεράς κρυσκοπίας για το βενζόλιο:

$$K_f = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta h_{fus}} = \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (5.5 + 273.15)^2 \text{ K}^2 \times 78.1118 \text{ g mol}^{-1}}{9890 \text{ J mol}^{-1}} = 5.10 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Από την σχέση (1) προκύπτει η ολική συγκέντρωση των διαλυμένων συστατικών:

$$m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{(5 - 2.5) \text{ K}}{5.10 \text{ K kg mol}^{-1}} = 0.49 \text{ mol kg}^{-1}$$

Ο αριθμός των διαλυμένων γραμμομορίων είναι n₂ = m m₁ και η διαλυμένη μάζα είναι:

$$m_2 = n_2 M_2 = m m_1 M_2 = 0.49 \text{ mol kg}^{-1} \times 5 \text{ g} \times 147.002 \text{ g mol}^{-1} = 0.36 \text{ g}$$

Το διάλυμα περιέχει αρχικά 0.1 g ο-διχλωροβενζολίου, άρα πρέπει να προστεθεί μάζα 0.26 g p-διχλωροβενζολίου.

23/10/2007