

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι
Εξετάσεις: Περίοδος Ιουνίου 2007-08 (18.7.2008)

Θέμα 3.

A) Το τολουόλιο ($C_6H_5CH_3$) έχει κανονικό σημείο ζέσεως $110.60^\circ C$, κανονικό σημείο τήξεως $178.16 K$, τριπλό $178.0 K$ και κρίσιμο $591.75 K$. Η τάση ατμών του υγρού σε $45.2^\circ C$ είναι $10.0 kPa$, η κρίσιμη πίεση $41.26 bar$. Η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως στο κανονικό σημείο τήξεως είναι $6.85 kJ mol^{-1}$ και γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως στο κανονικό σημείο ζέσεως είναι $33.18 kJ mol^{-1}$.

- Ποια φάση του τολουολίου έχει μεγαλύτερη πυκνότητα, η στερεή ή η υγρή;
- Ποια είναι η μεταβολή ανά γραμμομόριο της εντροπίας κατά την εξάτμιση στο κανονικό σημείο ζέσεως του τολουολίου;

Λύση

i. Σε διάγραμμα φάσεων ενός συστατικού η σχέση Clapeyron δίνει την κλίση κάθε καμπύλης ισορροπίας 2 φάσεων. $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$. Για την περίπτωση της τήξεως έχουμε:

$$\Delta v = v_l - v_s = \frac{\Delta h_f}{T} \frac{dT}{dP}. \text{ Μπορούμε να προσδιορίσουμε το πρόσημο της κλίσεως της}$$

καμπύλης τήξεως από τα 2 γνωστά σημεία, το τριπλό και το κανονικό σημείο τήξεως. Το τελευταίο δηλώνει ότι σε πίεση $P_1 = 1 atm$ η θερμοκρασία ισορροπίας υγρής και στερεής φάσης είναι $178.16 K$. Η πίεση P_3 στο τριπλό σημείο πρέπει να είναι μικρότερη από $1 atm (= P_1)$, αλλιώς δεν θα υπήρχε κανονικό σημείο τήξεως (και ζέσεως, αλλά μόνο εξαχνώσεως). Δηλ. $P_1 > P_3 \Rightarrow P_1 - P_3 > 0$. Επίσης $T_1 - T_3 = 178.16 K - 178.0 K = 0.16 K > 0$. Συνεπώς

$$v_l - v_s > 0 \Rightarrow v_l > v_s \Rightarrow \frac{M}{v_l} < \frac{M}{v_s} \Rightarrow \rho_l < \rho_s$$

ii. Πάνω στην καμπύλη έχουμε ισορροπία φάσεων, δηλ. ισότητα χημικών δυναμικών του συστατικού στις 2 φάσεις, $\mu_s = \mu_l$. Όμως $\Delta \mu = \Delta h - T \Delta s$, άρα

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T} \Rightarrow \Delta s_{vap} = \frac{33.18 \times 10^3 J mol^{-1}}{(110.60 + 273.15) K} = 86.46 J K^{-1}.$$

B) Το κανονικό σημείο τήξεως του m-ξυλολίου [$m-C_6H_4(CH_3)_2$] είναι $-47.8^\circ C$ και το κανονικό σημείο ζέσεως είναι $139.12^\circ C$. Η τάση ατμών του υγρού είναι $1 kPa$ σε $23.4^\circ C$ και $10 kPa$ σε $69.8^\circ C$.

- Ποια είναι η τάση ατμών του m-ξυλολίου στους $45.2^\circ C$;
- Ποια είναι η τάση ατμών ιδανικού μίγματος τολουολίου (συστατικό 1) και m-ξυλολίου με $x_2 = 0.50$ σε θερμοκρασία $45.2^\circ C$;
- Ποιο το γραμμομοριακό κλάσμα του ξυλολίου στους ατμούς αυτού του μίγματος;

Λύση

i. Η θερμοκρασία των $45.2^\circ C$ είναι ενδιάμεση μεταξύ 23.4 και $69.8^\circ C$, άρα η τάση ατμών θα είναι μεταξύ 1 και $10 kPa$. Η καμπύλη ισορροπίας μεταξύ υγρής και αέριας

φάσεως περιγράφεται από την Clausius-Clapeyron $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R}$ ή στην

ολοκληρωμένη μορφή της $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$. Οι δείκτες 1 και 2 αναφέρον-

ται στις θερμοκρασίες 23.4 και 69.8°C. Η ίδια σχέση μπορεί να γραφεί για οποιαδήποτε 2 σημεία της καμπύλης, π.χ. την τάση ατμών στις θερμοκρασίες των 45.2 και 23.4°C: $\ln \frac{P}{P_1} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$. Συνδυάζουμε τις 2 σχέσεις και λύνουμε

ως προς P. $P = P_1 \exp \left(\frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right)$ και αντικαθιστώντας τις τιμές

$$P = 1 \text{ kPa} \exp \left(\frac{\ln \frac{10 \text{ kPa}}{1 \text{ kPa}}}{\left(\frac{1}{342.95 \text{ K}} - \frac{1}{296.55 \text{ K}} \right)} \left(\frac{1}{318.35 \text{ K}} - \frac{1}{296.55 \text{ K}} \right) \right) = 3.2 \text{ kPa}$$

ii. Για το ιδανικό μίγμα ισχύει ο νόμος του Raoult, δηλ. η μερική τάση ατμών ενός συστατικού είναι $P_i = x_i P_i^*$, όπου P_i^* είναι η τάση ατμών του καθαρού συστατικού. Από τον νόμο του Dalton έχουμε για την ολική πίεση στην αέρια φάση: $P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = 10 \text{ kPa} \times 0.5 + 3.2 \text{ kPa} \times 0.5 = 6.6 \text{ kPa}$.

iii. Η σύσταση της αέριας φάσεως ως προς το δεύτερο συστατικό είναι:

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^* x_2}{P} \Rightarrow y_2 = \frac{3.2 \text{ kPa} \times 0.5}{6.6 \text{ kPa}} = 0.24$$

Γ) Η τάση ατμών του νερού σε 45.2°C είναι 9.69 kPa. Ένα σύστημα αποτελείται από ισομοριακές ποσότητες από τα μη αναμιγμένα υγρά συστατικά νερό και τολουόλιο. Ποιά είναι η πίεση στην αέρια φάση η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με τις υγρές φάσεις σε θερμοκρασία 45.2°C;

Λύση

Σύμφωνα με τον νόμο του Raoult η τάση ατμών του τολουολίου στην αέρια φάση είναι ίση με του καθαρού τολουολίου διότι η υγρή φάση του τολουολίου δεν περιέχει άλλα συστατικά. Παρομοίως για την τάση ατμών του νερού. Άρα:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* + P_2^* = 10 \text{ kPa} + 9.69 \text{ kPa} = 19.7 \text{ kPa}$$

Θέμα 4.

A) Η μέγιστη διαλυτότητα του φουλλερενίου C_{60} σε τολουόλιο είναι 2.8 mg/cm^3 και παρατηρείται περί τους $20 - 25^\circ\text{C}$ [*Nature* **362**, 140 (1993)]. Να υπολογισθούν η ωσμωτική πίεση αυτού του διαλύματος και το ύψος της στήλης του διαλύματος το οποίο έχει υδροστατική πίεση ίση με την ωσμωτική. Δίνεται η πυκνότητα του τολουολίου στους 20°C : $\rho = 0.8669 \text{ g/cm}^3$.

Λύση

Η ωσμωτική πίεση δίνεται από τη σχέση $\Pi = C_2 RT = \frac{S_2}{M_2} RT$. Αντικαθιστούμε τις

τιμές:

$$\Pi = \frac{2.8 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}}{720 \text{ g mol}^{-1}} 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 9.6 \text{ kPa}$$

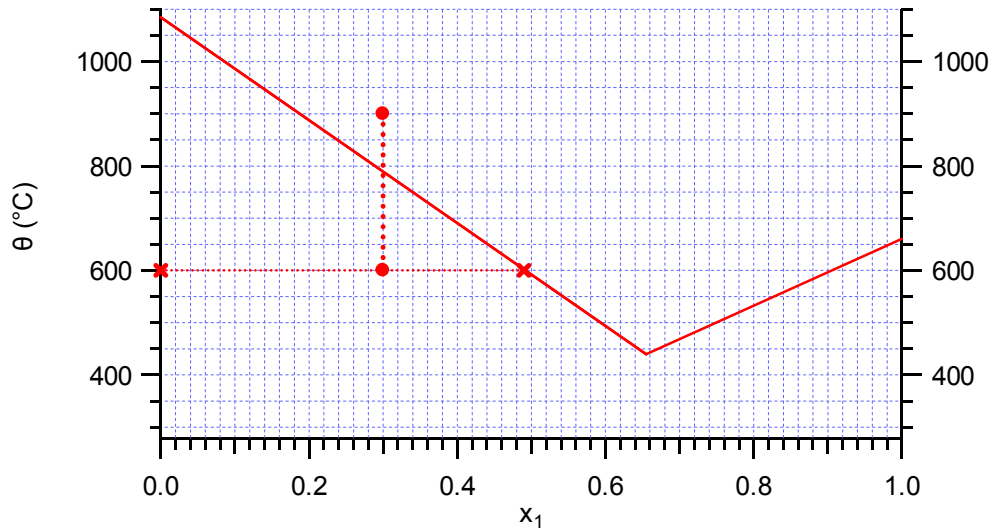
Η υδροστατική πίεση δίνεται από τη σχέση:

$$P = \rho gh \Rightarrow h = \frac{\Pi}{\rho g} \Rightarrow h = \frac{9.6 \text{ kPa}}{1.00 \text{ g cm}^{-3} \times 9.81 \text{ m s}^{-2}} = 0.98 \text{ m}$$

B) Δίνεται το διάγραμμα σημείων τήξεως μιγμάτων Al (συστατικό 1) και Cu (συστατικό 2). Ένα υγρό δείγμα αποτελούμενο από 3 mol Al και 7 mol Cu θερμοκρασίας 900°C υποβάλλεται σε ψύξη μέχρι την θερμοκρασία των 600°C.

- i. Σε ποια ή ποιες φάσεις βρίσκεται το δείγμα μετά την ψύξη;
- ii. Ποια είναι η σύσταση (x_1) κάθε φάσεως;
- iii. Πόσα γραμμομόρια Al βρίσκονται στην υγρή φάση (αν υπάρχει υγρή φάση);

Λύση



Σημειώνουμε στο διάγραμμα την διεργασία της ψύξεως. Βλέπουμε ότι αρχικά το σύστημα είναι υγρό, ενώ στους 600°C βρίσκεται κάτω από την καμπύλη τήξεως και πάνω από το ευτηκτικό σημείο.

- i. Άρα θα υπάρχει ισορροπία υγρής και στερεής φάσεως.
- ii. Η σύσταση της στερεής φάσεως είναι καθαρό συστατικό 2, δηλ. καθαρός χαλκός, ενώ της υγρής φαίνεται στο διάγραμμα από την τεταγμένη της καμπύλης τήξεως με τεταγμένη 600°C, επομένως $x_1 = 0.49$.
- iii. Οι ποσότητες κάθε φάσεως μπορούν να υπολογισθούν από τον κανόνα του μοχλού και από αυτές με τις γνωστές συστάσεις καθεμιάς να υπολογισθεί η ποσότητα κάθε συστατικού. Το ερώτημα όμως μπορεί να απαντηθεί πιο εύκολα ως εξής: Στο τήγμα υπήρχαν αρχικά 3 mol Al. Στην τελική κατάσταση έχει σχηματισθεί στερεό μόνο από Cu, άρα στο τήγμα υπάρχει ακόμη όλη η αρχική ποσότητα Al, δηλ. 3 mol.

12/7/2008