

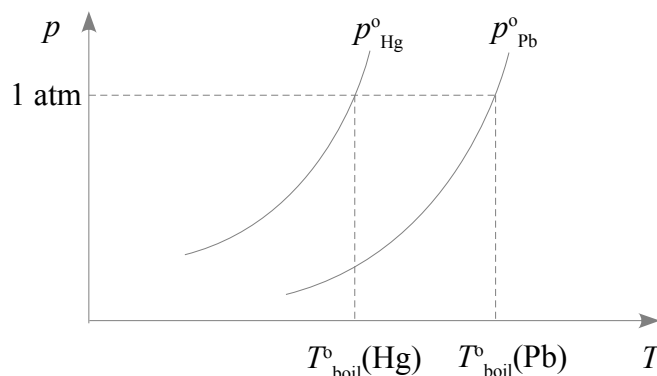
Προβλήματα στην θερμοδυναμική διαλυμάτων

1. Υπολογίστε την θερμοκρασία βρασμού ενός κράματος Hg – Pb όπου η περιεκτικότητα σε Pb είναι 10% κατά βάρος. Δίνονται $T_{\text{boil}}^{\circ}(\text{Pb}) = 2620 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{boil}}^{\circ}(\text{Hg}) = 357 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και $\lambda^{\circ}(\text{Hg}) = 272 \text{ J/g}$.

Για την λύση του προβλήματος θα χρησιμοποιήσουμε την Clausius-Clapeyron (βλ. σημείο βρασμού):

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{\text{evap}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{boil}}} - \frac{1}{T_{\text{boil}}^{\circ}} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{boil}}^{\circ}}{R(T_{\text{boil}}^{\circ})^2} \Delta T_{\text{boil}} \quad (1)$$

Αυτή όμως η σχέση αναφέρεται σε ιδανικά αραιά διαλύματα. Μπορούμε να την χρησιμοποιήσουμε για ιδανικά διαλύματα; Για να απαντήσουμε στο ερώτημα ας θυμηθούμε τις υποθέσεις που κάναμε ώστε να καταλήξουμε στην (1). Πρώτον, θεωρήσαμε ότι το χημικό δυναμικό του πρώτου συστατικού μπορεί να εκφραστεί ως $\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln x_1$. Αυτή η έκφραση είναι έγκυρη και για τα ιδανικά διαλύματα. Δεύτερον, υποθέσαμε ότι η πίεση κορεσμένου ατμού του δεύτερου συστατικού είναι αμελητέα σε σύγκριση με αυτήν του πρώτου. Αυτό προφανώς ισχύει για αραιά διαλύματα όπου $x_2 \rightarrow 0$. Δεν είναι όμως αληθές για ιδανικά διαλύματα όπου τα η περιεκτικότητες των συστατικών είναι συγκρίσιμες. Εφόσον δεν μπορούμε να βγάλουμε ένα γενικό συμπέρασμα θα πρέπει να δούμε την περίπτωση πιο προσεκτικά. Σημειώστε ότι η Clausius-Clapeyron υπαινίσσεται ότι η πίεση κορεσμένου ατμού αυξάνεται μονότονα με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως στο σχήμα. Στην κανονική θερμοκρασία τήξης η πίεση κορεσμένου ατμού είναι 1 atm. Καθώς $T_{\text{boil}}^{\circ}(\text{Hg}) \ll T_{\text{boil}}^{\circ}(\text{Pb})$, συμπεραίνουμε ότι $p_{\text{Hg}}^{\circ} \gg p_{\text{Pb}}^{\circ}$ στην $T_{\text{boil}}^{\circ}(\text{Hg})$. Αν η θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος δεν είναι πολύ διαφορετική από αυτή του καθαρού υδράργυρου (υποστηρίζεται κι από τον υπολογισμό παρακάτω), $p_{\text{Hg}}^{\circ} \gg p_{\text{Hg}}$ στο σημείο βρασμού του διαλύματος. Καθώς η αέρια φάση πάνω από το διάλυμα εμπλουτίζεται με υδράργυρο, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι $p_{\text{Hg}} \gg p_{\text{Hg}}$ και να κάνουμε χρήση της (1).



$$x_{\text{Hg}} = \frac{[\% \text{Hg}] / M_{\text{Hg}}}{[\% \text{Hg}] / M_{\text{Hg}} + [\% \text{Pb}] / M_{\text{Pb}}} = 0.842 \quad ,$$

$$\Delta T_{\text{boil}} = - \frac{R(T_{\text{boil}}^{\circ}(\text{Hg}))^2}{\lambda(\text{Hg})M_{\text{Hg}}} \ln x_{\text{Hg}} = 10.4 \text{ K} \quad \text{και} \quad T_{\text{boil}}(\text{Hg}) = 357 + 10.4 = 367.4 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

2. Η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs καθώς σχηματίζεται ένα διάλυμα με ίσα ποσοστά mol από SnCl_4 και CCl_4 είναι $\Delta G_{\text{mix}} = -6.03 \text{ kJ}$. Η ενεργότητα του SnCl_4 στο διάλυμα είναι 0.52. Πόση είναι ενεργότητα του CCl_4 ; Υποθέστε ότι οι κανονικές καταστάσεις είναι τα καθαρά συστατικά.

Από την σχέση που δίνει την επιπλέον ποσότητα της θερμοδυναμικής συνάρτησης που οφείλεται στην ανάμιξη προκύπτει ότι

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mix}} &= G - \sum_i n_i G_i^o = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^o = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^o) \\ &= \sum_i n_i (\mu_i^o + RT \ln \alpha_i - \mu_i^o) = RT \sum_i n_i \ln \alpha_i = nRT \sum_i x_i \ln \alpha_i.\end{aligned}$$

Για διάλυμα με ίσα ποσοστά mol των δύο συστατικών

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mix}} &= \frac{q}{(M_{\text{SnCl}_4} + M_{\text{CCl}_4})/2} RT \frac{1}{2} (\ln \alpha_{\text{SnCl}_4} + \ln \alpha_{\text{CCl}_4}) \\ \Rightarrow \ln \alpha_{\text{CCl}_4} &= \frac{(M_{\text{SnCl}_4} + M_{\text{CCl}_4})}{qRT} \Delta G_{\text{mix}} - \ln \alpha_{\text{SnCl}_4} \\ &= \frac{(260.5 + 153.8)}{500 \cdot 8.314 \cdot 500} 7030 - \ln 0.52 = -0.747 \\ \alpha_{\text{CCl}_4} &= 0.474 \quad , \quad \gamma_{\text{CCl}_4} = 0.947\end{aligned}$$

3. Από πειράματα είναι γνωστό ότι ο νόμος του Raoult μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια όλα τα κράματα Bi-Cd ανεξαρτήτως σύστασης. Με βάση τα ακόλουθα δεδομένα, $T_{\text{freeze}}^o(\text{Bi}) = 544.5 \text{ K}$, $T_{\text{freeze}}^o(\text{Cd}) = 594.2 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{melt}}^o(\text{Bi}) = 10.88 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{melt}}^o(\text{Cd}) = 6.40 \text{ kJ/mol}$, υπολογίστε τις συντεταγμένες του ευτηκτικού σημείου στο διάγραμμα φάσεων των δύο συστατικών.

Λύνοντας το σύστημα

$$\begin{aligned}\ln x_{\text{Bi}} &= \frac{\Delta H_{\text{melt}}^o(\text{Bi})}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{freeze}}^o(\text{Bi})} - \frac{1}{T_{\text{freeze}}(\text{Bi})} \right) \\ \ln x_{\text{Cd}} &= \frac{\Delta H_{\text{melt}}^o(\text{Cd})}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{freeze}}^o(\text{Cd})} - \frac{1}{T_{\text{freeze}}(\text{Cd})} \right)\end{aligned}$$

[στο ευτηκτικό σημείο $T_{\text{freeze}}(\text{Bi}) = T_{\text{freeze}}(\text{Cd})$] καταλήγουμε σε $x_{\text{Bi}}(\text{ευτηκτικό}) = 0.448$ και $T(\text{ευτηκτικό}) = 408 \text{ K}$ που είναι πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές 0.45 και 417 K αντίστοιχα.