ΕΦΑΡΜΟΓΗ 10.3 (ΣΕΛ. 304)

(α) Θεωρείται η σύσταση του Β: $x_A = 0.2 \rightarrow x_B = 1 - 0.2 = 0.8$, οπότε για το δοθέν πραγματικό διάλυμα, θα είναι: $p_{tot} = 70 \cdot 0.8^{3/2} + 25 \cong 75.09$ Torr. Αν ήταν ιδανικό (ideal) το διάλυμα, θα υπάκουε στο νόμο του Rault: $p_{tot}^{id} = 70x_B + 25 = 81$ Torr. Συνεπώς, εμφανίζεται απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά: $\Delta p_{tot} = p_{tot} - p_{tot}^{id} = 75.09 - 81 = -5.91$ Torr, δηλαδή παρουσιάζεται **αρνητική** απόκλιση από το νόμο του Rault και την ιδανική συμπεριφορά. Άρα, οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των Α και Β θα είναι ισχυρότερες από εκείνες στα καθαρά συστατικά: $F_{A-B} > F_{A-A}$ ή/και $F_{A-B} > F_{B-B}$. Κατά συνέπεια, το διάλυμα θα είναι **αζεότροπο μεγίστου** στο διάγραμμα των θερμοκρασιών.

$$\%\ Απόκλιση = \frac{\Delta p_{tot}}{p_{tot}^{id}} \cdot 100 = \frac{-5.91}{81} \cdot 100 = -7.3\%$$

(β) Στο καθαρό Α είναι: $x_B = 0$, οπότε από τη δοθείσα σχέση προκύπτει: $p_A^* = 25$ Torr. Ομοίως, στο καθαρό Β, είναι $x_B = 1$, άρα $p_B^* = 70 \cdot 1^{3/2} + 25 = 95$ Torr. Άρα, για τη δοθείσα σύσταση $x_A = 0.2 \rightarrow x_B = 1 - 0.2 = 0.8$, αν το διάλυμα ήταν ιδανικό θα ίσχυε ο νόμος του Rault, δηλαδή: $p_A^{id} = p_A^* x_A = 25 \cdot 0.2 = 5$ Torr και $p_B^{id} = p_B^* x_B = 95 \cdot 0.8 = 76$ Torr.

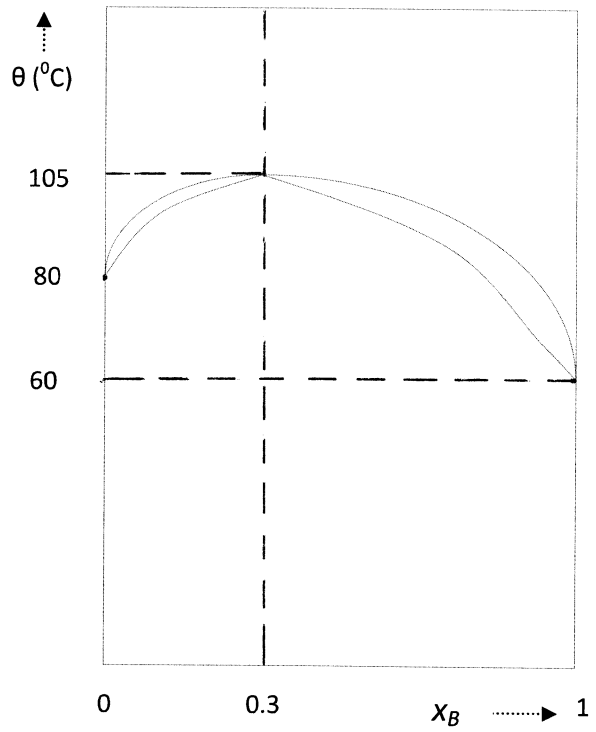
Στο δοθέν πραγματικό διάλυμα, η p_A θα είναι μικρότερη (εφόσον το διάλυμα έχει αρνητική απόκλιση από την ιδανικότητα) της p_A^{id} ίση με τα 6/10 της συνολικής απόκλισης, ενώ αντίστοιχα η p_B θα είναι μικρότερη της p_B^{id} κατά τα 4/10 αυτής. Επομένως: $\Delta p_A = 0.6 \cdot \Delta p_{tot} = 0.6 \cdot (-5.91) = -3.546$ Torr, οπότε $\boldsymbol{p_A} = p_A^{id} + \Delta p_A = 5 - 3{,}546 =$ **1,454 Torr.** Ομοίως: $\Delta p_B = 0.4 \cdot \Delta p_{tot} = 0.4 \cdot (-5.91) = -2.364$ Torr, οπότε $\boldsymbol{p_B} = p_B^{id} + \Delta p_B = 76 - 2.364 =$ **73.636 Torr.**

(γ) Για τη χάραξη του διαγράμματος θερμοκρασίας-σύστασης του δοθέντος πραγματικού διαλύματος, έχουμε τα εξής στοιχεία:

- Το διάλυμα εμφανίζει αζεότροπο μεγίστου
- Η αζεοτροπική αναλογία αντιστοιχεί σε σύσταση $x_B = 0.3$
- Τα σημεία ζέσεως των καθαρών Α και Β είναι 80^0C και 60^0C, αντίστοιχα
- Το σ.ζ. του αζεότροπου είναι κατά 50% μεγαλύτερο (αφού είναι αζεότροπο μεγίστου) από το μέσο όρο των σ.ζ. των καθαρών συστατικών, δηλαδή:

$$T_{b(az)}^0 = 1.5 \cdot 0.5 \cdot (T_{b,A}^0 + T_{b,B}^0) = 0.75 \cdot (80 + 60) = 105^0\text{C}$$

Με βάση τα στοιχεία αυτά, χαράσσεται το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης ως ακολούθως:



ΑΣΚΗΣΗ 10.1 (ΣΕΛ. 309)

(α) Έστω Α=αιθανόλη και Β=βενζόλιο. Αναμιγνύονται 1 mol Β και 4 mol Α, άρα η σύσταση του μίγματος είναι: $x_B = 1/(1+4) = 0.2$

Από το διάγραμμα του σχήματος (καμπύλη υγρού) διαβάζουμε, για σύσταση $x_B = 0.2$, θερμοκρασία ζέσεως μίγματος: $\boldsymbol{T_{b(mix)}^{o} \cong 71^{0}C}$**.**

(β) Από το διάγραμμα του σχήματος (καμπύλη ατμού) διαβάζουμε, για σημείο ζέσεως $T_{b(mix)}^{o} = 71^{0}C$, σύσταση ατμού: $\boldsymbol{y_B \cong 0.38}$**,** άρα $y_A = 1 - 0.38 = 0.62$.

(γ) Στο διάγραμμα του σχήματος, σύρεται η ισοπληθής η οποία διέρχεται από το αζεοτροπικό σημείο. Η αζεοτροπική αναλογία προκύπτει, έτσι, ίση με $x_{B(αζ)} = 0.55$ και είναι μεγαλύτερη της περιεκτικότητας του δοθέντος μίγματος σε βενζόλιο. Επομένως, το δοθέν μίγμα βρίσκεται στο αριστερό μέρος του διαγράμματος, που ορίζεται από το καθαρό Α (σ.ζ. $78^{0}C$) και το αζεότροπο Α-Β (σ.ζ. $\cong 67.5^{0}C$). Επομένως, ως **απόσταγμα** στην κορυφή της στήλης και στη συνέχεια στο δοχείο συλλογής, λαμβάνεται το **αζεοτροπικό μίγμα, σύστασης 55% mol σε βενζόλιο,** διότι έχει χαμηλότερο σ.ζ. από την καθαρή αιθανόλη.

(δ) Ομοίως, ως **υπόλειμμα** στον πυθμένα της στήλης, λαμβάνεται η **καθαρή αιθανόλη,** $x_B = 0 \rightarrow x_A = 1$.

(ε) Έστω x mol Α και y mol Β ότι περιέχονται στο αζεοτροπικό απόσταγμα, ενώ z mol Α έχουν απομείνει στο υπόλειμμα. Προφανώς, ισχύουν οι σχέσεις:

- $y = 1$ (1)
- $x + z = 4$ (2)
- $y/(x+y) = 0.55 \rightarrow 0.55x - 0.45y = 0$ (3)

Επιλύοντας το σύστημα των (1), (2) και (3), προκύπτει: $\boldsymbol{x \cong 0.82, y = 1, z \cong 3.18}$**.**

Άρα, στο απόσταγμα θα περιέχονται 0.82 mol αιθανόλης και 1 mol βενζολίου, ενώ στο υπόλειμμα θα παραμείνουν τα υπόλοιπα 3.18 mol αιθανόλης.

ΑΣΚΗΣΗ 10.2 (ΣΕΛ. 309)

(α) Έστω Μ=μεθανόλη και Τ=τετραχλωράνθρακας. Αναμιγνύονται 2 mol Μ και 8 mol Τ, άρα η σύσταση του μίγματος είναι: $x_M = 2/(2+8) = 0.2$

Από το διάγραμμα του σχήματος (καμπύλη υγρού) διαβάζουμε τάση ατμών του διαλύματος ίση με $p_{tot} \cong 315$ Torr. Επομένως, από το ίδιο διάγραμμα (καμπύλη ατμού) διαβάζουμε σύσταση ίση με $\boldsymbol{y_M \cong 0.47}$, άρα $y_T = 1 - 0.47 = 0.53$

(β) Παραδεχόμενοι ότι η αέρια φάση συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο, θα ισχύει γι αυτήν ο νόμος του Dalton, δηλαδή: $\boldsymbol{p_M} = y_M\, p_{tot} = 0.47 \cdot 315 =$ **148.05 Torr** και $\boldsymbol{p_T} = y_T\, p_{tot} = 0.53 \cdot 315 =$ **166.95 Torr.**

(γ) Παραδεχόμαστε ότι η μετατόπιση του εμβόλου έγινε τόσο αργά, ώστε το σύστημα να μην απομακρυνθεί από την ισορροπία ατμού-υγρού. Επομένως, από το διάγραμμα του σχήματος, για τάση ατμών 300 Torr, διαβάζουμε (καμπύλη υγρού) σύσταση υγρού ίση με: $\boldsymbol{x_M' \cong 0.14}$, άρα $x_T' = 1 - 0.14 = 0.86$

(δ) Ομοίως, από την καμπύλη ατμού, διαβάζουμε σύσταση ατμών, ίση με: $\boldsymbol{y_M' \cong 0.43}$, άρα $y_T' = 1 - 0.43 = 0.57$

(ε) Έστω α mol Μ και β mol Τα να περιέχονται στην υγρή φάση και γ mol Μ και δ mol Τ στην αέρια. Προφανώς, θα ισχύουν οι σχέσεις:

- $\alpha + \gamma = 2$ (1)
- $\beta + \delta = 8$ (2)
- $\alpha/(\alpha+\beta) = 0.14 \rightarrow 0.86\alpha - 0.14\beta = 0$ (3)
- $\gamma/(\gamma+\delta) = 0.43 \rightarrow 0.57\alpha - 0.43\delta = 0$ (4)

Επιλύοντας το σύστημα των (1), (2), (3) και (4), προκύπτει: **α ≅ 1.11, β ≅ 6.82, γ ≅ 0.89 και δ ≅ 1.18**

Άρα, στην υγρή φάση θα περιέχονται 6.82 mol τετραχλωράνθρακα και 1.11 mol μεθανόλης, ενώ στην αέρια φάση 1.18 mol τετραχλωράνθρακα και 0.89 mol μεθανόλης.

(στ) Όπως και στο σκέλος (β), εφαρμόζουμε το νόμο του Dalton, δηλαδή: $\boldsymbol{p_M'} = y_M'\, p_{tot}' = 0.43 \cdot 300 =$ **129 Torr** και $\boldsymbol{p_T'} = y_T'\, p_{tot}' = 0.57 \cdot 300 =$ **171 Torr.**

ΑΣΚΗΣΗ 1 (ΣΕΛ. 374)

(α) Για καθαρό υγρό Α, είναι $x_A = 1 \rightarrow x_B = 1 - 1 = 0$.

Άρα: $p_A^* = 50 \cdot 0 + 30 = 30$ Torr

Ομοίως, για καθαρό υγρό Β είναι: $x_B = 1$, οπότε

$P_B^* = 50 \cdot 1 + 30 = 80$ Torr

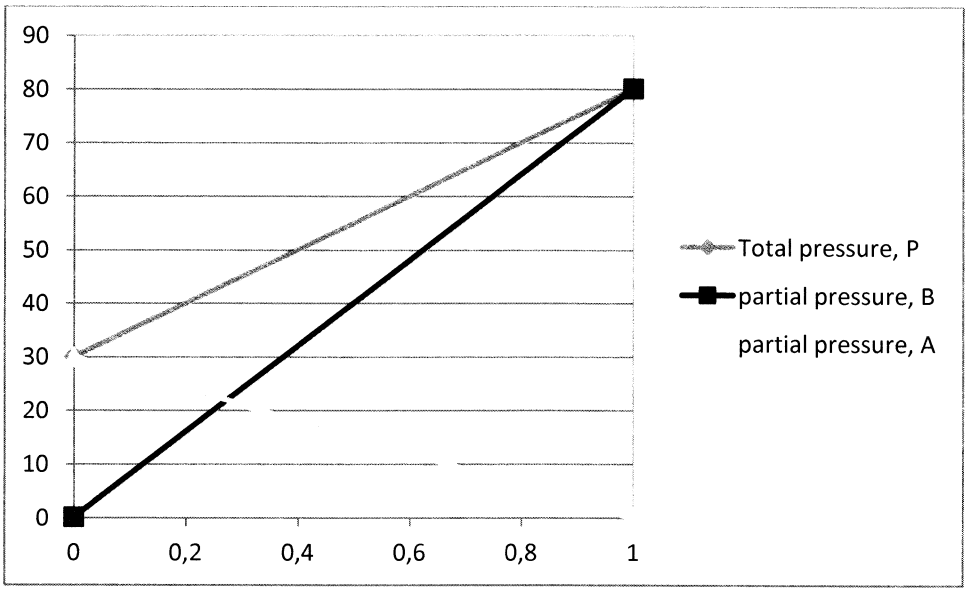
(β) Το διάλυμα είναι ιδανικό, διότι υπακούει στο νόμο του Raoult, δηλαδή η τάση ατμών του είναι γραμμική συνάρτηση της σύστασης.

(γ) Εφόσον είναι: $x_A = 0.7 \rightarrow x_B = 1 - 0.7 = 0.3$, οπότε

$P_A = p_A^* \cdot x_A = 30 \cdot 0.7 = 21$ Torr και

$P_B = p_B^* \cdot x_B = 80 \cdot 0.3 = 24$ Torr

(δ) Το ζητούμενο διάγραμμα είναι:



ΑΣΚΗΣΗ 2 (ΣΕΛ. 374)

(α) Ομοίως προς ΑΣΚ. 1(α): $p_A^* = 50 \cdot 0^{1.5} + 30 = 30$ Torr και

$P_B^* = 50 \cdot 1^{1.5} + 30 = 80$ Torr.

(β) Το διάλυμα ΔΕΝ είναι ιδανικό, διότι ΔΕΝ υπακούει στο νόμο του Raoult (δεν είναι γραμμική η σχέση της τάσης ατμών με τη σύσταση).

(γ) Για το δοθέν διάλυμα, είναι: $P_{o\lambda} = 50 \cdot 0.2^{1.5} + 30 = 34.5$ Torr. Ομοίως, για αντίστοιχο ιδανικό διάλυμα, θα ήταν:

$P_{o\lambda}^{id} = 50 \cdot 0.2 + 30 = 40$ Torr. Άρα η % απόκλιση από την ιδανικότητα, θα είναι:

% απόκλιση = $(34.5 - 40) \cdot 100/40 = -13.8\%$.

(δ) Εφόσον δίδεται ότι:

$\Delta p_A = 0.7 \cdot \Delta p_{o\lambda} = 0.7 \cdot (34.5 - 40) = -3.85$ Torr και

$\Delta p_B = 0.3 \cdot \Delta p_{o\lambda} = 0.3 \cdot (34.5 - 40) = -1.65$ Torr

Θα είναι:

$\Delta p_A = p_A - p_A^{id} = p_A - p_A^* \cdot x_A = p_A - p_A^* \cdot (1 - x_B) \rightarrow$

$p_A = -3.85 + 30 \cdot (1 - 0.2) = 20.15$ Torr

Ομοίως:

$\Delta p_B = p_B - p_B^{id} = p_B - p_B^* \cdot x_B \rightarrow$

$p_A = -1{,}65 + 80 \cdot 0.2 = 14.35$ Torr

(ε) Εφόσον η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά είναι αρνητική, οι διαμοριακές δυνάμεις μετά την ανάμιξη μεταξύ των Α και Β θα είναι ισχυρότερες από τις προϋπάρχουσες στα καθαρά Α και Β, δηλ.: $F_{A\text{-}B} > F_{A\text{-}A}$ ή/και $F_{A\text{-}B} > F_{B\text{-}B}$, ώστε να επιτρέπουν την εξάτμιση μικρότερου ποσοστού ατμών από το προβλεπόμενο από το νόμο του Raoult.

ΑΣΚΗΣΗ 3 (ΣΕΛ. 374)

(α) Η σύσταση του αρχικού μίγματος είναι:

$$x_B'' = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{3}{2+3} = 0.6$$

Εφόσον: $s_B < x_B'' < s_A$, δηλ. η αρχική σύσταση βρίσκεται μεταξύ των διαλυτοτήτων και άρα εντός της διαχωριστικής καμπύλης διαλυτότητας, το αρχικό μίγμα θα διαχωριστεί σε δυο φάσεις:

Φάση (1): Πλούσια σε συστατικό Α, κορεσμένη σε συστατικό Β και αποτελούμενη συνολικά, έστω από n_1 mol. Η σύσταση της φάσης αυτής σε Β είναι ίση με τη διαλυτότητα του Β στο Α, δηλ. $x_B = s_B = 0.1$

Φάση (2): Πλούσια σε συστατικό Β, κορεσμένη σε συστατικό Α και αποτελούμενη συνολικά, έστω από n_2 mol. Η σύσταση της φάσης αυτής σε Β είναι ίση με τη διαλυτότητα του Α στο Β, δηλ. $x_B' = s_A = 0.8$

Με εφαρμογή του κανόνα του μοχλού για τις φάσεις (1) και (2), προκύπτει:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_B' - x_B''}{x_B'' - x_B} = \frac{0.8-0.6}{0.6-0.1} = 0.4 \ (i)$$

Όμως: $n_{ολ} = n_A + n_B = n_1 + n_2 = 2 + 3 = 5$ mol (ii). Από το σύστημα των (i) και (ii), προκύπτει:

$n_1 = 1.43$ mol και $n_2 = 3.57$ mol

(β) Για τη φάση (1), είναι: $n_{B(1)} = x_B \cdot n_1 = 0.1 \cdot 1.43 =$ 0.143 mol B

και $n_{A(1)} = n_1 - n_{B(1)} = 1.43 - 0.143 =$ 1.287 mol A

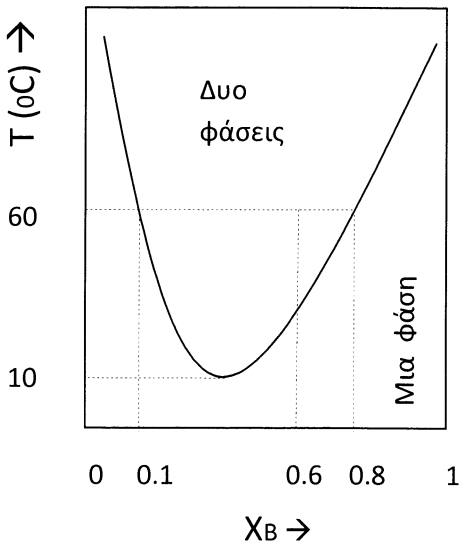
Για τη φάση (2), είναι: $n_{B(2)} = x_B' \cdot n_2 = 0.8 \cdot 3.57 =$ 2.856 mol B

και $n_{A(2)} = n_2 - n_{B(2)} = 3.57 - 2.856 =$ 0.714 mol A

(γ) ΕΚΦΩΝΗΣΗ: Να σχεδιαστεί ποιοτικά το διάγραμμα των φάσεων, αν $\theta = 60^0$C, η οριακή θερμοκρασία διαλύσεως είναι $T_S = 60 \pm 50$ ^{0}C και οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των Α και Β είναι ισχυρότερες από εκείνες μεταξύ των μορίων του καθαρού Α.

ΛΥΣΗ:

Εφόσον οι διαμοριακές δυνάμεις Α-Β είναι ισχυρότερες από τις Α-Α, εκλύεται θερμότητα, δηλ. $\Delta_{mix}H < 0$, οπότε το διάλυμα θερμαίνεται. Για να επιτευχθεί διάλυση, επομένως, θα πρέπει να ψυχθεί, άρα βρισκόμαστε στην περίπτωση της ελάχιστης θερμοκρασίας διαλύσεως, δηλ. $T_{S\ (min)} = 60 - 50 = 10\ ^0C$. Για την περίπτωση αυτή, το διάγραμμα των φάσεων απεικονίζεται όπως παρακάτω:



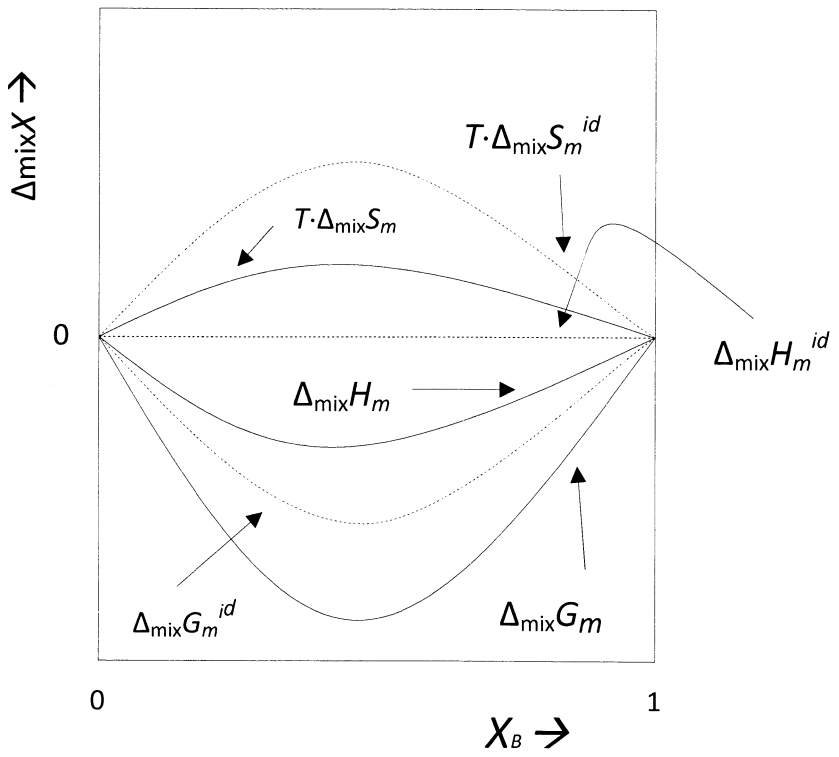
(δ) ΕΚΦΩΝΗΣΗ: Να σχεδιαστεί ποιοτικά το διάγραμμα των $\Delta_{mix}H_m$, $T\cdot\Delta_{mix}S_m$ και $\Delta_{mix}G_m$ σε συνάρτηση με το x_B σε μια θερμοκρασία, στην οποία τα Α και Β είναι πλήρως αναμίξιμα.

ΛΥΣΗ:

Εφόσον $F_{A-B} > F_{A-A}$, θα εμφανίζεται αρνητική απόκλιση από το νόμο του Raoult, οπότε θα έχουμε:

$$\Delta_{mix}H_m < 0,\ T\cdot\Delta_{mix}S_m < T\cdot\Delta_{mix}S_m^{id} \text{ και } \Delta_{mix}G_m < \Delta_{mix}G_m^{id}$$

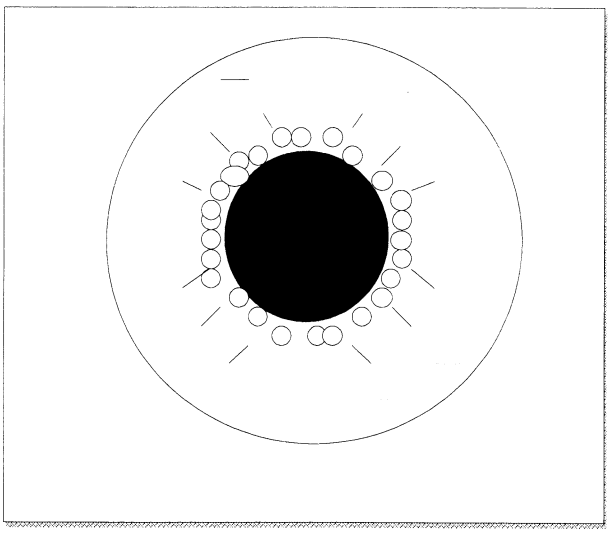
Οι παραπάνω μεταβολές απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα, στο οποίο οι διακεκομμένες παριστούν τα μεγέθη για το αντίστοιχο ιδανικό (ideal) διάλυμα.


ΔmixX →
T·ΔmixSm id
T·ΔmixSm
0
ΔmixHm id
ΔmixHm
ΔmixGm id
ΔmixGm
0
1
XB →

σελ.9

ΑΣΚΗΣΗ 16 (ΣΕΛ. 380)

(α)



(β) Είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο αντίθετα φορτισμένων στοιβάδων της διπλοστοιβάδας Helmholtz, δηλ. της ροφημένης πάνω στην επιφάνεια της τίλης και της διαχεόμενης γύρω από αυτήν.

(γ) Μια τίλη έχει σχετική μοριακή μάζα $\nu.M$. Άρα 1 mol τιλών έχει μάζα $\nu.M$ g και η μάζα της μιας τίλης θα είναι $\nu.M/N_A$ g (1)

Εφόσον η τίλη θεωρείται σφαιρική, ο όγκος της θα είναι:

$$V = \frac{4}{4}\pi \cdot r^3 \quad (2)$$

Και η πυκνότητά της $\rho = m/V$ οπότε από (1) και (2) θα είναι:

$$m = \rho \cdot V \xRightarrow{(1),(2)} \frac{\nu \cdot M}{N_A} = \rho \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\nu \cdot M}{\rho \cdot N_A}}$$

ΑΣΚΗΣΗ 17 (ΣΕΛ. 380-81) Θ.17

(α) Το G είναι το ορθόκεντρο του ισόπλευρου τριγώνου $A_1B_1C_1$ άρα σε mol θα είναι: 53.33% A, 13.33% B και 33.33% C (διότι το ορθόκεντρο χωρίζει το ύψος σε δύο μέρη με λόγο 2:1).

(β) Το ab είναι το σύνολο των τριαδικών μιγμάτων τα οποία περιέχουν σταθερά 60% από το A.

(γ) Το Ac είναι το σύνολο των τριαδικών μιγμάτων για τα οποία ο λόγος των γραμμομοριακών κλασμάτων των συστατικών B και C είναι σταθερός και ίσος με 3/7.

(δ) Το ED είναι το σύνολο των τριαδικών μιγμάτων τα οποία προκύπτουν από την ανάμιξη του τριαδικού μίγματος E και του D, τα οποία έχουν συστάσεις, αντίστοιχα:

E: 40% mol A, 40% mol B, 20% mol C

D: 30% mol A, 20% mol B, 50% mol C

(ε) Το εμβαδό του τριγώνου DEF είναι ο γεωμετρικός τόπος των τριαδικών μιγμάτων που προκύπτουν από την ανάμιξη των E, D και F σε διάφορες αναλογίες, όπου:

F: 20% mol A, 60% mol B, 20% mol C

(στ) <u>ΕΚΦΩΝΗΣΗ</u>: Αν τα σημεία D, F ανήκουν στην ίδια διαχωριστική καμπύλη και στην ίδια δεσμική ευθεία, να υπολογιστούν τα mol του κάθε συστατικού στα τριαδικά μίγματα F και D, αν αναμιχθούν αρχικά 2.5 mol A, 4 mol B και 3.5 mol C.

<u>ΛΥΣΗ</u>:

Έστω Σ το σημείο που αντιστοιχεί στην ανάμιξη των A, B και C, οπότε η σύσταση στο Σ θα είναι 25% mol A, 40% mol B και 35% mol C.

Είναι προφανές ότι τα σημεία D, F και Σ είναι συνευθειακά (αποδεικνύεται πολύ εύκολα, δείχνοντας ότι το μέσο του FD ταυτίζεται με το Σ). Επομένως, το Σ είναι σημείο διφασικής ισορροπίας, μεταξύ των φάσεων D και F (λόγω της ιδιότητάς

τους να είναι συγχρόνως σημεία της διαχωριστικής καμπύλης και της δεσμικής ευθείας). Έστω m_F, m_D τα mol του τριαδικού συστήματος που υφίστανται σε κάθε φάση. Προφανώς, θα ισχύουν:

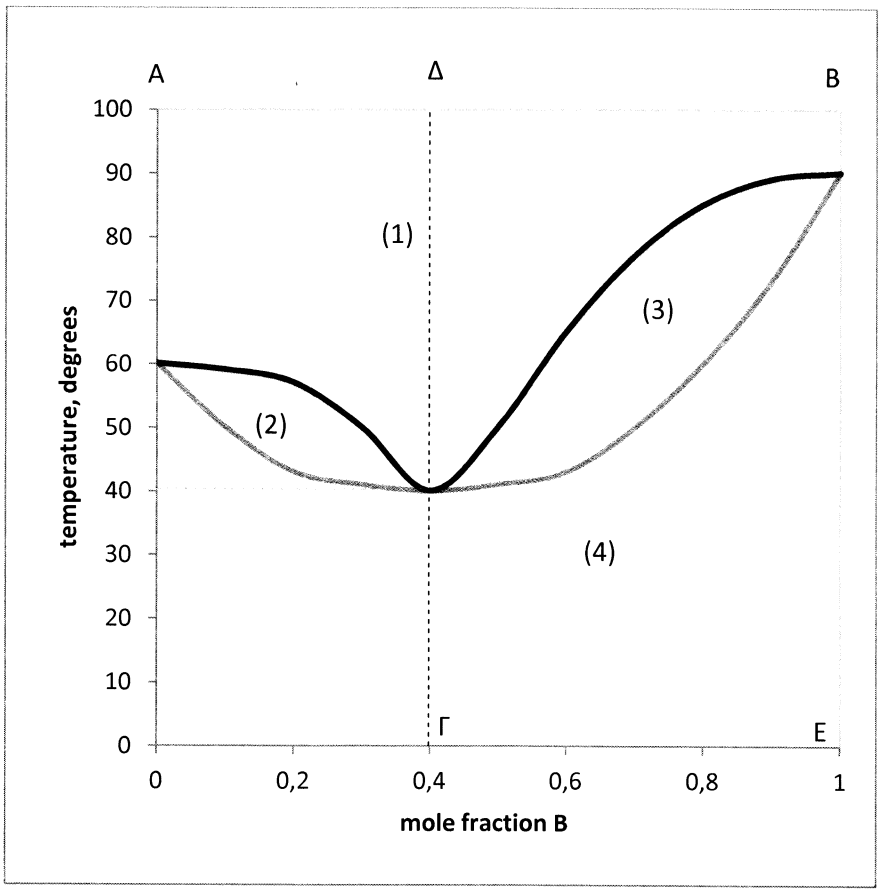
$$m_F + m_D = 10 \ (1)$$

$$m_F / m_D = \Sigma D/\Sigma F = 1 \ (2)$$

Λόγω των (1) και (2) ισχύει: $m_F = m_D = 5$ mol. Άρα, στη <u>φάση F</u> θα βρίσκονται: 0.2·5 = **1 mol A**, 0.6·5 = **3 mol B** και **1 mol C**, ενώ στη <u>φάση D</u> θα βρίσκονται: 0.3·5 = **1.5 mol A**, **1 mol B** και **2.5 mol C**.

ΑΣΚΗΣΗ 18 (ΣΕΛ. 381)

(α) Βλέπε διάγραμμα:

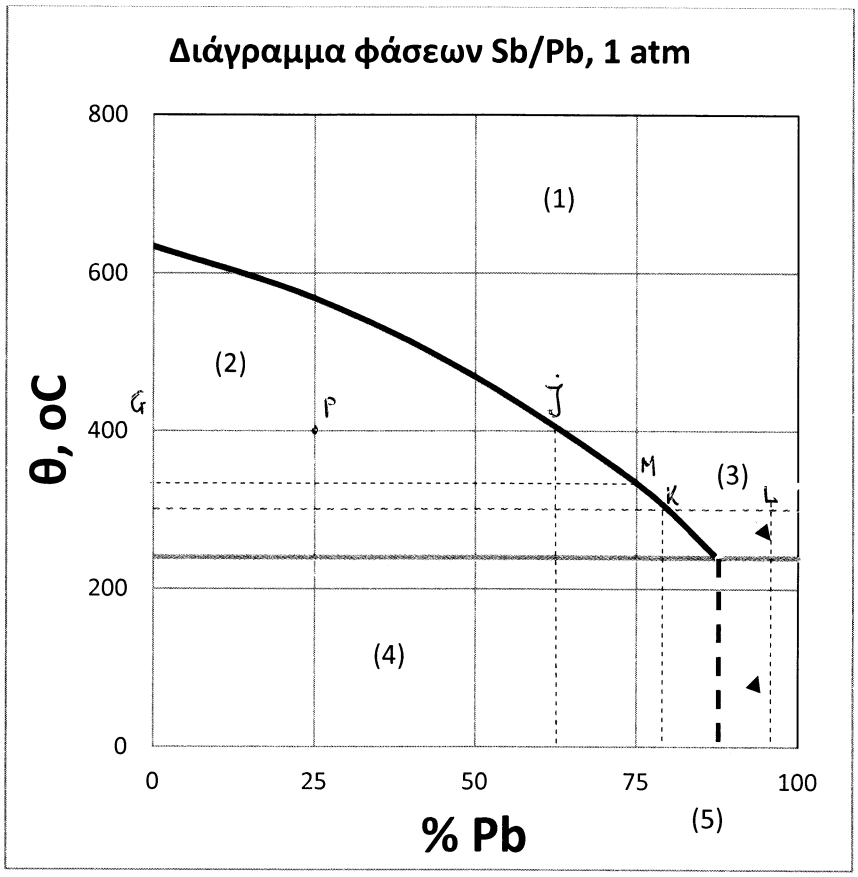


(β) Περιοχές: (1) = ατμός, (2) και (3) = ισορροπία ατμού-υγρού, (4) = υγρό.

(γ) Φέρουμε την ισοπληθή γραμμή ΓΔ στην αζεοτροπική αναλογία. Η ΓΔ διαχωρίζει την περιοχή του διαγράμματος σε δυο περιοχές, τις ΑΟΓΔ και ΒΕΓΔ. Για $x_B > x_{B,az}$, βρισκόμαστε στη δεξιά περιοχή, επομένως:

- Το <u>υπόλειμμα</u> είναι το **συστατικό Β** και
- Το <u>απόσταγμα</u> είναι το **αζεοτροπικό μίγμα Α και Β**

ΑΣΚΗΣΗ 19 (ΣΕΛ. 381)



(α) Στο διάγραμμα φάσεων Sb/Pb (p = 1 atm), οι φάσεις ανά περιοχή είναι:

- (1) = τήγμα Sb + Pb
- (2) = -//- μαζί με εγκλείσματα στερεού Sb
- (3) = -//- μαζί με εγκλείσματα στερεού Pb
- (4) = Ευτηκτικό μίγμα μαζί με εγκλείσματα στερεού Sb
- (5) = -//- μαζί με εγκλείσματα στερεού Pb.

(β) Είναι: $T = 273 + \theta \Rightarrow \theta = T - 273 \Rightarrow \theta = 573 - 273 = 300^0$C. Στη θερμοκρασία αυτή, από το διάγραμμα προκύπτει:

- Στο σημείο K: $x_K = S_{Sb}$ = 77% w/w Pb δηλ. **23% w/w Sb.**
- Στο σημείο L: $x_L = S_{Pb}$ = **95% w/w Pb.**

(γ) Όταν: S_{Sb} = 25% w/w Sb = 75% w/w Pb, από το διάγραμμα προκύπτει το **σημείο M,** σε θερμοκρασία περίπου **320^{0}C.**

(δ) Έστω m_1, m_2 οι μάζες του στερεού Sb και του τήγματος Sb+Pb. Προφανώς θα ισχύει: $m_1 + m_2 = 200$ (1).

Στη θερμοκρασία των $T = 673$ K => $\theta = 400^0$C, από το διάγραμμα προκύπτει ότι η διαλυτότητα του Sb είναι (σημείο J): 63% w/w Pb.

Με εφαρμογή του κανόνα του μοχλού, έχουμε:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{PJ}{PG} = \frac{63-25}{25} = 1.52 \quad (2)$$

Από (1), (2) προκύπτει: $\boldsymbol{m_1}$ **= 120.64 g** και $\boldsymbol{m_2}$ **= 79.36 g**.

Η σύσταση της υγρής φάσης θα είναι: 0,63·79,36 = **50 g Pb** και 79,36 – 50 = **29,36 g Sb.**

ΘΕΜΑ 13 (ΣΕΛ. 394)

(α) Η υγροποίηση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση, $p_r = 0.5$, οπότε η γραμμή ΧΨ που περιγράφει την αλλαγή φάσης θα είναι μια κατακόρυφη γραμμή και το Ψ (σημείο ολοκλήρωσης της υγροποίησης) θα είναι το (0.5, 0.1) (βλ. σχήμα)

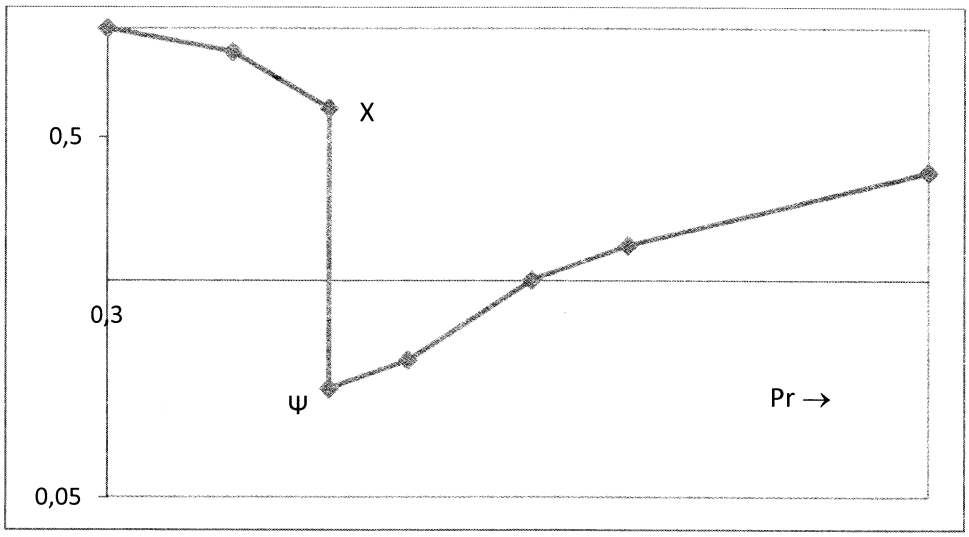
Για τη χάραξη του υπόλοιπου της καμπύλης, έως της τιμής $p_r = 2.0$, παρατηρούμε ότι:

$$z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = \frac{p_c \cdot p_r \cdot V_m}{R \cdot T} = \frac{p_c \cdot V_m}{R \cdot T} \cdot p_r = A \cdot p_r \quad (1)$$

Επειδή τα υγρά είναι, πρακτικώς ασυμπίεστα, δεχόμαστε ότι $\partial V_m/\partial p \cong 0$, επομένως $V_m \cong$ const. Άρα η (1) δηλώνει ότι ο συντελεστής συμπιεστότητας είναι ανάλογος της ανηγμένης πίεσης. Οπότε καταστρώνουμε τον ακόλουθο πίνακα τιμών:

p_r	0.50	0.60	0.80	1.00	2.00
z	0.10	0.12	0.16	0.20	0.40

Άρα, η συνολική καμπύλη φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



(β) Στο σημείο Χ, για το αιθυλένιο έχουμε: $T = 273{,}15 + \theta = 273{,}15 - 46 = 227{,}15$ K και p = 25 bar = $2.5 \cdot 10^6$ Pa (ΣΗΜΕΙΩΣΗ: είναι λάθος το δεδομένο των 17 bar του βιβλίου), οπότε:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \rightarrow 0.5 = \frac{25\ bar}{p_c} \rightarrow \boldsymbol{p_c = 50\ bar}$$

και:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \rightarrow 0{,}8 = \frac{227{,}15\ K}{T_c} \rightarrow \boldsymbol{T_c = 283{,}94\ K}$$

Για μη πολικά, περίπου σφαιρικά μόρια, ο κρίσιμος συντ/στης συμπιεστότητας έχει τιμή ≅ 0,29, οπότε:

$$z_c = \frac{p_c \cdot V_{mc}}{R \cdot T_c} \rightarrow$$

$$0.29 = \frac{50\ bar \cdot V_{mc}}{0.0831\ lt \cdot bar \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 283.94\ K} \rightarrow$$

$$\boldsymbol{V_{mc} = 0.14\ lt \cdot mol^{-1}}$$

ΘΕΜΑ 14 (ΣΕΛ. 394-395)

(α, i) Κανονική θερμοκρασία ζέσεως, είναι η θερμοκρασία ζέσεως που αντιστοιχεί σε τάση ατμών ίση με 1 atm ή, αλλιώς, εκεί όπου $\ln p^s = 0$.

Επομένως, για το υγρό Α, από το διάγραμμα του σχήματος βρίσκουμε ότι:

$$1/T_b^0 = 30\cdot10^{-4}\ K^{-1} \rightarrow \boldsymbol{T_b^0 = 333.33\ K = 60.18\ ^0C}.$$

(ii) Από το νόμο των Clausius-Clapeyron για το Β, ισχύει:

$$\frac{d\ln p^s}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\emptyset}}{R} = \varepsilon\varphi\theta = -\frac{10{,}6}{32\cdot10^{-4}} = -3312{,}5\ K$$

Άρα, η πρότυπη ενθαλπία εξαέρωσης του Β είναι:

$$\Delta_{\text{vap}}H^{\emptyset} = 8.314\ \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot3312.5\ \text{K} \rightarrow \boldsymbol{\Delta_{\text{vap}}H^{\emptyset} = 27.5\ \text{KJ/mol}}$$

(iii) Η κατάσταση αλλαγής φάσης είναι κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, επομένως:

$$\Delta_{vap}G^{\emptyset} = 0 \rightarrow \Delta_{vap}H^{\emptyset} - T_b^0\cdot\Delta_{vap}S^{\emptyset} = 0 \rightarrow$$

$$\Delta_{vap}S^{\emptyset} = \frac{\Delta_{vap}H^{\emptyset}}{T_b^0} \quad (1)$$

Όμως, η εξίσωση Clausius-Clapeyron είναι:

$$\ln p^s = -\frac{\Delta_{vap}H^{\emptyset}}{R\cdot T} + C \xRightarrow{p^s=1\ atm,\ T=T_b^0} C = \frac{\Delta_{vap}H^{\emptyset}}{R\cdot T_b^0} = \frac{\Delta_{vap}S^{\emptyset}}{R} \quad (2)$$

Από το διάγραμμα της άσκησης, διαβάζουμε C = 10.6, άρα η (2) δίνει:

$$\Delta_{\text{vap}}S^{\emptyset} = 10.6\cdot8.314\ \text{J/mol}\cdot\text{K} \rightarrow \boldsymbol{\Delta_{\text{vap}}S^{\emptyset} = 88.1\ \text{J/mol.K}}$$

(β) Από το διάγραμμα της εκφώνησης, είναι σαφές ότι βρισκόμαστε στην υπεραγώγιμη περιοχή (θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν), όπου ισχύει η γραμμική καταληκτική σχέση του Debye: $C_{pm}/T = \alpha\cdot T^2 + \gamma$ (1). Από το διάγραμμα προκύπτει ότι: $\gamma = y_2$ και $\alpha = (y_1 - y_2)/x_1$ (2).

Στη σχέση του Debye, ο όρος $\gamma \cdot T$ εκφράζει τη συνεισφορά της μεταφορικής κίνησης των ελεύθερων ηλεκτρονίων του μετάλλου. Επομένως, η % συνεισφορά τους θα είναι:

$$\lambda(\%) = \frac{\gamma \cdot T}{\alpha \cdot T^3 + \gamma \cdot T} \cdot 100\% = \frac{\gamma}{\alpha \cdot T^2 + \gamma} \cdot 100\% \overset{(2)}{\Rightarrow}$$

$$\lambda(\%) = \frac{y_2 \cdot x_1}{(y_1 - y_2) \cdot T^2 + x_1 \cdot y_2} \cdot 100\% \text{ ό.έ.δ.}$$

ΘΕΜΑ 15 (ΣΕΛ. 395)

(α) Στα ιδανικώς αραιά διαλύματα, ο νόμος του Raoult ισχύει προσεγγιστικά για το διαλύτη και ο νόμος του Henry για τη διαλυμένη ουσία. Όπως επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα της εκφώνησης, το $CHCl_3$ υπακούει στο νόμο του Raoult για τιμές: $\mathbf{0.95 < x_{CHCl3} < 1.00}$ **(i)** και στο νόμο του Henry για τιμές: $\mathbf{0.0 < x_{CHCl3} < 0.2}$ **(ii)**

(β) Ο συντελεστής ενεργότητας για το συστατικό *i* ενός πραγματικού διαλύματος, δίνεται από τη σχέση:

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i}{x_i} \quad (1)$$

όπου α_i είναι η ενεργότητα του συστατικού *i* και x_i το μολαρικό του κλάσμα. Όμως, η ενεργότητα συνδέεται με την τάση ατμών του συστατικού στο διάλυμα, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\alpha_i = \frac{p_i}{p_i^*} \quad (2)$$

όπου p_i η τάση ατμών του *i* στο πραγματικό διάλυμα και p_i^* η τάση ατμών του καθαρού *i*. Με συνδυασμό των (1) και (2) προκύπτει:

$$\gamma_i = \frac{p_i}{x_i p_i^*} \quad (3)$$

Από το διάγραμμα της εκφώνησης, διαβάζουμε για $x_{chl} = 0.6$: $p_{ac} = 100$ torr και $p_{ac}^* = 350$ torr. Οπότε, για $x_{ac} = 1 - 0.6 = 0.4$, η σχέση (3) δίνει:

$$\boldsymbol{\gamma_i = 0.71}$$

ΘΕΜΑ 16 (ΣΕΛ. 396)

(α) Από τη σχέση $p_{tot} = f(x_B)$, για $x_B = 0$ και $x_B = 1$, αντίστοιχα, λαμβάνουμε τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών Α και Β, ως εξής: $p_A^* = 80$ torr (1) και $p_B^* = 130$ torr (2). Επομένως, η σχέση που θα έδινε την τάση ατμών του διαλύματος, εφόσον αυτό ήταν πραγματικό, είναι: $p_{tot}^{id} = 50x_B + 80$ (3) στην ίδια T με αυτή του πραγματικού διαλύματος.

Άρα, η μεταβολή της τάσης ατμών του πραγματικού σε σχέση με το ιδανικό διάλυμα, θα είναι: $\Delta p_{tot} = 50x_B(x_B - 1)$ (4). Οπότε, για διάλυμα περιεκτικότητας $x_A = 0.8$ ($x_B = 1 - 0.8 = 0.2$), η μεταβολή της συνολικής τάσης ατμών θα είναι: $\Delta p_{tot} = 50 \cdot 0.2 \cdot (0.2 - 1)$ torr → $\mathbf{\Delta p_{tot} = -8}$ **torr.**

(β) Το διάλυμα, επομένως, εμφανίζει αρνητική απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά. Άρα, **το αζεοτροπικό μίγμα των Α και Β θα είναι μεγίστου σημείου ζέσεως,** λόγω των ισχυρότερων διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων Α-Β, σε σχέση με τις αντίστοιχες των καθαρών ουσιών Α-Α και Β-Β.

(γ) Εφόσον η αζεοτροπική αναλογία των Α και Β είναι $x_{B(az)} = 0.6$, το μίγμα περιεκτικότητας $x_B = 0.2$ θα βρίσκεται αριστερά της ισοπληθούς ευθείας που αντιστοιχεί στην αζεοτροπική αναλογία. Στην περιοχή αυτή, η κλασματική απόσταξη οδηγεί σε **απόσταγμα του συστατικού Α** (ως πιο πτητικού) και **υπόλειμμα του αζεοτροπικού μίγματος των Α και Β.**

(δ) Από την εξίσωση Gibbs-Duhem για σταθερά p, T λαμβάνουμε:

$$x_A dV_A + x_B dV_B = 0 \rightarrow x_A dV_A - (1 - x_A).20(1 - x_A)dx_A = 0$$

$$\rightarrow x_A dV_A - 20(1 - x_A)^2 dx_A = 0 \rightarrow$$

$$dV_A = \frac{20(1 - x_A)^2}{x_A} dx_A \quad (5)$$

Η απλή διαφορική εξίσωση (5), ολοκληρώνεται μεταξύ των εξής ορίων (V_{mA}^*, V_A) και (1, x_A) και δίνει:

$$V_A - V_{mA}^* = 10x_A^2 - 10 - 40x_A + 40 + 20\ln x_A \rightarrow$$

$$\mathbf{V_A = 10x_A^2 - 40x_A + 20\ln x_A + 90}$$

σε μονάδες $mLmol^{-1}$.