Þurrgufun Joðs

Emil Gauti Friðriksson og Garðar Árni Skarphéðinsson

Janúar 2019

1 Inngangur

Varmafræðilegri hegðun efna má lýsa með bæði varmafræði og með safneðlisfræði. Hér verður fjallað um fasajafnvægi joðs við þurrgufun, $I_2(s) = I_2(g)$, og líkön byggð á báðum fræðunum borin saman við mældar niðurstöður.

2 Líkan

Þegar jafnvægi er á milli gasfasa og fasts kristalfasa er efnamætti fasanna einnig í jafnvægi, þ.e.

$$\mu_s(T) = \mu_g(T) \tag{1}$$

Með safneðlisfræðilegum líkönum fást kórsummur fasanna tveggja og frá þeim fást efnamættin:

$$\mu_s(T) = \frac{RT}{2}\left[\prod_{j=1}^{12}(1 - e^{-\Theta_j/T})\right], \tag{2}$$

$$\mu_g(T) = \Delta E_0^0 - RT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{kT}{p}\frac{T}{\sigma\Theta_{rot}}(1 - e^{-\Theta_{vib}/T})^{-1}\right] \tag{3}$$

Nákvæmari útleiðslur má finna í vinnuseðli. Stærðirnar í jöfnunum að ofan eru eftirfarandi:

$$\Theta_j = \frac{h\nu_j}{k}, \quad \Theta_{rot} = \frac{hcB_0}{k}, \quad \Theta_{vib} = \Theta_{j=0} \tag{4}$$

T : Hitastig
p : Hlutþrýstingur
c : Hraði í lofttæmi
h : Fasti Plancks
k : Fasti Boltzmanns
R : Gasfastinn
ν_j : Titringstíðni I_2 sameindar
$\Delta\widetilde{E}_0^0$: Uppgufunarorka per mól
m : Massi sameindar
B_0 : Snúningsfasti
σ : Samhverfutala, $\sigma = 2$.

Athugum nú tvær leiðir til þess að ákvarða uppgufunarvarma joðsins, $\Delta\widetilde{H}_{sub}$. Sú fyrri er með því að bera saman mældan þrýsting og hitastig við Clausius-Clapeyron venslin $\ln(p) = C - \Delta\widetilde{H}_{sub}/RT$, þar sem C er fasti. Besta lína grafs $\ln(p)$ sem fall af $1/T$ myndi þá hafa hallatölu $\Delta\widetilde{H}_{sub}/R$. Athugum að þrýsting má ákvarða út frá ljósgleypni joðsins, A, með jöfnunni:

$$p = \frac{RTA}{d\epsilon} \tag{5}$$

Þar sem ϵ er mólar gleypnistuðull joðs og d er breiddin sem afmarkar hreyfingu gassins, þ.e. breidd íláts.

Önnur aðferð til þess að ákvarða $\Delta\widetilde{H}_{sub}$ væri að reikna óreiðuna í fösunum, þ.e. afleiður efnamættisins:

$$\widetilde{S}_s = -\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{2}\sum_{n=1}^{12}\left[\frac{\Theta_j/T}{e^{\Theta_j/T}-1} - \ln(1-e^{-\Theta_j/T})\right] \tag{6}$$

$$\widetilde{S}_g = -\left(\frac{\partial\mu_g}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta\widetilde{E}_0^0 - \mu_g}{T} + \frac{7}{2}R + R\frac{\Theta_{vib}/T}{e^{\Theta_{vib}/T}-1} \tag{7}$$

Þar sem bæði óreiðurnar og uppgufunarvarminn eru beintengd Gibbs-fríorkunni fást venslin:

$$\Delta\widetilde{H}_{sub} = T\Delta\widetilde{S}_{sub} = T(\widetilde{S}_g - \widetilde{S}_s) \tag{8}$$

Þ.a. besta lína grafs af $\Delta\widetilde{S}_{sub}$ sem fall af $1/T$ ætti að gefa hallatölu $\Delta\widetilde{H}_{sub}$.

Tafla 1: Reiknuð gildi á θ_j út frá jöfnu 4

j	$\theta_j[K]$	j	$\theta_j[K]$
1	30.21	7	83.45
2	38.13	8	84.89
3	47.48	9	108.48
4	58.99	10	125.75
5	70.50	11	259.99
6	74.10	12	272.65

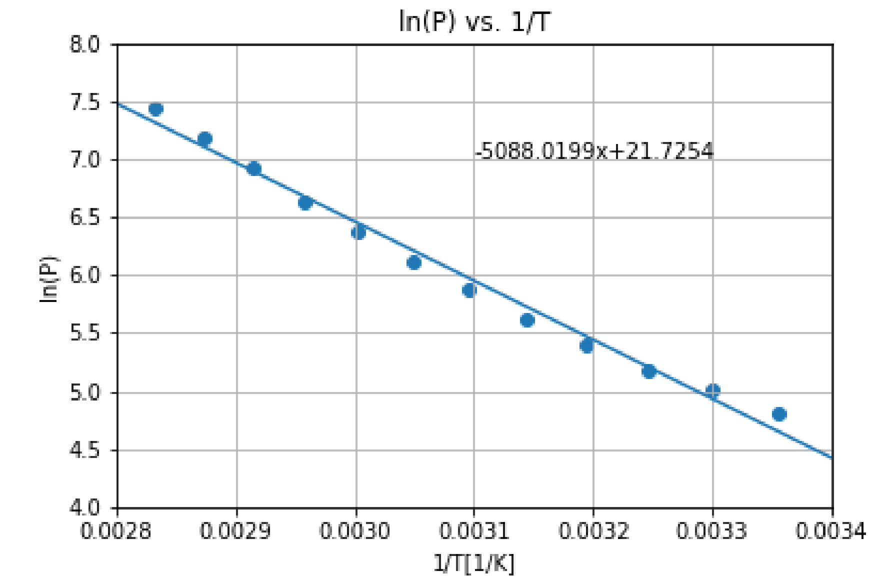
Tafla 2: Mólgleypnistuðull I_2 fyrir λ =520 nm. Brúuð gildi eru skáletruð

$T[K]$	$\epsilon[\mathrm{m^2 mol^{-1}}]$
298	*68.65*
303	68.2
308	*67.7*
313	67.2
318	*66.75*
323	66.3
328	*65.85*
333	65.4
338	*65*
343	64.6
348	*64.2*
353	63.8

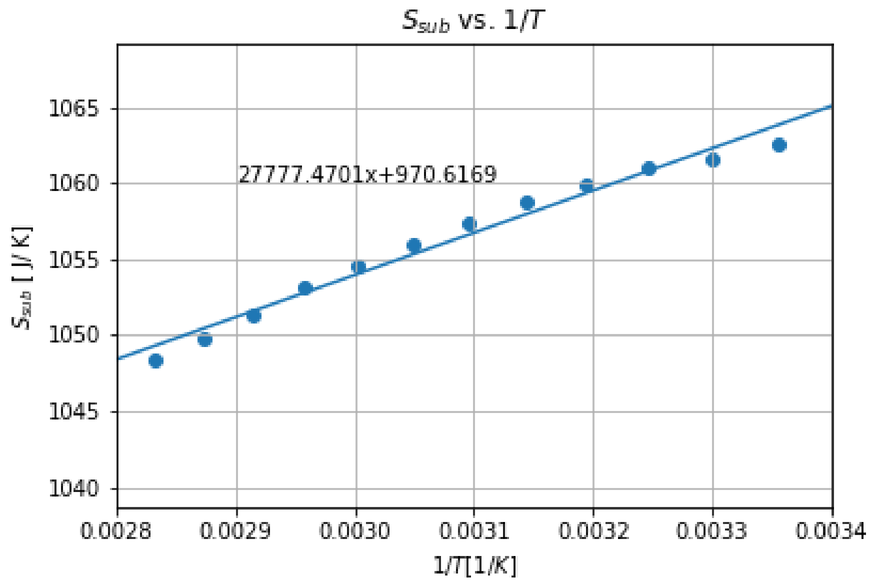
3 Framkvæmd

Kristölluðu joði var komið fyrir á botni íláts af breidd $d \approx 0.01$ m. Ílátinu, og samskonar tómu íláti, var komið fyrir í hitastýrðu umhverfi og notað sem skotmark fyrir ljósgeisla. Ljósgleypni gassins í ílátunum var síðan mæld fyrir mismunandi hitastig. Bæði voru skoðaðar gleypnimælingar fyrir ljósgeisla með bylgjulengd 700 nm og 520 nm, en seinni bylgjulengdin gefur hámarks gleypni, á meðan sú fyrri gefur mjög litla gleypni.
Nettógleypni fæst með mismuni þessara tveggja mælinga, þ.e. $A_{I_2} = A_{I_2,520} - A_{I_2,700}$ fyrir ílátið með I_2 sýninu og $A_0 = A_{0,520} - A_{0,700}$ fyrir tóma ílátið. Loks skilgreinum við $A = A_{I_2} - A_0$, en þá ætti A að vera einungis gleypni I_2-gassins.

4 Niðurstöður



Mynd 1: $\ln(p)$ sem fall af $1/T$. Hallatalan svarar til $-\Delta\widetilde{H}_{sub}/R$



Mynd 2: S_{sub} sem fall af $1/T$. Hallatalan svarar til $\Delta\widetilde{H}_{sub}$

Út frá mynd 1 fáum við að $\Delta\widetilde{H}^{(1)}_{sub}/R = 5088\,\mathrm{K}$ sem gefur okkur $\Delta\widetilde{H}^{(1)}_{sub} = 42\,304\,\mathrm{J/mol}$

Út frá mynd 2 fáum við að $\Delta\widetilde{H}^{(2)}_{sub} = 27\,778\,\mathrm{J/mol}$

Við fáum því tvö tiltölulega ólík gildi fyrir $\Delta\widetilde{H}^{(i)}_{sub}$, en skekkjan er um $\sim 34\%$. Þetta má líklega útskýra með ónákvæmni í mælingum og gömlum mælibúnaði. Reynt var að nota mæligögn frá öðrum hópi en niðurstöðurnar sem fengust þar voru $\Delta\widetilde{H}^{(1')}_{sub} = 32\,841\,\mathrm{J/mol}$ og $\Delta\widetilde{H}^{(2')}_{sub} = 47\,350\,\mathrm{J/mol}$. Ástæða misræmis í þessum mismunandi niðurstöðum má mögulega rekja til ónákvæmni í framkvæmd, hitabaðið sem mæliglasið var í var óþétt og gæti hafa safnast vatnsgufa á hliðum mæliglassins. Þau gögn ásamt python kóða sem notuð voru í úrvinnslu þessarar tilraunar má nálgast á slóðinni github.com/EmilGauti/dryodine.