

Háskóli Íslands
Kennari: Kristján Kristjánsson

Eðlisefnafræði 2

Þurrugufun Joðs

Framkvæmd: 21. október 2003

Ómar Freyr Sigurbjörnsson

Samstarfsmaður: Kristján Alexandersson

1 Inngangur

Í æfingunni er könnuð þurrugufun joðs við mismunandi hitastig og notuð er tölfræðilega varmafræði við útreikninga á ástandstærðum kerfisins svo sem entalpíu og entrópíu við fasajafnvægi, þ.e þegar efnaorka beggja ástandanna er jöfn $\bar{u}_s = \bar{u}_g$. Niðurstöður úr tölfræðilegu aflfræðinni eru svo bornar saman við þau gildi sem fást með Clausius-Clapeyron líkingunni.

2 Fræðileg umfjöllun

2.1 Bakgrunnur að tölfræðilegu aflfræðinni

Fyrir gefna dreifisummu Q , kerfis:

$$Q = \sum_i e^{\beta E_i / kT} \quad (1)$$

þar sem E_i er orka i -ta ástands alls kerfisins, þá er Helmholtz orkan gefin skv.

$$A = -kT \ln Q \quad (2)$$

Efnaorka kerfis sem inniheldur einn þátt er:

$$\bar{u} = \left[\frac{\partial A}{\partial n} \right]_{V,T} = -kT \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right]_{V,T} = -RT \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right]_{V,T} \quad (3)$$

þar sem: n = fjöldi móla í kerfinu, N = fjöldi sameinda í kerfinu.

Við mat á dreifisummunni Q , hugsum við okkur kerfi samsett úr fjölda af óháðum sameindum. Einnig er hægt að gera þá nálgun að kristallinn sé samansafn af óháðum kjörsveiflum, sem hver hefur dreifisummu:

$$q_i = \sum_j e^{\beta \epsilon_j^{(i)} / kT} \quad (4)$$

þar sem $\epsilon_j^{(i)}$ er orka i -ta sveifilsins í j -ta ástandi. Vegna þess hve lítil víxlverkun er milli kjörsveiflanna verður dreifisumma kristalsins margfeldni allra dreifisumma fyrir hvern og einn þeirra:

$$Q_s = \prod_i q_i \quad \ln Q = \sum_i \ln q_i \quad (5)$$

þar sem sveiflarnir hafa ólíka tíðni, orkuþrep og dreifisummu skulum við skilgreina nýja stærð, q_s , sem er meðaltal allra q_i fyrir kristallinn:

$$q_s \equiv \prod_{i=1}^M q_i^{1/M} \quad \ln q_s \equiv \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \ln q_i \quad (6)$$

þar sem M er fjöldi kjörsveifla. Þá er hægt að skrifa:

$$\ln Q_s = M \ln q_s = 3tRT \ln q_s \quad (7)$$

þar sem t er fjöldi atóma í sameindinni. Hægt er að sýna fram á að $\ln q_s$ sé óháð N og því getum við skrifað skv. jöfnu (3)

$$\ln Q_s = 3tRT \ln q_s \quad (8)$$

Fyrir eins þáttar kjörgas er dreifisumman fyrir hverja sameind q_g . Þá má skrifa

$$Q_g = \frac{q_g^N}{N!} \quad (9)$$

Deilt er með N! vegna þess að ekki er hægt að aðgreina sameindirnar. Nú notum við Sterling-nálgunina $\ln(N!) = N \ln(N)$ og jöfnu (3) og fáum þá að:

$$\ln Q_g = -RT \ln \frac{q_g}{N} \quad (10)$$

2.2 Dreifisummur joðgas, $I_2(g)$

Góð nálgun fyrir dreifisummu joðgass er að líta á heildardreifisummuna sem margfeldni af dreifisummunum fyrir færslu, snúnings, titrings og örvunar rafeinda í sameindinni.

$$q_g = q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{el} \quad (11)$$

Færslu hlutinn er gefinn með eftirfarandi jöfnu:

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (12)$$

þar sem m táknar mólmassa joðs og V rúmmál sameindarinnar

I_2 er þung sameind sem gerir það að verkum að dreifisumma snúningsins verður:

$$q_{rot} = \frac{kT}{hcB_0} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}} \quad (13)$$

þar sem σ er samhverfutala sameindarinnar ($\sigma = 2$ fyrir tvítatóma sameind með samskonar atómum)

B_0 er skilgreint sem:

$$B_0 \equiv \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (14)$$

þar sem I tákna hvernfitregða sameindarinnar gefin sem:

$$I = \mu r_0^2 \quad (15)$$

Í þessu tilfalli stendur μ fyrir skerta massann en ekki efnaorku eins og áður. r_0^2 er tengjalengd I_2 sameindar. Þá höfum við líkingu fyrir snúnings hitastigið:

$$\epsilon_{rot} = \frac{hcB_0}{k} \quad (16)$$

Dreifisumma titrings er fengin með nálgun við skammtafræðilegan kjörsveifil sem hefur:

$$q_{vib} = \frac{1}{(1 - e^{-\epsilon_{vib}/kT})} = \frac{1}{(1 - e^{-\epsilon_{rot}/T})} \quad (17)$$

þar sem ν_0 er grunntitringstiðni sameindar ($\nu_0 = 213,3$ fyrir I_2).

Nú skilgreinum við titrings hitastig sem:

$$\epsilon_{vib} = \frac{h\nu_0}{k} = \frac{hc\tilde{\nu}_0}{k} \quad (18)$$

Jafna (17) fyrir dreifisummuna gerir ráð fyrir því að atómin séu í grunnástandi á gasformi. Betra er að gera ráð fyrir því, þegar um jafnvægi gass og kristals er að ræða, að sameindirnar séu í grunnástandi á föstu formi. Þá þarf að breyta jöfnunni og skilgreina nýja stærð ϵ_{rot} sem orkuna sem þarf til að koma einni I_2 sameind í kristal við 0 K upp í grunntitringrásástand gasfasans. Þá reiknast dreifisumma titringsin sem:

$$q_{vib} = \frac{(1 - e^{-\epsilon_{rot}/kT})}{(1 - e^{-\epsilon_{vib}/T})} \quad (19)$$

Orkan sem þarf til að örva rafeind í hærra ástand er mun hærri en kT og því verður dreifisumman fyrir örvun rafeinda:

$$q_{el} = 1 \quad (20)$$

Þá getum við táknað efnaorku gassins með því að sameina jöfnur sem við höfum leitt út (10, 11, 12, 13, 15, 17, 19 og 20). Skilgreinum einnig $\tilde{E}_0^0 = N_0 \epsilon_{rot}$ sem er orkan sem þarf til að 1 mól af joðkristal þurrugufi við 0 K N_0 er Avagodrosartala.

$$\ln \tilde{E}_0^0 = RT \ln \left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^2} \frac{kT}{p} \frac{T}{\epsilon_{rot}} \frac{1}{(1 - e^{-\epsilon_{vib}/T})} \right] \quad (21)$$

2.3 Dreifisummur kristallaðs joðs, $I_{2(s)}$

Bæði snúningur og færsla sameinda er mjög takmörkuð innan kristalla og er því dreifisumma joðkristals nær eingöngu dreifisumma titringsins. Hana má því tákna þannig

$$q_s = \prod_{i=1}^M \left(\frac{1}{\sum_{j=1}^M e^{\epsilon_{ij}/T}} \right)^{1/M} \quad (22)$$

þar sem

ϵ_{ij} = fall af v_i á sama hátt og ϵ_{vib} er fall af v_0 .

Fyrir kristal sem inniheldur N joð sameindir og $2N$ atóm, þar sem hvert atóm hefur þrjár frelsisgráður, hefur kristallinn $6N$ mismunandi titringshætti. Framlagi frá færslu og snúningi hefur verið sleppt.

Vegna uppbyggingar einingarsellu joðkristalsins hefur hver slík einingarsella 12 mismunandi titringshætti v_i , fyrir hvern þessara hátta.

Út frá jöfnu(6) fæst jafna til að reikna q_s og Ω_s

$$\ln q_s = \frac{1}{6N} \sum_{i=1}^{6N} \ln q_i = \frac{1}{6N} \sum_{i=1}^{12(N/2)} \ln q_i \quad (23)$$

$N/2$ er til komið vegna fjölda einingarsella í kristalnum. Framlag þessara einingarsella er jafnt og má þá einfalda jöfnuna í :

$$\ln q_s = \frac{1}{6N} \frac{N}{2} \sum_{j=1}^{12} \ln q_j = \frac{1}{12} \sum_{j=1}^{12} \ln q_j \quad (24)$$

þar sem 12 er fjöldi frelsisgráða sem hver einingarsella hefur. Þá fæst fyrir $I_{2(s)}$ út frá jöfnu (22)

$$\ln q_s = \frac{1}{12} \sum_{j=1}^{12} \ln \left(\sum_{i=1}^M e^{\epsilon_{ij}/T} \right) \quad (25)$$

og þá verður efnaorkan skv. jöfnu (8)

$$\Omega_s = \frac{RT}{2} \sum_{j=1}^{12} \ln q_j = \frac{RT}{2} \ln \left(\sum_{j=1}^{12} \left(\sum_{i=1}^M e^{\epsilon_{ij}/T} \right) \right) \quad (26)$$

2.4 Gas og kristall í jafnvægi

Ætlunin er að kanna fasajafnvægið $\mu_s = \mu_g$. Setjum nú þær jöfnur sem við höfum leitt út saman fyrir efnaorku kristals og gass inn í þessa líkingu, jöfnur (21 og 26), einföldun og umröðum gefur okkur:

$$\ln p = \ln \frac{(kT)^{7/2} \left(\prod_{j=1}^{12} \sqrt{1 + \frac{E_{0j}}{kT}} \right)}{\left(\prod_{vib} e^{E_{vib}/T} \right)} = \ln \left(\frac{2mk}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k}{\mu_{rot}} \frac{\tilde{E}_0^0}{RT} \quad (27)$$

Þá er hægt að leysa fyrir μ^0 og þegar þau gildi eru þekkt er að lokum hægt að finna entrópíu μ_{Sub} og entalpíu μ_{Sub} fyrir fasana tvo:

$$\tilde{S}_s = \left(\frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{2} \sum_{j=1}^{12} \frac{E_{0j}/T}{e^{E_{0j}/T} - 1} \ln \left(\prod_{j=1}^{12} e^{E_{0j}/T} \right) \quad (28)$$

$$\tilde{S}_g = \left(\frac{\partial G_g}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T} \right)_p = \frac{\tilde{E}_0^0}{T} \ln \mu_g + \frac{7}{2} R + R \frac{E_{vib}/T}{e^{E_{vib}/T} - 1} \quad (29)$$

og

$$\mu_{Sub} = T(\tilde{S}_g - \tilde{S}_s) = T\tilde{S}_{sub} \quad (30)$$

Til samanburðar verður einnig reiknað μ_{Sub} með Clausius-Clapeyron jöfnunni

$$\ln p = \text{fasti} - \frac{\mu_{Sub}}{RT} \quad (31)$$

Sem við sjáum að er á samskonar formi og jafna (27).

3 Framkvæmd

Framkvæmd tilraunar var samkvæmt verklýsingu á vefnum¹ og SGN. Mæld var gleypnin A við bylgjulengdina 520 nm og leiðrétt fyrir bakgrunnsgleypni við 700 nm. Gleypnin er mæld til þess að hægt sé að ákvarða gufuprýsting joðs í sellunni. Um samband þess gildir:

$$A = \mu c = \frac{\mu}{RT} p \quad p = \frac{RTA}{\mu} \quad (32)$$

þar sem $d=0.01$ m þvermál sellunar og μ er mólár gleypnistuðull joðs. μ er háður hitastigi og er það gefið upp í töflu í SGN². Út frá þeirri töflu ákvörðuðum við línulegt samband þar á milli sem $\mu = 708,9 - 0,91T$

¹ <http://www.hi.is/~hj/EE2-03/Verklegt/IodineSublimation/index.html>

² Garland, Nibler, Shoemaker: *Experiments in physical chemistry*, McGraw-Hill, 2003, bls 534

4 Niðurstöður og útreikningar

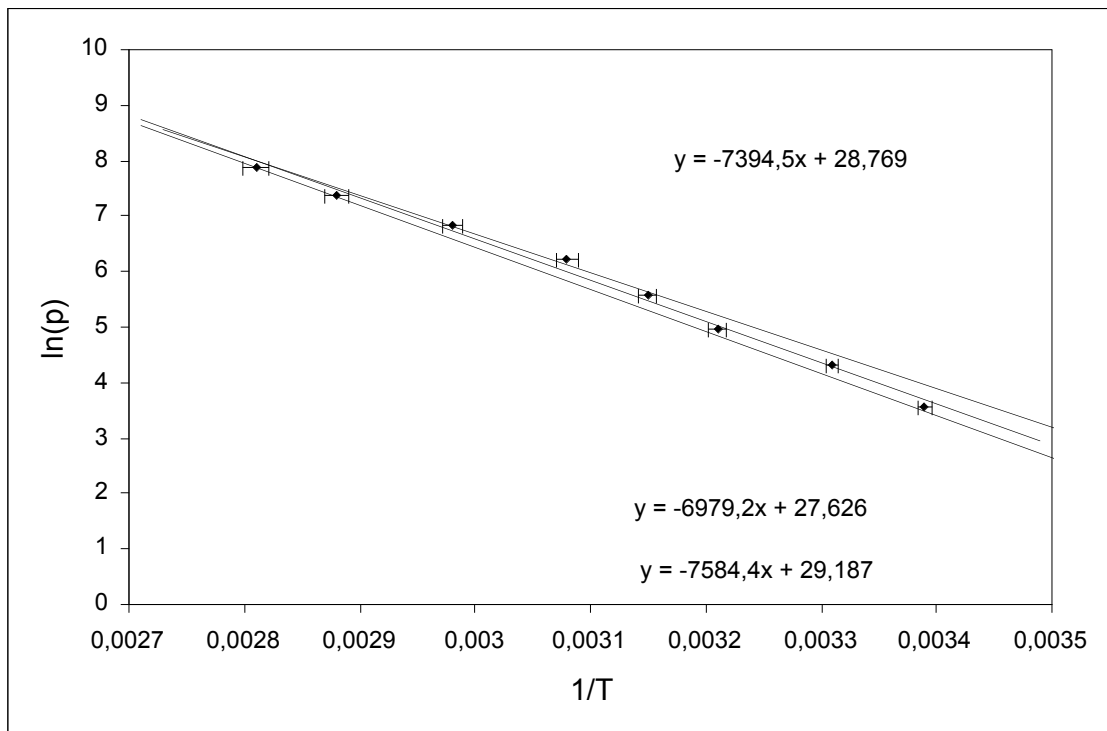
4.1 Mæliniðurstöður og Clausius-Clapeyron

Niðurstöður mælinga sjást í eftirfarandi töflu

T [K]	ΔT [K]	A ₅₂₀	A ₇₀₀	A	p [Pa]	ln(p)	1/T	$\Delta(1/T)$
295,1	0,5	0,01	0	0,01	35,61	3,573	0,00339	6E-06
302,5	0,5	0,021	0,001	0,02	73,73	4,300	0,00331	5E-06
311,2	0,8	0,039	0,002	0,037	141,94	4,955	0,00321	8E-06
317,8	0,8	0,071	0,004	0,067	264,86	5,579	0,00315	8E-06
325,2	1,0	0,129	0,007	0,122	498,47	6,212	0,00308	9E-06
335,4	1,0	0,226	0,012	0,214	914,81	6,819	0,00298	9E-06
347,4	1,3	0,377	0,021	0,356	1603,07	7,380	0,00288	1E-05
355,7	1,5	0,597	0,033	0,564	2630,75	7,875	0,00281	1E-05

Tafla 1. Mæliniðurstöður

Óvissa í $1/T$ fengin með diffuróvissu $\Delta(1/T) = \frac{1}{T^2} \Delta T$



Graf 1. Clausius-Clapeyron, $\ln(p)$ á móti $1/T$ fyrir gögn úr töflu 1

Á grafinu að ofan er gefin hallatala bestu línu sem $h = \Delta(7400 \pm 300)$. Samkvæmt jöfnu (31) sést að $\Delta \tilde{H}_{sub} = (62 \pm 3) kJ / mól$

4.2 Stuðlarnir ν_{rot} , ν_{vib} og ν_j ákvarðaðir

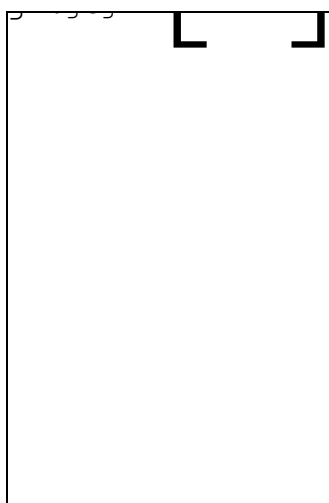
Snúningshitastigið ν_{rot} er ákvarðað með jöfnu (16), til þess þurfum við að vita gildið á B_0 sem er gefið upp í $SGN^3 B_0 = 0.037315 \text{ cm}^{-1}$ þá höfum við:

$$\nu_{rot} = \mathbf{0,0537245 \text{ cm}^{-1}}$$

Titringshitastigið ν_{vib} er ákvarðað með jöfnu (18), skv. henni þurfum við að hafa $\tilde{\nu}_0 = 213,3^3$ þetta gildi var einnig fundið í tilrauninni með gleypniróf joðs.

$$\nu_{vib} = \mathbf{307,1 \text{ cm}^{-1}}$$

Til þess að reikna ν_j fyrir mismunandi titringshætti innan kristalsins notum við jöfnu (18) auk þess töflugildi í SGN sem inniheldur titringstíðnir viðkomandi titringsháttá.



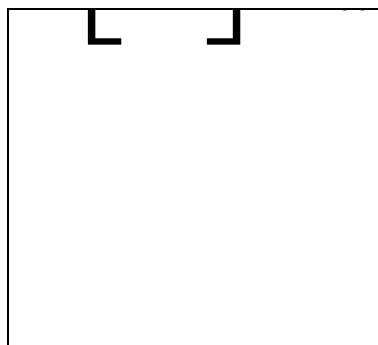
Tafla 2. ν_j og $\tilde{\nu}_j$ fyrir mismunandi titringshætti j .

³ Garland, Nibler, Shoemaker: *Experiments in physical chemistry*, McGraw-Hill, 2003, bls 534

4.3 ΔE_0^0 ákvarðað

Aðferð 1

Til þess að ákvarða ΔE_0^0 eru tvær aðferðir. Ein leið er að einangra ΔE_0^0 út úr jöfnu (27) og leysum fyrir hverja p,T mælingu úr töflu 1. Til þessa notum við þau gildi sem fundin voru í liðnum á undan.



Tafla 3. ΔE_0^0 við mæld hitastig.

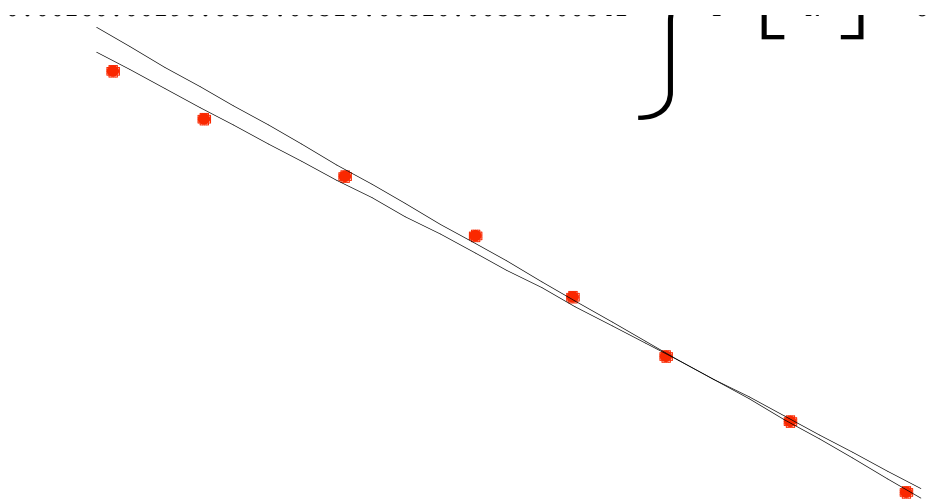
Meðaltalsgildi þessara mælinga gefur

$$\Delta E_0^0 = (65,0 \pm 0,3) \text{ kJ/mól}$$

Óvissan var ákvörðuð út frá staðalfrávikni mælinganna frekar heldur en viðamiklum diffuróvissu reikningum. Óvissan er líkast til vanmetin í þessu tilfalli en lítill munur á gildum gefur til kynna að mælingar hafi verið sæmilega nákvæmar.

Aðferð 2

Hin aðferðin til þess að meta ΔE_0^0 er með því að plotta upp vinstri hlið (LHS) jöfnu (27) sem fall af $1/T$ og nálga gögnin með falli.



Graf 2. LHS á móti $1/T$

Á grafi 1 sjást tvær nálganir fyrir gögnin, er munirinn sá að sú neðri tekur mið af öllum punktunum og hefur formið

Sú efri tekur aðeins fyrstu 6 punktana og hefur formið
Muninn á hallatölum notum við til þess að meta óvissu. Hér táknar hallatala
grafsins $\Delta E_0^0 / R$, þá fæst:

$$\Delta E_0^0 = (65 \pm 5) \text{ kJ/mól}$$

Hér er óvissan töluvert stærri heldur en fyrir aðferð 1 en þó mun
líklegri að mínu mati. Þessi aðferð ætti að gefa réttara gildi þar sem hún tekur
mið af öllum gögnunum með aðferð minnstu fervika en ekki bara meðaltal af
stökum mælipunktum eins og aðferð 1.

4.4 Ákvörðun á entrópíu og entalpíu

Entrópía fyrir hvorn fasa fyrir sig er fundin með jöfnum (21, 29) \tilde{S}_g og
(29) \tilde{S}_s . Framkvæmum reikninga fyrir hitastigsgildið 325,2 K því við þekkjum
þrýstinginn þar $p = 498,47$ Pa og þetta hitastig er mjög nærri miðgildi
mælinga sem gerir okkur kleift að bera niðurstöður saman við þau gildi sem
fengin voru með Clausius-Clapeyron.

$$\tilde{S}_g = 117,979 \text{ J} \quad \tilde{S}_s = 308,016 \text{ J}$$

Jafna (30) gefur okkur þá loks entalpíu fyrir þurrugufun joðs ΔH_{sub}

$$\Delta H_{\text{sub}} = 61800 \text{ J/mól}$$

Óvissan er metin svipað og fyrir aðferð 1 í lið 4.3, hlutfallsóvissa.

$$\Delta H_{\text{sub}} = (61,8 \pm 0,3) \text{ kJ/mól}$$

Viðurkennt gildi fengið á heimasíðu NIST⁴:

$$\Delta H_{\text{sub}} = (62.42 \pm 0.08) \text{ kJ/mól}$$

Set upp niðurstöður í töflu til samanburðar:

Varmafræði	Tölfræðileg Afifræði	Viðurkennt gildi ⁴
(62 ± 3) kJ/mól	(61,8 ± 0,3) kJ/mól	(62.42 ± 0.08) kJ/mól

Tafla 4. Samanburður á gildum ΔH_{sub}

Óvissumörk skarast fyrir það gildi sem fundið var í lið 4.1 með
Clausius-Clapeyron og það sem fundið var með tölfræðilegri aflfræði.

Þessum gildum ber ágætlega saman við viðurkennda gildið en þó vantar
smávegis upp á að óvissumörk tölfræðilega gildisins skarist en kann það að
stafa af því að óvissan hafi verið vanmetin.

⁴ <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7553562&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas>

5 Lokaorð

Stór hluti af úrvinnslu gagnanna var að ákvarða $\square E_0^0$ og til þess voru notaðar tvær aðferðir sem fjallað er um í lið 4.3. Þær gáfu báðar svipaðar niðurstöður en með ólíku óvissumati. Ég tel að aðferð 2 ætti að virka betur þegar einhverjar mælingar eru ólíkar en með aðferð 1 gætu þær skekkt niðurstöðurnar. Svo var þó ekki við þessar mælingar.

Niðurstöðum úr tölfræðilegu aflfræðinni ber ágætlega saman við það sem fékkst með varmafræðilegum útreikningum. Þær fyrrnefndu hafa þann kost að unnt er að ákvarða ástandsstærðirnar út frá einni mælingu á hitastigi og þrýstingi. Á meðan að þær síðarnefndu þurfa að minnsta kosti tvær mælingar og gefa þá aðeins meðaltals gildi.

Meðfylgjandi eru útreikningar sem framkvæmdir voru í Mathematica.

Ómar Freyr Sigurbjörnsson
4. desember 2003