

**Τμήμα Χημείας**  
**Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι**  
**Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2007-08 (8.9.2008)**

Κακές ή λανθασμένες λύσεις όπως αποτυπώθηκαν στα γραπτά των φοιτητών και σχόλια επ' αυτών.

**Θέμα 3.**

Η τάση ατμών του στερεού μονοξειδίου του άνθρακα σε 60 K είναι 2.6 kPa και σε 65 K είναι 8.2 kPa. Η τάση ατμών του υγρού CO σε 70 K είναι 21.0 kPa και σε 75 K είναι 44.4 kPa. Να προσδιορίσετε (ευκολότερα με γραφικό τρόπο) την θερμοκρασία και την πίεση στις οποίες μπορεί να συνυπάρχουν στερεό, υγρό και αέριο CO. Επίσης να εκτιμηθεί το κανονικό σημείο ζέσεως.

Λύση

Η υπόδειξη για γραφική επεξεργασία δεν σήμαινε να κατασκευαστεί πρόχειρο σχήμα και από αυτό να προσπαθήσουμε να βγάλουμε αριθμητικές τιμές.

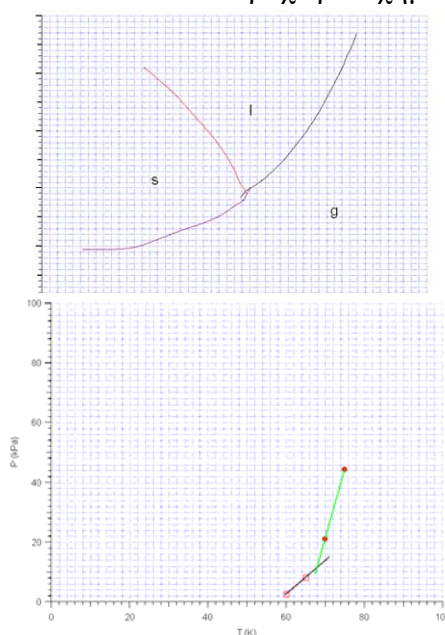
Ακόμη και ως ποιοτικό διάγραμμα το διπλανό είναι λανθασμένο. Σε γραμμική κλίμακα πιέσεων (όπως εδώ) η καμπύλη ισορροπίας στερεού-υγρού είναι κατακόρυφη ευθεία για τα περισσότερα συστήματα.

Το επόμενο σχήμα αποτυπώνει τις σωστές θέσεις των δεδομένων, αν και θα ήταν προτιμότερο να έχει αναπτυχθεί τουλάχιστον ο άξονας των θερμοκρασιών ώστε να μη χάνεται χώρος στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου δεν υπάρχουν δεδομένα. Το σχήμα είναι λάθος διότι συνδέει με ευθείες τις καμπύλες ισορροπίας στερεού αερίου και υγρού – αερίου, ενώ ξέρουμε ότι αυτές περιγράφονται από την Clausius-Clapeyron η οποία στην ολοκληρωμένη μορφή της έχει (περίπου)

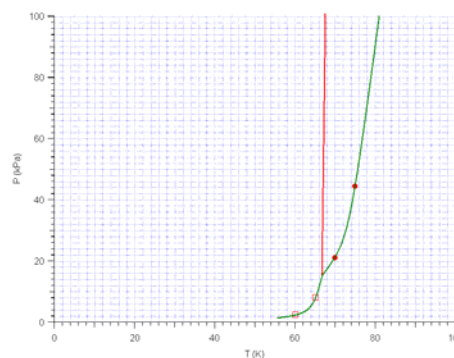
$$\text{εκθετική μορφή: } P = P_0 e^{-\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

Το φυσικό λάθος που προκύπτει από τέτοια απεικόνιση είναι ότι η ευστάθεια των φάσεων προβλέπεται ανάποδα γύρω από το τριπλό σημείο σε σχέση με το τι περιμένουμε. Ο λόγος είναι ότι πιο ευσταθής είναι η φάση η οποία έχει μικρότερη τάση ατμών, οπότε το άτομο είναι σαφές: δεξιά από το τριπλό σημείο πιο ευσταθής θα ήταν η στερεή κατάσταση. Στην περιοχή του τριπλού σημείου η κλίση της καμπύλης ισορροπίας στερεού-αερίου πρέπει να μεγαλύτερη από την άλλη.

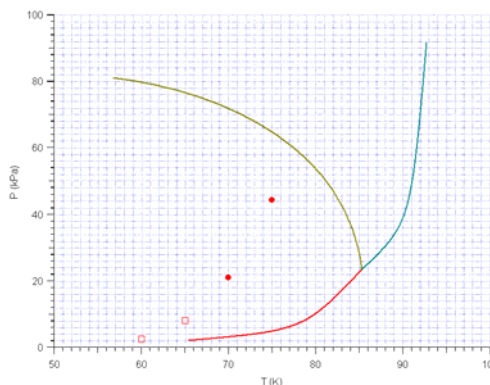
[Η σχέση ευστάθειας και πίεσεως προκύπτει ως εξής: Για μια φάση ισχύει  $dm = -s dT + v dP$ . Αν η φάση είναι ιδανικό αέριο,  $v = RT/P$  και, αν συγκρίνουμε καταστάσεις με ίδια θερμοκρασία,  $dT = 0$ , οπότε  $dm = RT \ln P$ . Συνεπώς όσο πιο υψηλή η πίεση, τόσο πιο μεγάλο το χημικό δυναμικό του αερίου. Οι καμπύλες ισορροπίας στερεού-αερίου και υγρού-αερίου δηλώνουν διαφορετικές πιέσεις (τάσεις ατμών) καθεμιά σε ισορροπία με την στερεή ή την υγρή φάση. Πιο ευσταθής θα είναι αυτή της οποίας το χημικό δυναμικό είναι μικρότερο. Σύμφωνα με τα προηγούμενα πιο ευσταθής θα είναι η φάση με την μικρότερη τάση ατμών.]



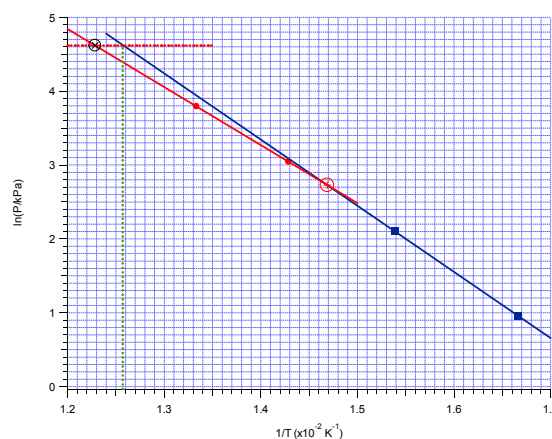
Το επόμενο σχήμα είναι αρκετά σωστό, αλλά δεν παύει να είναι σχεδιασμένο κατ' εκτίμηση. Η απάντηση για το τριπλό σημείο αναπόφευκτα θα είναι περίπου σωστή χάρη στα δεδομένα που αφήνουν μόνο ένα διάστημα 5 K ή 12 kPa στο οποίο αλλάζει η ευσταθής κατάσταση. Η εκτίμηση του κανονικού σημείου ζέσεως εξαρτάται πολύ από τον σχεδιαστή γι' αυτό οι απαντήσεις στα γραπτά ποίκιλαν από 80 ως 200 K (χωρίς να αναφέρουν εντελώς παράλογες τιμές), αν και τις περισσότερες φορές οι τιμές αυτές ήταν εντελώς εκτός κλίμακος.

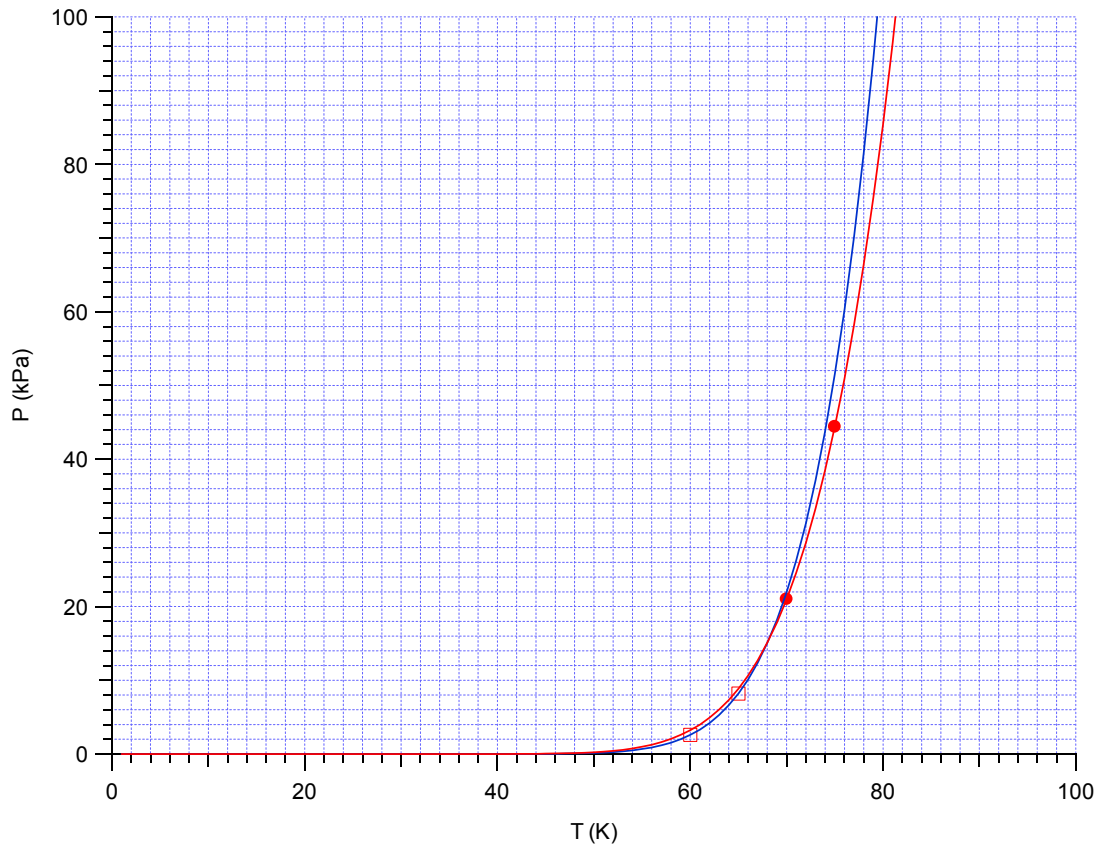


Από τις πιο ακατανόητες γραφικές επιλύσεις είναι αυτές στις οποίες καταγράφονται οι τιμές των δεδομένων, αλλά οι καμπύλες ισορροπίας φάσεων σχεδιάζονται σε άλλο, φαινομενικά πιο βολικό τμήμα του διαγράμματος. Φυσικά δεν μπορεί να προκύψει καμιά, ούτε κατά προσέγγιση χρήσιμη πληροφορία.



Μία περίπτωση μικρού σχετικά λάθους εμφανίζεται στο επόμενο σχήμα. Η λύση είναι σωστή εκτός από τον προσδιορισμό του κανονικού σημείου ζέσεως. Εδώ η θερμοκρασία που προσδιορίστηκε για  $P = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$  βρίσκεται στην καμπύλη ισορροπίας στερεού-αερίου, άρα είναι το κανονικό σημείο εξαχνώσεως της μετασταθούς καταστάσεως υπέρθερμου στερεού [δεν είναι καν βέβαιο αν είναι δυνατό να υπάρξει η κατάσταση αυτή].



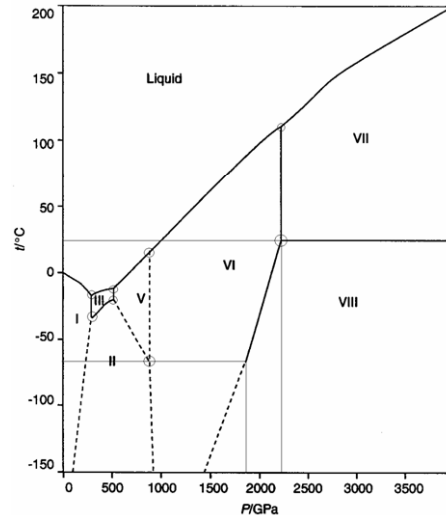


Το μεγάλο διάγραμμα δείχνει τις υπολογισμένες καμπύλες με βάση τα δεδομένα. Οι καμπύλες προεκτείνονται πέρα από την ευσταθή περιοχή κάθε φάσεως για να φανεί πόσο κοντινές είναι. Η γαλάζια γραμμή αντιστοιχεί στην ισορροπία στερεού-αερίου. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το τριπλό σημείο φαίνεται ότι έχει τιμές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της καμπύλης υγρού-αερίου γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η υγρή κατάσταση είναι η πιο ευσταθής σε αυτές τις θερμοκρασίες.

Μερικοί κατέφυγαν στην αριθμητική επίλυση του προβλήματος, αλλά υπέπεσαν σε λάθη πράξεων. Τα λάθη είναι κατανοητά, αλλά αυτό δεν μας απαλλάσσει από την υποχρέωση να έχουμε μια αίσθηση του πόσο λογικό είναι το τελικό αποτέλεσμα. Π.χ. όταν κάποιος προσδιορίζει την θερμοκρασία του τριπλού σημείου ίση με 0.027 K, τη στιγμή που τα δεδομένα απαιτούν το τριπλό σημείο να είναι μεταξύ 65 και 70 K, χρειάζεται τουλάχιστον ένα σχόλιο για να φανεί ότι ο λύτης αντιλαμβάνεται το παράδοξο του αποτελέσματος.

#### Θέμα 4.

A) Στο διπλανό διάγραμμα φάσεων του H<sub>2</sub>O φαίνονται η υγρή και μερικές στερεές φάσεις αριθμημένες με λατινικούς αριθμούς. Πόσα τριπλά σημεία διακρίνετε; Οι φάσεις VI και VIII έχουν πυκνότητες  $\rho_{VI} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$  και  $\rho_{VIII} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$  αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του διαγράμματος εκτιμήστε την μεταβολή της εντροπίας ανά γραμμομόριο κατά την μετατροπή του πάγου VI σε πάγο VIII και την πυκνότητα της φάσεως VII. (Στο διάγραμμα οι διακεκομμένες και οι συνεχείς γραμμές δεν διαφέρουν.)



#### Λύση

Πολλοί συγχέουν τις έννοιες των φάσεων (ενός συστήματος) και των καταστάσεων της ύλης. Καταστάσεις της ύλης θεωρούνται 3: στερεή, υγρή και αέρια. Ένα σύστημα μπορεί να έχει (ταυτόχρονα ή υπό διαφορετικές συνθήκες κάθε φορά) πολλές φάσεις. Π.χ. στο υγρό στην τοματοσαλάτα διακρίνουμε 2 φάσεις: τη φάση του ελαιολάδου και τη φάση του τοματοχυμού. Το πιο γνωστό παράδειγμα φάσεων είναι οι φάσεις του άνθρακα γραφίτης και διαμάντι.

Όσοι απήντησαν ότι δεν υπάρχει τριπλό σημείο γιατί δεν υπάρχει αέρια φάση στο διάγραμμα της ασκήσεως υπέπεσαν στην παραπάνω παρανόηση. Άλλοι μέτρησαν μόνο τριπλά σημεία στα οποία μετείχε η υγρή φάση και αγνόησαν τα μισά από τα τριπλά σημεία. Άλλοι πάλι παρέλειψαν κάποια χωρίς να είναι σαφές με ποιά λογική το έπραξαν αυτό. Στο σχήμα είναι σημειωμένα με κύκλο τα 8 τριπλά σημεία.

Από όσους ασχολήθηκαν με το ερώτημα της μεταβολής της γραμμομοριακής εντροπίας οι περισσότεροι κατάλαβαν ότι χρειάζεται η σχέση Clapeyron  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \Rightarrow \Delta s = \Delta v \frac{dP}{dT}$ ,

αλλά πολλοί θυμούνται την σχέση με την  $\Delta h$  και όχι την  $\Delta s$  που είναι η πρώτη μορφή στην θεωρία. Μερικοί ενέπλεξαν την Clausius-Clapeyron ή απευθείας την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, τη στιγμή που και οι δύο προϋποθέτουν ύπαρξη αερίου, πράγμα που δεν υπάρχει πουθενά στην άσκηση αυτή.

Μερικοί συνδυάζουν τις καμπύλες του διαγράμματος φάσεων με ορισμένες φάσεις, ενώ πρόκειται για τις περιοχές (συνδυασμούς τιμών των εντατικών μεταβλητών) στις οποίες συνυπάρχουν ανά 2 οι φάσεις. Γι' αυτό δεν μιλούμε για την καμπύλη του υγρού ή του στερεού VII, αλλά για καμπύλη ισορροπίας 2 φάσεων.

Όταν προσπαθούμε να προσδιορίσουμε την κλίση μιας καμπύλης παίρνουμε 2 σημεία πάνω στην καμπύλη και βρίσκουμε την τιμή του λόγου  $\Delta y/\Delta x$ . Διαλέγουμε τύχαια (η μάλλον βολικά) σημεία πάνω στην καμπύλη, όχι τυχαία σημεία πάνω στο επίπεδο πέριξ της καμπύλης. Κάνοντας το τελευταίο αρκετοί (ναι, δυστυχώς αρκετοί) κατέληξαν ακόμη και σε λανθασμένο πρόσημο για την κλίση της καμπύλης ισορροπίας που ενδιέφερε.

Πολλοί ασχολήθηκαν αποκλειστικά με το πρόσημο της  $\Delta s$  (VI→VIII), ενώ το ζητούμενο ήταν η τιμή της.

Σε κάθε στάδιο των υπολογισμών όπου εξάγουμε αριθμητικά αποτελέσματα πρέπει να γράφουμε μονάδες των ποσοτήτων. Π.χ. η κλίση της καμπύλης μεταξύ των πάγων VI και VIII έχει μονάδες Pa/K ή K/Pa (ανάλογα με την παράγωγο που θέλουμε να υπολογίσουμε) ή ακόμη GPa/K, αν κοιτάξουμε μόνο τις αριθμητικές τιμές των αξόνων. Όσοι αγνόησαν το πρόθεμα G (giga =  $10^9$ ), κατέληξαν σε αριθμητικά πολύ μικρό αποτέλεσμα.

Μερικοί υπολόγισαν τη μεταβολή εντροπίας ανά γραμμάριο, αν και το αποτέλεσμα δεν ήταν σαφές με την σύγχυση στις μονάδες.

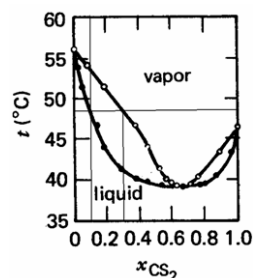
Παρά το γεγονός ότι το τρίτο ζητούμενο του θέματος με τους πάγους χρειαζόταν όμοια μεθοδολογία με το δεύτερο ζητούμενο, αρκετοί που ασχολήθηκαν επιτυχώς με το δεύτερο δεν άγγιξαν το τρίτο. Μήπως η ανάγνωση των θεμάτων γίνεται επιπόλαια;

Σχόλια του τύπου «η κλίση του διαγράμματος είναι αρνητική», όταν δεν εξηγείται (σχηματικά ή με λόγια) για ποια καμπύλη και σε ποια περιοχή του διαγράμματος, δεν συγκροτούν ολοκληρωμένη απάντηση. Κάποιος έγραψε ότι η κλίση = 1, όμως η κλίση έχει μονάδες οι οποίες είναι απαραίτητες.

Άλλοι γράφουν κλίση = εφφ. Αυτός ο ορισμός έχει νόημα μόνο στην γεωμετρία (ή τριγωνομετρία) όπου οι μετρήσεις γίνονται με τις ίδιες μονάδες στους άξονες. [Τι νόημα έχει ο κύκλος στη γεωμετρία; Κάθε σημείο του απέχει το ίδιο από το «κέντρο» του κύκλου. Τι νόημα έχει ένας κύκλος στο επίπεδο P-T; Κανένα: δεν ισαπέχουν από την αρχή των αξόνων ένα σημείο με  $P = 0$  GPa και  $T = 60$  K και ένα άλλο με  $P = 60$  GPa και  $T = 0$  K.] Η κλίση με εφφ έχει νόημα για ένα ορισμένο σχήμα όπου μετά πρέπει να πολλαπλασιάσουμε κάθε άξονα με την αντίστοιχη κλίμακα, δηλ. πόσα cm αντιστοιχούν σε 1 K και πόσα σε 1 GPa ώστε να βρούμε τιμές φυσικών μεγεθών όχι λόγο μηκών του διαγράμματος. Αν δεν κάνουμε τον πολλαπλασιασμό, το αποτέλεσμα εξαρτάται από το διάγραμμά μας, δηλ. δίνουμε υποκειμενική απάντηση σε αντικειμενικό πρόβλημα.

Συναντάμε ακόμη και λάθη αριθμητικής της 5<sup>ης</sup> Δημοτικού:  $\frac{M}{\rho_8} - \frac{M}{\rho_6} \neq \frac{M}{\rho_8 - \rho_6}$

B) Δίνεται το διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως μίγματος ακετόνης ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) και διθειάνθρακα ( $\text{CS}_2$ ) με εξωτερική πίεση 1 atm. Να προσδιορισθεί η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το πρώτο ίχνος ατμού, όταν θερμαίνεται υγρό μίγμα με  $x_{\text{CS}_2} = 0.1$  και αρχική θερμοκρασία  $38^\circ\text{C}$ , και να υπολογισθούν το γραμμομοριακό κλάσμα του  $\text{CS}_2$  στον ατμό αυτό και η πυκνότητα του ατμού.



#### Λύση

Το συνηθέστερο λάθος στο πρόβλημα αυτό ήταν η λανθασμένη χρήση του νόμου του Raoult  $P_i = P_i^* x_i$ . Η σχέση αυτή ισχύει σε ιδανικά μίγματα και  $x_i$  είναι η σύσταση της υγρής φάσεως. Από το σχήμα φαίνεται ότι σχηματίζεται αζεotropικό μίγμα πράγμα που δηλώνει ότι δεν μπορεί να έχουμε ιδανικό μίγμα.

Άλλη κοινή σύγχυση ήταν η ανάγνωση της θερμοκρασίας βρασμού με  $x_{\text{CS}_2} = 0.1$  στην πάνω καμπύλη (δίνοντας απαντήσεις γύρω στους  $54^\circ\text{C}$ ). Η κάτω καμπύλη αντιστοιχεί σε τιμές γραμμομοριακού κλάσματος της υγρής φάσεως, ενώ η πάνω καμπύλη σε τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσεως (το οποίο συμβολίζεται ως  $y_i$  ή  $x_i'$ ). Ας υποθέσουμε ότι δεν θυμόμαστε σε ποιας φάσεως σύσταση αντιστοιχεί κάθε καμπύλη. Είναι εύκολο με καθαρή λογική να το βρούμε. Οι δύο καμπύλες περιγράφουν το ίδιο σύστημα όταν εξετάζουμε μια τιμή θερμοκρασίας. Αν η υγρή φάση με  $x_{\text{CS}_2} = 0.1$  βράζει σε  $54^\circ\text{C}$ , τότε η αέρια φάση (σύμφωνα με την λανθασμένη υπόθεση) θα έχει σύσταση  $y_{\text{CS}_2} = 0.03$ . Αυτό σημαίνει ότι ο ατμός θα έχει πιο πολλή ακετόνη απ' ό,τι το υγρό. Όμως βλέπουμε ότι η προσθήκη ακετόνης (είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση), δηλ. πηγαίνοντας προς τα αριστερά στο διάγραμμα, κινούμαστε προς το σημείο ζέσεως της καθαρής ακετόνης το οποίο είναι υψηλότερο από τα σημεία ζέσεως μιγμάτων με μικρές ποσότητες διθειάνθρακα. Αυτό σημαίνει ότι η ακετόνη είναι το λιγότερο πτητικό συστατικό (δηλ. με αναλογικά μικρότερη τάση ατμών από τον  $\text{CS}_2$ ) σε αυτή την περιοχή συστάσεων ( $x_{\text{ακετόνη}} \rightarrow 1$ ), άρα η τιμή του  $y_{\text{CS}_2}$  πρέπει να

είναι μεγαλύτερη από του  $x_{CS_2}$ , επομένως η καμπύλη συναρτήσεως του  $y_{CS_2}$  πρέπει να είναι πάνω από την καμπύλη συναρτήσεως του  $x_{CS_2}$ .

Μερικοί έγραψαν ότι το μίγμα θα βράσει στους  $40^\circ\text{C}$ , δηλ. στο αζεοτροπικό σημείο, πράγμα που δεν γίνεται καθόσον η σύσταση του μίγματος είναι καθορισμένη και διαφορετική από αυτή του αζεοτροπικού.

Ο κανόνας του μοχλού, τον οποίο επικαλέστηκαν μερικοί, δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού των ποσοτήτων που υπάρχουν σε κάθε φάση, όχι τις συστάσεις κάθε φάσεως ή τις θερμοκρασίες. Οι εντατικές μεταβλητές καθορίζονται πρώτα ( $P, T, x_i, y_i$ ) και μετά προκύπτουν οι εκτατικές (γραμμομόρια κάθε συστατικού σε κάθε φάση).

Στο ερώτημα της πυκνότητας του ατμού έγραψε κάποιος ότι αφού ζητούμε το πρώτο ίχνος ατμού, αυτό θα έχει ελάχιστη πυκνότητα. Είναι σωστό ότι η ποσότητα (δηλ. η μάζα) του ατμού θα είναι ελάχιστη στο σημείο αυτό, αλλά πόσος θα είναι ο όγκος τον οποίο καταλαμβάνει αυτή η ελάχιστη ποσότητα; Το σύστημα βρίσκεται υπό πίεση  $1 \text{ atm}$ , δηλ. υπάρχουν τα κατάλληλα κινητά τοιχώματα ώστε να διατηρείται σταθερή η πίεση (δεν μεσολαβεί αέρας του οποίου η πίεση είναι  $1 \text{ atm}$ ). Αυτό σημαίνει ότι μέχρι να φτάσουμε στο σημείο ζέσεως (για την δεδομένη σύσταση του υγρού) τα τοιχώματα του δοχείου θα περιβάλλουν το υγρό από όλες τις πλευρές. Όταν επιτευχθεί η συνθήκη σχηματισμού αέριας φάσεως, αυτή θα αρχίσει να καταλαμβάνει τον απαιτούμενο όγκο ώστε η πίεση να διατηρείται σε  $1 \text{ atm}$ . Με άλλα λόγια ανεξάρτητη μεταβλητή στη φάση του ατμού δεν είναι ο όγκος, αλλά η πίεση και με αυτή γίνεται ο υπολογισμός της πυκνότητας με τη βοήθεια της καταστατικής εξισώσεως των ιδανικών αερίων.

Κάποιος αντί να πάρει τις αναλογίες των γραμμομοριακών μαζών σύμφωνα με το  $y_{CS_2}$ , τις προσέθεσε. Είναι απορίας άξιο αν το λάθος οφείλεται σε σύγχυση ως προς τις πράξεις ή έχει σχέση με την έννοια της σταθερής συνθέσεως που εμφανίζεται στο αζεοτροπικό μίγμα (το οποίο όμως δεν έχει αναλογίες 1:1). Πάντως ένας τέτοιος υπολογισμός ισοδυναμεί με προσθήκη σε ορισμένο όγκο των 2 συστατικών με μερική πίεση του καθενός ίση με  $1 \text{ atm}$ .

14/9/2008