

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

**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

Συνύπαρξη 3 φάσεων (τριπλό σημείο) σημαίνει κοινή θερμοκρασία και ίσες τάσεις ατμών του στερεού και του υγρού. Το σημείο τομής των καμπυλών ισορροπίας στερεού-αερίου και υγρού -αερίου προσδιορίζει αλγεβρικά ή γεωμετρικά το τριπλό σημείο, από το οποίο περνά και η καμπύλη ισορροπίας στερεού-υγρού για την οποία δεν έχουμε πληροφορίες στο συγκεκριμένο πρόβλημα. Το σχήμα κάθε καμπύλης (στερεού-αερίου και υγρού-αερίου) περιγράφεται από την εξίσωση Clausius-Clapeyron. Η Clausius-Clapeyron σε μία διαφορική μορφή της είναι

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h}{R}, \quad (1)$$

ενώ σε ολοκληρωμένη, αν θεωρήσουμε ότι οι ενθαλπίες αλλαγής φάσεως είναι σταθερές στο διάστημα θερμοκρασιών που εξετάζουμε, είναι

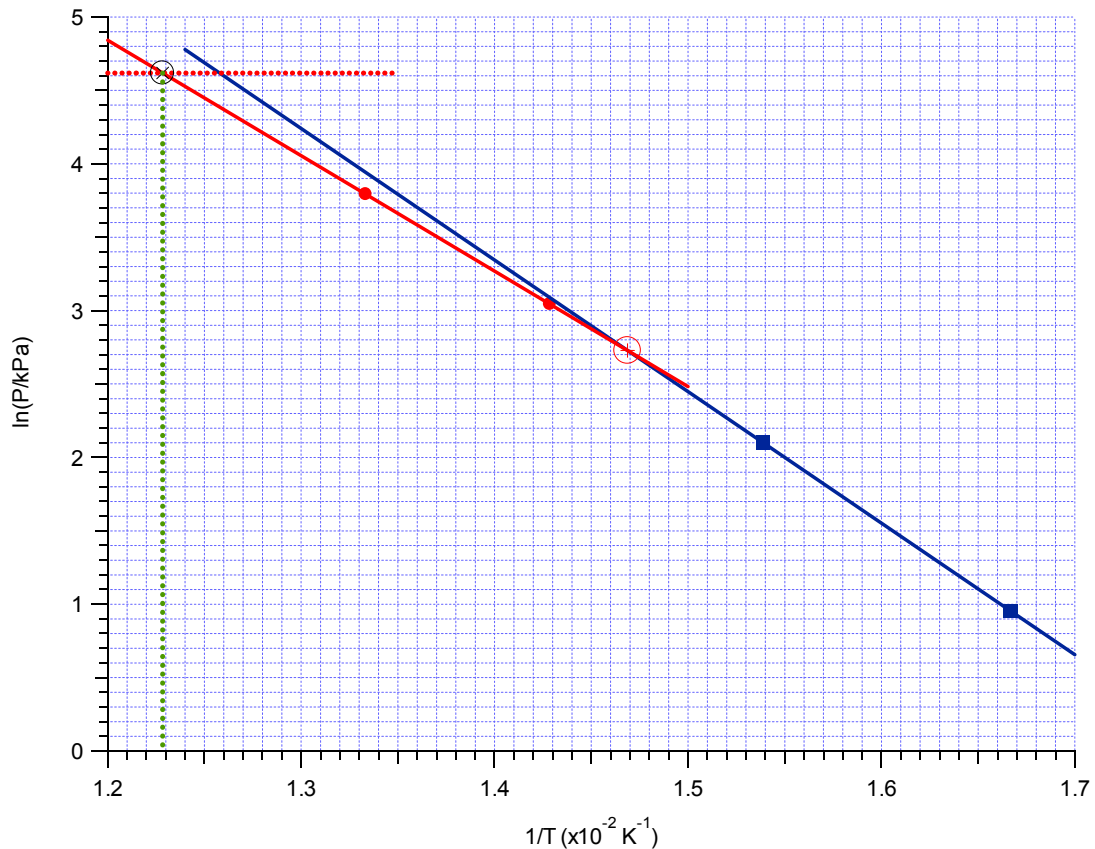
$$P_2 = P_1 e^{-\frac{\Delta h}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (2)$$

ή

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta h}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (3)$$

Για κάθε καμπύλη μας έχουν δοθεί 2 σημεία που αρκούν για να τις καθορίσουν. Αν λύσουμε το πρόβλημα αλγεβρικά, πρέπει να προσδιορίσουμε τους λόγους  $\Delta h/R$  για κάθε καμπύλη, ενώ γραφικά χρειάζεται να βρούμε το σημείο τομής των καμπυλών αφού σχεδιάσουμε καθεμιά. Το τελευταίο δεν γίνεται με την μορφή (2), αλλά είναι απλό στην μορφή (3) διότι τότε έχουμε ευθείες. Υπολογίζουμε τους λογαρίθμους των 4 τιμών πιέσεως και τις αντίστοιχες τιμές  $1/T$  και συμπληρώνουμε το διάγραμμα.

P (kPa)	T (K)	ln(P/kPa)	1/T (K <sup>-1</sup> )
2.6	60	0.956	0.01667
8.2	65	2.104	0.01538
21.0	70	3.045	0.01429
44.4	75	3.793	0.01333



Έτσι βρίσκουμε ότι οι συντεταγμένες του τριπλού σημείου είναι  $1/T_3 = 0.01469 \text{ K}^{-1}$  και  $\ln(P_3/\text{kPa}) = 2.73$ , άρα  $T_3 = 68.1 \text{ K}$  και  $P_3 = 15.4 \text{ kPa}$ .

Το κανονικό σημείο ζέσεως είναι σημείο της καμπύλης ισορροπίας υγρού-αερίου όπου η πίεση είναι  $P_0 = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ . Στο διάγραμμά μας η πίεση αυτή έχει  $\ln(P_0/\text{kPa}) = 4.618$ . Η τιμή  $1/T$  που αντιστοιχεί στο κανονικό σημείο ζέσεως είναι  $0.01228 \text{ K}^{-1}$ , άρα  $T_b = 81.4 \text{ K}$ .

Αλγεβρικά, η άσκηση λύνεται ως εξής:

Χρησιμοποιούμε την μορφή (3) για κάθε καμπύλη ισορροπίας και λύνουμε ως προς  $\Delta h/R$ :

$$\frac{\Delta h}{R} = -\frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (4)$$

οπότε προκύπτουν οι τιμές  $\frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} = -\frac{\ln \frac{8.2}{2.6}}{\frac{1}{65} - \frac{1}{60}} \text{ K} = 895.93 \text{ K}$

και  $\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} = -\frac{\ln \frac{44.4}{21.0}}{\frac{1}{75} - \frac{1}{70}} \text{ K} = 786.15 \text{ K}$

Συνεπώς οι καμπύλες περιγράφονται από τις εξισώσεις:

$$P_s = 2.6 \text{ kPa} \exp\left(-895.93 \text{ K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{60 \text{ K}}\right)\right) \quad (5)$$

και

$$P_i = 21.0 \text{ kPa} \exp\left(-786.15 \text{ K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{70 \text{ K}}\right)\right) \quad (6)$$

Λύνουμε το σύστημα των εξισώσεων (5) και (6) με αγνώστους τις κοινές τιμές  $P_3$  και  $T_3$ .

$$2.6 \text{ kPa} \exp\left(-895.93 \text{ K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{60 \text{ K}}\right)\right) = 21.0 \text{ kPa} \exp\left(-786.15 \text{ K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{70 \text{ K}}\right)\right)$$

οπότε:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{2.6 \text{ kPa}}{21.0 \text{ kPa}}\right) &= 895.93 \text{ K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{60 \text{ K}}\right) - 786.15 \text{ K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{70 \text{ K}}\right) \\ \frac{895.93 - 786.15}{T} \text{ K} &= \ln\left(\frac{2.6}{21.0}\right) + \frac{895.93 \text{ K}}{60 \text{ K}} - \frac{786.15 \text{ K}}{70 \text{ K}} \\ T &= \frac{895.93 - 786.15}{\ln\left(\frac{2.6}{21.0}\right) + \frac{895.93}{60} - \frac{786.15}{70}} \text{ K} = \frac{109.78}{1.612} \text{ K} = 68.08 \text{ K} \end{aligned}$$

Για να υπολογίσουμε την πίεση στο τριπλό σημείο αντικαθιστούμε την  $T_3$  είτε στην (5) είτε στην (6) και προκύπτει  $P_3 = 15.3 \text{ kPa}$ .

Το κανονικό σημείο ζέσεως προκύπτει αντικαθιστώντας στην (6) την τιμή  $P = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$  και λύνοντας ως προς την θερμοκρασία. Έτσι έχουμε:

$$101.325 \text{ kPa} = 21.0 \text{ kPa} \exp\left(-786.15 \text{ K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{70 \text{ K}}\right)\right)$$

$$\text{ή} \quad \ln \frac{101.325 \text{ kPa}}{21.0 \text{ kPa}} = -786.15 \text{ K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{70 \text{ K}}\right)$$

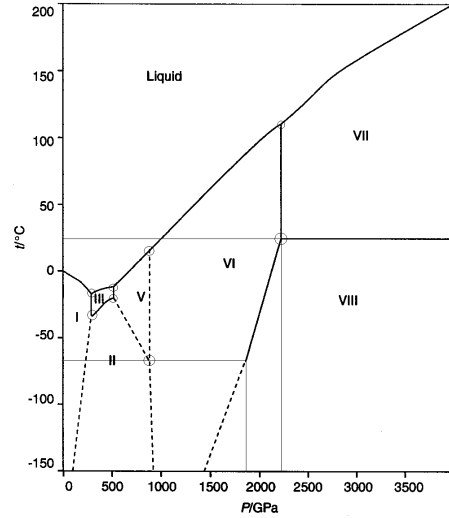
$$\text{ή} \quad \frac{786.15 \text{ K}}{T} = \frac{786.15 \text{ K}}{70 \text{ K}} - \ln \frac{101.325 \text{ kPa}}{21.0 \text{ kPa}}$$

$$\text{και τέλος } T = \frac{786.15 \text{ K}}{\frac{786.15 \text{ K}}{70 \text{ K}} - \ln \frac{101.325 \text{ kPa}}{21.0 \text{ kPa}}} = 81.4 \text{ K}$$

Η τιμή της βιβλιογραφίας για την θερμοκρασία του τριπλού σημείου του  $\text{CO}$  είναι  $68.13 \text{ K}$ , ενώ για την πίεση είναι  $15.4 \text{ kPa}$ . Σύμφωνα με την βιβλιογραφία το κανονικό σημείο ζέσεως είναι  $81.65 \text{ K}$ . Η γραφική και η αριθμητική επίλυση του προβλήματος έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Αυτά συμφωνούν πολύ καλά με την βιβλιογραφία για το τριπλό σημείο διότι υπάρχουν τα κατάλληλα δεδομένα κοντά στο τριπλό σημείο. Το μικρό σφάλμα στην εκτίμηση του κανονικού σημείου ζέσεως οφείλεται στις αποκλίσεις της συμπεριφοράς του αερίου από την Clausius-Clapeyron. Αν χρησιμοποιούσαμε δεδομένα για τους  $80 \text{ K}$  και  $85 \text{ K}$ , θα είχαμε καλύτερη σύμπτωση στο αποτέλεσμα.

#### Θέμα 4.

A) Στο διπλανό διάγραμμα φάσεων του  $H_2O$  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

Διακρίνονται 8 τριπλά σημεία, δηλ. σημεία συναντήσεως 3 γραμμών.

Η σχέση Clapeyron συνδέει την κλίση μιας καμπύλης ισορροπίας μεταξύ 2 φάσεων με την μεταβολή της εντροπίας και την αντίστοιχη μεταβολή του όγκου.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \Rightarrow \Delta s = \Delta v \frac{dP}{dT} \quad (7)$$

Εξετάζουμε την μετατροπή του πάγου VI σε πάγο VIII. (Για συντομία θα χρησιμοποιήσουμε τα αραβικά αντί τα λατινικά αριθμητικά.) Οι ποσότητες οι οποίες μας ενδιαφέρουν είναι μεταβολή εντροπίας ανά γραμμομόριο, δηλ.  $\Delta s = \Delta s_{6 \rightarrow 8} = s_8 - s_6$  και αντίστοιχα  $\Delta v = \Delta v_{6 \rightarrow 8} = v_8 - v_6$ .

Μας δίνονται πυκνότητες των φάσεων. Η πυκνότητα ορίζεται ως  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{n}{V} = \frac{M}{v}$  όπου  $M$  είναι η γραμμομοριακή μάζα και  $v$  ο γραμμομοριακός όγκος, οπότε  $v = \frac{M}{\rho}$ .

Επομένως:

$$\Delta v = v_8 - v_6 = \frac{M}{\rho_8} - \frac{M}{\rho_6} = M \left( \frac{1}{\rho_8} - \frac{1}{\rho_6} \right) \quad (8)$$

Επειδή παρατηρούμε ότι η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων VI και VIII είναι ευθεία, για να προσδιορίσουμε την κλίση της, αρκεί να αναγνωρίσουμε από το διάγραμμα τις συντεταγμένες 2 σημείων. Ως τέτοια διαλέγω τα άκρα της συνεχούς γραμμής τα οποία έχουν συντεταγμένες (περίπου)  $(T_1, P_1) = (-69^\circ\text{C}, 1860 \text{ GPa})$  και  $(T_2, P_2) = (24^\circ\text{C}, 2220 \text{ GPa})$ . Θέτω  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1}$

Τελικά έχουμε:

$$\Delta s_{6 \rightarrow 8} = \Delta v_{6 \rightarrow 8} \frac{dP}{dT} = M \left( \frac{1}{\rho_8} - \frac{1}{\rho_6} \right) \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1}$$

και με αντικατάσταση των αριθμητικών τιμών:

$$\begin{aligned} \Delta s_{6 \rightarrow 8} &= 18.02 \text{ g mol}^{-1} \left( \frac{1}{1.56 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{1.37 \text{ g cm}^{-3}} \right) \frac{2220 \text{ GPa} - 1860 \text{ GPa}}{(24 - (-69)) \text{ K}} = \\ &= 18.02 \text{ mol}^{-1} \times (-0.08890 \text{ cm}^3) \frac{360 \text{ GPa}}{93 \text{ K}} = -6.201 \text{ GPa cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \\ &= -6.201 \times 10^9 \text{ Pa} \times (10^{-2} \text{ m})^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -6.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

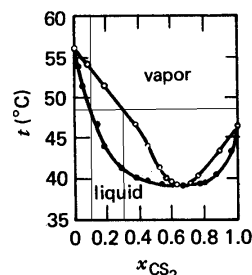
Επομένως η μεταβολή της εντροπίας ανά γραμμομόριο κατά την μετατροπή πάγου VI σε πάγο VIII είναι  $\Delta s_{6 \rightarrow 8} = -6.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Η πυκνότητα της φάσεως VII προκύπτει πάλι με τη βοήθεια της σχέσεως Clapeyron. Παρατηρούμε ότι η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων VII και VIII είναι οριζόντια στο διάγραμμα, άρα  $\frac{dT}{dP} = 0$

Λύνουμε την (7) ως προς μεταβολή του όγκου και αντικαθιστούμε όπως στην (8):

$$\Delta v = \Delta s \frac{dT}{dP} = M \left( \frac{1}{\rho_7} - \frac{1}{\rho_8} \right) = 0 \Rightarrow \rho_7 = \rho_8 = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$$

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 μίγμα θα εμφανίσει τον πρώτο ατμό σε θερμοκρασία η οποία είναι το σημείο ζέσεως του μίγματος με αυτή τη σύσταση. Επομένως στην χαμηλότερη καμπύλη του διαγράμματος για  $x_{\text{CS}_2} = 0.1$  η θερμοκρασία είναι  $48^\circ\text{C}$ . Στην ίδια θερμοκρασία βλέπουμε από την άλλη καμπύλη ότι η σύσταση της αέριας φάσεως είναι  $y_{\text{CS}_2} = 0.3$ .

Το τελευταίο ερώτημα δεν προκύπτει γραφικά, αλλά απαιτεί μερικές πράξεις χρησιμοποιώντας την σύσταση του ατμού.

Σύμφωνα με τον ορισμό της πυκνότητας  $\rho = \frac{m}{V}$ . Σε ορισμένο όγκο V υπάρχει μάζα

$m_1$  από το συστατικό 1 (ακετόνη) και  $m_2$  από το συστατικό 2 (διθειάνθρακα). Θεωρώ ότι οι ατμοί συμπεριφέρονται ως ιδανικά αέρια και θα χρησιμοποιήσω την καταστατική τους εξίσωση για να συνδέσω την πίεση με την πυκνότητα.

Η ολική πίεση είναι  $P = 1 \text{ atm}$  και ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών (Νόμος Dalton)  $P = P_1 + P_2$ . Με την βοήθεια της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων προκύπτει ότι  $n_i = \frac{P_i V}{RT}$ . Σύμφωνα, λοιπόν, με τον ορισμό του

γραμμομοριακού κλάσματος,  $y_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2} = \frac{P_i}{P_1 + P_2} = \frac{P_i}{P}$ , άρα  $P_i = y_i P$ .

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{V} = \frac{P_1 M_1 + P_2 M_2}{RT} = \frac{P}{RT} (y_1 M_1 + y_2 M_2)$$

$$M_1 = 3 \times 12.011 + 6 \times 1.008 + 15.999 = 58.08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_2 = 12.011 + 2 \times 32.06 = 76.13 \text{ g mol}^{-1}$$

Αντικαθιστούμε τις τιμές στην τελευταία σχέση και προκύπτει η τιμή της πυκνότητας του ατμού:

$$\rho = \frac{1 \text{ atm}}{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (48 + 273) \text{ K}} (0.7 \times 58.05 \text{ g mol}^{-1} + 0.3 \times 76.13 \text{ g mol}^{-1}) =$$

$$\rho = \frac{101325 \text{ Pa}}{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} 63.495 \text{ g} = 2411 \text{ g m}^{-3} = 2.41 \text{ g L}^{-1} = 0.00241 \text{ g cm}^{-3}$$

$$R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 101.325 \text{ kPa}, 1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}$$

9/9/2008