

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2009-10 (1.10.2010)

1. Σε πείραμα για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας εξατμίσεως της αιθανόλης μετρήθηκαν τα εξής ζεύγη τιμών τάσεως ατμών και θερμοκρασίας: 10 kPa – 29.2°C και 100 kPa – 78.0°C. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως της αιθανόλης.

Λύση:

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius – Clapeyron θεωρώντας ότι η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως δεν μεταβάλλεται στο διάστημα που εξετάζουμε (ή ισοδυνάμως ότι η τιμή Δh_{vap} που υπολογίζουμε είναι η μέση τιμή για το συγκεκριμένο διάστημα πιέσεων και θερμοκρασιών).

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \Delta h_{vap} = -R \frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} = -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta h_{vap} = -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{100 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}}}{\frac{1}{78.0 + 273.15} - \frac{1}{29.2 + 273.15}} \text{ K} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta h_{vap} = -8.314 \frac{\ln 10}{\frac{1}{351.15} - \frac{1}{302.35}} \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow \Delta h_{vap} = 41.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Κατά την εκτέλεση της άσκησης ζεσεοσκοπίας τοποθετήσατε 150 g H₂O σε δοχείο Dewar. Μετά τον προσδιορισμό του σημείου ζέσεως αυτού του νερού, την προσθήκη μικρής ποσότητας στερεού (περίπου 1 g) και τον προσδιορισμό του σημείου ζέσεως του διαλύματος, μετρήσατε την μάζα του δοχείου που περιείχε το διάλυμα και στο τέλος μετρήσατε την μάζα του κενού δοχείου. Από την διαφορά των ζυγίσεων προκύπτει ότι το διάλυμα είχε μάζα 200 g περίπου (μεταξύ 180 g και 210 g). Πώς είναι δυνατό να περιέχει περίπου 50 g περισσότερα το δοχείο μετά τον βρασμό;

Απάντηση:

Τα 150 g H₂O είναι σε θερμοκρασία δωματίου. Για να βράσει αυτή η ποσότητα χρησιμοποιήσατε ατμό ο οποίος υγροποιείται και παρέχει την ενθαλπία εξατμίσεως για την θέρμανση του υγρού. Ο υγροποιούμενος ατμός παραμένει στο δοχείο και στο τέλος εμφανίζεται κατά την ζύγιση.

Μπορούμε να εκτιμήσουμε το (ελάχιστο) ποσό υγροποιημένου ατμού (m_2). Η θερμοχωρητικότητα του υγρού είναι 1 cal/K g (από τον ορισμό του cal), η μεταβολή θερμοκρασίας της μάζας $m_1 = 150$ g του υγρού περίπου 80 K, ενώ η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως περίπου 41 kJ/mol. Έχουμε:

$$m_1 c \Delta T = n_2 \Delta h_{vap} \Rightarrow m_2 = \frac{m_1 c \Delta T}{\Delta h_{vap}} M \Rightarrow m_2 = \frac{150 \text{ g} \times 4.184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times 80 \text{ K}}{41 \text{ kJ mol}^{-1}} \times 18 \text{ g mol}^{-1} = 22 \text{ g}$$

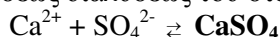
Η παρατηρούμενη διαφορά είναι μεγαλύτερη λόγω απωλειών και λόγω της ενδιάμεσης διακοπής θερμάνσεως, αποσυναρμολογήσεως, προσθήκης στερεού που απαιτούν επιπλέον θέρμανση.

Φυσικά δεν έχουμε αλλοιώσεις μάζας λόγω θερμοκρασίας (εκτός αν τα μόρια αποκτήσουν σχετικιστικές ταχύτητες).

3. Να υπολογίσετε τον (μέσο) συντελεστή ενεργότητας των ιόντων του CaSO₄ σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα όπου η διαλυτότητα του CaSO₄ είναι 6.0×10^{-3} mol/L. Το διάλυμα περιέχει και NaNO₃. Στην θερμοκρασία του πειράματος $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-5}$ mol²/L².

Λύση:

Εξετάζουμε την ισορροπία της αντιδράσεως διαλύσεως του στερεού CaSO₄.



Εφόσον το διάλυμα είναι κορεσμένο ισχύει $K_{sp} = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Τα 2 ιόντα προκύπτουν στο διάλυμα σε ίσες ποσότητες, δηλ.

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

και υποθέτουμε (ελλείψει πληροφοριών) ότι έχουν ίσους συντελεστές ενεργότητας, δηλ.

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_+ [\text{Ca}^{2+}] = \gamma_- [\text{SO}_4^{2-}] = \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

$$\text{Άρα } \alpha_{\text{Ca}^{2+}} = \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = \alpha = \sqrt{K_{sp}} \Rightarrow \alpha = \sqrt{2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Τελικώς, } \gamma_{\pm} = \frac{\alpha}{[\text{Ca}]} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \frac{5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}{6.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}} = 0.83$$

4. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του NaCl σε υδατικό διάλυμα περιεκτικότητας 4.00% σε NaCl κατά μάζα, το οποίο έχει πυκνότητα 0.9855 g/cm³ σε θερμοκρασία 100°C. Δίνονται $\rho(\text{H}_2\text{O}, 100^\circ\text{C}) = 0.95838 \text{ g/cm}^3$, $M(\text{NaCl}) = 58.423 \text{ g/mol}$.

Λύση:

Φαινόμενος είναι ο όγκος τον οποίο φαίνεται να καταλαμβάνει ένα συστατικό του διαλύματος αν υποθέσουμε ότι ξέρουμε τον όγκο του άλλου (κύριου) συστατικού, δηλ. του διαλύτη.

$V = V_1 + V_2$, όπου ο δείκτης 1 αντιστοιχεί στο H₂O και 2 στο NaCl. Εξετάζουμε μάζα διαλύματος m με περιεκτικότητα $\varepsilon = 0.04$.

Συνεπώς έχουμε για το H₂O $m_1 = m(1-\varepsilon)$ και $V_1 = m_1/\rho_1$, ενώ για το NaCl $m_2 = m\varepsilon$ και

$$V_2 = V - V_1 = \frac{m}{\rho} - \frac{m(1-\varepsilon)}{\rho_1}.$$

Άρα ο (φαινόμενος) μερικός γραμμομοριακός όγκος του NaCl είναι V_2/n_2 , όπου $n_2 = m_2/M_2$, συνεπώς:

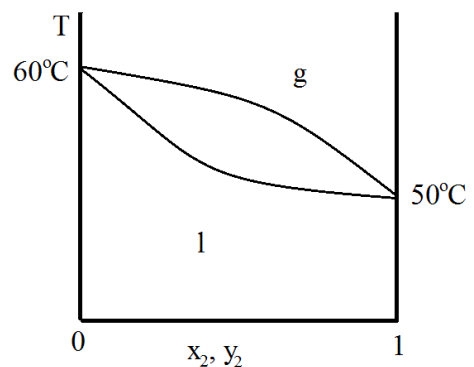
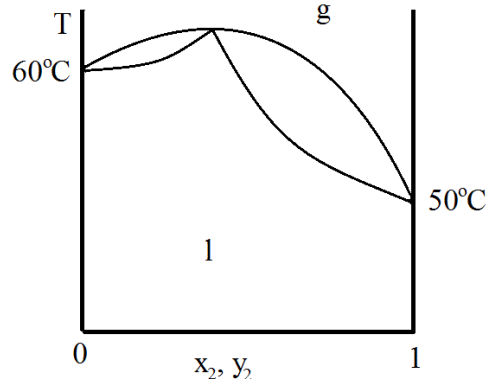
$$\tilde{v}_2 = \frac{V_2}{n_2} = \left[\frac{m}{\rho} - \frac{m(1-\varepsilon)}{\rho_1} \right] \frac{M_2}{m\varepsilon} = \left[\frac{1}{\rho} - \frac{(1-\varepsilon)}{\rho_1} \right] \frac{M_2}{\varepsilon} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \left[\frac{1}{0.9855 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{(1-0.04)}{0.95838 \text{ g cm}^{-3}} \right] \frac{58.423 \text{ g mol}^{-1}}{0.04} = 19.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

5. Σε πίεση 1 atm, το σημείο ζέσεως της ουσίας A είναι 60°C και της ουσίας B 50°C. Κατά την προσθήκη μικρής ποσότητας B σε καθαρή A παρατηρείται σημείο ζέσεως 61°C. Κατά την προσθήκη μικρής ποσότητας A σε καθαρή B θα παρατηρηθεί σημείο ζέσεως μεγαλύτερο ή μικρότερο από 50°C;

Λύση:

Αν το μίγμα δεν εμφανίζει αζεοτροπικό σημείο (βλ. σχήμα στα δεξιά), πρέπει με την προσθήκη του B, που έχει χαμηλότερο σημείο ζέσεως, να μειωθεί το σημείο ζέσεως του μίγματος. Παρατηρείται όμως το αντίθετο. Άρα πρέπει να σχηματίζεται αζεοτροπικό και μάλιστα μεγίστου (βλ. σχήμα κάτω αριστερά). Συνεπώς με προσθήκη A σε καθαρό B πάλι πρέπει να αυξηθεί το σημείο ζέσεως, δηλ. το αναμενόμενο σημείο ζέσεως θα είναι μεγαλύτερο από 50°C.



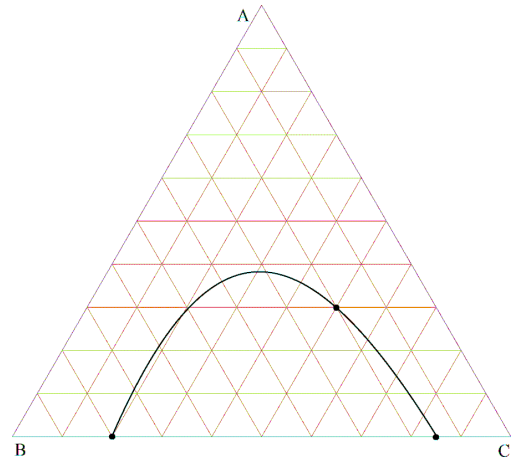
Η πρόβλεψη ότι το ζητούμενο σημείο ζέσεως θα είναι μεγαλύτερο από 50°C που βασίζεται στην προσθετική ιδιότητα αύξησης του σημείου ζέσεως ενός μίγματος δεν τηρεί μια βασική προϋπόθεση της ζεσεοσκοπίας: η προστιθέμενη ουσία να μην έχει σημαντική τάση ατμών.

Εδώ η A βράζει στους 60°C, άρα έχει μεγάλη τάση ατμών

6. Σε τριγωνικό διάγραμμα φάσεων ενός μίγματος τριών συστατικών A, B, C, να χαρακτηί η (προσεγγιστικά) η καμπύλη διαλυτότητας από τα εξής σημεία: $[x_A = 0, x_B = 0.8]$, $[x_A = 0, x_B = 0.15]$ και $[x_B = 0.2, x_C = 0.5]$

Λύση: →

7. Η μεταβολή της επιφανειακής τάσης υδατικού διαλύματος οργανικής ουσίας συναρτήσει της συγκεντρώσεως στους 30°C δίνεται από την εξίσωση: $\gamma = \gamma_0 - a \ln c$ όπου γ_0 η επιφανειακή τάση του διαλύτη και $a = 26.7 \text{ mN/m}$. Να υπολογισθούν: η επιφανειακή περίσσεια Γ_2 της ουσίας, ο αριθμός των μορίων της ουσίας ανά 1 m^2 και η επιφάνεια που καταλαμβάνει 1 μόριο. Η διαλυμένη ουσία είναι υδρόφιλη ή υδρόφοβη;



Λύση:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} = -\frac{1}{RT} (-a) = \frac{a}{RT} \Rightarrow$$

$$\Gamma_2 = \frac{26.7 \text{ mN m}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303.15 \text{ K}} = 0.0106 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} = 1.06 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

$$\Gamma_2 N_A = 1.06 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \times 6.022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6.38 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$$

$$\sigma = \frac{1}{\Gamma_2 N_A} = \frac{1}{6.38 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}} = 1.567 \times 10^{-19} \text{ m}^2 = 16 \text{ \AA}^2$$

Η διαλυμένη ουσία είναι υδρόφοβη διότι $\Gamma_2 > 0$, δηλ. συσσωρεύεται στην επιφάνεια του νερού.

8. Τα ακόλουθα δεδομένα ευρέθησαν για την προσρόφιση 200 mL υδατικού διαλύματος οξικού οξέος σε ζώανθρακα σε θερμοκρασία $T = 273.15 \text{ K}$.

C_0 (M) (αρχική)	C_e (M) (ισορροπίας)	m (g) ζώανθρακα
0.503	0.434	3.96
0.252	0.202	3.94

Αν υποθέσουμε ότι τα δεδομένα ακολουθούν την ισόθερμη του Freundlich, $n_s = k C_e^{1/n}$, όπου n_s είναι ο αριθμός των mol του προσροφημένου οξικού οξέος ανα g ζώανθρακα, να προσδιορισθούν οι σταθερές k, n.

Λύση:

$$n_s = k C_e^{1/n} \Rightarrow \ln n_s = \ln k + \frac{\ln C_e}{n}$$

$$n_s = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

C_0 mol/L	C_e mol/L	m g	$C_0 - C_e$ mol/L	$(C_0 - C_e)V$ mol	n_s mmol/g	$\ln n_s$	$\ln C_e$
0.503	0.434	3.96	0.069	0.0138	3.48	-5.661	-0.835
0.252	0.202	3.94	0.050	0.0100	2.54	-5.976	-1.599

Πρέπει να λυθεί το σύστημα:

$$\left. \begin{aligned} -5.661 &= \ln k - \frac{0.835}{n} \\ -5.976 &= \ln k - \frac{1.599}{n} \end{aligned} \right\} \Rightarrow -5.661 + 5.976 = \frac{-0.835 + 1.599}{n} \Rightarrow n = \frac{0.764}{0.315} = 2.43$$

$$\ln k = -5.661 + \frac{0.835}{2.43} = -5.317 \Rightarrow k = 4.91 \times 10^{-3}$$

9. Να ορίσετε τον συντελεστή κατανομής K_c μιας ουσίας (π.χ. I_2) μεταξύ δύο μη μιγνυμένων φάσεων (π.χ. H_2O και C_6H_{14}) και να περιγράψετε με συντομία τη μέθοδο προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$ σε υδατικό διάλυμα όταν είναι γνωστός ο συντελεστής κατανομής του I_2 μεταξύ νερού και εξανίου.

Απάντηση:

$$K_c = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w}$$

Στο νερό αποκαθίσταται η ισορροπία της αντίδρασης που μας ενδιαφέρει. Μεταξύ νερού και εξανίου αποκαθίσταται η ισορροπία κατανομής του I_2 . Ογκομετρούμε την $[I_2]_o$ απ' όπου με την K_c υπολογίζουμε την $[I_2]_w$. Ογκομετρούμε την ολική συγκέντρωση I_2 και I_3^- , άρα από την $[I_2]_w$ που μόλις υπολογίσαμε, βρίσκουμε την $[I_3^-]$. Γνωρίζοντας την ολική συγκέντρωση I και I_3^- από την προσθήκη γνωστής ποσότητας KI προσδιορίζουμε την $[I^-]$. Έτσι υπολογίσαμε και τις 3 συγκεντρώσεις που εμφανίζονται στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης:

$$K_r = \frac{[I_3^-]}{[I_2]_w [I^-]}$$

10. Σε θερμιδόμετρο που περιέχει 100 g νερού θερμοκρασίας $20^\circ C$ προσθέτουμε 100 g νερού θερμοκρασίας $30^\circ C$. Μετά την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας, η θερμοκρασία του συστήματος είναι $23^\circ C$. Να βρεθεί η θερμοχωρητικότητα του θερμιδομέτρου. Δίνεται η ειδική θερμότητα του νερού $c_{H_2O} = 1.0 \text{ cal/(g } ^\circ C)$.

Λύση:

Η ολική ενθαλπία είναι σταθερή, δηλ. $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$, όπου ΔH_1 αφορά την θέρμανση των 100 g H_2O , ΔH_2 την θέρμανση του θερμιδομέτρου και ΔH_3 την ψύξη των άλλων 100 g H_2O .

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = m_1 c_p (T - T_1) + C_\theta (T - T_1) + m_2 c_p (T - T_2) = 0 \Rightarrow$$

$$C_\theta = -\frac{m_1 c_p (T - T_1) + m_2 c_p (T - T_2)}{T - T_1} = -\frac{m_1 c_p (2T - T_1 - T_2)}{T - T_1} \Rightarrow$$

$$C_\theta = -\frac{100 \text{ g} \times 1 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1} (2 \times 23 - 20 - 30) \text{ K}}{(23 - 20) \text{ K}} = 133 \text{ cal K}^{-1}$$

1,5/10/2010

1/3/2011