

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2010-2011 (21.2.2011)

1. Ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον μπορεί να υπολογισθεί από τις παραμέτρους της καταστατικής εξίσωσης virial [ $Pv = RT + PB(T)$ ] με τη σχέση  $\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[ T \frac{dB}{dT} - B \right]$ . Να υπολογισθεί η τιμή του συντελεστή για το ξένο σε θερμοκρασία 25.0°C, εφόσον είναι γνωστά τα εξής: γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα σε 25°C 20.8 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $B(T) = a_0 + a_1 \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) + a_2 \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)^2$ , όπου  $T_0 = 298.15$  K,  $a_0 = -130$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>,  $a_1 = -262$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>,  $a_2 = -87$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

Λύση:

Χρειαζόμαστε την τιμή του δεύτερου συντελεστή virial και της παραγώγου του στην θερμοκρασία των 25°C.

$$B(T) = a_0 + a_1 \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) + a_2 \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)^2 = a_0 + a_1 \frac{T_0}{T} - a_1 + a_2 \frac{T_0^2}{T^2} - 2a_2 \frac{T_0}{T} + a_2 \Rightarrow$$

$$B(T_0) = a_0$$

$$\frac{dB(T)}{dT} = -a_1 \frac{T_0}{T^2} - 2a_2 \frac{T_0^2}{T^3} + 2a_2 \frac{T_0}{T^2} \Rightarrow \frac{dB(T_0)}{dT} = -a_1 \frac{T_0}{T_0^2} - 2a_2 \frac{T_0^2}{T_0^3} + 2a_2 \frac{T_0}{T_0^2} = -\frac{a_1}{T_0}$$

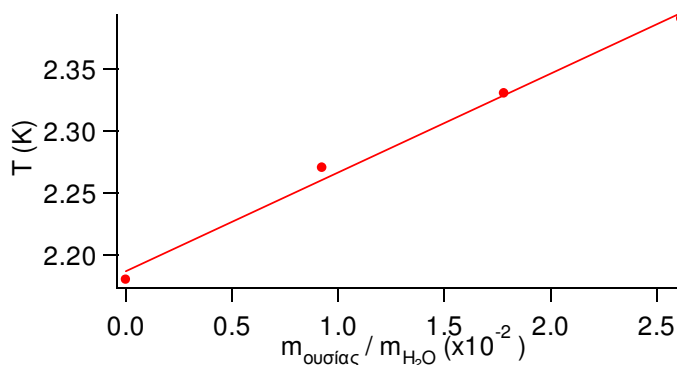
$$\mu_{JT}(T_0) = \frac{1}{c_p(T_0)} \left[ T_0 \frac{dB(T_0)}{dT} - B(T_0) \right] = \frac{1}{c_p(T_0)} \left[ T_0 \left( -\frac{a_1}{T_0} \right) - a_0 \right] = -\frac{a_0 + a_1}{c_p} \Rightarrow$$

$$\mu_{JT}(25^\circ\text{C}) = -\frac{(-130 - 262) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{20.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \frac{392}{20.5} \frac{(10^{-2} \text{ m})^3 \text{ K}}{\text{N m}} = 19.2 \times 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{N m}^{-2}} = 1.92 \frac{\text{K}}{10^5 \text{ Pa}}$$

$$\mu_{JT}(\text{Xe}, 25^\circ\text{C}) = 1.92 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

2. Οι μετρήσεις που κατέγραψαν δύο φοιτήτριες κατά την εκτέλεση της ασκήσεως «Προσδιορισμός μοριακής μάζας από μετρήσεις ζεσεοσκοπίας» φαίνονται στο διάγραμμα. Τα πειραματικά σημεία περιγράφονται από ευθεία με εξίσωση  $T = 8.0 \text{ K} \frac{m_{\text{ουσιας}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} + 2.19 \text{ K}$ . Να

υπολογίσετε την γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας. Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι μονάδες των μεγεθών. Δίνεται η ζεσεοσκοπική σταθερά του νερού  $K_b = 0.511 \text{ K kg mol}^{-1}$ .



Λύση:

Η επεξεργασία του διαγράμματος βασίζεται στην εξίσωση της ζεσεοσκοπίας, δηλ.

$$\Delta T = T - T_0 = K_b m = K_b \frac{n_x}{m_w} = K_b \frac{m_x}{M_x m_w} = \frac{K_b}{M_x} \frac{m_x}{m_w} \Rightarrow T = \frac{K_b}{M_x} \frac{m_x}{m_w} + T_0$$

Από την σύγκριση της τελευταίας σχέσεως με την εξίσωση της ευθείας προκύπτει ότι

$$\frac{K_b}{M_x} = 8.0 \text{ K} \Rightarrow M_x = \frac{K_b}{8.0 \text{ K}} = \frac{0.511 \text{ K kg mol}^{-1}}{8.0 \text{ K}} = 0.064 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

3. Αναμιγνύουμε 100 mL διαλύματος 0.2 mol L<sup>-1</sup> BaCl<sub>2</sub> με 100 mL διαλύματος 0.2 mol L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>. Να υπολογισθεί η ιοντική ισχύς του μίγματος, αν είναι γνωστή η σταθερά γινομένου διαλυτότητας  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ .

Λύση:

Αφού η  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$  και η  $[\text{Cl}^-]$  είναι σε περίσσεια σε σχέση με την αρχική  $[\text{Ag}^+]$ , η τελευταία πρέπει να είναι της τάξεως  $10^{-9} \text{ mol/L}$ , δηλ. θα είναι αμελητέα σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των άλλων συστατικών του μίγματος, τα οποία είναι:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{V_1 C_1}{V_1 + V_2} = \frac{100 \text{ mL} \times 0.2 \text{ M}}{100 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{V_2 C_2}{V_1 + V_2} = \frac{100 \text{ mL} \times 0.2 \text{ M}}{100 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2V_1 C_1 - V_2 C_2}{V_1 + V_2} = \frac{2 \times 100 \text{ mL} \times 0.2 \text{ M} - 100 \text{ mL} \times 0.2 \text{ M}}{100 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] \approx \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10} \text{ M}^2}{0.1 \text{ M}} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{Άρα: } I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 z_i^2 C_i = \frac{1}{2} (2^2 [\text{Ba}^{2+}] + 1^2 [\text{NO}_3^-] + 1^2 [\text{Cl}^-] + 1^2 [\text{Ag}^+]) \Rightarrow$$

$$I = \frac{1}{2} (4 \times 0.1 \text{ M} + 0.1 \text{ M} + 0.1 \text{ M} + 1.8 \times 10^{-9} \text{ M}) = 0.3 \text{ M}$$

4. Σε ένα ορισμένο μίγμα δύο συγκεκριμένων συστατικών 1 και 2 με σύσταση  $x_1$  είναι γνωστοί οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι  $v_1$  και  $v_2$ . Να υπολογισθεί η πυκνότητα του μίγματος.

Λύση:

Από τον ορισμό του μερικού γραμμομοριακού όγκου προκύπτει η ολοκληρωμένη σχέση:

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2$$

Από τον ορισμό της πυκνότητας έχουμε:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Η μάζα του μίγματος είναι:

$$m = m_1 + m_2 = n_1 M_1 + n_2 M_2$$

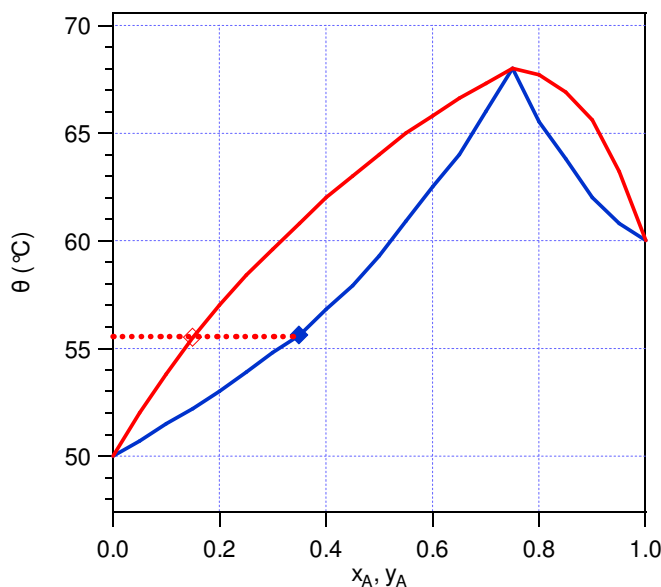
$$\rho = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2}$$

5. Σε πίεση 1 atm, οι ουσίες A, με κανονικό σημείο ζέσεως  $60^\circ\text{C}$ , και B, με κανονικό σημείο ζέσεως  $50^\circ\text{C}$ , σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα με σύσταση  $x_A = 0.75$  το οποίο έχει σημείο ζέσεως  $68^\circ\text{C}$ . Αν ένα μίγμα των A και B έχει σύσταση υγρής φάσεως  $x_A = 0.20$ , ποια από τις επόμενες τιμές είναι η πιθανότερη σύσταση της αέριας φάσεως:  $y_A < 0$ ,  $0 < y_A < 0.20$ ,  $0.20 < y_A < 0.75$ ,  $0.75 < y_A < 0.80$ ,  $0.80 < y_A < 1$ ,  $1 < y_A$ . Εξηγήστε την απάντησή σας με (ποιοτικά σωστό) διάγραμμα.

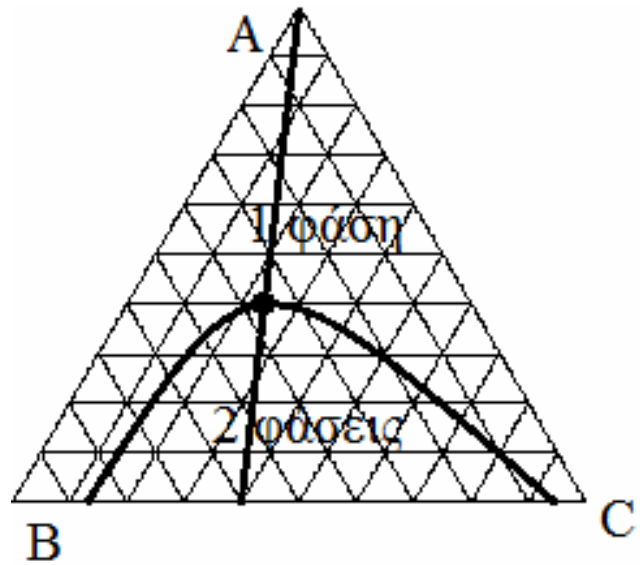
Λύση:

Το διάγραμμα είναι σύμφωνο με τα δεδομένα.

Χωρίς αμφιβολία η αέρια φάση έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε A από την υγρή, αλλά φυσικά μεγαλύτερη από 0, δηλ.  $0 < y_A < 0.20$ ,



6. Ένα σύστημα τριών συστατικών A, B, C, παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα στα συστατικά B και C. Στο τριγωνικό διάγραμμα που δίνεται τοποθετήστε τα σημεία που παριστάνουν:  
 (i) Αρχική σύνθεση του δυαδικού συστήματος B, C:  $x_B = 0.6$   $x_C = 0.4$ . (ii) Προσθήκη σε αυτό του συστατικού A μέχρι διαυγάσεως, που συμβαίνει όταν  $x_A = 0.4$ . Με τη βοήθεια του σημείου (ii) να χαράξετε (ποιοτικά) την καμπύλη διαλυτότητας και να σημειώσετε τις περιοχές μίας και δύο φάσεων του συστήματος A, B, C.



7. Από σειρά τιμών της επιφανειακής τάσης για αραιά διαλύματα φαινόλης-νερού στους 293 K κατασκευάζεται η αντίστοιχη καμπύλη επιφανειακής τάσεως συναρτήσει συγκέντρωσης. Σε συγκέντρωση 0.02 mol/L, η κλίση της καμπύλης αυτής ισούται με  $-0.10 \text{ N m}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ . Να υπολογίσετε την επιφανειακή περίσσεια  $\Gamma_2$  της φαινόλης και την μέση επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε μόριο φαινόλης στη συγκέντρωση που δόθηκε. Από την τιμή του  $\Gamma_2$ , τι συμπεραίνετε για τη φαινόλη, είναι υδρόφιλη ή υδρόφοβη; Δίνεται η έκφραση της ισόθερμης Gibbs:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad [R = 8.31 \text{ J/(mol K)}, N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ μόρια/mol}, 1 \text{ J} = 1 \text{ N m}]$$

Λύση:

$$d \ln c = \frac{dc}{c}$$

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} c \frac{d\gamma}{dc} \Rightarrow \Gamma_2 = -\frac{1}{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293 \text{ K}} \times 0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left( -0.10 \frac{\text{N L}}{\text{m mol}} \right) = 8.2 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

$$A = \frac{1}{\Gamma_2} = \frac{1 \text{ m}^2}{8.2 \times 10^{-7} \text{ mol}} = 1.22 \times 10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \text{ \AA}$$

$$\sigma = \frac{A}{N_A} = \frac{1.22 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2.0 \times 10^{-18} \text{ m}^2 = 200 \text{ \AA}^2$$

$\Gamma_2 > 0$  σημαίνει ότι η φαινόλη συγκεντρώνεται στην επιφάνεια, άρα είναι υδρόφοβη.

8. Τα ακόλουθα δεδομένα ευρέθησαν για την προσρόφηση 200 mL υδατικού διαλύματος οξικού οξέος σε ζωάνθρακα σε θερμοκρασία  $T = 293 \text{ K}$ .

$C_0$ (M)	C (M)	m (g) ζωάνθρακα	$C_0-C$ (M)	$n_s$	$C/n_s$
αρχική	τελική (ισορροπίας)				
0.50	0.45	4.0	0.05	$2.50 \times 10^{-3}$	180
0.25	0.21	3.9	0.04	$2.05 \times 10^{-3}$	102

Υποθέτουμε ότι τα δεδομένα ακολουθούν την ισόθερμη του Langmuir που μπορεί να γραφεί

$$\frac{c}{n_s} = \frac{1}{bn_m} + \frac{1}{n_m} c, \text{ όπου } n_s \text{ ο αριθμός των mol της προσροφημένης ουσίας ανα g προσροφητή, } n_m \text{ ο}$$

αντίστοιχος μέγιστος αριθμός mol για το σχηματισμό μονομοριακής στιβάδας και b σταθερά. Να ευρεθεί το  $n_m$  και η ειδική επιφάνεια A του προσροφητή. Υποθέτουμε ότι η διατομή των μορίων της

προσροφημένης ουσίας μπορεί να γραφεί  $\sigma_\mu = \left( \frac{M}{N_A \rho} \right)^{2/3}$ , όπου M το μοριακή μάζα της ουσίας ( $M =$

60 g/mol για το οξικό οξύ) και  $\rho$  η πυκνότητα που λαμβάνεται ως  $1.0 \text{ g/cm}^3$ .

Λύση:

Αντικαθιστούμε τα 2 ζεύγη δεδομένων στην εξίσωση της ευθείας για να προσδιορίσουμε την κλίση:

$$\frac{1}{n_m} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{102 - 180}{0.21 - 0.45} \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow n_m = 3.08 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$$\sigma_\mu = \left( \frac{M}{N_A \rho} \right)^{2/3} \Rightarrow \sigma_\mu = \left( \frac{60 \text{ g mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.0 \text{ g cm}^3} \right)^{2/3} = 2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$A = \sigma_\mu (n_m N_A) = 2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \times 3.08 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{mol}} = 410 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

9. β) 150 g νερού θερμοκρασίας 20°C αναμιγνύονται με 150 g νερού θερμοκρασίας 30°C σε θερμιδόμετρο (που βρίσκεται σε θερμοκρασία 20°C). Μετά την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας, η τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι 23.5°C. Να βρεθεί η θερμοχωρητικότητα του θερμιδομέτρου. Δίνεται η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού  $c_p = 1.0 \text{ cal/(g K)}$

Λύση:

Η ενθαλπία του συνολικού συστήματος διατηρείται. Ονομάζουμε  $\Delta H_1$  την μεταβολή της ενθαλπίας του ψυχρού νερού,  $\Delta H_2$  την μεταβολή του δοχείου και  $\Delta H_3$  την μεταβολή του θερμού νερού.

$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$ , με  $\Delta H_1 = m_1 c_p (T_f - T_1)$ , ομοίως  $\Delta H_2 = m_2 c_p (T_f - T_2)$ ,  $\Delta H_3 = C_\theta (T_f - T_1)$ .

Αντικαθιστούμε και λύνουμε ως προς την θερμοχωρητικότητα του δοχείου.

$$C_\theta = -m_1 c_p - m_2 c_p \frac{T_f - T_2}{T_f - T_1} = -150 \text{ g} \times 1 \frac{\text{cal}}{\text{K g}} - 150 \text{ g} \times 1 \frac{\text{cal}}{\text{K g}} \frac{23.5 - 30}{23.5 - 20} = 128.6 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

21/2/2011