

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)
Εξετάσεις: Περίοδος Μαΐου 2011-2012 (5.6.2012)

1. Να προσδιορισθεί ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον σε 283 K και 2 bar αερίου το οποίο περιγράφεται από το διπλανό διάγραμμα ισηθαλικών καμπυλών.

Λύση:

Ο συντελεστής Joule-Thomson ορίζεται από τη σχέση

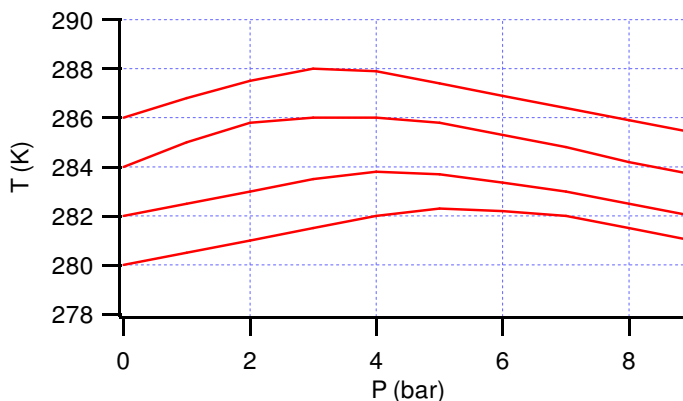
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Επομένως χρειαζόμαστε την κλίση της ισηθαλικής καμπύλης που να περνά από τις δεδομένες συντεταγμένες. Η δεύτερη καμπύλη

από κάτω ικανοποιεί την απαίτηση αυτή [σε αντίθετη περίπτωση θα χρησιμοποιούσαμε δύο γειτονικές καμπύλες και θα υπολογίζαμε το σταθμισμένο μέσο όρο]. Αναγνωρίζω τις συντεταγμένες δύο σημείων γύρω από τις επιθυμητές συντεταγμένες για να υπολογίσω αριθμητικά την κλίση της καμπύλης.

$P_1 = 0 \text{ bar}$, $T_1 = 282.0 \text{ K}$, $P_2 = 4 \text{ bar}$, $T_2 = 283.8 \text{ K}$. Άρα έχω:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{283.8 - 282.0 \text{ K}}{4 - 0 \text{ bar}} = 0.45 \text{ K bar}^{-1}$$



2. Σε πείραμα ζεσεοσκοπίας το σημείο ζέσεως (όπως εμφανίζεται στο θερμόμετρο Beckmann) του καθαρού νερού βρέθηκε $T_0 = 3.24 \text{ K}$. Όταν διαλύσουμε 1.23 g μιας ουσίας το σημείο ζέσεως γίνεται 3.42 K. Πόσο γίνεται το σημείο ζέσεως όταν διαλύσουμε επιπλέον 0.89 g της ίδιας ουσίας;

Λύση:

Η σχέση που μας δίνει την αύξηση του σημείου ζέσεως είναι:

$$\Delta T_b = T - T_0 = K_b m = K_b \frac{n_2}{m_1} = K_b \frac{m_2}{M_2} \frac{m_1}{m_1} = \frac{K_b}{M_2} \frac{m_2}{m_1} \Rightarrow T = T_0 + \frac{K_b}{M_2} \frac{m_2}{m_1} = T_0 + A m_2$$

όπου m_1 και m_2 είναι οι μάζες του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας, K_b η σταθερά ζεσεοσκοπίας του διαλύτη και M_2 η γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας. Κατά την δεύτερη προσθήκη το m_2 μεταβάλλεται σε m_2' (που αποτελεί την συνολική διαλυμένη ποσότητα) και η T σε T' και ισχύει

$$T' = T_0 + \frac{K_b}{M_2} \frac{m_2'}{m_1} = T_0 + A m_2'$$

Η πρώτη σχέση δίνει

$$A = \frac{T - T_0}{m_2} \text{ και με αντικατάσταση στην δεύτερη δίνει}$$

$$T' = T_0 + \frac{T - T_0}{m_2} m_2' \Rightarrow T' = 3.24 \text{ K} + \frac{3.42 \text{ K} - 3.24 \text{ K}}{1.23 \text{ g}} \times (1.23 + 0.89) \text{ g} = 3.55 \text{ K}$$

3. Σε διάλυμα 0.2 mol/kg KNO_3 η μοριακότητα των ιόντων IO_4^- κορεσμένου διαλύματος KIO_4 βρέθηκε $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ σε 25°C . Ποια είναι η τιμή του K_{sp} του KIO_4 , αν η παράμετρος A της θεωρίας Debye-Hückel έχει τιμή $0.5 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$;

Λύση:

$$K_{sp}(\text{KIO}_4) = \alpha_{\text{K}^+} \alpha_{\text{IO}_4^-} = \gamma_{\text{K}^+} [\text{K}^+] \gamma_{\text{IO}_4^-} [\text{IO}_4^-]$$

Σύμφωνα με τη θεωρία Debye-Hückel οι συντελεστές ενεργότητας δίνονται από τη σχέση

$$\log \gamma = -Az^2 \sqrt{I}. \text{ Συνεπώς } \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{IO}_4^-} = \gamma \text{ και } K_{sp}(\text{KIO}_4) = \gamma^2 [\text{K}^+][\text{IO}_4^-].$$

Η ιοντική ισχύς δίνεται από τη σχέση

$$I = \frac{1}{2} \left([K^+] + [NO_3^-] + [IO_4^-] \right)$$

Από την αρχή ηλεκτρικής ουδετερότητας έχουμε $[K^+] = [NO_3^-] + [IO_4^-] = C_{KNO_3} + C_{KIO_4}$, άρα

$$I = C_{KNO_3} + C_{KIO_4} \Rightarrow I = 0.2 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} + 4.2 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 0.20042 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Επομένως

$$\log \gamma = -0.5 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \sqrt{0.20042 \text{ mol kg}^{-1}} = -0.2238 \text{ και}$$

$$K_{sp} = 10^{-2A\sqrt{I}} [K^+][IO_4^-] = 10^{-2 \times 0.2238} \times 0.2042 \text{ mol kg}^{-1} \times 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$$

4. Υδατικό διάλυμα ουσίας X έχει συγκέντρωση 1.050 mol/L και γραμμομοριακό κλάσμα 0.021. Ποιος είναι ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος της ουσίας X. Δίνεται ο γραμμομοριακός όγκος του H₂O σε 20°C 18.048 cm³/mol.

Λύση:

Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος δίνεται από τη σχέση

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2} = \frac{V}{n_2} - \frac{n_1}{n_2} v_1^*$$

$$\frac{V}{n_2} = \frac{1}{C_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \frac{1}{x_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} + 1 \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{x_2} - 1$$

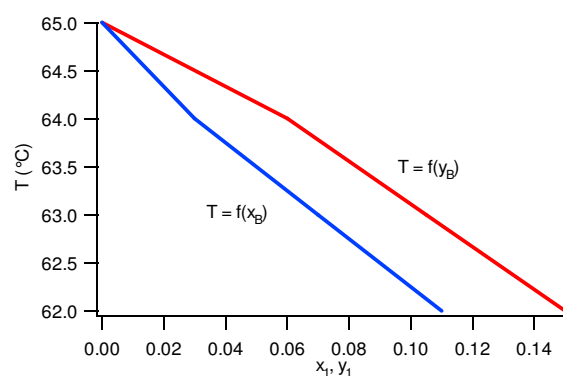
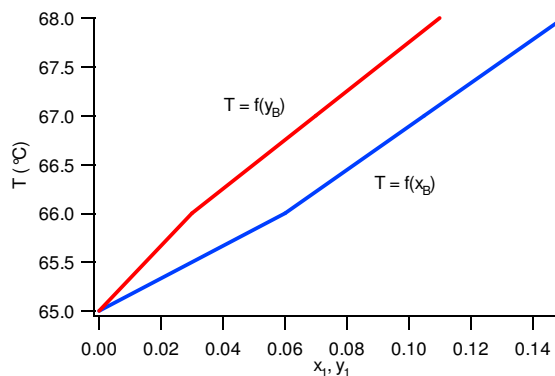
Σύνδυάζοντας τις σχέσεις έχουμε:

$$\tilde{v}_2 = \frac{1}{C_2} - \left(\frac{1}{x_2} - 1 \right) v_2^* \Rightarrow \tilde{v}_2 = \frac{1 \text{ L}}{1.050 \text{ mol}} - \left(\frac{1}{0.021} - 1 \right) \times 18.048 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 111 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

5. Η ένωση A έχει σημείο ζέσεως 65°C και δείκτη διαθλάσεως $n_A = 1.3223$ και η ένωση B $n_B = 1.5764$. Κατά την ανάμιξη 25 mL A με 1 mL B, παρατηρείται σημείο ζέσεως $T_1 = 67^\circ\text{C}$. Η υγρή ή η αέρια φάση έχει μεγαλύτερο δείκτη διαθλάσεως; Σχεδιάστε κατάλληλο διάγραμμα.

Λύση:

Το διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως στην περιοχή του καθαρού συστατικού A μπορεί να μια από τις δυο ακόλουθες μορφές



Εφόσον το μίγμα έχει σημείο ζέσεως μεγαλύτερο από την A, πρέπει να ισχύει το αριστερό διάγραμμα. Εκεί φαίνεται ότι η αέρια φάση έχει $y_B < x_B$. Δοθέντος ότι ο δείκτης διαθλάσεως της B είναι μεγαλύτερος από της A, ο δείκτης διαθλάσεως της υγρής φάσεως είναι μεγαλύτερος από της αέριας φάσεως.

Χρήσιμες τιμές: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$

Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι μονάδες όλων των μεγεθών.

7/6/2012