

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2012-2013 (25.2.2013)

1. Ακετόνη θερμοκρασίας 332.6 K υπό πίεση 1.5 bar υποβάλλεται σε ισηθαλπική εκτόνωση μέχρι πίεση 1.0 bar. Να υπολογισθεί η τελική θερμοκρασία με τη βοήθεια της καταστατικής εξίσωσης van der

Waals, αν $\mu_{JT} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}$, όπου $a = 16.02 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$ και $b = 0.1124 \text{ L mol}^{-1}$, ενώ $c_p = 80.6 \text{ J mol}^{-1}$

K^{-1} .

Λύση

Από την σχέση που δίνεται θα υπολογίσουμε την τιμή του συντελεστή Joule-Thomson και με την βοήθεια του ορισμού του συντελεστή θα προσδιορίσουμε την τελική θερμοκρασία.

$$\begin{aligned}\mu_{JT} &= \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \frac{\frac{2 \times 16.02 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 332.6 \text{ K}} - 0.1124 \text{ L mol}^{-1}}{80.6 \text{ J mol}^{-1}} = \\ &= \frac{\frac{32.04 \times 10^5 \text{ Pa} \left((0.1 \text{ m})^3 \right)^2 \text{ mol}^{-1}}{2765.4 \text{ J}} - 0.1124 (0.1 \text{ m})^3 \text{ mol}^{-1}}{80.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \frac{1.159 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 0.1124 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{80.6 \text{ J}} \text{ K} = \\ &= 1.298 \times 10^{-5} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = 1.298 \frac{\text{K}}{\text{bar}}\end{aligned}$$

Ο ορισμός του συντελεστή Joule-Thomson είναι:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} \Rightarrow \Delta T = \mu_{JT} \Delta P \Rightarrow T_2 - T_1 = \mu_{JT} (P_2 - P_1) \Rightarrow T_2 = T_1 + \mu_{JT} (P_2 - P_1) \Rightarrow$$

$$T_2 = 332.6 \text{ K} + 1.298 \frac{\text{K}}{\text{bar}} (1 \text{ bar} - 1.5 \text{ bar}) = 332.6 \text{ K} - 0.649 \text{ K} = 331.95 \text{ K}$$

2. Πείραμα ζεσεοσκοπίας προσδιόρισε την φαινόμενη γραμμομοριακή μάζα του NaCl σε 57.0 g/mol. Να υπολογίσετε τον αριθμό van't Hoff για το συγκεκριμένο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα.

Λύση

Ο αριθμός van't Hoff (i) δηλώνει τον αριθμό των σωματιδίων στα οποία δίσταται ένα μόριο. Όσο πιο μεγάλος ο αριθμός αυτός τόσο πιο μικρή η φαινόμενη γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας. Ο αριθμός δίνεται από τη σχέση:

$$i = \frac{M}{M_\phi} = \frac{22.98997 + 35.453}{57.0} = \frac{58.443}{57.0} = 1.025$$

Για μια ιοντική ένωση όπως το NaCl η τιμή του i έπρεπε να είναι πολύ κοντά στο 2, άρα δεν ήταν καλό το πείραμα που έδωσε αυτό το αποτέλεσμα.

3. Να υπολογίσετε τον συντελεστή ενεργότητας των υπεριοδικών ιόντων σε διάλυμα KNO_3 0.10 mol/kg κορεσμένο σε KIO_4 , όπου $[\text{IO}_4^-] = 0.0057 \text{ mol/kg}$. Δίνεται η σταθερά γινομένου διαλυτότητας του KIO_4 στην θερμοκρασία του πειράματος $K_{sp} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$.

Λύση

Ο συντελεστής ενεργότητας γ ορίζεται από τη σχέση $\alpha = \gamma m$, όπου α και m είναι η ενεργότητα και η μοριακότητα κατά μάζα ενός ιόντος. Στην περίπτωση του KIO_4 , το γινόμενο διαλυτότητας μας παρέχει πληροφορίες για τις ενεργότητες των ιόντων του δυσδιάλυτου άλατος, ενώ γνωρίζουμε απ' ευθείας τις τιμές των μοριακότητων τους.

$$K_{sp} = \alpha_+ \alpha_- = \gamma_+ [K^+] \gamma_- [IO_4^-] \Rightarrow \gamma_\pm^2 = \frac{K_{sp}}{[K^+] [IO_4^-]} \Rightarrow \gamma_\pm = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[K^+] [IO_4^-]}}$$

Από την αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας βρίσκουμε την μοριακότητα των ιόντων K^+ :

$$[K^+] = [NO_3^-] + [IO_4^-] = (0.1 + 0.0057) \text{ mol kg}^{-1} = 0.1057 \text{ mol kg}^{-1}.$$

$$\text{Άρα: } \gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[K^+][IO_4^-]}} = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-4}}{0.1057 \times 0.0057}} = \sqrt{0.4647} = 0.68$$

4. Δίνεται το διάγραμμα μερικών γραμμομοριακών όγκων (σε cm^3/mol) για μίγματα νερού και αμμωνίας. Σχηματίζουμε μίγμα από 100 g H_2O και 17 g NH_3 . Να υπολογισθεί ο όγκος του μίγματος.

Λύση

Θα χρησιμοποιήσουμε τη σχέση $V = n_1 v_1 + n_2 v_2$

Χρησιμοποιούμε τον δείκτη 1 για H_2O και 2 για NH_3 .

$$n_1 = \frac{100 \text{ g}}{18.015 \text{ g mol}^{-1}} = 5.55 \text{ mol} \text{ και}$$

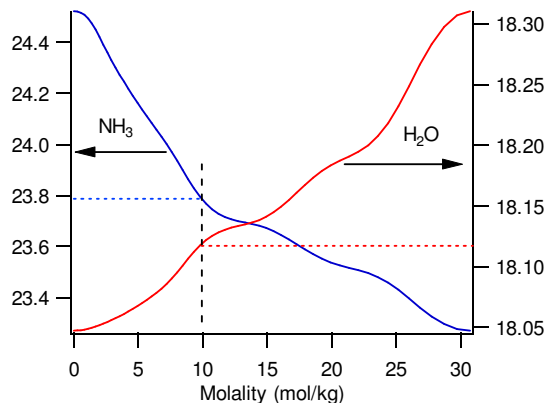
$$n_2 = \frac{17 \text{ g}}{17.030 \text{ g mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}$$

Άρα η μοριακότητα του διαλύματος που σχηματίζεται

$$\text{είναι } m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{1.00 \text{ mol}}{100 \text{ g}} = 10 \text{ mol kg}^{-1}$$

Εντοπίζουμε στο διάγραμμα τις τιμές των μερικών γραμμομοριακών όγκων των 2 συστατικών σε αυτή την τιμή της μοριακότητας οι οποίες είναι $18.12 \text{ cm}^3/\text{mol}$ για το H_2O και $23.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ για την NH_3 .

$$\text{Συνεπώς } V = n_1 v_1 + n_2 v_2 = 5.55 \text{ mol} \times 18.12 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} + 1.00 \text{ mol} \times 23.78 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 124.34 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$



5. Το κανονικό σημείο ζέσεως της ακετόνης είναι $T_A = 56^\circ\text{C}$ και του διθειάνθρακα $T_B = 46^\circ\text{C}$. Σε $20 \text{ cm}^3 \text{CS}_2$ προσθέτουμε $1 \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{COCH}_3$ και βρίσκουμε σημείο ζέσεως 44°C . Πώς χαρακτηρίζουμε την συμπεριφορά του μίγματος αυτών των υγρών;

Λύση

Αν το σύστημα εμφάνιζε ιδανική συμπεριφορά, όλα τα μίγματα θα είχαν σημεία ζέσεως ενδιάμεσα των σημείων ζέσεως των καθαρών συστατικών. Η πληροφορία που δίνεται δηλώνει ότι το μίγμα έχει σημείο ζέσεως χαμηλότερο και από τα δύο των καθαρών συστατικών, άρα αναμένουμε ότι σε κάποια αναλογία αυτών των συστατικών θα σχηματισθεί αζεοτροπικό μίγμα ελαχίστου.

28/1/2013