

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Πτυχιακή Περίοδος 2012-2013 (23.5.2013)

1. Σε πείραμα Τζουλ-Τόμσον αέριο CO₂ με αρχική πίεση 1.4 bar και θερμοκρασία 19.39°C υποβάλλεται σε εκτόνωση με τελική πίεση 1.0 bar και θερμοκρασία 19.05°C. Ποια είναι η τιμή του συντελεστή Τζουλ-Τόμσον σε θερμοκρασία 19°C;

Λύση:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{(19.05 + 273.15) \text{ K} - (19.39 + 273.15) \text{ K}}{1.0 \text{ bar} - 1.4 \text{ bar}} = \frac{(19.05 - 19.39) \text{ K}}{-0.4 \text{ bar}} = \frac{-0.34 \text{ K}}{-0.4 \text{ bar}} = 0.85 \text{ K/bar}$$

Δεν είναι ούτε $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_H$ ούτε $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta P}{\Delta T}$.

Φυσικά δεν είναι $\mu_{JT} = \dots = \frac{(19.05 - 19.39)^\circ\text{C}}{-0.4 \text{ bar}} = \frac{-0.34^\circ\text{C}}{-0.4 \text{ bar}} = \frac{(-0.34 + 273.15) \text{ K}}{-0.4 \text{ bar}}$

2. Σε πείραμα ζεσεοσκοπίας το σημείο ζέσεως του νερού βρέθηκε με θερμόμετρο Beckmann ότι είναι 2.37 K. Με προσθήκη 1 g ουσίας Α, το σημείο ζέσεως του διαλύματος έγινε 2.53 K, ενώ με επιπλέον προσθήκη 1 g ουσίας Β έγινε 2.67 K. Ποια ουσία έχει μεγαλύτερη φαινόμενη γραμμομοριακή μάζα;

Λύση:

Αν αντιστοιχίσουμε τις 3 μετρήσεις θερμοκρασίας σε T₀, T₁, T₂ και τις μοριακότητες των διαλυμάτων με αυτά τα σημεία ζέσεως σε m₀, m₁, m₂, έχουμε:

$$m_0 = 0, \quad m_1 = \frac{n_A}{w_{H_2O}} = \frac{w_A}{M_A w_{H_2O}}, \quad \text{ενώ} \quad m_2 = \frac{n_A + n_B}{w_{H_2O}} = \left(\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B} \right) \frac{1}{w_{H_2O}}, \quad \text{όπου } w_A = w_B = 1 \text{ g.}$$

Η εξίσωση της ζεσεοσκοπίας εφαρμόζεται ως εξής: $\Delta T_1 = T_1 - T_0 = K_b m_1$ και $\Delta T_2 = T_2 - T_0 = K_b m_2$.

Διαιρούμε κατά μέλη τις τελευταίες σχέσεις και αντικαθιστούμε τα m₁ και m₂. Έτσι έχουμε:

$$\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}{\frac{1}{M_A}} = 1 + \frac{M_A}{M_B} \Rightarrow \frac{M_A}{M_B} = \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0} - 1 = \frac{T_2 - T_1}{T_1 - T_0} = \frac{2.67 - 2.53}{2.53 - 2.37} = \frac{0.14}{0.16} < 1 \Rightarrow M_A < M_B$$

3. Να υπολογίσετε την ενεργότητα ιόντων Na⁺ στα υδατικά διαλύματα α) Na₃PO₄ 0.1 mol/kg, β) NaNO₃ 0.5 mol/kg. Δίνεται η σταθερά της θεωρίας Debye-Hückel A = 0.5 kg^{1/2} mol^{-1/2}.

Λύση:

Ισχύουν οι σχέσεις $\alpha_i = \gamma_i c_i$, $\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$, $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$

α) $c_1 = [\text{Na}^+] = 0.3 \text{ mol/kg}$ και $c_2 = [\text{PO}_4^{3-}] = 0.1 \text{ mol/kg}$, ενώ $z_1 = 1$ και $z_2 = -3$. Οπότε έχουμε

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \times 0.3 + (-3)^2 \times 0.1) \text{ mol/kg} = 0.6 \text{ mol/kg}$$

$$\log \gamma_1 = -0.5 \sqrt{\text{kg mol}^{-1}} \times 1^2 \times \sqrt{0.6 \text{ mol kg}^{-1}} = -0.387 \Rightarrow \gamma_1 = 0.410, \text{ άρα:}$$

$$\alpha_1 = \gamma_1 c_1 = 0.410 \times 0.3 \text{ mol/kg} = 0.123 \text{ mol/kg}$$

β) $c_1 = [\text{Na}^+] = 0.5 \text{ mol/kg}$ και $c_2 = [\text{NO}_3^-] = 0.5 \text{ mol/kg}$, ενώ $z_1 = 1$ και $z_2 = -1$. Οπότε έχουμε

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \times 0.5 + (-1)^2 \times 0.5) \text{ mol/kg} = 0.5 \text{ mol/kg}$$

$$\log \gamma_1 = -0.5 \sqrt{\text{kg mol}^{-1}} \times 1^2 \times \sqrt{0.5 \text{ mol kg}^{-1}} = -0.354 \Rightarrow \gamma_1 = 0.443, \text{ άρα:}$$

$$\alpha_1 = \gamma_1 c_1 = 0.443 \times 0.5 \text{ mol/kg} = 0.222 \text{ mol/kg}$$

4. Διάλυμα που περιέχει 2.01 g NaCl και 98.07 g H₂O έχει πυκνότητα 1.0083 g/cm³ σε θερμοκρασία 20.00°C. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του NaCl αν γνωρίζετε ότι η πυκνότητα του καθαρού νερού σε 20.00°C είναι 0.99821 g/cm³.

Λύση:

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2} = \frac{\frac{m_1 + m_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*} \frac{M_1}{M_2}}{\frac{m_2}{M_2}} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{98.07 + 2.01}{1.0083} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} - \frac{98.07}{0.99821} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{\frac{2.01}{58.443} \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{\frac{100.08}{1.0083} \text{cm}^3 - \frac{98.07}{0.99821} \text{cm}^3}{\frac{2.01}{58.443} \text{mol}} = \frac{99.26 - 28.25}{0.0344} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 29.36 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Δεν ισχύει $v_1^* = \frac{m_1}{\rho_1^*}$ διότι $\frac{m_1}{\rho_1^*} = V_1 = n_1 v_1^*$

5. Σχηματίζουμε μίγματα των πτητικών ουσιών A και B και προσδιορίζουμε τα σημεία ζέσεως των μιγμάτων. Για τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της υγρής φάσεως x_A μεταξύ 0 και 0.9 ισχύει $\frac{dT}{dx_A} > 0$ ενώ για $0.9 < x_A < 1$ ισχύει $\frac{dT}{dx_A} < 0$. Να κατασκευάσετε διάγραμμα σημείων ζέσεως –

συνθέσεως που να ανταποκρίνεται στα δεδομένα. Για $x_A = 0.5$ ποια είναι η πιο πιθανή τιμή για το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσεως y_A : 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1;

Λύση:

Σχηματίζεται μίγμα που εμφανίζει αζεοτροπικό μέγιστο σε $x_A = y_A = 0.9$.

Από ποιοτικό σχήμα είναι σαφές ότι για $x_1 = 0.5$, $0 < y_A < 0.5$. Άρα πιθανή τιμή είναι $y_A = 0.2$, αλλά και $y_A = 0.4$ δεν μπορεί να απορριφθεί.

Χρήσιμες τιμές: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $N_A = 6.022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$

Ατομικές μάζες (g/mol): H: 1.00794, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Na: 22.98977, S: 32.066, P: 30.97376, Cl: 35.453, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682, Cs: 132.9054

Σύσταση: Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και να γράφονται οι μονάδες όλων των μεγεθών.

31/5/2013