

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2013-2014 (4.6.2014)

1. Ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση  $\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left( T \frac{dB(T)}{dT} - B(T) \right)$ .

Δίνονται για το Ar  $c_p(298.15 \text{ K}) = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $B(298.15 \text{ K}) = -16.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $B(299.15 \text{ K}) = -15.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Να υπολογίσετε την τιμή του  $\mu_{JT}(298.15 \text{ K})$  σε K/bar.

Λύση:

$$\frac{dB}{dT} \approx \frac{B(T_2) - B(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{B(299.15) - B(298.15)}{(299.15 - 298.15) \text{ K}} = \frac{-15.8 - (-16) \text{ cm}^3}{1 \text{ K}} = 0.2 \frac{\text{cm}^3}{\text{K mol}}$$

$$\mu_{JT} = \frac{1 \text{ K mol}}{20.8 \text{ J}} \times \left( 298.15 \text{ K} \times 0.2 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - (-16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \right) \Rightarrow$$

$$\mu_{JT} = \frac{1 \text{ K mol}}{20.8 \text{ J}} \times (59.63 + 16) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \frac{75.63}{20.8} \text{ K} \times \frac{(10^{-2} \text{ m})^3}{\text{J}} = 3.64 \times 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = 0.364 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

2. Η τάση ατμών του H<sub>2</sub>O είναι 84.53 kPa σε 95°C. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του νερού.

Λύση:

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{vap}}{RT^2} P \Rightarrow \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \Delta h_{vap} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Χρειαζόμαστε 2 σημεία της καμπύλης ισορροπίας των 2 φάσεων. Το ένα δίνεται στην εκφώνηση και το άλλο προκύπτει από το κανονικό σημείο ζέσεως του νερού: για  $P_2 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_2 = 373.15 \text{ K}$ .

Αντικαθιστούμε τις τιμές:

$$\Delta h_{vap} = -8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{101.3 \text{ kPa}}{84.53 \text{ kPa}}}{\frac{1}{373.15 \text{ K}} - \frac{1}{368.15 \text{ K}}} = 41.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Κατά την ογκομέτρηση του A κορεσμένου υδατικού διαλύματος KIO<sub>4</sub> σε  $\theta = 22^\circ \text{C}$  παρουσία NaNO<sub>3</sub> καταναλώθηκαν 8.22 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ σε άλλο όμοιο διάλυμα B καταναλώθηκαν 15.17 cm<sup>3</sup>. Σε ποιο διάλυμα είναι μεγαλύτερος ο συντελεστής ενεργότητας των IO<sub>4</sub><sup>-</sup>;

Λύση:

Ο όγκος του τιτλοδότη που καταναλώθηκε είναι ανάλογος της συγκεντρώσεως των υπερϊωδικών ιόντων, δηλ.  $[\text{IO}_4^-] = kV$ . Η ενεργότητα συνδέεται με την συγκέντρωση με την σχέση  $a = \gamma [\text{IO}_4^-]$ . Η ιοντική ισχύς επηρεάζει τον συντελεστή ενεργότητας και ποικίλει εξαιτίας της παρουσίας του NaNO<sub>3</sub>. Εφόσον τα ιόντα K<sup>+</sup> στο διάλυμα προέρχονται μόνο από το δυσδιάλυτο άλας, οι συγκεντρώσεις K<sup>+</sup> και IO<sub>4</sub><sup>-</sup> είναι ίσες. Από τον ορισμό της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας έχουμε:

$$K_{sp} = \alpha_+ \alpha_- = \gamma_+ [\text{K}^+] \gamma_- [\text{IO}_4^-] = \gamma_{\pm}^2 [\text{IO}_4^-]^2 = \gamma_{\pm}^2 (kV)^2 \Rightarrow \gamma_{\pm} = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{kV}$$

$V_A < V_B \Rightarrow \gamma_A > \gamma_B$ , δηλ. το διάλυμα A έχει μεγαλύτερο συντελεστή ενεργότητας.

4. Σε 20.0°C το νερό έχει πυκνότητα 0.9982 g/cm<sup>3</sup>, ενώ υδατικό διάλυμα NaCl 1.00 mol/kg έχει 1.0378 g/cm<sup>3</sup> στην ίδια θερμοκρασία. Να υπολογισθεί ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος του NaCl.

Λύση:

Σύμφωνα με τον ορισμό:

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 \tilde{v}_1}{n_2} = \frac{V - V_1}{n_2}$$

1 kg διαλύτη περιέχει 1 mol NaCl, δηλ.  $m_2 = (22.98977 + 35.453) \text{ g} = 58.443 \text{ g NaCl}$  και  $m_1 = 1000 \text{ g H}_2\text{O}$ . Αυτό το διάλυμα έχει μάζα  $m = m_1 + m_2 = 1058.443 \text{ g}$  και όγκο:

$$V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow V = \frac{1058.443 \text{ g}}{1.0378 \text{ g cm}^{-3}} = 1019.9 \text{ cm}^3$$

$$\text{Ο διαλύτης έχει όγκο } V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} \Rightarrow V_1 = \frac{1000 \text{ g}}{0.9982 \text{ g cm}^{-3}} = 1001.8 \text{ cm}^3$$

$$\text{Άρα: } \tilde{v}_2 = \frac{1019.9 \text{ cm}^3 - 1001.8 \text{ cm}^3}{1 \text{ mol}} = 18.1 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

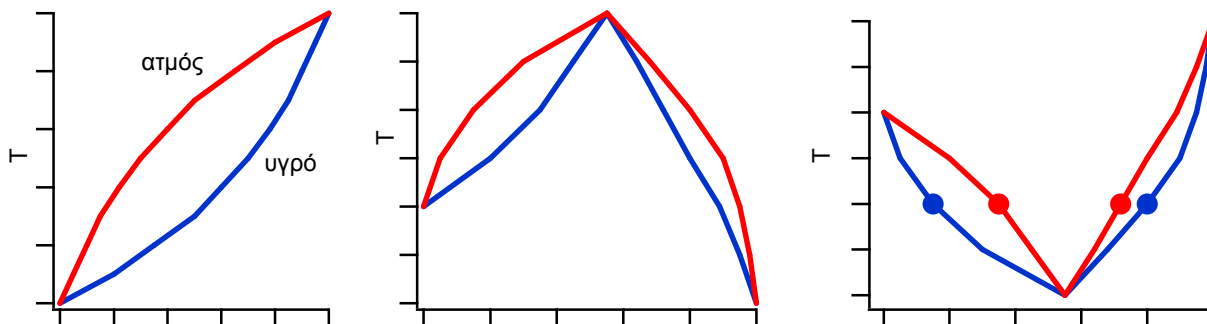
5. Τα συστατικά 1 και 2 σχηματίζουν ομοιογενές υγρό μίγμα σε όλες τις αναλογίες. Το μίγμα Α με δείκτη διαθλάσεως 1.3672 βρίσκεται σε ισορροπία με ατμό δείκτη διαθλάσεως 1.3721 σε θερμοκρασία 75°C. Το μίγμα Β έχει δείκτη διαθλάσεως 1.4234 και βρίσκεται σε ισορροπία με ατμό που έχει δείκτη διαθλάσεως 1.4186 σε θερμοκρασία 75°C. Τα συστατικά 1 και 2 μπορούν να σχηματίσουν αζεοτροπικό μίγμα και, αν ναι, θα είναι αζεοτροπικό μεγίστου ή ελαχίστου;

Λύση:

Δεν γνωρίζουμε ποια τιμή δείκτη διαθλάσεως αντιστοιχεί στα καθαρά συστατικά του μίγματος, αλλά γνωρίζουμε ότι υπάρχει μια γνησίως μονότονη σχέση μεταξύ συστάσεως σε κάθε φάση και του αντίστοιχου δείκτη διαθλάσεως.

Αν δεν σχηματιζόταν αζεοτροπικό μίγμα, ο δείκτης διαθλάσεως την μιας φάσεως θα ήταν σε όλες τις αναλογίες των συστατικών ή μεγαλύτερος ή μικρότερος από της άλλης φάσεως. Εδώ βλέπουμε ότι αλλάζει η σχέση διατάξεως των δεικτών. Επιπλέον υπάρχουν διαφορετικές τιμές δείκτη διαθλάσεως, άρα και συστάσεως, για ίδια θερμοκρασία, πράγμα που δεν μπορεί να συμβεί όταν το μίγμα δεν εμφανίζει αζεοτροπικό. Άρα πρέπει να σχηματίζεται αζεοτροπικό μίγμα το οποίο θα έχει δείκτη διαθλάσεως ανάμεσα στο 1.3721 και στο 1.4186. Αν εμφανίζεται ελάχιστο στην θερμοκρασία, οι πιο κοντινές τιμές του δείκτη θα είναι τιμές για την αέρια φάση, ενώ αν είναι μεγίστου, οι πιο κοντινές τιμές στο αζεοτροπικό θα είναι της υγρής φάσεως. Οι τιμές 1.3721 και 1.4186 είναι της αέριας φάσεως, άρα έχουμε αζεοτροπικό ελάχιστο.

Με γραφικό τρόπο μπορούμε να εργασθούμε ως εξής: Τα πιθανά διαγράμματα είναι τα ακόλουθα.



Μόνο το τρίτο συμφωνεί με τα δεδομένα του προβλήματος, άρα είναι η σωστή απάντηση.

**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.

10/6/2014