

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Ιουνίου 2013-2014 (28.7.2014)

1. Ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση  $\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right)$ . Δίνονται για το προπάνιο  $c_p(300 \text{ K}) = 75.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $a = 9.385 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.09044 \text{ L mol}^{-1}$ . Να υπολογίσετε την τιμή του  $\mu_{JT}(300 \text{ K})$  σε K/bar.

Λύση:

$$\begin{aligned}\mu_{JT} &= \frac{1}{75.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{2 \times 9.385 \times 10^5 \text{ Pa} \left( (10^{-1} \text{ m})^3 \right)^2 \text{ mol}^{-2}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} - 0.09044 \times (10^{-1} \text{ m})^3 \text{ mol}^{-1} \right) = \\ &= \frac{1}{75.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( 7.525 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - 9.044 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \right) = \frac{6.6 \times 10^{-4} \text{ K}}{75.1 \text{ Pa}} = 8.82 \times 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = \\ &= 0.882 \frac{\text{K}}{\text{bar}}\end{aligned}$$

2. Σε θερμοκρασία 184°C η τάση ατμών του I<sub>2</sub> και του MoOF<sub>4</sub> είναι 100 kPa. Το ιώδιο έχει τάση ατμών 10 kPa σε 108°C, ενώ το οξυτετραθοριούχο μολυβδένιο έχει την ίδια τάση ατμών σε 117 °C. Ποια από αυτές τις δύο ουσίες έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως;

Λύση:

Σύμφωνα με την εξίσωση Clausius – Clapeyron

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

Για κάθε μια ουσία γνωρίζουμε δύο ζευγάρια τιμών πίεσεως και θερμοκρασίας. Όμως οι τιμές των πιέσεων είναι ίδιες. Συνεπώς η ουσία για την οποία η διαφορά  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$  είναι μικρότερη είναι αυτή που έχει την μεγαλύτερη γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως. Η διαφορά θερμοκρασιών είναι πιο μικρή για το MoOF<sub>4</sub>, άρα αυτό έχει την μεγαλύτερη ενθαλπία εξατμίσεως.

3. Υδατικό διάλυμα περιέχει 0.010 mol/kg MgHPO<sub>4</sub> και 0.02 mol/kg NaCl. Να υπολογίσετε τον λόγο των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων H<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup>.

Λύση:

Για κάθε ιόν, σύμφωνα με την θεωρία Debye-Hückel,

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}, \text{ όπου } A \text{ σταθερά, } z_i \text{ το φορτίο του ιόντος και } I \text{ η ιοντική ισχύς του διαλύματος.}$$

Τα ιόντα H<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup> έχουν  $z^2 = 1$ , άρα έχουν και το ίδιο  $\gamma$ , δηλ. ο λόγος τους είναι 1.

4. Σε υδατικό διάλυμα KOH με γραμμομοριακό κλάσμα  $x_{\text{KOH}} = 0.0363$ , ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη είναι 17.926 cm<sup>3</sup>/mol και του υδροξειδίου του καλίου 12.070 cm<sup>3</sup>/mol σε θερμοκρασία 20.0°C. Να υπολογίσετε την πυκνότητα αυτού του διαλύματος.

Λύση:

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

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2$$

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2$$

$$M_1 = 2 \times 1.00794 \text{ g mol}^{-1} + 15.9994 \text{ g mol}^{-1} = 18.0153 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_2 = 39.0983 \text{ g mol}^{-1} + 1.00794 \text{ g mol}^{-1} + 15.9994 \text{ g mol}^{-1} = 56.1056 \text{ g mol}^{-1}$$

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

$$\rho = \frac{0.9637 \times 18.0153 + 0.0363 \times 56.1056 \text{ g mol}^{-1}}{0.9637 \times 17.927 + 0.0363 \times 12.070 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = \frac{19.398 \text{ g}}{17.7134 \text{ cm}^3} = 1.0951 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

διότι  $x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_1 = 1 - x_2 \Rightarrow x_1 = 1 - 0.0363 = 0.9637$

5. Υπό πίεση 1 atm το νερό και η 2-βουτανόλη σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα το οποίο έχει σημείο ζέσεως 87°C και σύσταση  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.601$ . Με τη βοήθεια πρόχειρου διαγράμματος να επιλέξετε το πιθανότερο σημείο ζέσεως για την βουτανόλη μεταξύ των ακόλουθων τιμών (σε °C): 79, 87, 100, 147.

Λύση:

Με δεδομένο ότι το κανονικό σημείο ζέσεως του νερού είναι 100°C, συμπεραίνουμε ότι το αζεοτροπικό μίγμα που σχηματίζεται σε 87°C είναι αζεοτροπικό ελαχίστου. Συνεπώς το κανονικό σημείο ζέσεως του δεύτερου συστατικού πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή του αζεοτροπικού. Η τιμή των 147°C είναι πολύ ψηλή, οπότε απομένει ως πιθανότερη η τιμή των 100°C. Η πειραματική τιμή του σημείου ζέσεως της 2-βουτανόλης είναι 99.5°C.

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

27/7/2014