

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2015-16 (11.2.2016)

1. Η τάση ατμών του Xe σε θερμοκρασία 165 K είναι 101 kPa, ενώ σε 170 K είναι 134 kPa. Να βρείτε το κανονικό σημείο ζέσεως και την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του ξένου.

Λύση:

Το κανονικό σημείο ζέσεως είναι η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών μιάς ουσίας είναι ίση με 1 atm = 1.01325 bar = 101.325 kPa ≈ 101 kPa. Σύμφωνα με τα δεδομένα μας αυτό συμβαίνει σε 165 K. Θα βρούμε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως από την εξίσωση Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \Delta h_{vap} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\ln P_2 \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta h_{vap} = -8.31446 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{134 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}}}{\frac{1}{170 \text{ K}} - \frac{1}{165 \text{ K}}} = 13.19 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Κατά την εκτέλεση της ασκήσεως ζεσεοσκοπίας μια φοιτήτρια βρήκε ότι το δοχείο Dewar με το περιεχόμενό του ζύγισε 752.06 g μετά τον προσδιορισμό του σημείου ζέσεως προσθήκης 1.25 g βορικού οξέος, ενώ η αντίστοιχη ζύγιση ήταν 757.14 g μετά την προσθήκη επιπλέον 1.50 g βορικού οξέος και τον προσδιορισμό του σημείου ζέσεως του νέου διαλύματος. Γιατί δεν ήταν η δεύτερη ζύγιση 753.56 g;

Λύση:

Για να φτάσει το περιεχόμενο του δοχείου Dewar στο σημείο ζέσεώς του πρέπει να θερμανθεί. Αυτό επιτυγχάνεται με εισαγωγή ατμού σε θερμοκρασία περίπου 100°C. Όσο το διάλυμα μέσα στο δοχείο Dewar έχει θερμοκρασία μικρότερη από αυτή του ατμού, αυτός συμπυκνώνεται, αυξάνοντας την μάζα του διαλύματος. Μεταξύ προσδιορισμών σημείων ζέσεως μεσολαβεί αποσυναρμολόγηση της συσκευής, μικρή ψύξη του διαλύματος από το περιβάλλον και προσθήκη ψυχρής ποσότητας στερεού. Απαιτείται νέα ποσότητα ατμού για να επανέλθει το διάλυμα στο (νέο) σημείο ζέσεως, αν και πολύ μικρότερη από αυτήν που χρειάστηκε για την θέρμανση του διαλύματος από την θερμοκρασία δωματίου (την πρώτη φορά).

3. Σε υδατικό διάλυμα που περιέχει K₂SO₄ και NaNO₃ ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων Na⁺ βρέθηκε ίσος με 0.87. Ποια τιμή αναμένετε να έχει ο συντελεστής ενεργότητας των θειικών ιόντων σύμφωνα με την θεωρία Debye-Hückel;

Λύση:

Η θεωρία Debye-Hückel συνοψίζεται στην σχέση που δίνει τον συντελεστή ενεργότητας συναρτήσει της ιοντικής ισχύος ενός διαλύματος: $\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$. Τα ιόντα Na⁺ και SO₄²⁻ βρίσκονται στο ίδιο διάλυμα, άρα η ιοντική ισχύς είναι η ίδια και για τα δύο ιόντα. Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στο φορτίο τους, διότι $z_{Na^+} = 1$ ενώ $z_{SO_4^{2-}} = 2$. Οι συντελεστές ενεργότητας δίνονται τότε από τις σχέσεις:

$$\log \gamma_{Na^+} = -A\sqrt{I} \text{ και } \log \gamma_{SO_4^{2-}} = -4A\sqrt{I}.$$

$$\text{Άρα } \log \gamma_{SO_4^{2-}} = 4 \log \gamma_{Na^+} \Rightarrow \gamma_{SO_4^{2-}} = (\log \gamma_{Na^+})^4 \Rightarrow \gamma_{SO_4^{2-}} = 0.87^4 = 0.573$$

4. Σε υδατικό διάλυμα ουσίας 2 σε 25°C ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος της συναρτήσει της μοριακότητας m δίνεται από τη σχέση $\tilde{v}_2 = a + bm + cm^2$, όπου a , b , c σταθερές. Να βρείτε τη σχέση μεταξύ του μερικού γραμμομοριακού όγκου της ουσίας 2 και της μοριακότητας.

Λύση:

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος ορίζεται από την σχέση:

$v_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1}$, ενώ ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος \tilde{v}_2 από την παραλλαγή της

ολοκληρώσεως της προηγούμενης σχέσεως:

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 = n_1 v_1^* + n_2 \tilde{v}_2$$

Η σχέση που μας δόθηκε δεν περιλαμβάνει n_1 και n_2 , αλλά m . Οι ποσότητες αυτές συνδέονται από τη

$$\text{σχέση: } m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1 M_1} \Rightarrow n_2 = m n_1 M_1$$

Μας ζητήθηκε ο \tilde{v}_2 . Ας τον υπολογίσουμε:

$$\begin{aligned} v_2 &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \left(\frac{\partial (n_1 v_1^* + m n_1 M_1 (a + b m + c m^2))}{\partial (m n_1 M_1)} \right)_{P,T,n_1} = \frac{1}{M_1} \left(\frac{\partial (v_1^* + m M_1 (a + b m + c m^2))}{\partial m} \right)_{P,T,n_1} = \\ &= \frac{1}{M_1} \left(\frac{\partial v_1^*}{\partial m} \right)_{P,T,n_1} + \frac{1}{M_1} \left(\frac{\partial (m M_1 (a + b m + c m^2))}{\partial m} \right)_{P,T,n_1} = 0 + \left(\frac{\partial (a m + b m^2 + c m^3)}{\partial m} \right)_{P,T,n_1} = a + 2 b m + 3 c m^2 \end{aligned}$$

Αν μας είχε ζητηθεί και ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη (H_2O), μπορούμε να τον υπολογίσουμε ξεκινώντας από την σχέση του ολικού όγκου:

$$\begin{aligned} V = n_1 v_1 + n_2 v_2 = n_1 v_1^* + n_2 \tilde{v}_2 \Rightarrow v_1 &= \frac{V - n_2 v_2}{n_1} = \frac{n_1 v_1^* + n_2 \tilde{v}_2 - n_2 v_2}{n_1} = v_1^* + \frac{n_2}{n_1} (\tilde{v}_2 - v_2) = \\ &= v_1^* + m M_1 ((a + b m + c m^2) - (a + 2 b m + 3 c m^2)) = v_1^* - m M_1 (b + 2 c m) \end{aligned}$$

5. Οι υγρές ουσίες 1 και 2 σχηματίζουν μίγματα μιας φάσεως σε οποιαδήποτε αναλογία. Κατά την εκτέλεση της ασκήσεως οι μετρήσεις σημείων ζέσεως δεν ήταν αξιόπιστες, αλλά από τους δείκτες διαθλάσεως θέλουμε να διαπιστώσουμε αν σχηματίζεται αζεοτροπικό μίγμα και αν είναι μεγίστου ή ελαχίστου. Τα διαθέσιμα δεδομένα για την σύσταση της υγρής (x_1) και της αέριας (y_1) φάσεως σε ισορροπία είναι: $(x_1, y_1) = (0.1, 0.15), (0.9, 0.95)$

Λύση:

Τα δύο συστήματα που μας δίνονται έχουν συστάσεις πολύ κοντά στις καθαρές ουσίες 1 και 2. Η καμπύλη ισορροπίας (x_1, T) πρέπει να βρίσκεται κάτω από την (y_1, T). Εφόσον στα δύο ζεύγη τιμών που δίνονται έχουμε $x_1 < y_1$, θα πρέπει οι καμπύλες ισορροπίας να είναι φθίνουσες στην περιοχή των τιμών που δίνονται. Άρα στο διάστημα $0.1 < x_1 < 0.9$ δεν μπορεί να υπάρχει ακρότατο (μέγιστο ή ελάχιστο) γιατί θα μπορούσε να υπάρχει μόνο ένα τέτοιο και οι κλίσεις εκατέρωθεν του ακροτάτου θα έπρεπε να είναι ετερόσημες. Εφόσον είναι φθίνουσες και στις δύο περιοχές, δεν υπάρχει ακρότατο, δηλ. δεν μπορεί να σχηματισθεί αζεοτροπικό μίγμα στο διάστημα $0.1 < x_1 < 0.9$ ή διάστημα $0.15 < y_1 < 0.95$. Κρίνοντας και από την μεγάλη διαφορά μεταξύ των αντίστοιχων x_1 και y_1 , δεν είναι πιθανό να παρατηρηθεί αζεοτροπικό έξω από αυτό το διάστημα, δηλ. στο διάστημα $0 < x_1 < 0.1$ ή στο διάστημα $0.9 < x_1 < 1$. Εφόσον καταλήξαμε ότι οι καμπύλες είναι φθίνουσες, προκύπτει ότι $T_2^* > T_1^*$.

Χρήσιμες τιμές: $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $N_A = 6.022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$.

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 οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

13/2/2016