

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία ΙΙ (Εργαστήριο)
Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2015-16 (5.9.2016)

1. Σωστό (Σ) ή λάθος (Λ); Σε ένα πείραμα Τζουλ-Τόμσον έχουμε α) $\Delta U = 0$, β) $\Delta H = 0$, γ) $\Delta G = 0$, δ) $\Delta S = 0$, ε) $\Delta P = 0$. Σε ένα πείραμα Τζουλ-Τόμσον προκαλούμε πτώση πίεσεως σε οξυγόνο από $P_1 = 270$ kPa σε $P_2 = 170$ kPa με αρχική θερμοκρασία $T_1 = 298.00$ K. Ποια είναι η τελική θερμοκρασία; Δίνεται $\mu_{JT} = 9.5 \times 10^{-3}$ K kPa⁻¹.

Λύση:

Το πείραμα είναι ισενθαλπικό, άρα $\Delta H = 0$. Οι άλλες ποσότητες δεν έχουν λόγο να είναι 0. Άρα οι απαντήσεις είναι ΛΣΛΛΛ.

Από τον ορισμό του συντελεστή Τζουλ-Τόμσον έχουμε:

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

$$T_2 = 298 \text{ K} + 9.5 \times 10^{-3} \frac{\text{K}}{\text{kPa}} (170 \text{ kPa} - 270 \text{ kPa}) = 298 \text{ K} - 0.95 \text{ K} = 297.05 \text{ K}$$

2. Η τάση ατμών του αργού σε 90 K είναι 134 kPa και σε 130 K είναι 2027 kPa. Τι τιμή έχει η τάση ατμών σε 110 K;

Λύση:

Σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron έχουμε:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \approx \frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} \text{ η οποία ισχύει για οποιαδήποτε σχετικά μικρή μεταβολή των παραμέτρων } P$$

και T (ώστε να μην μεταβάλλεται αισθητά η ενθαλπία εξατμίσεως). Επομένως μπορούμε να γράψουμε:

$$\frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln P_3 - \ln P_1}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow \ln P_3 - \ln P_1 = \frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} (\ln P_2 - \ln P_1) \Rightarrow \ln \frac{P_3}{P_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} \frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$

$$\frac{P_3}{P_1} = \exp \left(\ln \frac{P_2}{P_1} \frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right) \Rightarrow P_3 = P_1 e^{\ln \frac{P_2}{P_1} \frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}} = P_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}} \Rightarrow$$

$$P_3 = P_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}} = 134 \text{ kPa} \times \left(\frac{2027}{134} \right)^{\frac{\frac{1}{110} - \frac{1}{90}}{\frac{1}{130} - \frac{1}{90}}} = 134 \text{ kPa} \times 15.13^{\frac{-0.0020202}{-0.0034188}} = 134 \text{ kPa} \times 15.13^{0.590909} =$$

$$P_3 = 134 \text{ kPa} \times 4.9788 = 667 \text{ kPa}$$

3. Η αύξηση της περιεκτικότητας ενός αραιού υδατικού διαλύματος κατά 1% προκαλεί αύξηση του σημείου ζέσεως κατά 0.10 K. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας; $K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.5$ K kg mol⁻¹

Λύση:

Η σχέση της ζεσεοσκοπίας λέει:

$$\Delta T = T - T_0 = K_b m = K_b \frac{n_2}{m_1} = K_b \frac{M_2}{m_1} = \frac{K_b \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} \Rightarrow T = T_0 + \frac{K_b \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1}$$

Για άλλη ποσότητα m_2' διαλυμένης ουσίας με σημείο ζέσεως T' , η σχέση γίνεται

$$T' = T_0 + \frac{K_b \cdot m_2'}{M_2 \cdot m_1}$$

Αφαιρούμε κατά μέλη την πρώτη από την δεύτερη σχέση και έχουμε

$$T' - T = \frac{K_b \cdot m_2'}{M_2 \cdot m_1} - \frac{K_b \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} = \frac{K_b \cdot m_2' - m_2}{M_2 \cdot m_1} \Rightarrow M_2 = \frac{K_b \cdot m_2' - m_2}{T' - T \cdot m_1}$$

$\frac{m_2' - m_2}{m_1}$ είναι η μεταβολή της περιεκτικότητας του διαλύματος, ενώ $T' - T$ είναι η αύξηση του

σημείου ζέσεως με την αύξηση της περιεκτικότητας. Προχωρούμε σε αντικατάσταση των ποσοτήτων:

$$M_2 = \frac{0.5 \text{ K kg mol}^{-1}}{0.10 \text{ K}} \times 0.01 = 0.05 \text{ kg mol}^{-1} = 50 \text{ g mol}^{-1}$$

4. Υδατικό διάλυμα NaNO_3 εμφανίζει συντελεστή ενεργότητας 0.7. Να υπολογίσετε την μοριακότητα του διαλύματος σύμφωνα με την θεωρία Debye-Hückel. Δίνεται $A = 0.51 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$

Λύση:

Σύμφωνα με την θεωρία Debye-Hückel, ο συντελεστής ενεργότητας δίνεται από τη σχέση:

$$\log \gamma = -Az^2 \sqrt{I} \Rightarrow I = \left(-\frac{\log \gamma}{Az^2} \right)^2 \Rightarrow I = \left(-\frac{\log 0.7}{0.51 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}} \right)^2 = 0.092 \text{ mol kg}^{-1}$$

Ο ορισμός της ιοντοκλής ισχύος είναι:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}} z_{\text{Na}}^2 + c_{\text{NO}_3} z_{\text{NO}_3}^2) = c_{\text{Na}} = 0.092 \text{ mol kg}^{-1}$$

5. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο αιθανόλης σε υδατικό διάλυμα με γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης 0.05 και πυκνότητα 0.970 g cm^{-3} , όταν το καθαρό νερό έχει πυκνότητα 0.9982 g cm^{-3} στην ίδια θερμοκρασία.

Λύση:

Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος, η πυκνότητα και το γραμμομοριακό κλάσμα ορίζονται από τις σχέσεις:

$$\hat{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2}, \text{ όπου } v_1^* = \frac{M_1}{\rho_0}, \rho = \frac{m}{V} = \frac{M_1 n_1 + M_2 n_2}{V} \Rightarrow V = \frac{M_1 n_1 + M_2 n_2}{\rho} \text{ και}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \frac{1}{x_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} + 1 \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{x_2} - 1$$

Αντικαθιστούμε στην πρώτη σχέση τις επόμενες:

$$\hat{v}_2 = \frac{\frac{M_1 n_1 + M_2 n_2}{\rho} - n_1 v_1^*}{n_2} = \frac{1}{\rho} \left(M_1 \frac{n_1}{n_2} + M_2 \right) - \frac{n_1}{n_2} \frac{M_1}{\rho_0} = \frac{1}{\rho} \left[M_1 \left(\frac{1}{x_2} - 1 \right) + M_2 \right] - \left(\frac{1}{x_2} - 1 \right) \frac{M_1}{\rho_0} \Rightarrow$$

$$\frac{M_1}{\text{g mol}^{-1}} = 2 \times 1.00794 + 15.9994 = 18.0153 \text{ και } \frac{M_2}{\text{g mol}^{-1}} = 2 \times 12.0107 + 6 \times 1.00794 + 15.9994 = 46.0684$$

$$\hat{v}_2 = \frac{1}{0.970 \text{ g cm}^{-3}} \left[18.0153 \text{ g mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{0.05} - 1 \right) + 46.0684 \text{ g mol}^{-1} \right] - \left(\frac{1}{0.05} - 1 \right) \times \frac{18.0153 \text{ g mol}^{-1}}{0.9982 \text{ g cm}^{-3}}$$

$$\hat{v}_2 = \left(\frac{1}{0.970} [18.0153 \times 19 + 46.0684] - 19 \times \frac{18.0153}{0.9982} \right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{388.36}{0.970} - 19 \times 18.0478 = 57.46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

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.

3,5/9/2016