

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)
Εξετάσεις: Περίοδος Ιουνίου 2016-17 (1.6.2017)

1. Ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον δίνεται από τη σχέση $\mu_{JT} = \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_p}$ για ένα αέριο που ακολουθεί την καταστατική εξίσωση virial $Pv = RT + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$. Να υπολογίσετε την τιμή του μ_{JT} σε θερμοκρασία 25°C για το οξυγόνο του οποίου ο δεύτερος συντελεστής virial δίνεται από την $B(T) = \left[-16 - 62 \left(\frac{298.15 \text{ K}}{T} - 1 \right) - 8 \left(\frac{298.15 \text{ K}}{T} - 1 \right)^2 - 3 \left(\frac{298.15 \text{ K}}{T} - 1 \right)^3 \right] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ενώ έχει γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα $c_p(298.15 \text{ K}) = 29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Λύση:

Για να διευκολύνουμε τον χειρισμό της παραστάσεως του 2^{ου} συντελεστή virial, ας τον γράψουμε ως εξής:

$$B(T) = a_0 + a_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + a_2 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^2 + a_3 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^3, \text{ Τότε:}$$

$$\frac{dB(T)}{dT} = a_1 \left(-\frac{T_0}{T^2} \right) + 2a_2 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \left(-\frac{T_0}{T^2} \right) + 3a_3 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^2 \left(-\frac{T_0}{T^2} \right), \text{ η οποία για } T = T_0 \text{ γίνεται}$$

$$\frac{dB(T_0)}{dT} = a_1 \left(-\frac{T_0}{T_0^2} \right) + 2a_2 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right) \left(-\frac{T_0}{T_0^2} \right) + 3a_3 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right)^2 \left(-\frac{T_0}{T_0^2} \right) = -\frac{a_1}{T_0}$$

$$\text{Επιπλέον: } B(T_0) = a_0 + a_1 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right) + a_2 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right)^2 + a_3 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right)^3 = a_0. \text{ Οπότε:}$$

$$\mu_{JT}(T_0) = \frac{T_0 \frac{dB(T_0)}{dT} - B}{c_p} = \frac{T_0 \left(-\frac{a_1}{T_0} \right) - a_0}{c_p} = -\frac{a_1 + a_0}{c_p} \Rightarrow$$

$$\mu_{JT}(T_0) = -\frac{-62 - 16}{29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{78 \text{ K} (10^{-2} \text{ m})^3}{29.4 \text{ J}} = 2.65 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1} = 0.265 \text{ K bar}^{-1}$$

2. Η τάση ατμών του νερού σε 110°C είναι 143.24 kPa. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του νερού.

Λύση:

Η εξίσωση Clausius-Clapeyron προσφέρεται για τον προσδιορισμό της Δh_{vap} .

$$\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R}. \text{ Για } \Delta h_{vap} \text{ που δεν μεταβάλλεται γρήγορα με την θερμοκρασία, η κλίση είναι σταθερή}$$

$$\text{και μπορεί να προσδιορισθεί από την σχέση } \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \Delta h_{vap} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}.$$

Εκτός από το ζεύγος τιμών πίεσεως και θερμοκρασίας που δίνονται, γνωρίζουμε άλλο ένα από το κανονικό σημείο ζέσεως του νερού: 373.15 K και 1 atm = 101.325 kPa. Αντικαθιστούμε τις τιμές:

$$\Delta h_{vap} = -8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{143.24 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}}}{\frac{1}{383.15 \text{ K}} - \frac{1}{373.15 \text{ K}}} = 41.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Το διάλυμα στην άσκηση της ζεσεοσκοπίας παρασκευάζεται με 150 mL H₂O. Μετά τον προσδιορισμό του σημείου ζέσεως του διαλύματος, μια φοιτήτρια ζύγισε το περιεχόμενο του δοχείου Dewar και υπολόγισε ότι αυτό περιείχε 202 g H₂O. Να εξηγήσετε σε τι οφείλεται η διαφορά;

Λύση:

Η θέρμανση του περιεχομένου του δοχείου Dewar γίνεται με ατμούς νερού οι οποίοι συμπυκνώνονται μέσα στο δοχείο, άρα προστίθενται στο περιεχόμενο του δοχείου.

4. Ένα υδατικό διάλυμα κορεσμένο σε Ba(IO₃)₂ παρουσιάζει διαλυτότητα 0.00075 mol/kg. Να υπολογίσετε τον συντελεστή ενεργότητας των ιόντων Ba²⁺ στο διάλυμα. Δίνεται K_{sp} = 1.3×10⁻⁹ mol³ kg⁻³.

Λύση:

Η διάσταση του άλατος περιγράφεται από την εξίσωση Ba(IO₃)₂ = Ba²⁺ + 2 IO₃⁻

Η αντίστοιχη σταθερά γινομένου διαλυτότητας έχει την έκφραση

$$K_{sp} = \alpha_{Ba} \alpha_{IO_3}^2 = \gamma_{Ba} \gamma_{IO_3}^2 [Ba^{2+}] [IO_3^-]^2$$

Οι συντελεστές ενεργότητας δίνονται από τη σχέση $\ln \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I}$. Συνεπώς:

$$\ln \gamma_{Ba} = A2^2 \sqrt{I} = 4A\sqrt{I} \quad \text{και} \quad \ln \gamma_{IO_3} = A1^2 \sqrt{I} = A\sqrt{I}, \quad \text{οπότε} \quad \gamma_{Ba} = \gamma_{IO_3}^4 = \gamma_-^4.$$

Από την διαλυτότητα έχουμε $S = [Ba^{2+}] = \frac{1}{2} [IO_3^-]$. Έτσι έχουμε:

$$K_{sp} = \gamma_-^4 \gamma_-^2 S (2S)^2 = 4\gamma_-^6 S^3 \Rightarrow \gamma_- = \left(\frac{K_{sp}}{4S^3} \right)^{\frac{1}{6}} \Rightarrow \gamma_{Ba} = \gamma_-^4 = \left(\frac{K_{sp}}{4S^3} \right)^{\frac{2}{3}} \Rightarrow$$

$$\gamma_{Ba} = \left(\frac{1.3 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ kg}^{-3}}{4 \times (0.00075 \text{ mol kg}^{-1})^3} \right)^{\frac{2}{3}} = 0.84$$

5. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του NaCl σε υδατικό διάλυμα NaCl συγκεντρώσεως 0.75 mol/kg και πυκνότητας 1.02677 g/cm³ σε 25°C. Δίνεται η πυκνότητα του καθαρού νερού 0.9970480 g/cm³.

Λύση:

Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος υπολογίζεται από την σχέση $\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2}$

Εφόσον $\rho = \frac{m_1 + m_2}{V} \Rightarrow V = \frac{m_1 + m_2}{\rho}$ και $n_1 v_1^* = V_1^* = \frac{m_1}{\rho^*}$, η πρώτη σχέση γίνεται:

$$\tilde{v}_2 = \left[\frac{m_1 + m_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho^*} \right] \frac{1}{n_2}. \quad \text{Λαμβάνοντας υπόψιν τις επόμενες σχέσεις}$$

$$m = \frac{n_2}{m_1} \Rightarrow n_2 = mm_1, \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2} \Rightarrow m_2 = n_2 M_2 = mm_1 M_2 \quad \text{προκύπτει η:}$$

$$\tilde{v}_2 = \left[\frac{m_1 + mm_1 M_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho^*} \right] \frac{1}{mm_1} = \left[\frac{1 + mM_2}{\rho} - \frac{1}{\rho^*} \right] \frac{1}{m} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \left[\frac{1 + 0.75 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 58.443 \text{ g mol}^{-1}}{1.02677 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.9970480 \text{ g cm}^{-3}} \right] \frac{1}{0.75 \text{ mol kg}^{-1}} =$$

$$= \left[\frac{1.0438}{1.02677} - \frac{1}{0.9970480} \right] \frac{\text{g}^{-1} \text{ cm}^3}{0.75 \text{ mol kg}^{-1}} = \frac{0.013657 \times 1000 \text{ cm}^3}{0.75 \text{ mol}} = 18.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Χρήσιμες τιμές: R = 8.31446 J K⁻¹ mol⁻¹, N_A = 6.022141×10²³ mol⁻¹, 1 atm = 101 kPa, 1 bar = 10⁵ Pa, 1 J = 1 N m, 1 L = 10⁻³ m³, 1 cal = 4.184 J, c = 299792458 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.

1/6/2017