

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2016-17 (19.9.2017)

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 αργό του οποίου ο δεύτερος συντελεστής virial δίνεται από την

$$B(T) = \left[-16 - 60 \left(\frac{298.15 \text{ K}}{T} - 1 \right) - 10 \left(\frac{298.15 \text{ K}}{T} - 1 \right)^2 \right] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \text{ ενώ έχει θερμοχωρητικότητα } c_p(25^\circ\text{C})$$

$$= 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Λύση:

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

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

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

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

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

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

$$\mu_{JT}(T_0) = -\frac{-60 - 16}{20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{76 \text{ K} (10^{-2} \text{ m})^3}{20.8 \text{ J}} = 3.65 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1} = 0.365 \text{ K bar}^{-1}$$

2. Η τάση ατμών του διαιθυλαιθέρα είναι 1.0 kPa σε -52.6°C και 10.0 kPa σε -17.8°C . Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως του αιθέρα.

Λύση:

Θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron. Έχουμε δεδομένα για δύο σημεία της καμπύλης ισορροπίας υγρής και αέριας φάσεως και ζητούμε ένα τρίτο σημείο σε πίεση $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$.

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} = \frac{\ln \frac{P_3}{P_1}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} = \frac{\ln \frac{P_3}{P_1}}{\ln \frac{P_2}{P_1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

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

$$T_3 = \left[\frac{\ln \frac{101 \text{ kPa}}{1 \text{ kPa}}}{\ln \frac{10 \text{ kPa}}{1 \text{ kPa}}} \times \left(\frac{1}{273.15 - 17.8} - \frac{1}{273.15 - 52.6} \right) \text{ K}^{-1} + \frac{1}{220.55 \text{ K}} \right]^{-1} = \frac{4.615}{2.303} \times \frac{-34.8}{255.35 \times 220.55} + 0.004534 =$$
$$= \left[-2.0039 \times 6.179 \times 10^{-4} + 0.004534 \right]^{-1} \text{ K} = \left(-1.238 \times 10^{-3} + 0.004534 \right)^{-1} \text{ K} = 0.003296^{-1} \text{ K} = 303.4 \text{ K} \hat{=} 30.3^\circ\text{C}$$

Ο υπολογισμός της γραμμομοριακής ενθαλπίας εξατμίσεως δεν είναι απαραίτητος, αλλά μπορεί να διευκολύνει τον τρόπο σκέψης. Αυτή υπολογίζεται από την σχέση

$$\Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -8.31 \text{ J K mol}^{-1} \times \ln \frac{10 \text{ kPa}}{1 \text{ kPa}} \left(\frac{1}{255.35 \text{ K}} - \frac{1}{220.55 \text{ K}} \right)^{-1} = 31.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Ένα υδατικό διάλυμα άγνωστης ουσίας περιεκτικότητας 0.85% (κατά μάζα) έδειξε σημείο ζέσεως κατά 0.15 K υψηλότερο από το καθαρό νερό. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της ουσίας; Δίνεται $K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.51 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Λύση:

Ο τύπος της ζεσεοσκοπίας είναι

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

$$M_2 = 0.51 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{0.0085}{0.15 \text{ K}} = 0.0289 \text{ kg mol}^{-1} = 28.9 \text{ g mol}^{-1}$$

Επειδή το διάλυμα είναι πολύ αραιό, χρησιμοποιήσαμε την ακόλουθη προσέγγιση για την περιεκτικότητα.

$$\varepsilon = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \approx \frac{m_2}{m_1}$$

4. Σε ποιο διάλυμα είναι μεγαλύτερος ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων Cl^- , α) σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα AgCl ή β) σε θαλασσινό νερό;

Λύση:

Η θεωρία Debye-Hückel προβλέπει ότι ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος i δίνεται από την σχέση $\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$.

Πρέπει να βρούμε ποιο από τα διαλύματα έχει μεγαλύτερη ιοντική ισχύ. Η ιοντική ισχύς δίνεται από τη σχέση $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$. Το κορεσμένο διάλυμα ενός δυσδιάλυτου άλατος είναι πολύ αραιό· οι συγκεντρώσεις των ιόντων του είναι της τάξεως $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$. Αντιθέτως, το θαλασσινό νερό έχει πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και διαφόρων ιόντων. Άρα η ιοντική ισχύς του θαλασσινού νερού είναι πολύ μεγαλύτερη. Συνεπώς ο συντελεστής ενεργότητας στο θαλασσινό νερό είναι μικρότερος.

5. Το σημείο ζέσεως της ουσίας A είναι 80°C και της ουσίας B 100°C . Ισομοριακό υγρό μίγμα των A και B εμφανίζει το πρώτο ίχνος ατμού σε θερμοκρασία 81°C . Αναμένετε να υπάρχει αζεοτροπικό μίγμα των A και B; Αν ναι, μεγίστου ή ελαχίστου και σε τι γραμμομοριακό κλάσμα περίπου; Να σχεδιάσετε ποιοτικό διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως για να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

Λύση:

Αν το μίγμα των A και B δεν εμφανίζει αζεοτροπικό σημείο, όταν το γραμμομοριακό κλάσμα έχει φτάσει στο $x_A = x_B = 0.5$, το σημείο ζέσεως, χωρίς να είναι στον αριθμητικό μέσο όρο, πρέπει να έχει καλύψει ένα μέρος της διαφοράς μεταξύ των δύο σημείων ζέσεως. Όμως τα δεδομένα δείχνουν ότι το ισομοριακό μίγμα έχει σχεδόν το ίδιο σημείο ζέσεως με την μία από τις καθαρές ουσίες. Η μόνη λογική εξήγηση είναι ότι εμφανίζεται αζεοτροπικό ελαχίστου μεταξύ $x_B = 0$ και $x_B = 0.5$.

Αν είχαμε υποθέσει ότι εμφανίζεται αζεοτροπικό μέγιστου, η απόκλιση του σημείου ζέσεως στο $x_B = 0.5$ θα ήταν ακόμη πιο μεγάλη, γιατί θα το περιμέναμε κοντά στους 100°C , αν όχι και πιο πάνω.

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.