

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2017-18 (9.2.2018)

1. Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του αζώτου σε 25°C είναι 29.2 J K⁻¹mol⁻¹ και η εξάρτηση της γραμμομοριακής ενθαλπίας του από την πίεση με σταθερή θερμοκρασία είναι -6.0 J bar⁻¹ mol⁻¹. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον του N₂ σε θερμοκρασία 25°C.

Λύση:

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό του συντελεστή και μια κυκλική εναλλαγή μεταβλητών έχουμε:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{c_p} = - \frac{-6.0 \text{ J bar}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{29.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 0.205 \text{ K bar}^{-1}$$

2. Η τάση ατμών του οξεικού αιθυλεστέρα είναι 10.0 kPa σε 20.4°C και 100.0 kPa σε 76.8°C. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του εστέρα.

Λύση:

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron και την εφαρμόζουμε για τα δύο σημεία που δίνονται:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \Delta h_{vap} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} = -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$
$$\Delta h_{vap} = -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{100 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}}}{\left(\frac{1}{76.8 + 273.16} - \frac{1}{20.4 + 273.15} \right) \text{ K}^{-1}} = -8.314 \times \frac{2.3026}{0.002858 - 0.003407} \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta h_{vap} = -8.314 \times \frac{2.3026}{-0.000549} \text{ J mol}^{-1} = 34.87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Το σημείο ζέσεως υδατικού διαλύματος άγνωστης ουσίας, το οποίο προέκυψε από ανάμειξη 2.50 g της ουσίας και 50.0 g H₂O, μειώνεται κατά 0.17 K όταν προστεθούν άλλα 50.0 g H₂O στο διάλυμα. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της ουσίας; Δίνεται K_b(H₂O) = 0.51 K kg mol⁻¹.

Λύση:

Ο τύπος της ζεσεοσκοπίας είναι $T - T_0 = K_b m = K_b \frac{n_2}{m_1} = \frac{K_b m_2}{M_2 m_1}$ και τον εφαρμόζουμε για τα δύο

διαλύματα χρησιμοποιώντας τόνους (') για το δεύτερο διάλυμα, δηλ.

$$T' - T_0 = K_b m' = K_b \frac{n_2'}{m_1'} = \frac{K_b m_2'}{M_2 m_1'}. \text{ Οπότε ισχύουν τα εξής: } m_2 = m_2' = 2.5 \text{ g}, m_1 = 50 \text{ g}, m_1' = 100 \text{ g}$$

Αφαιρούμε τις δύο πρώτες σχέσεις κατά μέλη για να απαλείψουμε το σημείο ζέσεως του καθαρού διαλύτη:

$$T - T' = \frac{K_b m_2}{M_2 m_1} - \frac{K_b m_2'}{M_2 m_1'} = \frac{K_b m_2}{M_2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_1'} \right) \Rightarrow M_2 = \frac{K_b m_2}{T - T'} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_1'} \right) \Rightarrow$$

$$M_2 = \frac{0.51 \text{ K kg mol}^{-1} \times 2.5 \text{ g}}{0.17 \text{ K}} \left(\frac{1}{50 \text{ g}} - \frac{1}{100 \text{ g}} \right) = 3 \times 2.5 \text{ kg mol}^{-1} \left(\frac{2}{100 \text{ g}} - \frac{1}{100 \text{ g}} \right) = \frac{7.5 \text{ kg mol}^{-1}}{100 \text{ g}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow M_2 = 75 \text{ g mol}^{-1}$$

4. Μια ουσία εμφανίζει διαλυτότητα $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, ενώ η σταθερά γινομένου διαλυτότητας στην ίδια θερμοκρασία είναι $9.3 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$. Ποιος είναι συντελεστής ενεργότητας των ιόντων κορεσμένου υδατικού διαλύματος της ουσίας αυτής;

Λύση:

Από τις μονάδες του K_{sp} βλέπουμε ότι ηλεκτρολύτης σχηματίζει 2 ετερόνυμα ιόντα (αδιάφορο αν έχουν απόλυτο φορτίο 1, 2 ή 3) στο διάλυμα. Βάσει της θεωρίας Debye-Hückel περί ηλεκτρολυτών, οι συντελεστές ενεργότητας δίνονται από την σχέση $\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$. Εφόσον τα ιόντα έχουν το ίδιο φορτίο, θα έχουν και τους ίδιους συντελεστές ενεργότητας $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$. Αυτοί ορίζονται από την σχέση $\alpha_i = \gamma_i c_i$. Σε κορεσμένο διάλυμα του ηλεκτρολύτη η συγκέντρωση των ιόντων είναι η διαλυτότητα, δηλ. $c_+ = c_- = S$. Το γινόμενο διαλυτότητας είναι $K_{sp} = \alpha_+ \alpha_- = \gamma_+ c_+ \gamma_- c_- = \gamma_{\pm}^2 S^2 \Rightarrow$

$$\gamma_{\pm}^2 = \frac{K_{sp}}{S^2} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{S^2}} = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{S} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \frac{\sqrt{9.3 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}}}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}} = 0.96$$

5. Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος του HCl σε υδατικά διαλύματα δίνεται από την σχέση

$$\frac{\tilde{v}_{HCl}}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}} = 18.1 + 0.86 \left(\frac{m}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ σε } 25^\circ\text{C}. \text{ Να υπολογίσετε τον μερικό γραμμομοριακό όγκο του}$$

HCl σε διάλυμα συγκεντρώσεως $m = 0.5 \text{ mol kg}^{-1}$.

Λύση:

Ο γραμμομοριακός όγκος του συστατικού 2 ορίζεται από την σχέση $v_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1}$, ενώ ο μερικός

γραμμομοριακός όγκος ορίζεται από την σχέση $V = n_1 v_1^* + n_2 \tilde{v}_2$. Εφόσον μας δίνεται η αναλυτική έκφραση για τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο, βρίσκουμε την σχέση για τον μερικό

$$\text{γραμμομοριακό όγκο που ζητείται. } v_2 = \left(\frac{\partial (n_1 v_1^* + n_2 \tilde{v}_2)}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \tilde{v}_2 + n_2 \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{n_1}. \quad (1)$$

Ο ορισμός της συγκεντρώσεως είναι $m = \frac{n_2}{m_1}$, όπου $m_1 = n_1 M_1$ είναι η μάζα το διαλύτη η οποία

$$\text{παραμένει σταθερή. Έτσι η σχέση (1) γράφεται: } v_2 = \tilde{v}_2 + m_1 n_2 \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial (m_1 n_2)} \right)_{n_1} = \tilde{v}_2 + m \left(\frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial m} \right)_{n_1}. \quad (2).$$

Γράφουμε την έκφραση του φαινόμενου μερικού γραμμομοριακού όγκου με σύμβολα για ευκολότερο χειρισμό:

$$\tilde{v}_2 = am^{\frac{1}{2}} + b, \text{ όπου } a = 0.86 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} (\text{mol kg}^{-1})^{\frac{1}{2}} = 0.86 \text{ cm}^3 \text{mol}^{\frac{3}{2}} \text{kg}^{\frac{1}{2}} \text{ και } b = 18.1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Έτσι η (2) δίνει: } v_2 = \tilde{v}_2 + m \left(\frac{\partial (am^{\frac{1}{2}} + b)}{\partial m} \right)_{n_1} = \tilde{v}_2 + m \frac{am^{-\frac{1}{2}}}{2} = am^{\frac{1}{2}} + b + \frac{am^{\frac{1}{2}}}{2} = \frac{3}{2} am^{\frac{1}{2}} + b \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v_2 = \frac{3}{2} \times 0.86 \text{ cm}^3 \text{mol}^{\frac{3}{2}} \text{kg}^{\frac{1}{2}} \times (0.5 \text{ mol kg}^{-1})^{\frac{1}{2}} + 18.1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} = \left(\frac{3 \times 0.86}{2\sqrt{2}} + 18.1 \right) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \Rightarrow$$

$$v_2 = (0.91 + 18.1) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} = 19.01 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}.$$

Για σύγκριση υπολογίζουμε και τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο στην ίδια συγκέντρωση:

$$\Rightarrow v_2 = 0.86 \text{ cm}^3 \text{mol}^{\frac{3}{2}} \text{kg}^{\frac{1}{2}} \times (0.5 \text{ mol kg}^{-1})^{\frac{1}{2}} + 18.1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} = \left(\frac{0.86}{\sqrt{2}} + 18.1 \right) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} = 18.71 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$$

Επομένως, υδατικό διάλυμα HCl έχει μ.γ.ο. HCl $19.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ και φ.μ.γ.ο. $18.71 \text{ cm}^3/\text{mol}$, όταν η συγκέντρωση είναι $0.5 \text{ mol HCl/kg H}_2\text{O}$.

10/2/2018