

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2017-18 (19.9.2018)

1. Σε πείραμα μετρήσεως του συντελεστή Τζουλ-Τόμσον του αζώτου, κατά την εκτόνωση του αερίου από 1.5 bar σε 1.0 bar, η θερμοκρασία από 21.47 °C έγινε 21.29 °C. Ποια είναι η τιμή του συντελεστή μ_{JT} ;

Λύση:

Σύμφωνα με τον ορισμό του συντελεστή Joule-Thomson έχουμε:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{(21.29 + 273.15) - (21.47 + 273.15) \text{ K}}{1.0 - 1.5 \text{ bar}} = \frac{21.29 - 21.47 \text{ K}}{-0.5 \text{ bar}} = \frac{-0.18 \text{ K}}{-0.5 \text{ bar}}$$
$$\Rightarrow \mu_{JT} = 0.36 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

2. Το υδρόθειο σε θερμοκρασία 295 K έχει τάση ατμών 1929 kPa, ενώ σε 300 K έχει 2181 kPa. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του H₂S.

Λύση:

Από την εξίσωση Clausius –Clapeyron έχουμε:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \Delta h_{vap} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} = -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \ln \frac{P_2}{P_1} \frac{1}{\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}} = R \ln \frac{P_2}{P_1} \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta h_{vap} = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{2181 \text{ kPa}}{1929 \text{ kPa}} \times \frac{295 \text{ K} \times 300 \text{ K}}{300 \text{ K} - 295 \text{ K}} = 8.31 \times \ln 1.1306 \times \frac{88500}{5} \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta h_{vap} = 8.31 \times 0.1228 \times 17700 \text{ J mol}^{-1} = 18069 \text{ J mol}^{-1} = 18.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Υδατικό διάλυμα μάζας 210 g έδωσε σημείο ζέσεως 0.17 K με το θερμομέτρο Beckman. Με προσθήκη 1.54 g άγνωστης ουσίας, το σημείο ζέσεως έγινε 0.30 K. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή μάζα της άγνωστης ουσίας. Δίνεται $K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.51 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Λύση:

Σύμφωνα με τον τύπο της ζεσεοσκοπίας:

$$\Delta T = T - T_0 = K_b m = K_b \frac{n_2}{m_1} = K_b \frac{m_2}{M_2} \frac{1}{m_1}, \text{ όπου } T \text{ και } T_0 \text{ είναι τα σημεία ζέσεως του διαλύματος και του}$$

διαλύτη, K_b η σταθερά ζεσεοσκοπίας, m η μοριακότητα κατά μάζα του διαλύματος, n_2 τα διαλυμένα γραμμομόρια του συστατικού 2 (διαλυμένη ουσία), m_2 και m_1 οι μάζες των συστατικών 2 και 1 (διαλύτης) αντίστοιχα και M_2 η ζητούμενη γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας.

Λύνουμε την παραπάνω σχέση ως προς της άγνωστη ποσότητα:

$$M_2 = \frac{K_b}{T - T_0} \frac{m_2}{m_1} = \frac{0.51 \text{ K kg mol}^{-1}}{0.30 \text{ K} - 0.17 \text{ K}} \times \frac{1.54 \text{ g}}{210 \text{ g}} = \frac{0.51}{0.13} \times \frac{1.54}{210} \text{ kg mol}^{-1} = 0.02877 \text{ kg mol}^{-1} = 28.7 \text{ g mol}^{-1}$$

4. Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας του PbCl₂ στους 25 °C είναι $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ kg}^{-3}$. Τι διαλυτότητα εμφανίζει υδατικό διάλυμα του PbCl₂ με συντελεστή ενεργότητας των ιόντων χλωρίου $\gamma_{Cl} = 0.8$;

Λύση:

Η διαλυτοποίηση του PbCl₂ περιγράφεται από την ισορροπία:

$\text{PbCl}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$. Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας έχει την μορφή

$$K_{sp} = \alpha_{\text{Pb}^{2+}} \alpha_{\text{Cl}^-}^2. \text{ Η ενεργότητα κάθε ιόντος συνδέεται με την συγκέντρωση μέσω της σχέσεως } \alpha_i = \gamma_i c_i.$$

Από την θεωρία Debye – Hückel, ο συντελεστής ενεργότητας δίνεται από τη σχέση $\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$.

Στην προκειμένη περίπτωση οι συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται ως:

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -Az_{\text{Cl}^-}^2 \sqrt{I} = -A\sqrt{I} = \log \gamma \text{ και } \log \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = -Az_{\text{Pb}^{2+}}^2 \sqrt{I} = -4A\sqrt{I} = 4 \log \gamma \Rightarrow \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = \gamma_{\text{Cl}^-}^4 = \gamma^4$$

Διαλυτότητα S είναι η συγκέντρωση της δυσδιάλυτης ουσίας όταν είναι σε ισορροπία με αδιάλυτο

στερεό. Από την στοιχειομετρία της ενώσεως έχουμε $S = c_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{2} c_{\text{Cl}^-} \Rightarrow c_{\text{Cl}^-} = 2S$.

Κάνουμε αντικατάσταση όλων των ποσοτήτων στην έκφραση της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας:

$$K_{sp} = \gamma_{Pb^{2+}} c_{Pb^{2+}} (\gamma_{Cl^-} c_{Cl^-})^2 = \gamma^4 S (\gamma 2S)^2 = 4\gamma^6 S^3 \Rightarrow S^3 = \frac{K_{sp}}{4\gamma^6} \Rightarrow S = \frac{1}{\gamma^2} \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{0.8^2} \times \sqrt[3]{\frac{1.6 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ kg}^{-3}}{4}} = \frac{1}{0.64} \times \sqrt[3]{4 \times 10^{-6}} \text{ mol kg}^{-1} = 1.53 \times \sqrt[3]{4} \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S = 1.563 \times 1.587 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1} = 0.025 \text{ mol kg}^{-1}$$

5. Προσθήκη 0.1 mol ουσίας X σε υδατικό διάλυμα όγκου 987.7 cm³ σε θερμοκρασία 27.4 °C προκαλεί αύξηση του όγκου του διαλύματος κατά 4.2 cm³. Να υπολογίσετε τον μερικό γραμμομοριακό όγκο της ουσίας X σε αυτή τη θερμοκρασία.

Λύση:

Σύμφωνα με τον ορισμό του μερικού γραμμομοριακού όγκου:

$$v_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} \approx \frac{\Delta V}{\Delta n_2} = \frac{4.2 \text{ cm}^3}{0.1 \text{ mol}} = 42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

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, Pb: 207.2

Σύσταση: Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

Υπενθύμιση: $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b}$, $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} = \frac{b-a}{ab}$

23/9/2018