

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2018-19 (8.2.2019)

1. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον του νεοπεντανίου σε θερμοκρασία 300 K βάσει της

σχέσεως  $\mu_{JT} = \frac{2a}{c_p} - b$ . Να εκφράσετε το αποτέλεσμα σε K/bar. Δίνονται  $a = 17.17 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.1411 \text{ L mol}^{-1}$ ,  $c_p = 120.82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Λύση:

$$\mu_{JT} = \frac{2 \times 17.17 \times 10^5 \text{ Pa} \times (10^{-3} \text{ m}^3)^2 \text{ mol}^{-2} - 0.1411 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{120.82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ K Pa}^{-1} = 1.02 \text{ K bar}^{-1}$$

2. Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως του νεοπεντανίου, αν γνωρίζετε ότι σε θερμοκρασία 285 K έχει τάση ατμών 111 kPa και σε 290 K έχει τάση ατμών 131 kPa.

Λύση:

Σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron  $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R}$ . Αν ολοκληρώσουμε την σχέση για

μικρό διάστημα θερμοκρασιών, θεωρώντας ότι η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως δεν μεταβάλλεται, έχουμε:

$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ . Εφαρμόζουμε την σχέση αυτή μεταξύ των δύο δεδομένων και μπορούμε να

υπολογίσουμε την  $\Delta h_{vap}$  και μετά ξανά μεταξύ ενός εκ των δεδομένων και του κανονικού σημείου ζέσεως ( $T_0$ ) για το οποίο γνωρίζουμε την πίεση ( $P_0$ ), που πρέπει να είναι μια ατμόσφαιρα.

$$-\frac{\Delta h_{vap}}{R} = \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{\ln \frac{P_0}{P_1}}{\left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)} \Rightarrow T_0 = \left[ \frac{\ln \frac{P_0}{P_1} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{1}{T_1}}{\ln \frac{P_2}{P_1}} \right]^{-1}$$
$$\Rightarrow T_0 = \left[ \frac{\ln \frac{101}{111} \left( \frac{1}{290 \text{ K}} - \frac{1}{285 \text{ K}} \right) + \frac{1}{285 \text{ K}}}{\ln \frac{131}{111}} \right]^{-1} = \left[ \frac{-0.0944}{0.165667} \times (-6.04961 \times 10^{-5} + 0.00351) \right]^{-1} \text{ K} = 282.2 \text{ K}$$

3. Υδατικό διάλυμα με περιεκτικότητα άγνωστης ουσίας 1% κατά μάζα έδωσε σημείο ζέσεως 0.07 K υψηλότερα από το καθαρό νερό. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή μάζα της άγνωστης ουσίας. Δίνεται  $K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.51 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

Λύση:

Η σχέση της ζεσεοσκοπίας είναι  $\Delta T = K_b m = K_b \frac{n_2}{m_1} = K_b \frac{m_2}{M_2 m_1} \Rightarrow M_2 = \frac{K_b m_2}{\Delta T m_1} \Rightarrow$

$$\Rightarrow M_2 = \frac{0.51 \text{ K kg mol}^{-1}}{0.07 \text{ K}} \times 0.01 = 0.0729 \text{ kg mol}^{-1} = 72.9 \text{ g mol}^{-1}$$

4. Να υπολογίσετε την πυκνότητα μίγματος που αποτελείται από  $n_1 = 25 \text{ mol H}_2\text{O}$  και  $n_2 = 1 \text{ mol NaCl}$  με μερικούς γραμμομοριακούς όγκους  $v_1 = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$  και  $v_2 = 30 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

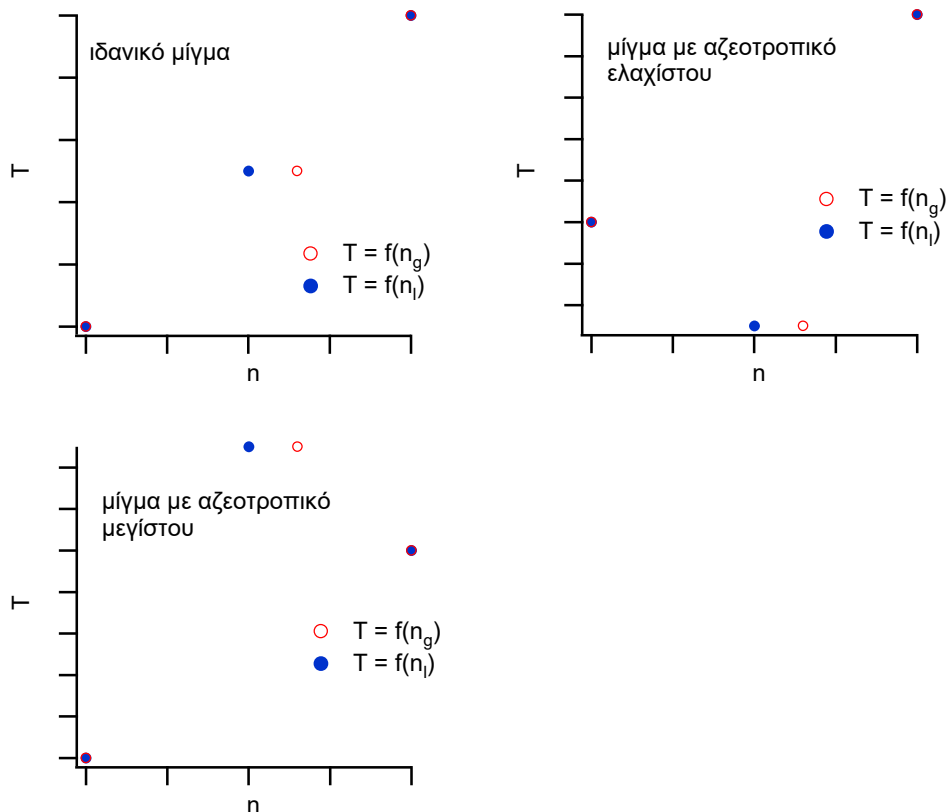
Λύση:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2} \Rightarrow \rho = \frac{25 \text{ mol} \times 18.02 \text{ g mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \times 58.44 \text{ g mol}^{-1}}{1 \text{ mol} \times 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \times 30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.0603 \text{ g cm}^{-3}$$

5. Για τους δείκτες διαθλάσεως των ουσιών A και B ισχύει  $n_A < n_B$  και για τα σημεία ζέσεώς τους  $T_A < T_B$ . Ένα μίγμα των A και B, όπου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία υγρής (l) και αέριας (g) φάσεως, εμφανίζει  $n_l < n_g$ . Το διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως των A και B μπορεί να εμφανίζει αζεοτροπικό σημείο; Αν η απάντηση είναι ναι ή ίσως, τότε πρόκειται για αζεοτροπικό μέγιστου ή ελαχίστου;

Λύση:

Σχεδιάζουμε διαγράμματα στα οποία αποτυπώνουμε τις διαθέσιμες πληροφορίες και υποθέτοντας ότι στο κάθε διάγραμμα το ζεύγος ουσιών που εξετάζουμε ακολουθεί μια από τις τρεις πιθανές συμπεριφορές: ιδανικό μίγμα, με ιδανικό με αζεοτροπικό ελαχίστου ή μέγιστου. Έτσι έχουμε:



Το πρώτο διάγραμμα δείχνει την καμπύλη  $T = f(n_l)$  να περνά πάνω από την άλλη, πράγμα αντίθετο από το αναμενόμενο. Στα άλλα δύο μπορούμε να υποθέσουμε ότι εμφανίζεται αζεοτροπικό ελαχίστου ή μέγιστου. Στην περίπτωση του ελαχίστου η τιμή  $n = n_l = n_g$  θα είναι μεγαλύτερη από τα δεδομένα  $n_l$  και  $n_g$ , ενώ στην περίπτωση του μέγιστου θα είναι αριστερότερα από τα δεδομένα. Άρα τα δεδομένα δηλώνουν ότι το σύστημα αυτό εμφανίζει αζεοτροπικό, αλλά δεν ξέρουμε αν θα είναι μέγιστου ή ελαχίστου.

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