

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)
Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2018-19 (18.9.2019)

1. Σε πείραμα Τζουλ-Τόμσον βρέθηκε ότι η κλίση της γραφικής παράστασης της πτώσεως της θερμοκρασίας του διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της πτώσεως της πίεσής του ήταν 0.97 K bar^{-1} . 3 mol CO_2 υφίστανται εκτόνωση σε τέτοια διάταξη από θερμοκρασία 300.72 K και 1.40 bar σε 1.10 bar. Να υπολογίσετε την τελική θερμοκρασία του αερίου και την μεταβολή της ενθαλπίας του. Δίνεται $c_p = 37.22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Λύση:

Η κλίση της γραφικής παραστάσεως είναι ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$. Για μια στενή

περιοχή των τιμών των μεταβλητών ο συντελεστής είναι σταθερός, οπότε

$$\mu_{JT} = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \Rightarrow T_2 - T_1 = \mu_{JT} (P_2 - P_1) \Rightarrow T_2 = T_1 + \mu_{JT} (P_2 - P_1) \Rightarrow$$

$$T_2 = 300.72 \text{ K} + 0.97 \text{ K bar}^{-1} \times (1.10 \text{ bar} - 1.40 \text{ bar}) = 300.72 \text{ K} + 0.97 \text{ K bar}^{-1} \times (-0.30 \text{ bar}) \Rightarrow$$

$$T_2 = 300.72 \text{ K} - 0.291 \text{ K} = 300.43 \text{ K}$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας σε πείραμα Τζουλ-Τόμσον είναι ακριβώς μηδέν, διότι αυτό αποδεικνύεται θεωρητικά και γι' αυτό εμφανίζεται ο δείκτης H έξω από την παρένθεση στον ορισμό του συντελεστή. Εναλλακτικά, μπορεί κανείς να καταφύγει στην αλλαγή μεταβλητών για τον συντελεστή και να βρει την εξάρτηση της μεταβολής της ενθαλπίας από την πίεση και την θερμοκρασία και μετά να ολοκληρώσει και ως προς τις δύο μεταβλητές, σε πορεία δύο βημάτων: $(T_1, P_1) \rightarrow (T_1, P_2) \rightarrow (T_2, P_2)$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -\mu_{JT} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = -\mu_{JT} C_p$$

$$\text{Γενικά, αν } H = H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow$$

$$\Delta H = H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1) = [H(T_1, P_2) - H(T_1, P_1)] + [H(T_2, P_2) - H(T_1, P_2)] \Rightarrow$$

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} dH_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} dH_{P_2} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \Rightarrow$$

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} -\mu_{JT} C_p dP + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = -\mu_{JT} C_p \Delta P + C_p \Delta T = -\frac{\Delta T}{\Delta P} C_p \Delta P + C_p \Delta T = 0$$

Στις ολοκληρώσεις θεωρήσαμε ότι οι εμφανιζόμενες παράγωγοι $\left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T, C_p, \mu_{JT} \right)$ δεν μεταβάλλονται στο διάστημα ολοκληρώσεως και γι' αυτό βγαίνουν έξω από το ολοκλήρωμα.

2. Η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του νερού σε 80°C είναι $41.59 \text{ kJ mol}^{-1}$ και η τάση ατμών του στην ίδια θερμοκρασία είναι 47373 Pa. Να υπολογίσετε την τάση ατμών του H_2O σε 85°C .

Λύση:

Θα χρησιμοποιήσουμε την σχέση Clausius - Clapeyron: $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R}$, η οποία στην

ολοκληρωμένη της μορφή για στενό διάστημα θερμοκρασιών γίνεται:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow P_2 = P_1 e^{-\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \Rightarrow$$

$$P_2 = 47373 \text{ Pa } e^{-\frac{41.59 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{85+273.15} - \frac{1}{80+273.15} \right) \text{ K}^{-1}} = 47373 \text{ Pa } e^{-5002 \times \frac{-5}{358.15 \times 353.15}} = 47373 \text{ Pa } e^{0.1977} \Rightarrow$$

$$P_2 = 47373 \text{ Pa} \times 1.219 = 57731 \text{ Pa}$$

Εφόσον εξετάζουμε την τάση ατμών σε θερμοκρασία υψηλότερη από την αρχική, είναι λογικό να είναι αυξημένη και η πίεση. Η τελική θερμοκρασία είναι μικρότερη από το γνωστό κανονικό σημείο ζέσεως του νερού, άρα σωστά η τάση ατμών του νερού στους 85 °C είναι μικρότερη από 1 atm.

3. Σε πείραμα προσδιορισμού της γραμμομοριακής μάζας υδατοδιαλυτής ουσίας βρέθηκε η ακόλουθη εξάρτηση του μετρούμενου σημείου ζέσεως (με θερμομέτρο Beckman) από τον λόγο των μαζών διαλυμένης ουσίας προς μάζα διαλύτη: $T = 6.4 \text{ K} \frac{m_x}{m_{H_2O}} + 1.45 \text{ K}$. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή

μάζα της ουσίας. Δίνεται η ζεσεοσκοπική σταθερά του νερού $0.51 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Λύση:

Η μεταβολή του σημείου ζέσεως του διαλύτη δίνεται από την σχέση της ζεσεοσκοπίας:

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

Από σύγκριση με την πειραματική καμπύλη προκύπτει ότι:

$$\frac{K_b}{M_2} = 6.4 \text{ K} \Rightarrow M_2 = \frac{K_b}{6.4 \text{ K}} = \frac{0.51 \text{ K kg mol}^{-1}}{6.4 \text{ K}} = 0.079688 \text{ kg mol}^{-1} = 80 \text{ g mol}^{-1}$$

4. Η ένωση MX αποτελείται από μονοσθενή ιόντα και εμφανίζει υδατοδιαλυτότητα $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. Να υπολογίσετε την σταθερά γινομένου διαλυτότητας. Δίνεται η σταθερά A της θεωρίας Debye-Hückel $0.51 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$.

Λύση:

$K_{sp} = \alpha_M \alpha_X = \gamma_M c_M \gamma_X c_X = \gamma^2 S^2$, διότι βάσει της θεωρίας Debye-Hückel οι συντελεστές ενεργότητας εξαρτώνται μόνο από το φορτίο και την ιοντική ισχύ: $\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$ και η συγκεντρώσεις στην ισορροπία είναι η διαλυτότητα S. Εδώ, τα φορτία είναι μονάδες και η ιοντική ισχύς δίνεται από την σχέση: $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 z_i^2 c_i = \frac{1}{2} (1^2 S + 1^2 S) = S$. Οπότε:

$$\log \gamma = -0.51 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \times \sqrt{0.0025 \text{ mol kg}^{-1}} = -0.51 \times 0.05 = -0.0255 \Rightarrow \gamma = 10^{-0.0255} = 0.943$$

$$\text{Τελικά: } K_{sp} = 0.943^2 (2.5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1})^2 = 5.56 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$$

5. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του χλωριούχου νατρίου σε υδατικό διάλυμα 0.25 mol kg^{-1} το οποίο έχει πυκνότητα $1.0021215 \text{ g cm}^{-3}$ σε θερμοκρασία $40.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Σε αυτή τη θερμοκρασία η πυκνότητα του καθαρού νερού είναι $0.9922204 \text{ g cm}^{-3}$.

Λύση:

Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος ορίζεται από τη σχέση $\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2}$ ή είναι πιο εύκολο

να τον θυμάται κανείς από την ισοδύναμη $V = n_1 v_1^* + n_2 \tilde{v}_2$. Από τον ορισμό της πυκνότητας βρίσκουμε τον όγκο του μίγματος V και τον γραμμομοριακό όγκο του καθαρού διαλύτη v_1^* .

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_1 + m_2}{\rho} = \frac{m_1 + n_2 M_2}{\rho} \text{ και } n_1 v_1^* = V_1^* = \frac{m_1}{\rho_1^*}. \text{ Οπότε:}$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{m_1 + n_2 M_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*}}{n_2} = \frac{\frac{1000 \text{ g} + 0.25 \text{ mol} \times 58.44277 \text{ g mol}^{-1}}{1.0021215 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1000 \text{ g}}{0.9922204 \text{ g cm}^{-3}}}{0.25 \text{ mol}} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{1014.61 \text{ g}}{1.0021215 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1000 \text{ g}}{0.9922204 \text{ g cm}^{-3}}}{0.25 \text{ mol}} = \frac{1012.463 \text{ cm}^3 - 1007.841 \text{ cm}^3}{0.25 \text{ mol}} = \frac{4.62 \text{ cm}^3}{0.25 \text{ mol}} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = 18.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Πριν την αντικατάσταση των αριθμητικών τιμών, η παράσταση μπορεί να γίνει λίγο πιο αναλυτική εισάγοντας την μοριακότητα (εδώ με σύμβολο c , για να αποφευχθεί η σύγχυση των συμβόλων).

$$c = \frac{n_2}{m_1} \Rightarrow n_2 = cm_1$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{m_1 + n_2 M_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*}}{n_2} = \frac{\frac{m_1 + cm_1 M_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*}}{cm_1} = m_1 \frac{\frac{1 + cM_2}{\rho} - \frac{1}{\rho_1^*}}{cm_1} = \frac{\frac{1 + cM_2}{\rho} - \frac{1}{\rho_1^*}}{c} \Rightarrow$$

Τώρα η αντικατάσταση θα έχει υποχρεωτικά mol/kg, αλλά η παράσταση είναι ίδια:

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{1 + 0.25 \text{ mol kg}^{-1} \times 58.44277 \text{ g mol}^{-1}}{1.0021215 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.9922204 \text{ g cm}^{-3}}}{0.25 \text{ mol kg}^{-1}} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{1.01461}{1.0021215 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.9922204 \text{ g cm}^{-3}}}{0.25 \text{ mol kg}^{-1}} = \frac{1.012463 \text{ cm}^3 - 1.007841 \text{ cm}^3}{0.25 \text{ mol}} \frac{\text{kg}}{\text{g}} = 18.49 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Χρήσιμες τιμές: $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$.

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

19/9/2019