

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)
Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2019-20 (7.2.2020)

1. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον για το αργό σε θερμοκρασία 25 °C με τον τύπο

$$\mu_{JT} = \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_p}, \text{ όπου } c_p(298.15 \text{ K}) = 20.8 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}, \text{ ενώ ο δεύτερος συντελεστής virial είναι}$$

$$B(T) = \left[-16 - 60 \left(\frac{298.15 \text{ K}}{T} - 1 \right) - 10 \left(\frac{298.15 \text{ K}}{T} - 1 \right)^2 \right] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Λύση:

$$\frac{dB(T)}{dT} = \left[60 \frac{298.15 \text{ K}}{T^2} + 20 \frac{298.15 \text{ K}}{T^2} \left(\frac{298.15 \text{ K}}{T} - 1 \right) \right] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{dB(298 \text{ K})}{dT} = \left[60 \frac{298.15 \text{ K}}{(298.15 \text{ K})^2} + 20 \frac{298.15 \text{ K}}{(298.15 \text{ K})^2} \left(\frac{298.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} - 1 \right) \right] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{298.15 \text{ K}}$$

$$\mu_{JT} = \frac{298.15 \text{ K} \frac{60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{298.15 \text{ K}} + 16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{20.8 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}} = \frac{76 \text{ cm}^3 \text{ K}}{20.8 \text{ J}} = 3.65 \frac{(10^{-2} \text{ m})^3 \text{ K}}{\text{J}} = 0.365 \text{ K bar}^{-1}$$

ή πιο κομψά:

$$B(T) = a_0 - a_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) - a_2 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^2 \Rightarrow \frac{dB}{dT} = -a_1 \frac{T_0}{T^2} + a_2 2 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \left(-\frac{T_0}{T^2} \right) \Rightarrow$$

$$T_0 \frac{dB}{dT} \Big|_{T_0} - B(T_0) = -a_1 T_0 \frac{T_0}{T_0^2} + a_2 2 T_0 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right) \left(-\frac{T_0}{T_0^2} \right) - a_0 - a_1 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right) - a_2 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right)^2 = -a_0 - a_1$$

$$\mu_{JT} = \frac{-a_0 - a_1}{c_p} = \frac{16 + 60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{20.8 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}} = 3.65 \frac{\text{K}(10^{-2} \text{ m})^3}{\text{N m}} = 3.65 \times 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = 0.365 \text{ K bar}^{-1}$$

2. Σε ποια θερμοκρασία θα παρατηρηθεί συμπύκνωση της υγρασίας της ατμόσφαιρας, αν η μερική πίεση του νερού στον αέρα είναι 10 kPa και η τάση ατμών του νερού δίνεται από την σχέση

$$\log \frac{P}{1 \text{ kPa}} = 7.40221 - \frac{1838.675 \text{ K}}{T - 31.737 \text{ K}}$$

Λύση:

$$\log \frac{10 \text{ kPa}}{1 \text{ kPa}} = 7.40221 - \frac{1838.675 \text{ K}}{T - 31.737 \text{ K}} \Rightarrow 7.40221 - 1 = \frac{1838.675 \text{ K}}{T - 31.737 \text{ K}} \Rightarrow$$

$$T - 31.737 \text{ K} = \frac{1838.675 \text{ K}}{6.40221} \Rightarrow T = 287 \text{ K} + 31.737 \text{ K} = 318.9 \text{ K}$$

3. Κατά την εκτέλεση πειράματος ζεσεοσκοπίας τοποθετήθηκαν σε δοχείο Dewar 300 g H₂O, ενώ κατά την ζύγιση μετά τον προσδιορισμό του σημείου ζέσεως του νερού βρέθηκαν 330 g H₂O μέσα στο δοχείο. Πώς εξηγείται το παράδοξο;

Λύση:

Το πείραμα πραγματοποιείται με θέρμανση του περιεχομένου του δοχείου Dewar με ατμό νερού. Αυτός ψυχόμενος συμπυκνώνεται και προστίθεται στην μάζα του νερού μέσα στο δοχείο.

4. Υδατικό διάλυμα περιέχει ιόντα Cl^- συγκεντρώσεως 0.1 mol kg^{-1} και ιόντα Ca^{2+} συγκεντρώσεως 0.02 mol kg^{-1} . Ποια ιόντα έχουν μεγαλύτερο συντελεστή ενεργότητας, τα ιόντα Cl^- ή τα ιόντα Ca^{2+} ;

Λύση:

Σύμφωνα με την θεωρία Debye – Hückel ο συντελεστής ενεργότητας δίνεται από την σχέση:

$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$. Η παράμετρος A είναι θετική, η ιοντική ισχύς I είναι κοινή για όλα τα ιόντα σε συγκεκριμένο διάλυμα. Λόγω του αρνητικού προσήμου, οι συντελεστές ενεργότητας είναι μικρότεροι του 1. Εφόσον η απόλυτη τιμή του φορτίου του Cl^- είναι μικρότερη από του Ca^{2+} , συντελεστή ενεργότητας του Cl^- είναι μεγαλύτερος από του Ca^{2+} .

$$1 > \gamma_{\text{Cl}^-} > \gamma_{\text{Ca}^{2+}}^2 > \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$$

5. Η πυκνότητα του νερού σε 25.0°C είναι $0.99708 \text{ g cm}^{-3}$. Υδατικό διάλυμα αιθανόλης 2.41 mol kg^{-1} έχει πυκνότητα $0.98043 \text{ g cm}^{-3}$. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο της αιθανόλης στο συγκεκριμένο διάλυμα.

Λύση:

Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος του δεύτερου συστατικού δίνεται από την σχέση:

$$\hat{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2} = \frac{\frac{m_1 + m_2}{\rho} - \frac{m_1}{M_1} \frac{M_1}{\rho^*}}{n_2} = \frac{\frac{m_1 + n_2 M_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho^*}}{n_2} = \frac{1 + \frac{n_2}{m_1} M_2}{\rho} - \frac{1}{\rho^*} = \left(\frac{1 + m M_2}{\rho} - \frac{1}{\rho^*} \right) \frac{1}{m} \Rightarrow$$

$$\hat{v}_2 = \left(\frac{1 + 2.41 \text{ mol kg}^{-1} \times 46 \text{ g mol}^{-1}}{0.98043 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.99708 \text{ g cm}^{-3}} \right) \frac{1}{2.41 \text{ mol kg}^{-1}} =$$

$$\hat{v}_2 = \left(\frac{1.1446 \text{ cm}^3}{0.98043 \text{ g}} - \frac{1 \text{ cm}^3}{0.99708 \text{ g}} \right) \frac{1}{2.41 \text{ mol kg}^{-1}} = \frac{0.1301 \text{ cm}^3 \text{ kg}}{2.41 \text{ mol g}} = 54.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

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

7/2/2020