

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2019-20 (17.9.2020)

1. Το πείραμα Τζουλ-Τόμσον συνήθως εκτελείται στο εργαστήριο με διοξείδιο του άνθρακα. Από φιάλη, που περιέχει υγροποιημένο CO<sub>2</sub> υπό πίεση 60 με 70 bar, διοχετεύεται αέριο μέσω ρυθμιστή πίεσεως στην πειραματική διάταξη υπό πίεση 1 ως 1.5 bar. Έχει διαπιστωθεί ότι κατά την εκτέλεση του πειράματος ο ρυθμιστής πίεσεως είναι αισθητά πιο ψυχρός από το περιβάλλον του και μερικές φορές συμπυκνώνεται ατμοσφαιρική υγρασία στην επιφάνειά του. Σε τι οφείλεται η ψύξη του ρυθμιστή;

Λύση:

Στον ρυθμιστή πίεσεως πραγματοποιείται μια ισενθαλπική εκτόνωση, ακριβώς όπως στην πειραματική συσκευή, απλώς με μεγαλύτερη διαφορά πίεσεως. Ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον για το CO<sub>2</sub> είναι θετικός, όπως προκύπτει από τις μετρήσεις. Άρα η εκτόνωση οδηγεί σε ψύξη και το ίδιο παρατηρείται στον ρυθμιστή πίεσεως.

2. Το CH<sub>3</sub>Cl έχει τάση ατμών 10 kPa σε -67 °C και 100 kPa σε -24.4 °C. Το COSe έχει τάση ατμών 10 kPa σε -67 °C και 100 kPa σε -22 °C. Ποια από τις δύο ενώσεις έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως;

Λύση:

Υπάρχουν τρεις τρόποι να καταλήξει κανείς σε απάντηση. Όλοι βασίζονται στην εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$
 όπου η ολοκλήρωση υποθέτει ότι η γραμμομοριακή

ενθαλπία εξατμίσεως δεν μεταβάλλεται σημαντικά μεταξύ των δύο θερμοκρασιών.

α) Επιλύουμε την ολοκληρωμένη εξίσωση ως προς  $\Delta h$  και αντικαθιστούμε τις τιμές για κάθε ουσία. Τα αποτελέσματα είναι:

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

$$\text{Για το CH}_3\text{Cl: } \Delta h_{vap} = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{100 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}}}{\left( \frac{1}{273 - 24.4} - \frac{1}{-67 + 273.15} \right) \text{ K}} = 22.95 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Και για το COSe: } \Delta h_{vap} = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{100 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}}}{\left( \frac{1}{273 - 22} - \frac{1}{-67 + 273.15} \right) \text{ K}} = 21.94 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Άρα, το CHCl<sub>3</sub> έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως από το COSe.

β) Παρατηρούμε ότι οι δύο υπολογισμοί έχουν πολλά κοινά στοιχεία, οπότε δεν είναι πραγματικά απαραίτητο να κάνουμε όλες τις πράξεις. Γράφουμε την ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης Clausius-Clapeyron για κάθε ουσία.

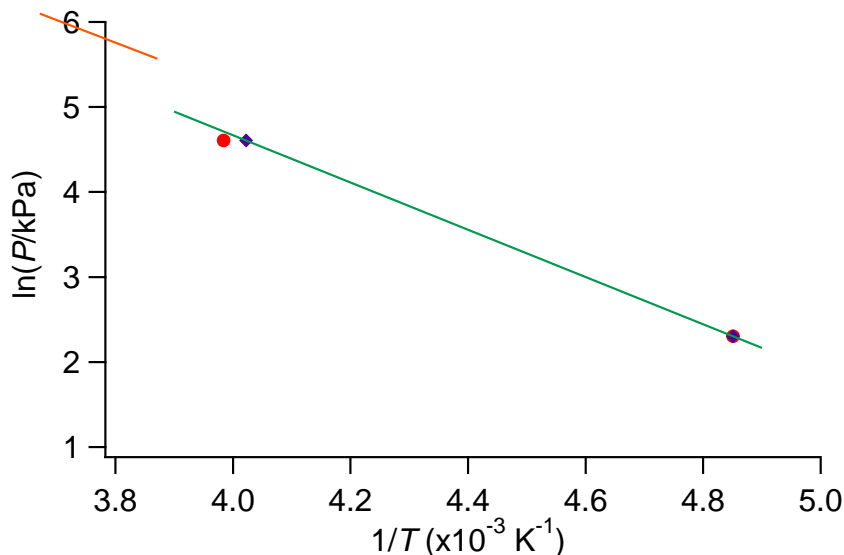
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_A}{R} \left( \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ και } \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_B}{R} \left( \frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_1} \right).$$
 Μπορούμε να εξισώσουμε τα δεξιά μέλη:

$$-\frac{\Delta h_A}{R} \left( \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{\Delta h_B}{R} \left( \frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{\Delta h_A}{\Delta h_B} = \frac{\left( \frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_1} \right)}{\left( \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Βλέπουμε ότι  $0 < T_1 < T_{2A} \Rightarrow \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_{2A}} \Rightarrow -\frac{1}{T_1} < -\frac{1}{T_{2A}} \Rightarrow \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_1} < 0$  και  $\frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_1} < 0$

Επίσης  $0 < T_{2A} < T_{2B} \Rightarrow \frac{1}{T_{2A}} > \frac{1}{T_{2B}} \Rightarrow 0 > \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_{2B}} > \frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_1} \Rightarrow 1 < \frac{\frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\Delta h_A}{\Delta h_B} \Rightarrow \Delta h_A > \Delta h_B$

γ) Η επεξεργασία των μετρήσεων στην άσκηση γίνεται με γραφική παράσταση του  $\ln P$  συναρτήσει  $1/T$ . Απεικονίζουμε σε τέτοιο διάγραμμα τα δεδομένα. Πρόκειται απλώς για 3 σημεία:



Η απόλυτη τιμή της κλίσης είναι ανάλογη της  $\Delta h$ . Πιο κοντά μεταξύ τους σε θερμοκρασία είναι τα σημεία του  $\text{CHCl}_3$ . Άρα αυτό έχει την μεγαλύτερη κλίση και την μεγαλύτερη ενθαλπία εξατμίσεως.

3. Η ουσία Α έχει δείκτη διαθλάσεως 1.4 και η Β 1.6. Οι ουσίες Α και Β σχηματίζουν ιδανικά μίγματα. Ένα υγρό μίγμα των Α και Β έχει δείκτη διαθλάσεως 1.42 το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με ατμό που εμφανίζει (μετά την υγροποίηση) δείκτη διαθλάσεως 1.47. Ποια από τις δύο ουσίες έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως; Να σχεδιάσετε κατάλληλο ποιοτικό διάγραμμα.

Λύση:

Η πιο σημαντική πληροφορία είναι ότι τα μίγματα των Α και Β είναι ιδανικά. Άρα δεν πρόκειται να σχηματισθεί αζεοτροπικό μίγμα σε καμιά σύσταση. Οι καμπύλες των σημείων ζέσεως συναρτήσει συστάσεως είτε υγρής είτε αέριας φάσεως είναι γνησίως μονότονες καμπύλες. Η καμπύλη συναρτήσει της συστάσεως της αέριας φάσεως είναι πάντα (σε διάγραμμα θερμοκρασιών) πάνω από την καμπύλη συναρτήσει της συστάσεως της υγρής φάσεως. Η τιμή του δείκτη διαθλάσεως είναι ενδεικτική της συστάσεως του κάθε μίγματος διότι έχει αμφιμονοσήμαντη αντιστοιχία με αυτήν. Στην θερμοκρασία (σημείο ζέσεως) του συγκεκριμένου συστήματος η υγρή φάση έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα ουσίας Α από την αέρια φάση. Δηλ. έχουμε δύο σημεία του διαγράμματος στο ίδιο ύψος, ένα δεξιά (αέρια φάση) και ένα αριστερά (υγρή φάση). Εφόσον η καμπύλη του αερίου είναι από πάνω, οι δύο καμπύλες πρέπει να είναι φθίνουσες. Δηλ. κινούμενοι από το σημείο ζέσεως της Α προς αυτό της Β η θερμοκρασία μειώνεται. Άρα το σημείο ζέσεως της Α είναι υψηλότερο από της Β.

Από τα πιθανά διαγράμματα για ιδανικά μίγματα μόνο το δεύτερο ταιριάζει με τα δεδομένα.

