

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)
Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2020-21 (19.1.2021)

1. Να προβλέψετε την τελική θερμοκρασία αργού που υποβάλλεται σε ισενθαλπική εκτόνωση από 1.5 σε 1.0 bar, αν η αρχική του θερμοκρασία είναι 25 °C. Δίνονται οι παράμετροι της εξίσωσης van der Waals για το αργό $a = 1.355 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$ και $b = 0.0320 \text{ L mol}^{-1}$, η γραμμομοριακή του θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $c_p = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και η έκφραση του συντελεστή Τζουλ-Γόμεσον είναι

$$\mu_{JT} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}.$$

Λύση:

Πρώτα κάνουμε τις πράξεις για τον υπολογισμό του μ_{JT} με αντικατάσταση των παραμέτρων στον τύπο και αλλαγές μονάδων.

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \left(\frac{2 \times 1.355 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} - 0.032 \text{ L mol}^{-1} \right) \frac{1}{20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \\ &= \left(\frac{0.0010932 \times 10^5 \text{ Pa} (10^{-3} \text{ m}^3)^2 \text{ mol}^{-1}}{\text{J}} - 0.032 (10^{-3} \text{ m}^3) \text{ mol}^{-1} \right) \frac{1}{20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \\ &= (0.10932 - 0.032) \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{20.8 \text{ J K}^{-1}} = 0.003717 \times 10^{-3} \text{ K Pa}^{-1} = 0.3717 \times 10^{-5} \text{ K Pa}^{-1} = 0.372 \text{ K bar}^{-1} \end{aligned}$$

Ο ορισμός του συντελεστή Τζουλ-Γόμεσον είναι $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$. Το πείραμα έγινε ισενθαλπικά, άρα εξασφαλίζεται η συνθήκη της μερικής παραγώγου για σταθερή ενθαλπία.

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

$$T_2 = 25 \text{ }^\circ\text{C} + 0.372 \text{ K bar}^{-1} \times (1 \text{ bar} - 1.5 \text{ bar}) = 25 \text{ }^\circ\text{C} - 0.186 \text{ K} = 24.814 \text{ }^\circ\text{C}$$

2. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως της αμμωνίας αν η τάση ατμών της είναι 124.5 kPa σε 245 K και 203.7 kPa σε 255 K.

Λύση:

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \Rightarrow \Delta H_{vap} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = - \frac{R \ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$

$$\Delta H_{vap} = - \frac{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{203.7 \text{ kPa}}{124.5 \text{ kPa}}}{\frac{1}{255 \text{ K}} - \frac{1}{245 \text{ K}}} = - \frac{8.31446 \text{ J mol}^{-1} \times \ln 1.6361}{-1.6006 \times 10^{-4}} = 25.57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Σε υδατικό διάλυμα, με προσθήκη 1 g KBr το σημείο ζέσεως ανεβαίνει κατά 0.1 K. Με επιπλέον προσθήκη 1 g γλυκόζης ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) το σημείο ζέσεως θα ανέβει κατά περισσότερο ή λιγότερο από 0.1 K;

Λύση:

Η αύξηση του σημείου ζέσεως δίνεται από τον τύπο της ζεσεοσκοπίας:

$$\Delta T = T - T_0 = K_b m, \text{ όπου } m \text{ είναι η μοριακότητα των διαλυμένων σωματιδίων.}$$

$$1 \text{ g KBr αντιστοιχεί σε } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1 \text{ g}}{(39.098 + 79.904) \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1 \text{ mol}}{119.002} = 0.00840 \text{ mol}$$

ενώ 1 g γλυκόζης αντιστοιχεί σε

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{1 \text{ g}}{(6 \times 12.0107 + 12 \times 1.00794 + 6 \times 15.9994) \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1 \text{ mol}}{180.156} = 0.00555 \text{ mol}$$

Εφόσον προστίθενται λιγότερα γραμμομόρια στο ίδιο διάλυμα, η θερμοκρασία θα ανέβει λιγότερο με την προσθήκη της γλυκόζης απ' ό,τι με την προσθήκη ίσης ποσότητας βρωμιούχου καλίου. Αν είχαμε λάβει υπόψη μας ότι το KBr δίνει πρακτικώς διπλάσιο αριθμό σωματιδίων στο διάλυμα, η διαφορά στην αύξηση του σημείου ζέσεως θα ήταν ακόμη πιο μεγάλη.

4. Σε υδατικό διάλυμα μάζας 1 kg διαλύεται 0.01 mol CaCl_2 και η ενεργότητα των ιόντων χλωρίου βρίσκεται ίση με 0.014 mol/kg. Να υπολογίσετε την ενεργότητα των ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα.

Λύση:

Δεν γνωρίζουμε την ιοντική ισχύ του διαλύματος, αλλά μπορούμε να προσδιορίσουμε τον συντελεστή ενεργότητας των ιόντων χλωρίου και με βάση την θεωρία Debye-Hückel να βρούμε τον αντίστοιχο των ιόντων ασβεστίου και από αυτόν την ενεργότητα των Ca^{2+} .

Η γενική σχέση για τον συντελεστή ενεργότητας $\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$ εξειδικεύεται στα δύο ιόντα ως εξής: $\log \gamma_{\text{Cl}} = -Az_{\text{Cl}}^2 \sqrt{I} = -A\sqrt{I}$ και $\log \gamma_{\text{Ca}} = -Az_{\text{Ca}}^2 \sqrt{I} = -4A\sqrt{I}$.

$$\text{Συνεπώς } \log \gamma_{\text{Ca}} = 4 \log \gamma_{\text{Cl}} \Rightarrow \gamma_{\text{Ca}} = \gamma_{\text{Cl}}^4$$

Από τα δεδομένα ξέρουμε την συγκέντρωση και την ενεργότητα των Cl, άρα μπορούμε να υπολογίσουμε τον συντελεστή ενεργότητας: $c_{\text{Cl}} = \frac{2 \times 0.01 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = 0.02 \text{ mol kg}^{-1}$

$$a_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{Cl}} c_{\text{Cl}} \Rightarrow \gamma_{\text{Cl}} = \frac{a_{\text{Cl}}}{c_{\text{Cl}}} \Rightarrow \gamma_{\text{Cl}} = \frac{0.014}{0.02} = 0.7 \Rightarrow \gamma_{\text{Ca}} = \gamma_{\text{Cl}}^4 = 0.7^4 = 0.24$$

$$\text{Η συγκέντρωση του ασβεστίου είναι } c_{\text{Ca}} = \frac{0.01 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\text{Άρα η ενεργότητα είναι } a_{\text{Ca}} = \gamma_{\text{Ca}} c_{\text{Ca}} = 0.24 \times 0.01 \text{ mol kg}^{-1} = 0.0024 \text{ mol kg}^{-1}$$

5. Η σύσταση αζεοτροπικού μίγματος νερού (συστατικό 1) και 2-βουτανόλης (συστατικό 2) δίνεται από το γραμμομοριακό κλάσμα $x_1 = 0.6$. Ποια είναι η μερική πίεση της βουτανόλης στο κανονικό σημείο ζέσεως του μίγματος (87 °C);

Λύση:

Η σύσταση του αζεοτροπικού μίγματος προσδιορίζει τα γραμμομοριακά κλάσματα και των δύο φάσεων σε ισορροπία τα οποία είναι ίσα (αφού πρόκειται για αζεοτροπικό μίγμα). Η αέρια φάση περιέχει μόνο τα δύο συστατικά και η ολική πίεση είναι μια ατμόσφαιρα διότι εξετάζουμε το σύστημα στο κανονικό σημείο ζέσεως.

$$y_2 = \frac{P_2}{P} \Rightarrow P_2 = P y_2 = P(1 - y_1) = P(1 - x_1) \Rightarrow P_2 = 1 \text{ atm} \times (1 - 0.6) = 0.4 \text{ atm}$$

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

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

19/2/2021