

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)
Εξετάσεις: Περίοδος Μαΐου 2020-21 (28.5.2021)

1. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Γόμσον του εξαφθοριούχου θείου στους 40 °C. Δίνονται οι παράμετροι της εξίσωσης van der Waals για το SF₆ $a = 7.857 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$ και $b = 0.0879 \text{ L mol}^{-1}$, η γραμμομοριακή του θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $c_p = 97.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και ο τύπος

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

Λύση:

Πρέπει να κάνουμε αντικατάσταση και μετατροπές μονάδων.

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \left[\frac{2 \times 7.857 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 313 \text{ K}} - 0.0879 \text{ L mol}^{-1} \right] \frac{1}{97.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \\ &= \left[0.006038 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ J}^{-1} - 0.0879 \text{ L mol}^{-1} \right] \frac{1}{97.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \\ &= \left[0.006038 \times 10^5 \text{ Pa (10}^{-1} \text{ m)}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ J}^{-1} - 0.0879 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \right] \frac{1}{97.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \\ &= \left[0.006038 \times 10^{-1} - 0.0879 \times 10^{-3} \right] \frac{\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}}{97.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \frac{5.159 \times 10^{-4} \text{ K}}{97.0 \text{ Pa}} = 5.319 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1} \\ \Rightarrow \mu_{JT} &= 0.532 \text{ K bar}^{-1} \end{aligned}$$

2. Υδατικό διάλυμα γλυκόζης συγκεντρώσεως 0.01 mol/kg προσθέτουμε 20 mL διαλύματος γλυκόζης 0.05 mol/kg. Αν το αρχικό διάλυμα είχε σημείο ζέσεως 99.6 °C, το τελικό μίγμα θα έχει μεγαλύτερο ή μικρότερο σημείο ζέσεως;

Λύση:

Το σημείο ζέσεως ενός διαλύματος ακολουθεί τον τύπο της ζεσεοσκοπίας.

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K_b m \Rightarrow T_b = T_b^0 + K_b m$$

Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών, τόσο υψηλότερο το σημείο ζέσεως. Η ανάμιξη διαλυμάτων διαφορετικής συγκεντρώσεως οδηγεί σε τιμή συγκεντρώσεως ενδιάμεση των αρχικών. Άρα το τελικό διάλυμα έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτό του οποίου μετρήθηκε το σημείο ζέσεως. Συνεπώς το τελικό διάλυμα θα έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως από το αρχικό.

Το ότι το αρχικό σημείο ζέσεως είναι μικρότερο από 100.00 °C δηλώνει απλώς ότι η ατμοσφαιρική πίεση είναι μικρότερη από 1 atm.

3. Σε ποιο υδατικό διάλυμα θα παρατηρηθεί μεγαλύτερη ενεργότητα ιόντων Ca; Το διάλυμα Α σχηματίζεται από ανάμιξη 100 g διαλύματος 0.01 mol/kg CaCl₂ με 100 g διαλύματος 0.01 mol/kg NaNO₃. Το διάλυμα Β σχηματίζεται από ανάμιξη 100 g διαλύματος 0.01 mol/kg CaCl₂ με 100 g διαλύματος 0.03 mol/kg Na₂SO₄;

Λύση:

Η ανάμιξη διαλυμάτων οδηγεί στον σχηματισμό διαλύματος με όλα τα αρχικά συστατικά σε μικρότερες συγκεντρώσεις λόγω αραιώσεως. Με την θεωρία Debye-Hückel μπορούμε να υπολογίσουμε την ιοντική ισχύ, τους συντελεστές ενεργότητας και τις ενεργότητες των ιόντων του τελικού διαλύματος. Φαινομενικά, η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου είναι ίδια και στα δύο διαλύματα, άρα αρκεί να υπολογίσουμε τους συντελεστές ενεργότητας για να βρούμε την σωστή απάντηση. Το διάλυμα Β έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις συστατικών και μεγαλύτερα φορτία, άρα θα έχει μεγαλύτερη ιοντική ισχύ. Συνεπώς το διάλυμα Β θα έχει μικρότερους συντελεστές ενεργότητας για τα ίδια ιόντα και τελικά η ενεργότητα των Ca²⁺ είναι μεγαλύτερη στο διάλυμα Α.

Όμως, στην περίπτωση της αναμίξεως CaCl₂ με Na₂SO₄ σχηματίζεται στερεό CaSO₄ (γύψος) που καθιζάνει. Συνεπώς οι συγκεντρώσεις των ιόντων Ca είναι πολύ μικρότερο στο διάλυμα Β, άρα, ασχέτως συντελεστών ενεργότητας, η σωστή απάντηση είναι το Α.

4. Αν κατά τον σχηματισμό μίγματος δύο υγρών συστατικών παρατηρείται μείωση του συνολικού όγκου, τι πρόσημο έχουν οι ποσότητες περίσσεια όγκου και μερικός γραμμομοριακός όγκος των 2 συστατικών; Θα περίμενε κανείς αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας κατά τον σχηματισμό του μίγματος αυτού;

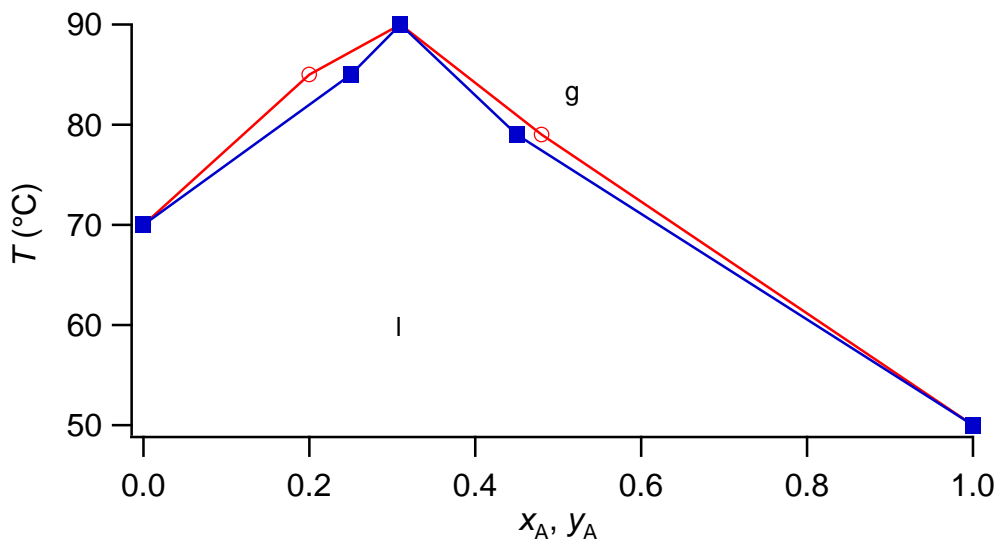
Λύση:

Η μείωση του όγκου δηλώνει μικρότερο τελικό όγκο, άρα αρνητική περίσσεια όγκου. Αρνητικός μερικός γραμμομοριακός όγκος θα προϋπέθετε ο τελικός όγκος να είναι μικρότερος από τους αρχικούς όγκους χωριστά, πράγμα εξαιρετικά απίθανο, αν όχι αδύνατο.

Η μείωση του όγκου οφείλεται σε ανάπτυξη ισχυρότερων διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ διαφορετικών μορίων απ' ό,τι μεταξύ όμοιων μορίων. Άρα το μίγμα θα βρίσκεται σε χαμηλότερη ενέργεια από τα αρχικά συστατικά, δηλ. θα πραγματοποιηθεί εξώθερμη διεργασία με αποτέλεσμα την έκλυση θερμότητας η οποία θα αυξήσει την θερμοκρασία του συστήματος.

5. Οι ουσίες A και B σχηματίζουν υγρά μίγματα σε οποιαδήποτε αναλογία. Σε πίεση 135 kPa το σημείο ζέσεως μίγματος με σύσταση $x_A = 0.25$ είναι 85°C , όπου η σύσταση της αέριας φάσεως είναι $y_A = 0.20$. Στην ίδια πίεση μίγμα με $x_A = 0.45$ έχει σημείο ζέσεως 79°C με $y_A = 0.48$. Σχεδιάστε διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως που να ανταποκρίνεται σε αυτά τα δεδομένα. Αν οι ουσίες A και B μπορούν να σχηματίσουν αζεοτροπικό μίγμα, να εκτιμήσετε την σύστασή του και σημείο ζέσεώς του.

Λύση:



Το μόνο διάγραμμα που ταιριάζει στα δεδομένα είναι ένα με αζεοτροπικό μέγιστο περίπου στο γραμμομοριακό κλάσμα $x_A = 0.3$ και θερμοκρασία υψηλότερα από 85°C .

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.

28,31/5/2021