

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2021-22 (18.2.2022)

1. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον του μεθανίου με βάση τις παραμέτρους της καταστατικής εξίσωσης van der Waals $a = 2.3 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.043 \text{ L mol}^{-1}$ και την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα $c_p = 35.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ σε θερμοκρασία 300 K σύμφωνα με την έκφραση

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right).$$

Λύση:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{35.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{2 \times 2.3 \times 10^5 \text{ Pa} (10^{-3} \text{ m}^3)^2 \text{ mol}^{-2}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} - 0.043 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \right) =$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{35.9 \text{ J K}^{-1}} \left(\frac{2 \times 2.3 \times 10^{-1} \text{ m}^3}{8.31446 \text{ K}^{-1}} - 0.043 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \right) = \frac{1}{35.9} \left(\frac{0.46}{8.31446 \times 300} - 0.000043 \right) \text{ K Pa}^{-1} =$$

$$\mu_{JT} = \frac{0.000141418}{35.9} \text{ K Pa}^{-1} = 3.94 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1} = 0.394 \text{ K bar}^{-1}$$

2. Να υπολογίσετε την θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του διαιθυλαιθέρα είναι 2 atm γνωρίζοντας ότι το κανονικό σημείο ζέσεώς του είναι 34.5°C και η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεώς του 26.5 kJ mol^{-1} .

Λύση:

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron:

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

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

Χρησιμοποιούμε ως σημείο 1 το κανονικό σημείο ζέσεως στο οποίο η τάση ατμών είναι 1 atm .

$$T_2 = \left(\frac{1}{(35.5 + 273.15) \text{ K}} - \frac{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{26500 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{308.65} - \frac{8.31446}{26500} \ln 2 \right)^{-1} \text{ K} \Rightarrow$$

$$T_2 = (0.00323992 - 0.000217477)^{-1} \text{ K} = 0.00302244^{-1} \text{ K} = 330.86 \text{ K} = 57.7^\circ \text{C}$$

3. Κατά την εκτέλεση του πειράματος ζεσεοσκοπίας το σημείο ζέσεως του νερού προσδιορίστηκε με το θερμομέτρο σε 3.27 K . Με την προσθήκη 1.25 g KBr παρατηρήθηκε σημείο ζέσεως σε θερμοκρασία 3.40 K , ενώ με επόμενη προσθήκη 1.00 g άγνωστης ουσίας A το σημείο ζέσεως βρέθηκε ίσο με 3.45 K . Η γραμμομοριακή μάζα της ουσίας A είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από 110 g mol^{-1} ; Να θεωρήσετε ότι δεν μεταβάλλεται η μάζα του διαλύτη μεταξύ των 3 μετρήσεων.

Λύση:

Οι μεταβολές του σημείου ζέσεως ακολουθούν την σχέση

$$\Delta T = K_b m = K_b \frac{n_x}{m_1}$$

Η τιμή της μάζας του διαλύτη m_1 είναι ίδια και για τις δύο προσθήκες.

$$\Delta T_1 = T_2 - T_1 = K_b \frac{n_2}{m_1} \text{ και } \Delta T_2 = T_3 - T_1 = K_b \frac{n_2 + n_3}{m_1}, \text{ όπου } n_2 = \nu_2 \frac{m_2}{M_2} \text{ και } n_3 = \nu_3 \frac{m_3}{M_3} \text{ και } \nu_2 \text{ και } \nu_3 \text{ το}$$

πλήθος των σωματιδίων στα οποία δίσταται η κάθε ένωση, που είναι 2 για το KBr και άγνωστο για την άγνωστη ουσία.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις έχουμε:

$$\Delta T_2 - \Delta T_1 = K_b \left(\frac{n_2}{m_1} - \frac{n_2 + n_3}{m_1} \right) \Rightarrow T_3 - T_2 = K_b \frac{n_3}{m_1} \text{ και } \frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} = \frac{n_3}{n_2} = \frac{\nu_3 m_3 M_2}{\nu_2 m_2 M_3} \Rightarrow M_3 = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_2} \frac{m_3}{m_2} \frac{M_2}{\nu_2} \nu_3$$

$$M_3 = \frac{3.40 - 3.27}{3.45 - 3.40} \frac{1.00}{1.25} \frac{39.0983 + 79.904}{2} \text{ g mol}^{-1} \nu_3 = \frac{0.13}{0.05} \frac{1.00}{1.25} \frac{119.0023}{2} \text{ g mol}^{-1} \nu_3 = 123.76 \text{ g mol}^{-1} \nu_3$$

Εφόσον $\nu_3 \geq 1 \Rightarrow M_3 \geq 123.76 \text{ g mol}^{-1} > 110 \text{ g mol}^{-1}$

4. Η συγκέντρωση υπερϊωδικών ιόντων που ογκομετρήθηκε σε υδατικό διάλυμα KNO_3 0.200 mol/kg το οποίο είχε κορεσθεί με KIO_4 ήταν 0.005 mol/kg. Να υπολογίσετε την ιοντική ισχύ του κορεσμένου διαλύματος. Να προβλέψετε τον συντελεστή ενεργότητας των νιτρικών ιόντων με βάση την θεωρία Debye-Hückel ($A = 0.5 \text{ kg}^{0.5} \text{ mol}^{-0.5}$) και να τον υπολογίσετε με βάση τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνοντας υπόψιν ότι $K_{sp} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$.

Λύση:

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

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}, \text{ όπου } z_i \text{ είναι το φορτίο του ιόντος } i \text{ και } I \text{ είναι η ιοντική ισχύς του διαλύματος που}$$

$$\text{δίνεται από την σχέση } I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 m_i.$$

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι των νιτρικών ιόντων 0.2 mol/kg, των υπερϊωδικών 0.005 mol/kg και των ιόντων καλίου 0.205 mol/kg. Συνεπώς $I = \frac{1}{2}(0.2 + 0.005 + 0.205) = 0.205 \text{ mol kg}^{-1}$.

$$\text{Άρα, } \log \gamma_i = -0.5 \text{ kg}^{0.5} \text{ mol}^{-0.5} \sqrt{0.205 \text{ mol kg}^{-1}} = -0.226 \Rightarrow \gamma = 0.594$$

$$K_{sp} = a_+ a_- = \gamma_+ m_+ \gamma_- m_- = \gamma_{\pm}^2 m_+ m_- \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{m_+ m_-}} \Rightarrow$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{3.7 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}}{0.205 \times 0.005 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}}} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.601$$

5. Να υπολογίσετε τον μερικό γραμμομοριακό όγκο του NaCl αν γνωρίζετε ότι διάλυμα 20% κατά μάζα έχει πυκνότητα 1.1017 g cm^{-3} , ενώ διάλυμα 24% έχει πυκνότητα 1.1331 g cm^{-3} σε θερμοκρασία 100°C όπου η πυκνότητα του νερού είναι $0.95838 \text{ g cm}^{-3}$.

Λύση:

Ο ορισμός του μερικού γραμμομοριακού όγκου είναι

$$v_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} \approx \frac{\Delta V}{\Delta n_2}$$

Χρειάζεται να υπολογίσουμε τα γραμμομόρια και τους όγκους των διαλυμάτων.

$$\varepsilon = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon} = \frac{m_1}{m_2} + 1 \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{\varepsilon} - 1 \Rightarrow m_2 = m_1 \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^{-1} \Rightarrow n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{m_1}{M_2} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^{-1} = \frac{m_1}{M_2} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \text{ και}$$

$$n'_2 = \frac{m_1}{M_2} \frac{\varepsilon'}{1 - \varepsilon'}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_1 + m_2}{\rho} = \frac{m_1}{\rho} \left(1 + \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^{-1} \right) = \frac{m_1}{\rho} \left(1 + \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) = \frac{m_1}{\rho} \frac{1 - \varepsilon + \varepsilon}{1 - \varepsilon} = \frac{m_1}{\rho} \frac{1}{1 - \varepsilon} \text{ και } V' = \frac{m_1}{\rho'} \frac{1}{1 - \varepsilon'}$$

Οπότε:

$$v_2 = \frac{V' - V}{n'_2 - n_2} = \frac{\frac{m_1}{\rho'} \frac{1}{1 - \varepsilon'} - \frac{m_1}{\rho} \frac{1}{1 - \varepsilon}}{\frac{m_1}{M_2} \frac{\varepsilon'}{1 - \varepsilon'} - \frac{m_1}{M_2} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}} = \frac{\frac{1}{\rho'} \frac{1}{1 - \varepsilon'} - \frac{1}{\rho} \frac{1}{1 - \varepsilon}}{\frac{1}{M_2} \frac{\varepsilon'}{1 - \varepsilon'} - \frac{1}{M_2} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}} \Rightarrow$$

$$v_2 = (22.9898 + 35.453) \frac{\text{g mol}^{-1}}{\text{g cm}^{-3}} \times \frac{\frac{1}{1.1331} \frac{1}{1 - 0.24} - \frac{1}{1.1017} \frac{1}{1 - 0.2}}{\frac{0.24}{1 - 0.24} - \frac{0.2}{1 - 0.2}} = 58.443 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \frac{\frac{1}{1.1331} \frac{1}{0.76} - \frac{1}{1.1017} \frac{1}{0.8}}{\frac{0.24}{0.76} - \frac{0.2}{0.8}} =$$

$$v_2 = 58.443 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \frac{0.0266196}{0.0657895} = 23.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

22/2/2022