

**Τμήμα Χημείας**  
**Μάθημα: Φυσικοχημεία II Πρακτικά**  
**Εξετάσεις: Περίοδος Ιουνίου 2021-22 (2.6.2022)**

1. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον του ισοβουτανίου σε θερμοκρασία 25 °C με βάση τον δεύτερο συντελεστή της καταστατικής εξίσωσης virial  $B(T) = \left[ a_0 + a_1 \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) + a_2 \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)^2 \right]$ , όπου  $a_0 = -707 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $a_1 = -1719 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $a_2 = -1282 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $T_0 = 298.15 \text{ K}$  και την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα  $c_p = 97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  σύμφωνα με την έκφραση  $\mu_{JT} = \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_p}$ .

Λύση:

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

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

$$\mu_{JT} = \frac{-a_1 - a_0}{c_p} = \frac{1719 + 797}{97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{1719 + 797}{97 \text{ J}} \text{ K} \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 2.50 \times 10^{-5} \text{ K Pa}^{-1} = 2.50 \text{ K bar}^{-1}$$

2. Να υπολογίσετε την θερμοκρασία στο εσωτερικό της δεξαμενής υγρού αζώτου όταν η πίεση είναι 7 bar γνωρίζοντας ότι το κανονικό σημείο ζέσεως του N<sub>2</sub> είναι 77 K και η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεώς του 5.6 kJ mol<sup>-1</sup>.

Λύση:

Θα χρησιμοποιήσουμε την Clausius-Clapeyron για να περάσουμε από το κανονικό σημείο ζέσεως με τάση ατμών 1 atm στην θερμοκρασία με την αυξημένη πίεση.

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

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

$$\Rightarrow T_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta h_{vap}} \ln \frac{P_2}{P_1} \right)^{-1} \Rightarrow T_2 = \left( \frac{1}{77 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{5.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{7 \text{ bar}}{1.01 \text{ bar}} \right)^{-1} =$$

$$= \left( \frac{1}{77} - \frac{8.314}{5.6 \times 10^3} \ln \frac{7}{1.01} \right)^{-1} \text{ K} = (0.012987 - 0.002874)^{-1} \text{ K} = 0.01011^{-1} \text{ K} = 98.88 \text{ K}$$

3. Κατά την εκτέλεση του πειράματος ζεσεοσκοπίας το σημείο ζέσεως του νερού προσδιορίστηκε με το θερμομέτρο σε 3.28 K. Με την προσθήκη 1.25 g ουσίας X παρατηρήθηκε σημείο ζέσεως σε θερμοκρασία 3.31 K, ενώ η ζύγιση του δοχείου έδειξε ότι το διάλυμα είχε μάζα 315.38 g. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της ουσίας X. Δίνεται η σταθερά ζεσεοσκοπίας 0.51 K kg mol<sup>-1</sup>.

Λύση:

Ο τύπος της ζεσεοσκοπίας είναι

$$\Delta T_b = T - T_0 = K_b \frac{n_2}{m_1} \Rightarrow n_2 = \frac{m_1 \Delta T}{K_b}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} \Rightarrow M_2 = \frac{m_2}{n_2} = \frac{m_2 K_b}{m_1 \Delta T} \Rightarrow M_2 = \frac{1.25 \text{ g} \times 0.51 \text{ K kg mol}^{-1}}{(315.38 - 1.25) \text{ g} \times (3.31 - 3.28) \text{ K}} = 0.0676 \text{ kg mol}^{-1} = 67.6 \text{ g/mol}$$

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

Λύση:

Ο ορισμός του φαινόμενου μερικού γραμμομοριακού όγκου είναι  $\tilde{v}_2 = \frac{V - V_1^*}{n_2}$

Οι όγκοι υπολογίζονται από τις πυκνότητες και τις μάζες.  $V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_1 + m_2}{\rho}$  και  $V_1^* = \frac{m_1}{\rho}$ , ενώ  $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$ .

$$\text{Αντικαθιστούμε στην πρώτη σχέση: } \tilde{v}_2 = \frac{\frac{m_1 + m_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho^*}}{\frac{m_2}{M_2}} = \left( \frac{m_1 + m_2}{m_2} \frac{1}{\rho} - \frac{m_1}{m_2} \frac{1}{\rho^*} \right) M_2$$

Οι λόγοι των μαζών θα προκύψουν από τον ορισμό της περιεκτικότητας.

$$\varepsilon_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \frac{m_1 + m_2}{m_2} = \frac{1}{\varepsilon_2} \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \text{ και αντικατάσταση έχουμε:}$$

$$\tilde{v}_2 = \left( \frac{1}{\varepsilon_2} \frac{1}{\rho} - \left( \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \frac{1}{\rho^*} \right) M_2 \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \left( \frac{1}{0.2} \times \frac{1}{1.1017 \text{ g cm}^{-3}} - \left( \frac{1}{0.2} - 1 \right) \times \frac{1}{0.95838 \text{ g cm}^{-3}} \right) \times 58.4428 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \left( \frac{5}{1.1017} - \frac{4}{0.95838} \right) \times 58.4428 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 21.316 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

5. Τα κανονικά σημεία ζέσεως των ουσιών A και B είναι  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα. Ένα μίγμα των A και B εμφανίζει σημείο ζέσεως  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Αναμένετε την εμφάνιση αζεοτροπικού σημείου και, αν ναι, σε ποια θερμοκρασία; Δικαιολογήστε την απάντησή σας με χρήση διαγραμμάτων.

Λύση:

Θα είχαμε απτή απόδειξη ότι σχηματίζεται αζεοτροπικό μίγμα αν γνωρίζαμε ότι σε κάποιες συστάσεις το σημείο ζέσεως του μίγματος είναι εκτός του διαστήματος των σημείων ζέσεως των καθαρών συστατικών. Η θερμοκρασία που δίνεται για το μίγμα είναι μέσα στο διάστημα αυτό, πράγμα που είναι συμβατό είτε με ιδανικό μίγμα είτε με μη ιδανικό που οδηγεί σε εμφάνιση αζεοτροπικού. Άρα δεν μπορούμε να βγάλουμε κανένα συμπέρασμα.

**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.

3/6/2022