

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II Πρακτικά

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2021-22 (26.9.2022)

1. Κατά την ισοβαρή εκτόνωση αζώτου από 1.5 bar σε 1.0 bar, η θερμοκρασία του μειώθηκε κατά 0.2 °C. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον του N₂ και να εκφράσετε το αποτέλεσμα σε μονάδες του διεθνούς συστήματος μονάδων.

Λύση:

Ο ορισμός του συντελεστή Τζουλ-Τόμσον είναι

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{0.2 \text{ K}}{1.5 \text{ bar} - 1 \text{ bar}} = 0.4 \text{ K bar}^{-1} = 0.4 \text{ K} \times (10^5 \text{ Pa})^{-1} = 4 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1}$$

2. Πόση θερμότητα απαιτείται για την εξάτμιση 100 g Br₂, κοντά στην θερμοκρασία δωματίου; Δίνεται ότι η τάση ατμών του βρωμίου σε θερμοκρασία 295 K είναι 24.6 kPa, ενώ σε 300 K είναι 30.5 kPa.

Λύση:

Χρησιμοποιούμε πρώτα την εξίσωση Clausius-Clapeyron για να μάθουμε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξεταμίσεως.

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

$$\Delta h_{vap} = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{295 \text{ K} \times 300 \text{ K}}{300 \text{ K} - 295 \text{ K}} \ln \frac{30.5 \text{ kPa}}{24.6 \text{ kPa}} = 147166 \text{ J mol}^{-1} \times 0.215 = 31.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = n \Delta h_{vap} = \frac{m}{M} \Delta h_{vap} \Rightarrow \Delta H = \frac{100 \text{ g}}{2 \times 79.904 \text{ g mol}^{-1}} \times 31.6 \text{ kJ mol}^{-1} = 19.8 \text{ kJ}$$

3. Από την σύγκριση της ονομαστικής γραμμομοριακής μάζας μιας ενώσεως και μετρήσεων ζεσεοσκοπίας προκύπτει ότι ο αριθμός van't Hoff είναι 0.8. Τι συμπέρασμα προκύπτει για την ένωση αυτή;

Λύση:

Όταν ένα μόριο διάσπασται σε περισσότερα σωματίδια στο διάλυμα, ο αριθμός van't Hoff i είναι μεγαλύτερος της μονάδας. $i < 1$ δηλώνει ότι έχουμε στο διάλυμα λιγότερα σωματίδια από όσα περιμέναμε. Η μόνη εξήγηση είναι ότι στο διάλυμα παρατηρείται συσσωμάτωση, π.χ. διμερισμός. Αν είχαμε διμερισμό όλων των μορίων, θα παίρναμε $i = 0.5$. Εφόσον παρατηρείται $i = 0.8$ συμπεραίνουμε ότι γίνεται μερικός διμερισμός, δηλ. άλλα μόρια σχηματίζουν ζεύγη και άλλα είναι μόνα τους στο διάλυμα.

4. Να υπολογίσετε την ενεργότητα και τον συντελεστή ενεργότητας των ιόντων ασβεστίου σε κορεσμένο διάλυμα CaSO₄ στο οποίο μετρήθηκε η συγκέντρωση των θεϊκών ιόντων ίση με 7.1 mmol kg⁻¹. Δίνεται η σταθερά γινομένου διαλυτότητας 2.4 × 10⁻⁵ mol² kg⁻².

Λύση:

Χρειαζόμαστε δύο σχέσεις, αυτή που συνδέει συγκέντρωση με ενεργότητα και τον ορισμό του γινομένου διαλυτότητας.

$$\alpha_i = c_i \gamma_i \text{ και } K_{sp} = \alpha_{Ca^{2+}} \alpha_{SO_4^{2-}}$$

Εφόσον το διάλυμα περιέχει μόνο θεϊκό ασβέστιο, οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι ίσες. Επειδή έχουν και ίδιο φορτίο έχουν και ίσους συντελεστές ενεργότητας βάσει της θεωρίας Debye-Hückel

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\text{Συνεπώς: } \alpha_{Ca^{2+}} = \alpha_{SO_4^{2-}} = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}} = 0.0049 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\text{Από την πρώτη σχέση έχουμε } \gamma_i = \frac{\alpha_i}{c_i} = \frac{0.0049 \text{ mol kg}^{-1}}{0.0071 \text{ mol kg}^{-1}} = 0.69$$

5. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του NaCl σε διάλυμα με συγκέντρωση 1 mol kg^{-1} το οποίο έχει ειδικό όγκο $0.966694 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ σε θερμοκρασία $30 \text{ }^\circ\text{C}$ όπου η πυκνότητα του καθαρού νερού είναι $0.9956511 \text{ g cm}^{-3}$.

Λύση:

Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος δίνεται από την σχέση $\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2}$. Οι όγκοι στο δεξί

μέρος της σχέσεως υπολογίζονται βάσει των πυκνοτήτων των αντίστοιχων υγρών. $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho}$.

$V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_1 + m_2}{\rho}$ και $v_1^* = \frac{V_1^*}{n_1} = \frac{m_1}{n_1 \rho_1^*} = \frac{M_1}{\rho_1^*}$. Ο ειδικός όγκος που δίνεται για το διάλυμα δεν είναι παρά το αντίστροφο της πυκνότητας, όπως φαίνεται από τις μονάδες του.

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι $C = \frac{n_2}{m_1} \Rightarrow n_2 = C m_1$ και $n_2 = \frac{m_2}{M_2} \Rightarrow m_2 = n_2 M_2$ έχουμε:

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{m_1 + m_2}{\rho} - n_1 \frac{M_1}{\rho_1^*}}{C m_1} = \frac{1}{C \rho} + \frac{n_2 M_2}{n_2 \rho} - \frac{n_1 M_1}{C m_1 \rho_1^*} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{C} + M_2 \right) - \frac{1}{C \rho_1^*} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = 0.966694 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \times \left(\frac{1}{1 \text{ mol kg}^{-1}} + 58.443 \text{ g mol}^{-1} \right) - \frac{1}{1 \text{ mol kg}^{-1} \times 0.9956511 \text{ g cm}^{-3}} =$$

$$\tilde{v}_2 = 0.966694 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \times 10 58.443 \text{ g mol}^{-1} - 1004.368 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = (1023.190 - 1004.368) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 18.82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

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

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

26/9/2022