

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II Πρακτικά

Εξέταση: Περίοδος Φεβρουαρίου 2022-23 (10.2.2023)

1. Ο δεύτερος συντελεστής virial της αιθανόλης στην αέρια φάση δίνεται από την σχέση

$$B(T) = \alpha_0 + \alpha_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + \alpha_2 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^2, \text{ όπου } T_0 = 298.15 \text{ K και } \alpha_0 = -4475 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \alpha_1 = -29719 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \alpha_2 = -56716 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον της αιθανόλης σε θερμοκρασία 25 °C με την βοήθεια της σχέσεως $\mu_{JT} = \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_p}$, όπου $c_p = 65.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Λύση:

$$\frac{dB(T)}{dT} = -\alpha_1 \frac{T_0}{T^2} - \frac{2\alpha_2}{T} \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^2 - \frac{T_0}{T} \right] \Rightarrow \frac{dB(T_0)}{dT} = -\frac{\alpha_1}{T_0} - \frac{2\alpha_2}{T_0} \left[\left(\frac{T_0}{T_0} \right)^2 - \frac{T_0}{T_0} \right] = -\frac{\alpha_1}{T_0}$$

$$B(T_0) = \alpha_0 + \alpha_1 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right) + \alpha_2 \left(\frac{T_0}{T_0} - 1 \right)^2 = \alpha_0$$

$$\mu_{JT} = \frac{T_0 \left(-\frac{\alpha_1}{T_0} \right) - \alpha_0}{c_p} = -\frac{\alpha_0 + \alpha_1}{c_p} \Rightarrow$$

$$\mu_{JT} = -\frac{-4475 - 29719}{65.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{34194 \text{ K cm}^3}{65.6 \text{ J}} = 521 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3 \text{K}}{\text{J}} = 52 \text{ K bar}^{-1}$$

2. Η αιθανόλη έχει κανονικό σημείο ζέσεως στους 78.29 °C και τάση ατμών 10 kPa σε θερμοκρασία 29.2 °C. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως της C₂H₅OH.

Λύση:

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron και την πληροφορία για το κανονικό σημείο ζέσεως, δηλ. ότι σε αυτή την θερμοκρασία η τάση ατμών είναι 1 atm.

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

$$\Delta h_{vap} = -8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{10 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}}}{\frac{1}{273.15+29.2} - \frac{1}{273.15+78.29}} \text{ K} = -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{\ln 0.0987}{\frac{1}{302.35} - \frac{1}{351.44}} =$$

$$\Delta h_{vap} = 8.3145 \frac{2.316}{0.000462} \text{ J mol}^{-1} = 8.3145 \times 5013 \text{ J mol}^{-1} = 41.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Να υπολογίσετε το συντελεστή ενεργότητας του Ag⁺ σε διάλυμα 0.01 mol/kg HCl, αν δίνεται η συγκέντρωση του Ag⁺ είναι 2.3 × 10⁻⁸ mol kg⁻¹. Δίνεται K_{sp}(AgCl) = 1.8 × 10⁻¹⁰ mol² kg⁻².

Λύση:

$$K_{sp} = \alpha_{Ag^+} \alpha_{Cl^-} = \gamma_+ c_{Ag^+} \gamma_- c_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^2 c_{Ag^+} c_{Cl^-} \Rightarrow \gamma_{\pm}^2 = \frac{K_{sp}}{c_{Ag^+} c_{Cl^-}} \Rightarrow$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{c_{Ag^+} c_{Cl^-}}} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}}{2.3 \times 10^{-8} \text{ mol kg}^{-1} \times 0.01 \text{ mol kg}^{-1}}} = \sqrt{0.7826} = 0.88$$

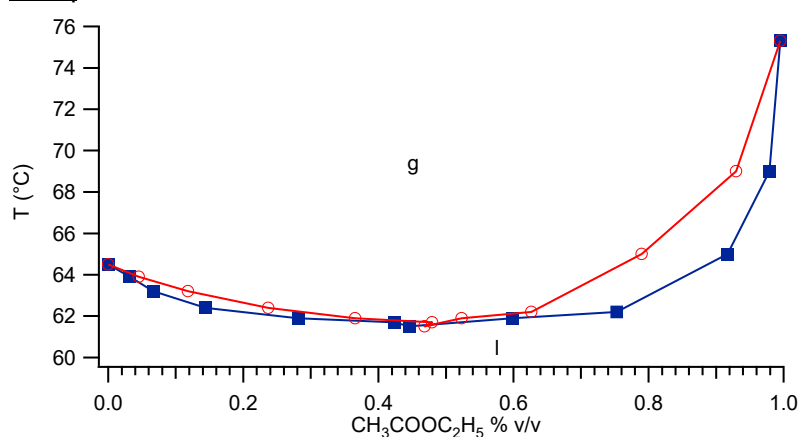
4. Η ανάμιξη νερού και αιθανόλης α) είναι εξώθερμη διεργασία και β) οδηγεί σε μειωμένο συνολικό όγκο σε σχέση με τους όγκους των συστατικών του μίγματος. Συνδέονται αυτές οι δύο πληροφορίες μεταξύ τους;

Απάντηση:

Η μείωση του όγκου δηλώνει ότι η μέση απόσταση που χωρίζει τα μόρια είναι μικρότερη απ' ό,τι στις καθарές ουσίες. Συνεπώς τα διαμοριακά συμπλέγματα έχουν αυξημένη σταθερότητα σχέση με τις καθарές ουσίες, δηλ. έχουν μικρότερη ενέργεια. Άρα η διεργασία σχηματισμού των συμπλεγμάτων είναι εξώθερμη. Η ενέργεια που αποδεσμεύεται προκαλεί θέρμανση του μίγματος.

5. Δίνονται οι διπλανές μετρήσεις σημείων ζέσεως για μίγματα μεθανόλης και οξείκου αιθυλεστέρα σε πίεση 1 atm. Να σχεδιάσετε το διάγραμμα σημείων ζέσεως-συνθέσεως. Να αποφανθείτε αν σχηματίζεται αζεotropicό μίγμα ή όχι. Αν ναι, ποιες είναι οι συντεταγμένες του αζεotropicού σημείου; Ποιο είναι το σημείο ζέσεως της (καθαρής) μεθανόλης σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα;

Λύση:



θ (°C)	$x_{\text{εστέρα}}$	$y_{\text{εστέρα}}$
64.5	0.000	0.000
63.9	0.032	0.045
63.2	0.067	0.118
62.4	0.144	0.237
61.9	0.281	0.366
61.7	0.423	0.480
61.5	0.446	0.468
61.9	0.598	0.523
62.2	0.753	0.627
65.0	0.917	0.790
69.0	0.979	0.930
75.3	0.995	0.995

Από το σχήμα φαίνεται ότι έχουμε σχηματισμό αζεotropicού ελαχίστου σε θερμοκρασία 62 °C και σύσταση περίπου 0.45 ως προς τον εστέρα. Το σημείο ζέσεως της αλκοόλης είναι 64.5 °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.

12/2/2023