

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία ΙΙ Πρακτικά

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2022-23 (26.9.2023)

1. Ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον για το κρυπτό στους 25 °C είναι 0.817 K/bar. Ποια είναι η τελική θερμοκρασία του αερίου σε πείραμα ισοενθαλπικής εκτονώσεως, αν οι αρχικές συνθήκες είναι 25.00 °C, 1.49 bar και η τελική πίεση 1.01 bar.

Λύση:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \Rightarrow T_2 = \mu_{JT}(P_2 - P_1) + T_1$$
$$\Rightarrow T_2 = 0.817 \frac{\text{K}}{\text{bar}} \times (1.01 - 1.49) \text{ bar} + 25 \text{ }^\circ\text{C} = 24.61 \text{ }^\circ\text{C}$$

ή  $\Rightarrow T_2 = 0.817 \frac{\text{K}}{\text{bar}} \times (1.01 - 1.49) \text{ bar} + (25.00 + 273.15) \text{ K} = 297.76 \text{ K}$

2. Η τάση ατμών του τολουολίου είναι 1 kPa σε θερμοκρασία 1.5 °C και 100 kPa σε 100.1 °C. Να εκτιμήσετε την τάση ατμών του σε θερμοκρασία 45.2 °C.

Λύση:

Από την εξίσωση Clausius – Clapeyron έχουμε:

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

Παρομοίως:  $\frac{\ln P_3 - \ln P_1}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R}$

Αν θεωρήσουμε ότι η ενθαλπία εξατμίσεως δεν μεταβάλλεται σημαντικά στο διάστημα 1.5 – 100 °C, εξισώνουμε τις δύο σχέσεις και έχουμε:

$$\frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln P_3 - \ln P_1}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow \ln P_3 = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln P_1 \Rightarrow$$

$$P_3 = P_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}} \Rightarrow P_3 = 1 \text{ kPa} \times \left( \frac{100 \text{ kPa}}{1 \text{ kPa}} \right)^{\frac{\frac{1}{45.2+273.15} - \frac{1}{1.5+273.15}}{\frac{1}{100.1+273.15} - \frac{1}{1.5+273.15}}}$$

$$\Rightarrow P_3 = 1 \text{ kPa} \times 100^{-\frac{4.998 \times 10^{-4}}{9.618 \times 10^{-4}}} = 100^{0.520} \text{ kPa} = 11 \text{ kPa}$$

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η τάση ατμών του τολουολίου στους 45.2 °C είναι 10 kPa. Συμπεραίνουμε ότι η  $\Delta h_{\text{vap}}$  μεταβάλλεται με την θερμοκρασία, αλλά η εξίσωση Clausius – Clapeyron είναι ένας καλός οδηγός για την εξάρτηση της τάσεως ατμών από την θερμοκρασία.

3. Κορεσμένο διάλυμα ενός άλατος τύπου  $\text{MX}_2$  έχει συγκεντρώσεις  $[\text{M}^{2+}] = 0.0022 \text{ mol/kg}$  και  $[\text{X}^-] = 0.003 \text{ mol/kg}$ . Να υπολογίσετε τον συντελεστή ενεργότητας του κατιόντος. Δίνεται  $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ mol}^3 \text{ kg}^{-3}$ .

Λύση:

Η σχέση μεταξύ ενεργότητας και συγκεντρώσεως είναι  $a = \gamma c$ . Η θεωρία Debye – Hückel δίνει την σχέση  $\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$ . Η έκφραση για την σταθερά γινόμενου διαλυτότητας είναι  $K_{sp} = a_+ a_-^2$ .

Στην περίπτωση που έχουμε (όπως εδώ) φορτία ιόντων  $z_+ = 2$  και  $z_- = 1$  οι τιμές συντελεστή ενεργότητας είναι  $\log \gamma_+ = -4A\sqrt{I}$  και  $\log \gamma_- = -A\sqrt{I}$  που συνδέονται με την σχέση  $\log \gamma_+ = 4 \log \gamma_-$

$\Rightarrow \gamma_+ = (\gamma_-)^4$ . Άρα η έκφραση για το γινόμενο διαλυτότητας γίνεται

$$K_{sp} = \gamma_+ c_+ (\gamma_- c_-)^2 = (\gamma_-)^6 c_+ (c_-)^2 \Rightarrow \gamma_- = \left[ \frac{K_{sp}}{c_+ (c_-)^2} \right]^{\frac{1}{6}} \Rightarrow$$

$$\gamma_- = \left[ \frac{1.1 \times 10^{-8} (\text{mol kg}^{-1})^3}{0.0022 \text{ mol kg}^{-1} (0.003 \text{ mol kg}^{-1})^2} \right]^{\frac{1}{6}} = \left[ \frac{1.1 \times 10^{-8}}{1.98 \times 10^{-8}} \right]^{\frac{1}{6}} = \left[ \frac{1.1 \times 10^{-8}}{1.98 \times 10^{-8}} \right]^{0.555\frac{1}{6}} = 0.907$$

Συνεπώς  $\gamma_+ = (\gamma_-)^4 = (0.907)^4 = 0.68$ .

4. Να υπολογίσετε τον γραμμομοριακό όγκο του βενζολίου πυκνότητας 0.8765 g cm<sup>-3</sup> σε θερμοκρασία 293.15 K.

Λύση:

Οι ορισμοί της πυκνότητας και του γραμμομοριακού όγκου μιας ουσίας είναι

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} \text{ και } v = \frac{V}{n}. \text{ Εφόσον } n = \frac{m}{M} \text{ προκύπτει ότι } v = \frac{\frac{m}{\rho}}{\frac{m}{M}} = \frac{M}{\rho}$$

Ο χημικός τύπος του βενζολίου (του απλούστερου ανουλενίου) είναι  $C_6H_6$ , άρα έχει γραμμομοριακή μάζα  $M = (6 \times 12.0107 + 6 \times 1.00794) \text{ g mol}^{-1} = 78.1118 \text{ g mol}^{-1}$ , οπότε

$$v = \frac{78.1118 \text{ g mol}^{-1}}{0.8765 \text{ g cm}^{-3}} = 89.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

5. Οι ενώσεις Α και Β αναμιγνύονται σε όλες τις αναλογίες στην υγρή φάση. Η Α έχει δείκτη διαθλάσεως 1.3900 και η Β 1.4250. Ένα μίγμα των Α και Β έχει δείκτη διαθλάσεως 1.395 και ο συμπυκνωμένος ατμός που ήταν σε ισορροπία με το υγρό μίγμα έχει τιμή 1.400. Να σχεδιάσετε ποιοτικά όλα τα πιθανά διαγράμματα σημείων ζέσεως-συνθέσεως που συμφωνούν με αυτά τα δεδομένα.

Λύση:

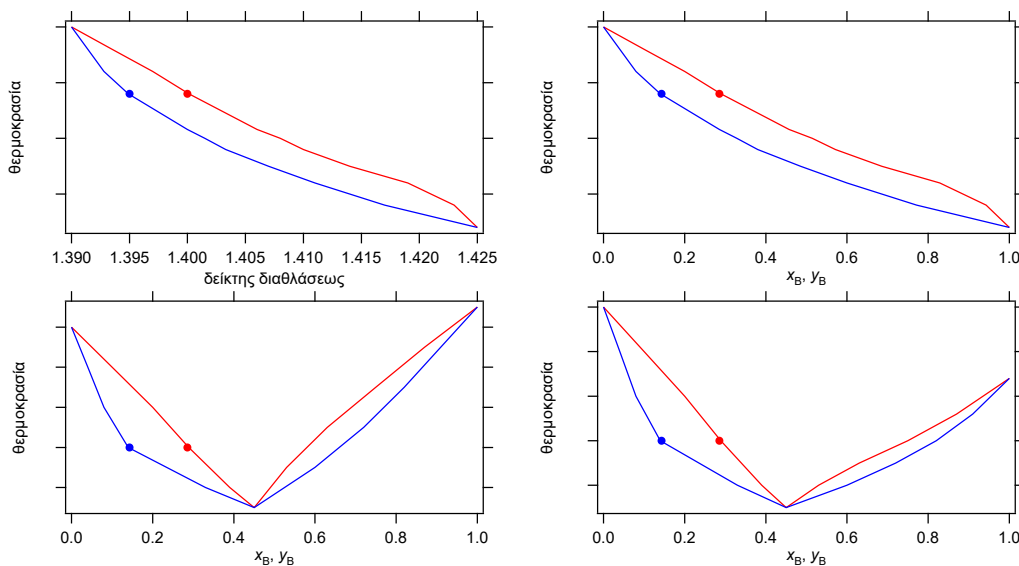
Η εργαστηριακή άσκηση βασίζεται στο γεγονός ότι μίγματα υγρών που αναμιγνύονται πλήρως εμφανίζουν δείκτη διαθλάσεως (δ.δ.) που είναι μονότονη (συνήθως γραμμική) σχέση της συνθέσεως του μίγματος. Άρα τιμές δ.δ. μεγαλύτερες δηλώνουν μεγαλύτερη αναλογία στο μίγμα του συστατικού το οποίο καθαρό (σκέτο) έχει μεγαλύτερο δ.δ. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κλίμακα των δ.δ. ως προσεγγιστική κλίμακα συστάσεως των μιγμάτων αυτών των συστατικών. Δηλ. μπορούμε να φτιάξουμε διαγράμματα σημείων ζέσεως-συνθέσεως όπου ο οριζόντιος άξονας είναι ο δ.δ. ο οποίος είναι περίπου ανάλογος της περιεκτικότητας σε ουσία Β.

Δεν γνωρίζουμε τα σημεία ζέσεως των καθαρών ουσιών, αλλά μαθαίνουμε ότι το υγρό έχει μικρότερο δ.δ. από τον ατμό σε ισορροπία με το υγρό. Στα διαγράμματα σημείων ζέσεως – συνθέσεως η καμπύλη που δείχνει τα σημεία ζέσεως συναρτήσει της συστάσεως του υγρού (καμπύλη 1) είναι πάντα κάτω από την καμπύλη που δείχνει τα ίδια σημεία ζέσεως συναρτήσει της συστάσεως του ατμού (καμπύλη 2).

Σύμφωνα με τις πληροφορίες που δίνονται η καμπύλη 1 είναι αριστερά από την καμπύλη 2. Επειδή η καμπύλη 1 αφορά το υγρό πρέπει να είναι κάτω από την καμπύλη 2, άρα οι δύο καμπύλες πρέπει να έχουν αρνητική κλίση, δηλ. να είναι φθίνουσες. Άρα συμπεραίνουμε ότι το σημείο ζέσεως της ουσίας με τον μικρότερο δ.δ. είναι υψηλότερο από το σημείο ζέσεως της άλλης ουσίας. Αυτό βέβαια στην περίπτωση που δεν σχηματίζεται αζεοτροπικό μίγμα.

Υπάρχει το ενδεχόμενο σχηματισμού αζεοτροπικού, συνεπώς τα προηγούμενα συμπεράσματα αφορούν την περιοχή συστάσεων για την οποία έχουμε πληροφορίες. Παρατηρούμε ότι αυτές οι συστάσεις είναι πολύ κοντά στην καθαρή ουσία Α. Επομένως αν σχηματίζεται αζεοτροπικό, αυτό θα είναι σε μεγαλύτερες αναλογίες της ουσίας Β. Συνεπώς οι δύο καμπύλες θα συναντώνται δεξιότερα από την περιοχή που εξετάζουμε, δηλ. μετά οι καμπύλες θα είναι αύξουσες. Αν τελικά το σημείο ζέσεως της καθαρής ουσίας Β είναι υψηλότερο ή χαμηλότερο από την ουσίας Α είναι αδύνατο να το ξέρουμε.

Τελικώς, τα πιθανά διαγράμματα θα είναι ένα χωρίς αζεοτροπικό σημείο και ένα (ή δύο) με εμφάνιση αζεοτροπικού, όπου στην δεύτερη παραλλαγή μπορούμε να επιλέξουμε το σημείο ζέσεως της Β να είναι πάνω ή κάτω από της Α.



27/9/2023

**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, P: 30.97376, S: 32.066, Cl: 35.453, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Br: 79.904, 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.