

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II Πρακτικά

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2023-24 (24.9.2024)

1. Να υπολογίσετε την τελική θερμοκρασία του CO σε πείραμα ισοenthalπικής εκτονώσεως. Αρχικές συνθήκες 27.37 °C, 1.39 bar, τελική πίεση 1.01 bar. Δίνεται ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον για το CO: 0.23 K bar⁻¹.

Λύση:

Ο ορισμός του συντελεστή Joule-Thomson είναι $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \Rightarrow$

$$\begin{aligned} T_2 - T_1 &= \mu_{JT}(P_2 - P_1) \Rightarrow T_2 = \mu_{JT}(P_2 - P_1) + T_1 \Rightarrow \\ T_2 &= 0.23 \text{ K bar}^{-1} \times (1.01 \text{ bar} - 1.39 \text{ bar}) + 27.37 \text{ }^\circ\text{C} = -0.23 \times 0.38 \text{ K} + 27.37 \text{ }^\circ\text{C} = \\ T_2 &= -0.0874 \text{ K} + 27.37 \text{ }^\circ\text{C} = 27.28 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

2. Η τάση ατμών της αμμωνίας σε 230 K είναι 60.8 kPa, ενώ σε 235 K είναι 79.6 kPa. Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως της NH₃.

Λύση:

Από την εξίσωση Clausius - Clapeyron $\frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}$ γνωρίζουμε ότι η τάση ατμών μιας ουσίας σε ισορροπία με την υγρή της φάση έχει την μορφή $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ για οποιεσδήποτε γειτονικές τιμές θερμοκρασίας και πιέσεως. Μας ζητείται η θερμοκρασία στην οποία η πίεση είναι ίση με 1 atm.

Η τελευταία έκφραση τροποποιείται ως εξής: $\frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}$ και την ξαναγράφουμε για την Τρίτη

κατάσταση του κανονικού σημείου ζέσεως: $\frac{\ln \frac{P_3}{P_2}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}$. Από σύγκριση των δύο σχέσεων προκύπτει:

$\frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{P_3}{P_2}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}}$ η οποία έχει ως μόνη άγνωστη ποσότητα την T_3 , ως προς την οποία επιλύουμε την σχέση:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} &= \frac{\ln \frac{P_3}{P_2}}{\ln \frac{P_2}{P_1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_2} + \frac{\ln \frac{P_3}{P_2}}{\ln \frac{P_2}{P_1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \\ T_3 &= \left[\frac{1}{T_2} + \frac{\ln \frac{P_3}{P_2}}{\ln \frac{P_2}{P_1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \right]^{-1} \Rightarrow \\ T_3 &= \left[\frac{1}{235 \text{ K}} + \frac{\ln \frac{101.325 \text{ kPa}}{79.6 \text{ kPa}}}{\ln \frac{79.6 \text{ kPa}}{60.8 \text{ kPa}}} \left(\frac{1}{235 \text{ K}} - \frac{1}{230 \text{ K}}\right) \right]^{-1} = \left[\frac{1}{235} + \frac{\ln 1.273}{\ln 1.309} \times \frac{230 - 235}{235 \times 230} \right]^{-1} \text{ K} = \\ &= \left[\frac{1}{235} + \frac{0.2413}{0.2694} \times \frac{-5}{54050} \right]^{-1} \text{ K} = \left[\frac{1}{235} - \frac{0.8957}{10810} \right]^{-1} \text{ K} = [0.004255 - 0.00008286]^{-1} \text{ K} = \\ &= 0.004172^{-1} \text{ K} = 239.7 \text{ K} = -33.5 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

3. Σε πείραμα ζεσεοσκοπίας με θερμομέτρο Beckman μετρήθηκε το σημείο ζέσεως καθαρού νερού 3.27 K. Προστέθηκαν 1.38 g άγνωστης ουσίας και το σημείο ζέσεως βρέθηκε 3.35 K. Ζυγίστηκε το δοχείο με το περιεχόμενό του και βρέθηκε 769 g, ενώ το απόβαρο του δοχείου βρέθηκε 553 g. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή μάζα της ουσίας. K_b (H₂O) = 0.5 K kg mol⁻¹.

Λύση:

Η σχέση της ζεσεοσκοπίας είναι $\Delta T = K_b \frac{n_2}{m_1}$, όπου $\Delta T = 3.35 - 3.27 = 0.07 \text{ K}$, $m_1 = 769 - 553 - 1.38 = 214 \text{ g}$ και $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$ με $m_2 = 1.38 \text{ g}$ και M_2 η ζητούμενη ποσότητα. Άρα:

$$\begin{aligned} \Delta T &= K_b \frac{m_2}{M_2 m_1} \Rightarrow M_2 = K_b \frac{m_2}{\Delta T m_1} \Rightarrow \\ M_2 &= 0.5 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{1.38 \text{ g}}{0.08 \text{ K} \times 214 \text{ g}} = 0.0403 \text{ kg mol}^{-1} = 40.3 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. Η διαλυτότητα του PbCl_2 σε θερμοκρασία 15°C είναι 0.03 mol/L . Ποια είναι η σταθερά γινομένου διαλυτότητας; Δίνεται η σταθερά της θεωρίας Debye-Hückel $A = 0.5 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$.

Λύση:

Η ισορροπία που εξετάζουμε είναι $\text{PbCl}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{Cl}^{-1}$.

$K_{sp} = \alpha_+ \alpha_-^2$, όπου $\alpha_+ = \gamma_+ c_+$ και $\alpha_- = \gamma_- c_-$. Από την θεωρία Debye - Hückel οι συντελεστές ενεργότητας δίνονται από την σχέση $\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$, όπου $I = 0.5 \sum_i z_i^2 c_i$. Εδώ, αν η διαλυτότητα, δηλ. η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο κορεσμένο διάλυμα (σε ισορροπία με το στερεό), είναι S , έχουμε $c_+ = S$ και $c_- = 2S$. Οπότε:

$$I = 0.5(z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-) = 0.5(2^2 S + 1^2 2S) = 3S$$

$\log \gamma_+ = -4A\sqrt{3S}$ και $\log \gamma_- = -A\sqrt{3S}$. Τελικά:

$$K_{sp} = \alpha_+ \alpha_-^2 = \gamma_+ c_+ (\gamma_- c_-)^2 = 10^{-4A\sqrt{3S}} S \left(10^{-A\sqrt{3S}} 2S\right)^2 = 10^{-6A\sqrt{3S}} 4S^3 \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= 10^{-6 \times 0.5 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \times (3 \times 0.03 \text{ mol L}^{-1})^{1/2}} \times 4 \times (0.03 \text{ mol L}^{-1})^3 = \\ &= 10^{-3 \times (0.09)^{1/2}} \times 4 \times (0.03 \text{ mol L}^{-1})^3 = 10^{-0.9} \times 4 \times 0.000027 \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} = \\ &= 0.126 \times 0.000108 \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} = 1.36 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} \end{aligned}$$

5. Υδατικό διάλυμα CaCl_2 $0.091 \text{ mol kg}^{-1}$ έχει πυκνότητα 1.0065 g cm^{-3} σε θερμοκρασία 20°C . Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του CaCl_2 Στην ίδια θερμοκρασία η πυκνότητα του νερού είναι $0.99821 \text{ g cm}^{-3}$.

Λύση:

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

Βρίσκουμε όγκους από τις πυκνότητες διότι $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho}$. Για το καθαρό νερό $V^* = \frac{m_1}{\rho_1^*}$, ενώ για το μίγμα $m = m_1 + m_2$. Βρίσκουμε τον αριθμό των γραμμομορίων της διαλυμένης ουσίας από τον ορισμό της συγκεντρώσεως $C_2 = \frac{n_2}{m_1} \Rightarrow n_2 = m_1 C_2$.

Επιπλέον, $m_2 = n_2 M_2$, οπότε $m = m_1 + n_2 M_2 = m_1 + m_1 C_2 M_2 = m_1 (1 + C_2 M_2)$

$$M_2 = (40.08 + 2 \times 35.453) \text{ g mol}^{-1} = 110.986 \text{ g mol}^{-1}$$

Αντικαθιστούμε ό,τι έχουμε βρει:

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - V_1^*}{n_2} = \frac{\frac{m}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*}}{m_1 C_2} = \frac{\frac{m_1 (1 + C_2 M_2)}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*}}{m_1 C_2} = \frac{\frac{1 + C_2 M_2}{\rho} - \frac{1}{\rho_1^*}}{C_2} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{1 + 0.091 \text{ mol kg}^{-1} \times 110.986 \text{ g mol}^{-1}}{1.0065 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.99821 \text{ g cm}^{-3}}}{0.091 \text{ mol kg}^{-1}} =$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{1.01001}{1.0065} - \frac{1}{0.99821}}{0.091} \times 1000 \text{ cm mol}^{-1} = \frac{0.001783}{0.091} \times 1000 \text{ cm mol}^{-1} = 19.6 \text{ cm mol}^{-1}$$

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, Cs: 132.9054

Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και να γράφονται οι μονάδες σε όλα τα στάδια των πράξεων.

25/9/2024