

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία II Πρακτικά

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2024-25 (29.5.2025)

1. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον του διμεθυλαιθέρα από τη σχέση  $\mu_{JT} = \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_p}$  σε θερμοκρασία 22 °C. Δίνονται  $B(290 \text{ K}) = -482 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $B(300 \text{ K}) = -449 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $c_p(300 \text{ K}) = 64.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Λύση:

Υπολογίζουμε πρώτα την παράγωγο του δεύτερου συντελεστή virial ως προς την θερμοκρασία χρησιμοποιώντας τα γειτονικά σημεία.

$$\frac{dB}{dT} \approx \frac{\Delta B}{\Delta T} = \frac{B(T_2) - B(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{-449 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - (-482 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})}{300 \text{ K} - 290 \text{ K}} = 33 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Για την τιμή του συντελεστή virial σε θερμοκρασία 22 °C, δηλ. 295 K, υπολογίζουμε τον μέσο όρο των δύο διαθέσιμων τιμών μια και είναι ακριβώς στη μέση του διαστήματος θερμοκρασιών η ζητούμενη τιμή.

$$B(295 \text{ K}) = \frac{B(290 \text{ K}) + B(300 \text{ K})}{2} = \frac{-482 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 449 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{2} = -465.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_p} = \frac{295 \text{ K} \times 33 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - (-465.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})}{64.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \\ &= \frac{2735 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + 465.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{64.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \frac{10200 \text{ K cm}^3}{64.4 \text{ J}} = \frac{158 \text{ K} (10^{-2} \text{ m})^3}{\text{Pa m}^3} = 1.58 \times 10^{-4} \text{ K Pa}^{-1} = \\ &= 1.58 \times 10^{-4} \text{ K} (10^{-5} \text{ bar})^{-1} = 15.8 \text{ K bar}^{-1} \end{aligned}$$

2. Το κανονικό σημείο ζέσεως του διμεθυλαιθέρα είναι -24.8 °C και η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως 21.51 kJ mol<sup>-1</sup>. Να υπολογίσετε την τάση ατμών του αιθέρα σε θερμοκρασία 10 °C.

Λύση:

Υποθέτουμε ότι η τάση ατμών του CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> ακολουθεί την εξίσωση Clausius – Clapeyron, δηλ. έχει την μορφή  $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \Rightarrow P = P_0 e^{-\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$

$$\begin{aligned} P &= 1 \text{ atm} \times e^{-\frac{21510 \text{ J mol}^{-1}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{(10+273.15) \text{ K}} - \frac{1}{(-24.8+273.15) \text{ K}}\right)} = \\ &= 1 \text{ atm} \times e^{-\frac{21510}{8.31446 \text{ K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{283.15 \text{ K}} - \frac{1}{248.35 \text{ K}}\right)} = 1 \text{ atm} \times e^{-\frac{21510}{8.31446} \times (0.0035317 - 0.004027)} = \\ &= 1 \text{ atm} \times e^{-2587 \times (-0.000495)} = 1 \text{ atm} \times e^{1.280} = 3.6 \text{ atm} \end{aligned}$$

3. Ποια ιόντα έχουν μικρότερο συντελεστή ενεργότητας σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 0.1 mol/L;

Λύση:

Σύμφωνα με την θεωρία Debye – Hückel οι συντελεστές δίνονται από την σχέση

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

Όσο μεγαλύτερο φορτίο έχει ένα ιόν, τόσο μικρότερο συντελεστή ενεργότητας έχει, όταν σε ένα διάλυμα η ιοντική ισχύς  $I$  είναι η ίδια για όλα τα ιόντα και το  $A$  είναι σταθερά. Συνεπώς, το δισθενές ιόν Ca<sup>2+</sup> έχει τον μικρότερο συντελεστή ενεργότητας.

4. Υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2609% κατά μάζα έχει πυκνότητα 1.000 g cm<sup>-3</sup> σε θερμοκρασία 20.0 °C. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του οξέος. Στην ίδια θερμοκρασία η πυκνότητα του νερού είναι 0.9982 g cm<sup>-3</sup>.

Λύση:

Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος είναι ο όγκος ανά γραμμομόριο που αντιστοιχεί στο δεύτερο συστατικό ενός διαλύματος όταν υποθέτουμε ότι ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη παραμένει αμετάβλητος από την προσθήκη του δεύτερου συστατικού

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - V_1^*}{n_2}$$

Από τον ορισμό της πυκνότητας βρίσκουμε τους όγκους του διαλύματος και του διαλύτη.

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} \text{ και } V_1^* = \frac{m_1}{\rho_1^*}$$

Η μάζα του διαλύματος είναι το άθροισμα των μαζών των συστατικών του. Η μάζα καθενός από αυτά συνδέεται με τα γραμμομόρια του μέσω της γραμμομοριακής μάζας. Δηλ.

$m = m_1 + m_2$  και  $m_1 = n_1 M_1$ ,  $m_2 = n_2 M_2$ . Προχωρούμε σε αντικαταστάσεις στην αρχική σχέση.

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - V_1^*}{n_2} = \frac{\frac{m}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*}}{n_2} = \frac{\frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} - \frac{n_1 M_1}{\rho_1^*}}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \left( \frac{M_1}{\rho} - \frac{M_1}{\rho_1^*} \right) + \frac{M_2}{\rho}$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - V_1^*}{n_2} = \frac{\frac{m}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*}}{\frac{m_2}{M_2}} = \left( \frac{m_1 + m_2}{\rho} - \frac{m_1}{\rho_1^*} \right) \frac{M_2}{m_2} = \left[ \frac{m_1}{m_2} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1^*} \right) + \frac{1}{\rho} \right] M_2$$

Βρίσκουμε τον λόγο των γραμμομορίων από την κατά μάζα περιεκτικότητα.

$$\varepsilon_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{m_1}{m_2} + 1 \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{\varepsilon_2} - 1$$

$$M_2 = (2 \times 1.00794 + 32.066 + 4 \times 15.9994) \text{ g mol}^{-1} = 98.079 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\tilde{v}_2 = \left[ \left( \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1^*} \right) + \frac{1}{\rho} \right] M_2 \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \left[ \left( \frac{1}{0.002609} - 1 \right) \times \left( \frac{1}{1.0000 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.9982 \text{ g cm}^{-3}} \right) + \frac{1}{1.0000 \text{ g cm}^{-3}} \right] \times 98.079 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = [382.29 \times (1 - 1.0018) + 1] \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \times 98.079 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = [382.29 \times (-0.0018) + 1] \times 98.079 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = [-0.6894 + 1] \times 98.079 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.3106 \times 98.079 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 30.47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

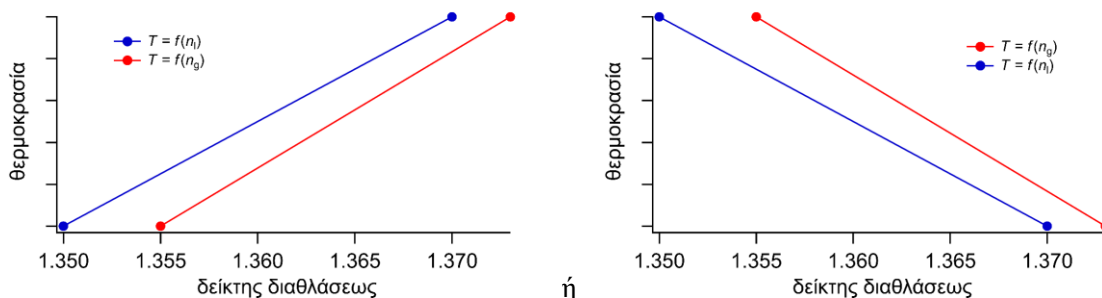
5. Σε θερμοκρασία  $T_1$  ένα μίγμα των υγρών Α και Β έχει δείκτη διαθλάσεως  $n_1(l) = 1.3500$  και οι ατμοί του σε ισορροπία  $n_1(g) = 1.3550$ , ενώ σε θερμοκρασία  $T_2$  έχει  $n_2(l) = 1.3700$  και  $n_2(g) = 1.3730$ . Ποια από τις δύο θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερη;

Λύση:

Ο δείκτης διαθλάσεως είναι μονότονη συνάρτηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων ως προς ένα συστατικό, δηλ. αύξηση της τιμής του δηλώνει αύξηση της περιεκτικότητας ενός συστατικού.

Είτε ένα διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως εμφανίζει αζεotropικό σημείο είτε όχι, η καμπύλη σημείων ζέσεως συναρτήσει συστάσεως της αέριας φάσεως είναι πάνω από την αντίστοιχη καμπύλη συναρτήσει συστάσεως της υγρής φάσεως.

Τα πιθανά διαγράμματα είναι



αλλά μόνο το δεύτερο είναι συνεπές με τις προϋποθέσεις. Άρα η πρώτη θερμοκρασία είναι υψηλότερη.

**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.

7/6/2025