

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II Πρακτικά

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2024-25 (23.9.2025)

1. Να υπολογίσετε τον συντελεστή Τζουλ-Τόμσον του 2-μεθυλοβουτανίου από τη σχέση $\mu_{JT} = \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_p}$ σε θερμοκρασία 53 °C. Δίνονται $B(320 \text{ K}) = -931 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $B(330 \text{ K}) = -867 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $c_p(300 \text{ K}) = 128 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Λύση:

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

$$\frac{dB}{dT} \approx \frac{\Delta B}{\Delta T} = \frac{B(T_2) - B(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{-867 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - (-931 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})}{330 \text{ K} - 320 \text{ K}} = 6.4 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Για την τιμή του συντελεστή virial σε θερμοκρασία 53 °C, δηλ. 325 K, υπολογίζουμε τον μέσο όρο των δύο διαθέσιμων τιμών μια και είναι ακριβώς στη μέση του διαστήματος θερμοκρασιών η ζητούμενη τιμή.

$$B(325 \text{ K}) = \frac{B(320 \text{ K}) + B(330 \text{ K})}{2} = \frac{-931 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 867 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{2} = -899 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_p} = \frac{325 \text{ K} \times 6.4 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - (-899 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})}{128 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \\ &= \frac{2080 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + 899 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{128 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \frac{2979 \text{ K cm}^3}{128 \text{ J}} = \frac{23.3 \text{ K} (10^{-2} \text{ m})^3}{\text{Pa m}^3} = 2.33 \times 10^{-5} \text{ K Pa}^{-1} = \\ &= 2.33 \times 10^{-5} \text{ K} (10^{-5} \text{ bar})^{-1} = 2.33 \text{ K bar}^{-1} \end{aligned}$$

2. Ποιο είναι το κανονικό σημείο ζέσεως του πεντανίου; Δίνονται οι τάσεις ατμών του σε 295 K και 300 K 60.7 και 73.2 kPa αντίστοιχα.

Λύση:

Υποθέτουμε ότι η τάση ατμών του C_5H_{12} ακολουθεί την εξίσωση Clausius – Clapeyron, δηλ. έχει την μορφή $\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow -\frac{\Delta h_{vap}}{R} = \frac{\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$, όπου οι δείκτες 1 και 2 αντιστοιχούν στα δεδομένα. Αν 3 είναι ο δείκτης του άγνωστου σημείου ζέσεως, γνωρίζουμε ότι $P_3 = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$.

$$\text{Ομοίως } \ln \left(\frac{P_3}{P_1} \right) = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} = \frac{\ln \left(\frac{P_3}{P_1} \right)}{-\frac{\Delta h_{vap}}{R}} \Rightarrow \frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} + \frac{\ln \left(\frac{P_3}{P_1} \right)}{-\frac{\Delta h_{vap}}{R}} \Rightarrow T_3 = \left(\frac{1}{T_1} + \frac{\ln \left(\frac{P_3}{P_1} \right)}{-\frac{\Delta h_{vap}}{R}} \right)^{-1}$$

Χωρίς να υπολογίσουμε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως κάνουμε αντικατάσταση:

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

$$T_3 = \left(\frac{1}{295 \text{ K}} + \frac{\ln \left(\frac{101.325 \text{ kPa}}{60.7 \text{ kPa}} \right)}{\ln \left(\frac{73.2 \text{ kPa}}{60.7 \text{ kPa}} \right) \left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{295 \text{ K}} \right)} \right)^{-1} \Rightarrow$$

$$T_3 = \left(\frac{1}{295} + \frac{\ln(1.6692)}{\ln(1.2059) (0.003333 - 0.0033898)} \right)^{-1} \text{ K}$$

$$T_3 = \left(\frac{1}{295} + \frac{0.5124}{0.18725} (-0.0000565) \right)^{-1} \text{ K} = (0.0033898 - 2.7364 \times 0.0000565)^{-1} \text{ K}$$

$$T_3 = (0.0033898 - 0.0001546)^{-1} \text{ K} = 0.003235^{-1} \text{ K} = 309.1 \text{ K} \cong 35.9 \text{ }^\circ\text{C}$$

3. Ποια ιόντα έχουν μικρότερο συντελεστή ενεργότητας σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέως 0.05 mol/L;

Λύση:

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

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

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 SO_4^{2-} έχει τον μικρότερο συντελεστή ενεργότητας.

4. Σε πείραμα ζεσεοσκοπίας με προσθήκη 2 g άγνωστης ουσίας το σημείο ζέσεως υδατικού διαλύματος μάζας 230 g άλλαξε από 1.37 σε 1.44 K. Ποια είναι η φαινόμενη γραμμομοριακή μάζα της ουσίας. ($K_b = 0.5 \text{ K kg mol}^{-1}$)

Λύση:

Η μεταβολή του σημείου ζέσεως με προσθήκη στερεού σε διάλυμα δίνεται από την σχέση της ζεσεοσκοπίας:

$$\Delta T = K_b \frac{n_2}{m_1} = K_b \frac{m_2}{M_2 m_1} \Rightarrow M_2 = K_b \frac{m_2}{\Delta T m_1} \Rightarrow$$

$$M_2 = 0.5 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{2 \text{ g}}{(1.44 - 1.37) \text{ K} \times 230 \text{ g}} = \frac{1 \text{ kg mol}^{-1}}{0.07 \times 230} = 62 \text{ g mol}^{-1}$$

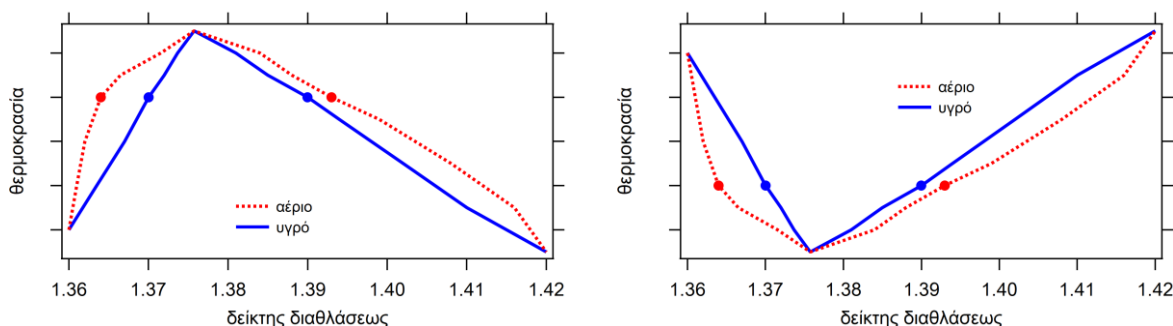
5. Σε θερμοκρασία T_1 ένα μίγμα των υγρών A και B έχει δείκτη διαθλάσεως $n_1(l) = 1.3700$ και οι ατμοί του σε ισορροπία $n_1(g) = 1.3640$. Στην ίδια θερμοκρασία παρατηρείται επίσης ισορροπία με $n_2(l) = 1.3900$ και $n_2(g) = 1.3930$. Αναμένουμε εμφάνιση αζεοτροπικού και, αν ναι, μεγίστου ή ελαχίστου;

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 αζεοτροπικό σημείο είτε όχι, η καμπύλη σημείων ζέσεως συναρτήσει συστάσεως της αέριας φάσεως είναι πάνω από την αντίστοιχη καμπύλη συναρτήσει συστάσεως της υγρής φάσεως. Εφόσον τα δύο συστήματα που παρατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία αντιστοιχούν σε διαφορετικές συστάσεις, αναγκαστικά πρέπει να υπάρχει ένα ακρότατο στο σημείο ζέσεως ανάμεσα σε αυτές τις συστάσεις.

Τα πιθανά διαγράμματα είναι



αλλά μόνο το πρώτο είναι συνεπές με τις προϋποθέσεις. Στο δεύτερο η καμπύλη συναρτήσει της συστάσεως (δ.δ.) του υγρού βρίσκεται πάνω από την άλλη, πράγμα άτοπο. Άρα αναμένουμε αζεοτροπικό μέγιστο.

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.

26/9/2025