

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Ιανουαρίου 2014-2015 (27.1.2015)

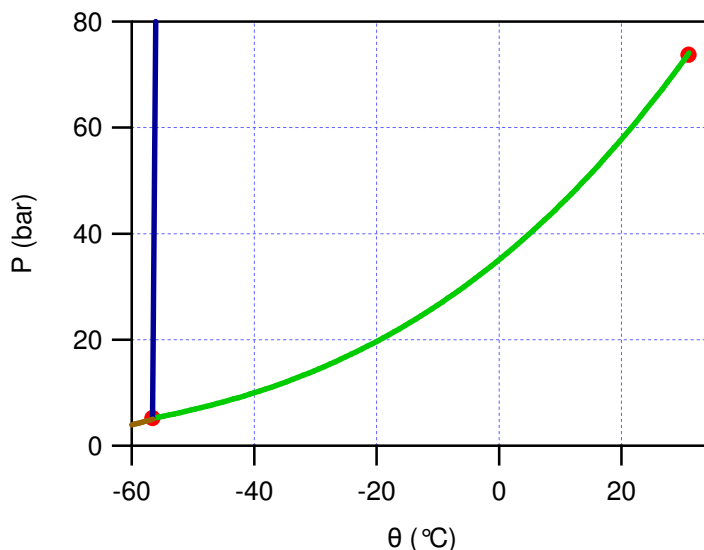
1. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων του CO₂. Αέριο CO₂, το οποίο είναι αρχικά σε ισορροπία με υγρό σε θερμοκρασία 20°C, υποβάλλεται σε ισενθαλπική εκτόνωση μέχρι τελική πίεση 1 bar. Ποια είναι η τελική θερμοκρασία του αερίου; $\mu_{JT}(\text{CO}_2) = 1.1 \text{ K bar}^{-1}$.

Λύση:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \Rightarrow$$

$$T_2 = T_1 + \mu_{JT}(P_2 - P_1) \Rightarrow$$

$$T_2 = 20^\circ\text{C} + 1.1 \frac{\text{K}}{\text{bar}} \times (1 \text{ bar} - 58 \text{ bar}) = \\ = (20 - 63.8)^\circ\text{C} = -43.8^\circ\text{C}$$



2. Βάσει του ίδιου διαγράμματος, ποια είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του CO₂ σε 0°C;

Λύση:

Η ενθαλπία εξατμίσεως μπορεί να υπολογισθεί με την βοήθεια της εξίσωσης Clausius – Clapeyron από την κλίση της καμπύλης ισορροπίας υγρής και αέριας φάσεως.

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R}$$

Επιλέγουμε δύο σημεία στην περιοχή θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει, π.χ. σε $\theta = -20^\circ\text{C}$ και $+20^\circ\text{C}$, όπου η πίεση έχει αντίστοιχα τιμές 20 bar και 58 bar. Λύνουμε την εξίσωση Clausius – Clapeyron ως προς Δh_{vap} και έχουμε:

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

$$\Delta h_{\text{vap}} = -8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{58 \text{ bar}}{20 \text{ bar}}}{\frac{1}{(20 + 273.15) \text{ K}} - \frac{1}{(-20 + 273.15) \text{ K}}} = \frac{8.31446 \times 1.0647}{5.39 \times 10^{-4}} \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 16.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Σε ένα πείραμα ζεσεοσκοπίας εντός δοχείου Dewar διαλύθηκαν 1.22 g στερεής ουσίας A σε 150 g H₂O και μετά τον προσδιορισμό του σημείου ζέσεως η μάζα του διαλύματος βρέθηκε ίση με 202 g. Να ερμηνεύσετε την μεταβολή της μάζας του διαλύματος.

Λύση:

Το αρχικό περιεχόμενο του δοχείου βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου. Για να φτάσει το διάλυμα στο σημείο ζέσεως διαβιβάζουμε ατμό νερού. Ο ατμός ερχόμενος σε επαφή με το ψυχρότερο διάλυμα συμπυκνώνεται προσφέροντας πολλή θερμότητα ανά μονάδα μάζας (σε σχέση με την μάζα του υγρού που θερμαίνει), αλλά παραμένει στο δοχείο, οπότε αυξάνεται η μάζα του διαλύματος.

Ενδεικτικός υπολογισμός: Μάζα διαλύματος $m_1 = 150 \text{ g}$, αρχική θερμοκρασία διαλύματος $T_1 = 20^\circ\text{C}$, ειδική θερμοχωρητικότητα νερού $c_p = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως νερού $\Delta h_{\text{vap}} = 40 \text{ kJ/mol}$. Η ενθαλπία για την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος είναι

$$\Delta H_1 = m_1 c_p (T_2 - T_1) = 150 \text{ g} \times 4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (100 - 20) \text{ K} = 50298 \text{ J}$$

Η ενθαλπία που προσφέρεται από τον ατμό είναι

Θεωρώντας το σύστημα διαλύματος και ατιμού ως απομονωμένο, ισχύει $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ οπότε:

$$m_2 = -18 \text{ g mol}^{-1} \times \frac{-50298 \text{ J}}{40 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 22.5 \text{ g}$$

Αυτή είναι η ελάχιστη ποσότητα που απαιτείται για να φτάσουν 150 g H₂O από 20°C σε 100°C. Συνήθως μεταξύ της αρχικής προσθήκης των 150 g και της μετρήσεως του σημείου ζέσεως του διαλύματος μεσολαβούν διάφοροι χειρισμοί που προκαλούν ψύξη του συστήματος, οπότε δεν είναι παράδοξο ότι η τελική μάζα του διαλύματος είναι ακόμη μεγαλύτερη από αυτό που προβλέπει ο ενδεικτικός υπολογισμός.

4. Η συγκέντρωση υπερϊωδικών ιόντων κορεσμένου διαλύματος KIO₄ σε υδατικό διάλυμα KNO₃ 0.1 mol/kg βρέθηκε ίση με 0.0050 mol/kg. Να υπολογίσετε: α) [K⁺], β) την ιοντική ισχύ του διαλύματος, γ) K_{sp}' (γινόμενο συγκεντρώσεων).

Λύση:

α) Από την αρχή ηλεκτρικής ουδετερότητας: [K⁺] = [NO₃⁻] + [IO₄⁻] = (0.1 + 0.0050) mol/kg = 0.105 mol/kg.

$$\beta) I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 z_i^2 c_i = \frac{1}{2} ([K^+] + [NO_3^-] + [IO_4^-]) = [K^+] = 0.105 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$\gamma) K_{sp}' = [K^+][IO_4^-] = 0.105 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \times 0.005 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 5.25 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$$

5. Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος v_1 του διαλύτη από μετρήσεις φαινόμενου μερικού γραμμομοριακού όγκου \tilde{v}_2 διαλυμένης ουσίας δίνεται από τη σχέση $v_1 = v_1^* - \frac{M_1 m_2^{3/2} a}{2}$. Να υπολογίσετε τον v_1 με δεδομένα $v_1^* = 18.0476 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $M_1 = 18.01528 \text{ g/mol}$, $a = 4.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-3/2} \text{ kg}^{1/2}$ για $m_2 = 0.500 \text{ mol/kg}$.

Λύση:

$$v_1 = 18.0476 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} - \frac{1}{2} \left(18.01528 \text{ g mol}^{-1} \times (0.500 \text{ mol kg}^{-1})^{3/2} \times 4.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-3/2} \text{ kg}^{1/2} \right) =$$

$$= 18.0476 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} - 12.74 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 18.0349 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Χρήσιμες τιμές: R = 8.31446 J K⁻¹ mol⁻¹, N_A = 6.022141 × 10²³ mol⁻¹, 1 atm = 101 kPa, 1 bar = 10⁵ Pa, 1 J = 1 N m, 1 L = 10⁻³ m³, 1 cal = 4.184 J, c = 299792458 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.