

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2014-2015 (7.9.2015)

1. Ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον ενός αερίου δίνεται από την σχέση $\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$. Να υπολογίσετε την τιμή του μ_{JT} για το αργό σε θερμοκρασία 300 K όπου $c_p = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Δίνονται οι σταθερές της εξίσωσης van der Waals για το Ar: $a = 1.355 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.0320 \text{ L mol}^{-1}$.

Λύση:

Προχωρούμε σε αντικατάσταση των τιμών των παραμέτρων.

$$\begin{aligned}\mu_{JT} &= \frac{1}{20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{2 \times 1.355 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} - 0.0320 \text{ L mol}^{-1} \right) = \\ &= \frac{1}{20.8 \text{ J K}^{-1}} \left(\frac{2 \times 1.355 \times 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times (10^{-3} \text{ m}^3)^2}{8.31446 \text{ J} \times 300} - 0.0320 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \right) = \\ &= \frac{1}{20.8 \text{ J K}^{-1}} (1.0865 \times 10^{-4} \text{ m}^3 - 3.20 \times 10^{-5} \text{ m}^3) = \\ &= \frac{7.665 \times 10^{-5}}{20.8 \text{ Pa K}^{-1}} = 3.68 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1} = 0.368 \text{ K/bar}\end{aligned}$$

2. Σε 33.6°C η τάση ατμών της 2-προπανόλης είναι 10 kPa και σε 82.0°C είναι 100 kPa. Ποια είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως της 2-προπανόλης και σε ποια θερμοκρασία γίνεται η πίεση 200 kPa;

Λύση:

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron, θεωρώντας ότι η ενθαλπία εξατμίσεως παραμένει σταθερή στο διάστημα θερμοκρασιών που εξετάζουμε.

$$\begin{aligned}\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} &= -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow d \ln P = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} d \frac{1}{T} \Rightarrow \ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \\ \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} &= -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \quad \text{και} \quad \frac{\ln P_3 - \ln P_1}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}.\end{aligned}$$

Οπότε έχουμε:

$$\Delta h_{vap} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -8.31446 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times \frac{\ln \frac{100 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}}}{\frac{1}{82.0 + 273.15} - \frac{1}{33.6 + 273.15}} \text{ K} = 43.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{και} \quad \frac{\ln \frac{P_3}{P_1}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} = \ln \frac{P_3}{P_1} \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\ln \frac{P_2}{P_1}} \Rightarrow T_3 = \left[\ln \frac{P_3}{P_1} \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\ln \frac{P_2}{P_1}} + \frac{1}{T_1} \right]^{-1} \Rightarrow$$

$$T_3 = \left[\frac{\ln \frac{200 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}}}{\ln \frac{100 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}}} \left[\frac{1}{355.15 \text{ K}} - \frac{1}{306.75 \text{ K}} \right] + \frac{1}{306.75 \text{ K}} \right]^{-1} = \left[\frac{2.996}{2.303} (-4.443 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}) + 3.2600 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \right]^{-1}$$

$$\Rightarrow T_3 = 372.86 \text{ K} = 99.7^\circ\text{C}$$

3. Σε ένα πείραμα ζεσεσκοπίας διάλυμα 0.082 mol/kg ουσίας X σε διαλύτη Y εμφάνισε, σε θερμομότρο Beckman, σημείο ζέσεως 2.37 K, ενώ διάλυμα 0.122 mol/kg έδειξε 2.58 K. Ποια είναι η τιμή της ζεσεσκοπικής σταθεράς του Y;

Λύση:

Οι μετρήσεις ζεσεοσκοπίας βασίζονται στην απλή σχέση

$$T - T_0 = K_b m$$

Εδώ έχουμε δύο τέτοιες μετρήσεις, δηλ. ισχύει

$$T_1 - T_0 = K_b m_1 \text{ και } T_2 - T_0 = K_b m_2, \text{ απ' όπου προκύπτει ότι}$$

$$T_2 - T_1 = K_b (m_2 - m_1) \Rightarrow K_b = \frac{T_2 - T_1}{m_2 - m_1} = \frac{2.58 - 2.37}{0.122 - 0.082} \frac{\text{K}}{\text{mol kg}^{-1}} = 5.25 \text{ K kg mol}^{-1}$$

4. Σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης σε 25°C η προσθήκη 0.1 mol H₂O προκαλεί αύξηση όγκου 1.60 cm³, ενώ η προσθήκη 0.2 mol C₂H₅OH προκαλεί αύξηση όγκου 11.6 cm³. Ποιος είναι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της αιθανόλης σε αυτό το μίγμα;

Λύση:

Ο ορισμός του μερικού γραμμομοριακού όγκου του συστατικού i ενός μίγματος είναι

$$v_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

Εφαρμόζουμε για την αιθανόλη:

$$v_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \approx \frac{11.6 \text{ cm}^3}{0.2 \text{ mol}} = 58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Δεν ζητήθηκε ο μερικό γραμμομοριακός όγκος του νερού, αν και υπάρχουν τα απαραίτητα στοιχεία για τον υπολογισμό.

5. Μίγματα μεθανόλης (συστατικό 1) και χλωροφορμίου (συστατικό 2) έχουν δείκτη διαθλάσεως που δίνεται από την σχέση $n(x_2) = 1.325 + 0.114 x_2$. Σε θερμοκρασία 55.0°C αποκαθίσταται η ισορροπία μεταξύ υγρής και αέριας φάσεως μίγματος το οποίο εμφανίζει τιμές δείκτη διαθλάσεως 1.39 στην υγρή φάση και 1.41 στην αέρια φάση. Σε θερμοκρασία 55.5°C, οι αντίστοιχες τιμές είναι 1.43 και 1.42. Να σχεδιάσετε διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως με βάση τα διαθέσιμα δεδομένα. Ποια από τις επόμενες θερμοκρασίες είναι το πιο πιθανό σημείο ζέσεως της καθαρής μεθανόλης με βάση το διάγραμμα; 50°C, 55.0°C, 55.5°C, 60°C

Λύση:

Από την καμπύλη αναφοράς του δείκτη διαθλάσεως μπορούμε είτε να υπολογίσουμε τις τιμές x_2 και y_2 που αντιστοιχούν στις 4 τιμές του δείκτη διαθλάσεως είτε να βασιστούμε απλώς στην πληροφορία ότι ο n είναι αύξουσα συνάρτηση του x_2 .

Σε σύστημα υγρών με περίπου ιδανική συμπεριφορά, αν το συστατικό 1 έχει μικρότερο σημείο ζέσεως από το 2 (περίπτωση Α), τότε σε κάθε ενδιάμεση θερμοκρασία η υγρή φάση είναι πιο πλούσια στο συστατικό 2 από την αέρια, δηλ. $x_2 > y_2$. Αν τα σημεία ζέσεως των καθαρών συστατικών έχουν αντίθετη διάταξη (περίπτωση Β), τότε σε κάθε θερμοκρασία $x_2 < y_2$.

Εδώ βλέπουμε ότι στους 55.0°C έχουμε $x_2 < y_2$ (δηλ. μοιάζει με την περίπτωση Β), ενώ στους 55.5°C έχουμε $x_2 > y_2$ (σαν την περίπτωση Α). Συμπεραίνουμε ότι με σύσταση ενδιάμεση μεταξύ των δύο συστημάτων (τα οποία έχουν τα σημεία ζέσεως 55 και 55.5°C), πρέπει να σχηματίζεται αζεοτροπικό σύστημα. Εξετάζοντας τα πιθανά σχήματα, βλέπουμε ότι το αζεοτροπικό που σχηματίζεται πρέπει να είναι ελαχίστου (σε χαμηλές τιμές x_2 είναι περίπτωση Β, δηλ. μείωση της θερμοκρασίας με αύξηση του x_2 και μετά πάλι αύξηση της θερμοκρασίας). Άρα τα σημεία ζέσεως των καθαρών συστατικών θα είναι υψηλότερα από τις μετρημένες θερμοκρασίες, δηλ. η πιο πιθανή τιμή για το σημείο ζέσεως (και των 2 συστατικών) είναι 60°C.

[Το απαιτούμενο διάγραμμα θα προστεθεί σε πρώτη ευκαιρία.]

Χρήσιμες τιμές: $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $N_A = 6.022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$.

Σύσταση: Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

5/9/2015