

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2010-2011 (14.11.2011)

1. Ο συντελεστής Τζουλ-Γόμσον ενός αερίου υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση virial μέσω της σχέσεως $\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{dB(T)}{dT} - B(T) \right)$. Ο δεύτερος συντελεστής virial για το O_2 δίνεται από τη σχέση $B(T) = a_0 + a_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$, όπου $a_0 = -16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $a_1 = -62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $T_0 = 298.15 \text{ K}$. Να βρείτε σε ποια θερμοκρασία μηδενίζεται ο συντελεστής Joule-Thomson για το οξυγόνο.

Λύση:

$$B(T) = a_0 + a_1 \frac{T_0}{T} - a_1 \Rightarrow \frac{dB(T)}{dT} = -a_1 \frac{T_0}{T^2} \Rightarrow \mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(-Ta_1 \frac{T_0}{T^2} - a_0 - a_1 \frac{T_0}{T} + a_1 \right) = \frac{1}{c_p} \left(a_1 - a_0 - 2a_1 \frac{T_0}{T} \right)$$

$$\mu_{JT} = 0 \Rightarrow 2a_1 \frac{T_0}{T} = a_1 - a_0 \Rightarrow T = \frac{2a_1 T_0}{a_1 - a_0} \Rightarrow T = \frac{2 \times 62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \times 298.15 \text{ K} = 804 \text{ K}$$

2. Σε πείραμα ζεσεοσκοπίας με θερμόμετρο Beckman το σημείο ζέσεως καθαρού νερού βρέθηκε ίσο με 2.37 K. Διάλυμα που περιέχει 1.47 g ουσίας X εμφάνισε σημείο ζέσεως 2.49 K. Η ζύγιση του δοχείου Dewar με το διάλυμα ήταν 704.62 g, ενώ το δοχείο άδειο ζύγιζε 502.27 g. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας. Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι μονάδες των μεγεθών. Δίνεται η ζεσεοσκοπική σταθερά του νερού $K_b = 0.511 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Λύση:

$$\Delta T = T - T_0 = K_b m = K_b \frac{n_2}{m_1} = K_b \frac{m_2}{M_2 m_1} = \frac{K_b}{M_2} \frac{m_2}{m_{\text{tot}} - m_2 - m_{\text{Dewar}}} \Rightarrow M_2 = \frac{K_b}{T - T_0} \frac{m_2}{m_{\text{tot}} - m_2 - m_{\text{Dewar}}} \Rightarrow$$

$$M_2 = \frac{0.511 \text{ K kg mol}^{-1}}{(2.49 - 2.37) \text{ K}} \frac{1.47 \text{ g}}{(704.62 - 1.47 - 502.27) \text{ g}} = 0.03116 \text{ kg mol}^{-1} = 31 \text{ g/mol}$$

3. Διάλυμα KNO_3 συγκεντρώσεως 0.100 mol/L κορέσθηκε με KIO_4 και βρέθηκε $[IO_4^-] = 4.35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Ποιος είναι ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του μίγματος, αν είναι γνωστή η σταθερά γινομένου διαλυτότητας στην θερμοκρασία του πειράματος $K_{sp}(KIO_4) = 4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$.

Λύση:

$$K_{sp} = a_+ a_- = \gamma_+ [K^+] \gamma_- [IO_4^-] \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[IO_4^-] (C_{KNO_3} + [IO_4^-])}} \Rightarrow$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{4.35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times (0.1 + 4.35 \times 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}}} = 0.95$$

όπου η συγκέντρωση ιόντων K^+ προσδιορίζεται από την αρχή ηλεκτρικής ουδετερότητας:

$$[K^+] = [NO_3^-] + [IO_4^-] = C_{KNO_3} + [IO_4^-]$$

4. Να υπολογίσετε την πυκνότητα μίγματος με σύσταση $x_A = 0.40$ το οποίο αποτελείται από συστατικό A με γραμμομοριακή μάζα $M_A = 32.0 \text{ g/mol}$ και μερικό γραμμομοριακό όγκο $v_1 = 40.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ και συστατικό B με $M_B = 46.0 \text{ g/mol}$ και $v_2 = 58.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Λύση:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2} = \frac{\frac{n_1}{n_1 + n_2} M_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} M_2}{\frac{n_1}{n_1 + n_2} v_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} v_2} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} = \frac{x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2}{x_1 v_1 + (1 - x_1) v_2} \Rightarrow$$

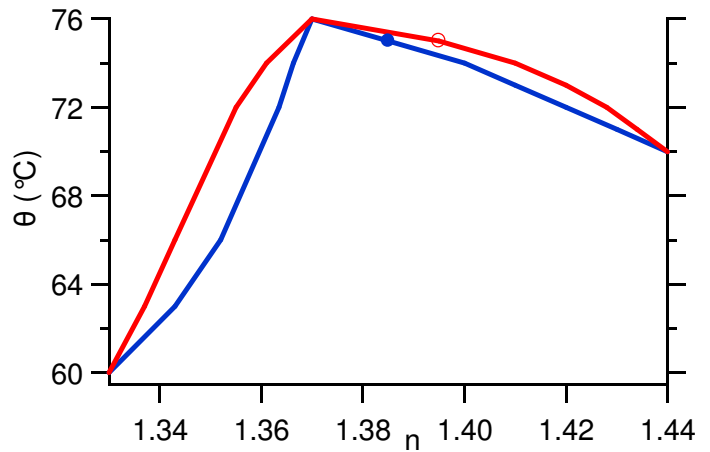
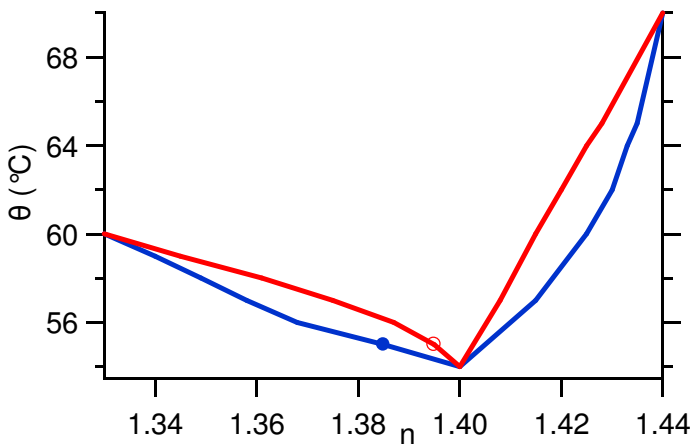
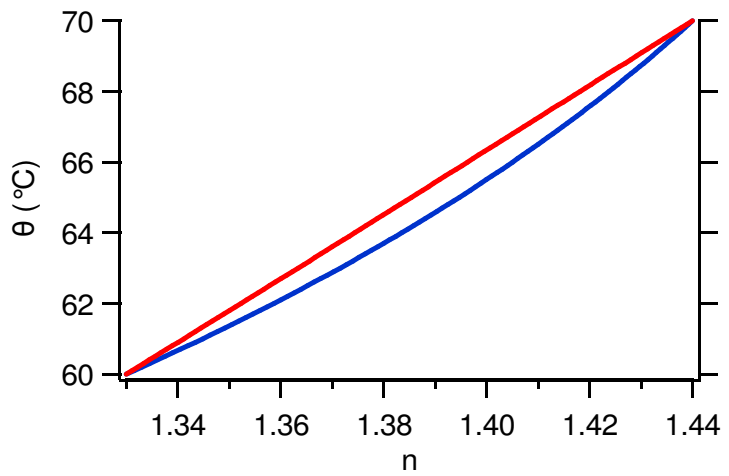
$$\rho = \frac{0.40 \times 32.0 \text{ g mol}^{-1} + 0.60 \times 46.0 \text{ g mol}^{-1}}{0.40 \times 40.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + 0.60 \times 58.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.794 \text{ g cm}^{-3}$$

5. Δίνονται τα σημεία ζέσεως και οι δείκτες διαθλάσεως των καθαρών υγρών A και B, $T_A = 60^\circ\text{C}$ και $T_B = 70^\circ\text{C}$ και $n_A = 0.3300$ και $n_B = 0.4400$. Υγρό μίγμα που εμφανίζει $n(l) = 0.3850$ βρίσκεται σε ισορροπία με αέριο που έχει $n(g) = 0.3950$. Περιμένουμε να εμφανίσει αζεοτροπικό σημείο το σύστημα αυτών των 2 συστατικών και, αν ναι, μεγίστου ή ελαχίστου;

Λύση:

Αν το μίγμα συμπεριφερόταν ιδανικά, οι καμπύλες σημείου ζέσεως συναρτήσεως συστάσεως υγρής φάσεως και συναρτήσεως συστάσεως αερίου φάσεως θα ήταν μονότονες, π.χ. αύξουσες συναρτήσεως x_B , y_B (βλέπε σχήμα). Τότε για κάθε σημείο ζέσεως η υγρή φάση θα είναι πιο πλούσια στο συστατικό B απ' ό,τι η αέρια φάση, δηλ. θα έχει μεγαλύτερο δείκτη διαθλάσεως από την αέρια. Τα δεδομένα δεν είναι συμβατά με την υπόθεση, άρα πρέπει να σχηματίζεται αζεοτροπικό μίγμα.

Εξετάζουμε αν είναι μεγίστου ή ελαχίστου. Οι επιλογές μας φαίνονται στα 2 τελευταία διαγράμματα όπου σημειώνονται οι μετρήσεις δείκτη διαθλάσεως με εκτίμηση της θερμοκρασίας. Και τα δύο διαγράμματα είναι εξίσου πιθανά, άρα δεν μπορούμε να ξέρουμε αν είναι μεγίστου ή ελαχίστου.



13,17/11/2011