

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2011-2012 (14.3.2012)

1. Να υπολογισθεί ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον σε 280 K αερίου με τιμές παραμέτρων της καταστατικής εξίσωσης van der Waals $a = 1.72 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$ και $b = 0.012 \text{ L mol}^{-1}$, αν η σχέση που συνδέει τα μεγέθη αυτά είναι $\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$ και η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα είναι $20.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Λύση:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{20.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{2 \times 1.72 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}}{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 280 \text{ K}} - 0.012 \text{ L mol}^{-1} \right) = \\ &= \frac{1}{20.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{2 \times 1.72 (10^{-1} \text{ m})^6 10^5 \text{ Pa mol}^{-2}}{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 280 \text{ K}} - 0.012 \times (10^{-1} \text{ m})^3 \text{ mol}^{-1} \right) = \\ &= \frac{1}{20.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} (0.000147763 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - 0.000012 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) = \\ &= 6.68783 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1} = 0.67 \text{ K bar}^{-1}\end{aligned}$$

2. Σε πείραμα ζεσεοσκοπίας το σημείο ζέσεως (όπως εμφανίζεται στο θερμόμετρο Beckmann) του καθαρού νερού βρέθηκε $T_0 = 2.53 \text{ K}$. Πόσο γίνεται το σημείο ζέσεως όταν διαλύσουμε 1.23 g ουρίας ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) σε 220 g H_2O , δοθέντος ότι η σταθερά ζεσεοσκοπίας του νερού είναι 0.51 K kg/mol ;

Λύση:

$$T - T_0 = K_b m$$

$$m = \frac{n_2}{m_1}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

$$M_2 = (1 \times 12.0107 + 1 \times 15.9994 + 2 \times 14.00674 + 4 \times 1.00794) \text{ g mol}^{-1} = 60.0553 \text{ g mol}^{-1}$$

$$T = T_0 + K_b \frac{m_2}{M_2 m_1} = 2.53 \text{ K} + 0.51 \text{ K kg mol}^{-1} \frac{1.23 \text{ g}}{60.0553 \text{ g mol}^{-1} \times 220 \text{ g}} = 2.53 \text{ K} + 0.04748 \text{ K} = 2.58 \text{ K}$$

3. Η διαλυτότητα του CaSO_4 σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 0.10 mol/kg είναι $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ σε 25°C . Ποια είναι η τιμή του K_{sp} του CaSO_4 , αν η παράμετρος A της θεωρίας Debye-Hückel έχει τιμή $0.5 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$;

Λύση:

$$K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

Από την θεωρία Debye-Hückel έχουμε:

$$\log \gamma_{\pm} = A z^2 \sqrt{I} \quad \text{όπου} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 c_i z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{Ca}^{2+}] 4 + [\text{SO}_4^{2-}] 4 + [\text{Na}^+])$$

Από την αρχή ηλεκτρικής ουδετερότητας στο διάλυμα έχουμε:

$$2[\text{Ca}^{2+}] - 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Na}^+] = 0 \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] + \frac{[\text{Na}^+]}{2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$$

$$[\text{Na}^+] = 2 \times 0.10 \text{ mol/kg} = 0.20 \text{ mol/kg}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] + \frac{[\text{Na}^+]}{2} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/kg} + \frac{0.20 \text{ mol/kg}}{2} = 0.10027 \text{ mol/kg}$$

$$I = \frac{1}{2} (4 \times 2.7 \times 10^{-4} + 4 \times 0.10027 + 0.20) \text{ mol/kg} = 0.30106 \text{ mol/kg}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \times 2^2 \sqrt{0.30106 \text{ mol/kg}} = -1.097 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 10^{-1.097} = 0.080$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 0.080^2 \times 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/kg} \times 0.10027 \text{ mol/kg} = 1.73 \times 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$$

4. Ο όγκος μίγματος δύο συστατικών με $n_1 = 10 \text{ mol}$ και $n_2 = 15 \text{ mol}$ είναι 100 cm^3 . Όταν οι ποσότητες είναι $n_1 = 20 \text{ mol}$ και $n_2 = 32 \text{ mol}$, ο όγκος του μίγματος είναι 210 cm^3 . Ποιος είναι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του συστατικού 2 και του συστατικού 1;

Λύση:

$$v_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1}$$

Χρειαζόμαστε σταθερό n_1 . Ας επιλέξουμε $n_1 = 10 \text{ mol}$. Τότε οι υπόλοιπες ποσότητες στο δεύτερο μίγμα γίνονται $n_2 = 16 \text{ mol}$ και $V = 105 \text{ cm}^3$. Για το πρώτο μίγμα έχουμε ήδη $n_2 = 15 \text{ mol}$ και $V = 100 \text{ cm}^3$.

Αντικαθιστούμε τις τιμές στην παραπάνω σχέση.

$$v_2 = \frac{\Delta V}{\Delta n_2} = \frac{105 - 100 \text{ cm}^3}{16 - 15 \text{ mol}} = 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Για το συστατικό 1 μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ολοκληρωμένη μορφή της συναρτήσεως V:

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 \Rightarrow v_1 = \frac{V - n_2 v_2}{n_1} \Rightarrow v_1 = \frac{100 \text{ cm}^3 - 15 \text{ mol} \times 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{10 \text{ mol}} = 2.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

5. Η ένωση A έχει σημείο ζέσεως T_A και δείκτη διαθλάσεως $n_A = 1.320$ και η ένωση B T_B και $n_B = 1.360$. Σε σημείο ζέσεως T_1 , οι τιμές του δείκτη διαθλάσεως της υγρής φάσεως είναι $n_l = 1.322$ και της αέριας φάσεως $n_g = 1.325$. Σε T_2 είναι αντίστοιχα $n_l = 1.330$ και $n_g = 1.335$, ενώ σε T_3 είναι $n_l = 1.343$, $n_g = 1.350$ και σε T_4 είναι $n_l = 1.350$, $n_g = 1.354$. Ποια ένωση έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως; Σχεδιάστε κατάλληλο διάγραμμα.

Λύση:

Η τιμή των n_l και n_g στο T_1 είναι πολύ κοντά στην τιμή του n_A , άρα είναι σχεδόν καθαρή ουσία A.

Είτε πρόκειται να σχηματισθεί αζεοτροπικό μίγμα σε κάποια τιμή n , είτε το μίγμα συμπεριφέρεται σαν ιδανικό, από το γεγονός ότι στο T_1 έχουμε $n_l < n_g$ προκύπτει ότι $T_1 < T_A$. Παρομοίως, το σύστημα σε T_4 είναι σχεδόν καθαρό συστατικό B. Αφού πάλι $n_l < n_g$, έχουμε $T_4 > T_B$.

Βλέπουμε ότι και στα 2 άκρα του διαγράμματος οι καμπύλες σημείου ζέσεως συνθέσεως είναι φθίνουσες, αν τις παραστήσουμε συναρτήσει n (ο οποίος αυξάνεται με το συστατικό B). Επομένως δεν μπορεί να υπάρχει ακρότατο σε ενδιάμεση τιμή του n και του x_B ή του y_B . Άρα $T_B < T_A$.

Η επεξεργασία των τιμών στις θερμοκρασίες T_2 και T_3 δίνει τα ίδια συμπεράσματα γιατί σε όλες τις θερμοκρασίες ισχύει $n_l < n_g$.