

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2010-2011 (29.6.2012)

1. Να προσδιορισθεί η ενθαλπία εξατμίσεως της ακετόνης με βάση το διάγραμμα της τάσεως ατμών συναρτήσει θερμοκρασίας. Ποιο είναι το κανονικό σημείο ζέσεως της ακετόνης σύμφωνα με το διάγραμμα;

Λύση:

Σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron η κλίση του διαγράμματος είναι

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

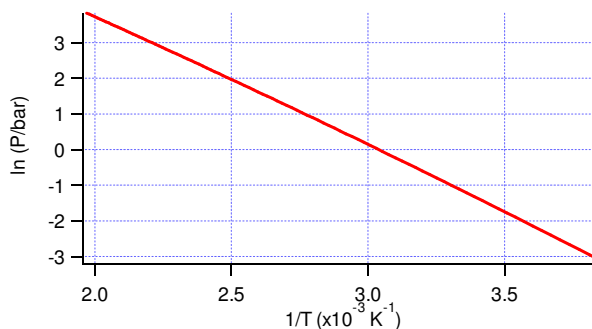
Επιλέγουμε 2 ευδιάκριτα σημεία με τη βοήθεια των οποίων θα υπολογίσουμε την κλίση της καμπύλης.  $(\ln P_1, T_1^{-1}) = (1.9, 2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$  και  $(\ln P_2, T_2^{-1}) = (-1.7, 3.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$

Οπότε έχουμε:

$$\frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{-1.7 - 1.9}{(3.5 - 2.5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -\frac{3.6}{10^{-3}} \text{ K} = -3600 \text{ K}$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{8.31447 \text{ J}}{\text{K mol}} (-3600 \text{ K}) = 29.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Το κανονικό σημείο ζέσεως είναι η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών είναι 1 atm  $\approx$  1 bar, δηλ. σε  $\ln P = 0$ . Συνεπώς  $1/T = 3.03 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \Rightarrow T = 330 \text{ K} = 57 \text{ K}$ .



2. Σε πείραμα ζεσεοσκοπίας το σημείο ζέσεως (όπως εμφανίζεται στο θερμόμετρο Beckmann) του καθαρού νερού βρέθηκε  $T_0 = 2.53 \text{ K}$ . Αν με διάλυση 1.23 g ουσίας σε 220 g  $\text{H}_2\text{O}$  το σημείο ζέσεως προσδιορίστηκε  $T_1 = 2.65 \text{ K}$ , ποιο είναι το σημείο ζέσεως αν διαλυθούν επιπλέον 0.94 g της ίδιας ουσίας σε ολική ποσότητα διαλύτη 230 g  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Λύση:

$$\Delta T_b = T - T_0 = K_b m = K_b \frac{n_2}{m_1} = K_b \frac{m_2}{M_2 m_1}$$

$$\Delta T_b' = T' - T_0 = K_b m' = K_b \frac{n_2'}{m_1'} = K_b \frac{m_2'}{M_2 m_1'}$$

Διαιρούμε κατά μέλη και έχουμε:

$$\frac{T' - T_0}{T - T_0} = \frac{m_2' m_1}{m_2 m_1'} \Rightarrow T' = T_0 + \frac{m_2' m_1}{m_2 m_1'} (T - T_0) \Rightarrow$$

$$T' = 2.53 \text{ K} + \frac{1.23 + 0.94}{1.23} \times \frac{220}{230} \times (2.65 - 2.53) \text{ K} = 2.73 \text{ K}$$

3. Η διαλυτότητα του  $\text{CaCrO}_4$  σε υδατικό διάλυμα είναι  $2.7 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$  σε  $25^\circ\text{C}$ . Ποια είναι η τιμή του  $K_{\text{sp}}$  του  $\text{CaCrO}_4$ , αν η παράμετρος  $A$  της θεωρίας Debye-Hückel έχει τιμή  $0.5 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ;

Λύση:

$$K_{\text{sp}} = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}} [\text{Ca}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}]$$

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

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 c_i z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{Ca}^{2+}] 4 + [\text{CrO}_4^{2-}] 4) = 4S$$

$$K_{\text{sp}} = (10^{-A \cdot 4 \cdot 2 \sqrt{S}})^2 S^2 \Rightarrow K_{\text{sp}} = 10^{-16 \times 0.5 \times \sqrt{2.7 \times 10^{-2}}} (2.7 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1})^2 = 3.5 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$$

4. Όταν διαλυθούν 5.23 g ουσίας με γραμμομοριακή μάζα 83.14 g/mol σε 100.0 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O θερμοκρασίας 31.0°C και πυκνότητας 0.995345 g/cm<sup>3</sup>, σχηματίζεται μίγμα πυκνότητας 1.00143 g/cm<sup>3</sup>. Ποιος είναι ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος της διαλυμένης ουσίας;

Λύση:

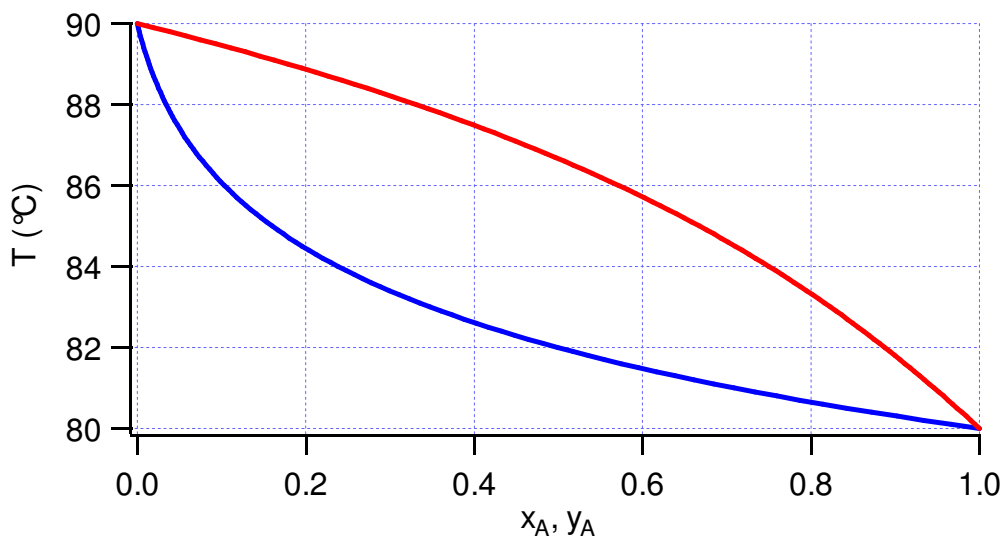
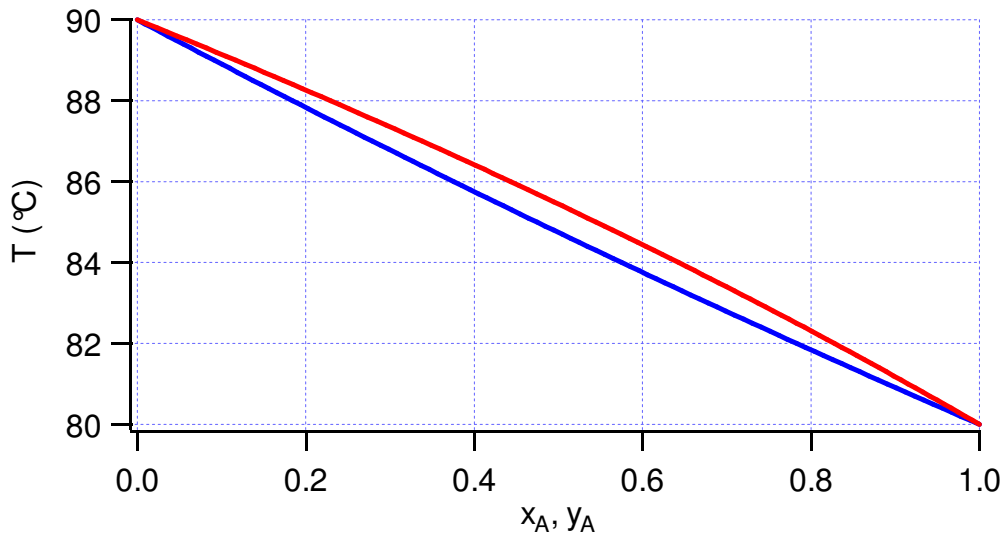
$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2} = \frac{\frac{m}{\rho} - V_1}{\frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{m_1 + m_2}{\rho} - V_1}{\frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{V_1 \rho_1^* + m_2}{\rho} - V_1}{\frac{m_2}{M_2}} \Rightarrow$$

$$\tilde{v}_2 = \frac{\frac{100 \text{ cm}^3 \times 0.995345 \text{ g cm}^{-3} + 5.23 \text{ g}}{1.00143 \text{ g cm}^{-3}} - 100.0 \text{ cm}^3}{\frac{5.23 \text{ g}}{83.14 \text{ g mol}^{-1}}} = 73.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

5. Η ένωση A με κανονικό σημείο ζέσεως T<sub>A</sub> = 80°C και η ένωση B με T<sub>B</sub> = 90°C σχηματίζουν ιδανικό μίγμα. Αν το σημείο ζέσεως ενός μίγματος είναι 85°C, ποια από τις επόμενες τιμές γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσεως y<sub>A</sub> είναι πιο πιθανή: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0;

Λύση:

Κατασκευάζουμε ποιοτικό διάγραμμα που ανταποκρίνεται σε ιδανικό μίγμα με ακραίες θερμοκρασίες 80°C και 90°C.



Και τα 2 διαγράμματα είναι ποιοτικά σωστά, αλλά η απάντηση διαφέρει και είναι για το πρώτο διάγραμμα y<sub>A</sub> = 0.54 και για το δεύτερο y<sub>A</sub> = 0.67, οι οποίες όμως συμπίπτουν στην ίδια επιλογή, δηλ. η απάντηση είναι 0.6.

1/7/2012