

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2011-2012 (7.9.2012)

1. Αέριο θερμοκρασίας 19.75°C υπό πίεση 140 kPa υποβάλλεται σε ισενθαλπική εκτόνωση μέχρι πίεση 100 kPa. Αν η τελική θερμοκρασία του αερίου είναι 19.63 °C, ποια είναι η τιμή του συντελεστή Τζουλ-Τόμσον για αυτό το αέριο σε αυτές τις συνθήκες;

Λύση:

Ο ορισμός του συντελεστή είναι:

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

$$\mu_{JT} = \frac{(19.63 + 273.15) - (19.75 + 273.15) \text{ K}}{100 - 140 \text{ kPa}} = \frac{19.63 - 19.75 \text{ K}}{-40 \text{ kPa}} = \frac{-0.12 \text{ K}}{-40 \text{ kPa}} = 3 \times 10^{-3} \frac{\text{K}}{\text{kPa}} = 0.3 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

2. Διάλυμα 1.22 g όξινου ηλεκτρικού ρουβιδίου σε 200 g H<sub>2</sub>O έδειξε στο θερμόμετρο Beckmann σε πείραμα ζεσεοσκοπίας σημείο ζέσεως 2.44 K, ενώ διάλυμα 2.34 g σε 200 g H<sub>2</sub>O έδειξε 2.53 K. Τι σημείο ζέσεως πρέπει να δείξει αυτό το θερμόμετρο υπό την ίδια ατμοσφαιρική πίεση για καθαρό H<sub>2</sub>O;

Λύση:

Η σχέση της ζεσεοσκοπίας συνδέει την μεταβολή του σημείου ζέσεως του διαλύτη με την μοριακότητα των διαλυμένων συστατικών.

Η άσκηση της ζεσεοσκοπίας βασίζεται στην σχέση της προσθετική ιδιότητας της ζεσεοσκοπίας  $\Delta T = K_b m$  ή  $T - T_0 = K_b m$ , όπου  $m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{M_2 m_1}$  με  $m_1$  και  $m_2$  τις μάζες του

διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας και  $M_2$  την γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας. Εδώ μας δίνονται 2 τιμές για τα μεγέθη  $T$ ,  $m_1$  και  $m_2$ . Μάλιστα για το  $m_1$  είναι ίδιες. Χρησιμοποιώ τονούμενα σύμβολα για την δεύτερη σειρά τιμών.

Έχουμε  $T - T_0 = K_b \frac{m_2}{M_2 m_1}$  και  $T' - T_0 = K_b \frac{m_2'}{M_2 m_1}$  και ζητείται το  $T_0$ . Μετατρέπουμε την πρώτη σχέση:

$$\frac{K_b}{M_2 m_1} = \frac{T - T_0}{m_2} \text{ και με αυτήν την δεύτερη:}$$

$$T' - T_0 = \frac{T - T_0}{m_2} m_2' \Rightarrow T' m_2 - T_0 m_2 = T m_2' - T_0 m_2' \Rightarrow T_0 = \frac{T' m_2 - T m_2'}{m_2 - m_2'} \Rightarrow$$

$$T_0 = \frac{2.53 \text{ K} \times 1.22 \text{ g} - 2.44 \text{ K} \times 2.34 \text{ g}}{1.22 \text{ g} - 2.34 \text{ g}} = 2.343 \text{ K}$$

3. Ένα υδατικό διάλυμα  $\text{KIO}_4$  που περιέχει και άλλους ηλεκτρολύτες έχει ιοντική ισχύ  $0.073 \text{ mol/kg}$  και εμφανίζει γινόμενο συγκεντρώσεως ιόντων του  $\text{KIO}_4$   $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ . Άλλο όμοιο διάλυμα δίνει αντίστοιχα ιοντική ισχύ  $0.243 \text{ mol/kg}$  και γινόμενο συγκεντρώσεων  $3.9 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ . Να υπολογίσετε την σταθερά γινομένου διαλυτότητας του  $\text{KIO}_4$ .

Λύση:

Οι πληροφορίες που έχουμε για τα 2 διαλύματα δεν μας επιτρέπουν να ξέρουμε ιοντικές συγκεντρώσεις, αλλά ούτε τις χρειαζόμαστε. Οι σχέσεις τις οποίες χρειαζόμαστε είναι του ορισμού του γινομένου διαλυτότητας και του υπολογισμού του συντελεστή ενεργότητας από την ιοντική ισχύ.

$$K_{sp} = \alpha_+ \alpha_- = \gamma_+ c_+ \gamma_- c_- = \gamma_{\pm}^2 c_+ c_- = \gamma_{\pm}^2 K'_{sp}$$

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

Για την περίπτωση του  $\text{KIO}_4$   $z_i = 1$ , οπότε

$$\log K_{sp} = 2 \log \gamma_{\pm} + \log K'_{sp} = -2A\sqrt{I} + \log K'_{sp} \Leftrightarrow \log K'_{sp} = 2A\sqrt{I} + \log K_{sp}$$

Μας δίνονται 2 τιμές για την ιοντική ισχύ ( $I$ ) και οι αντίστοιχες τιμές  $K'_{sp}$ . Έτσι έχουμε να λύσουμε ένα σύστημα 2 εξισώσεων με 2 αγνώστους, τα  $K_{sp}$  και  $2A$ . Ζητείται μόνο ο πρώτος, άρα απαλείφουμε τον δεύτερο. Το πρόβλημα είναι πανομοιότυπο με το προηγούμενο θέμα όπου έχουμε δεδομένα για μια γραμμική σχέση και ζητείται ο σταθερός όρος της ευθείας. Τελικά:

$$\log K_{sp} = \frac{\sqrt{I_2} \log K_1 - \sqrt{I_1} \log K_2}{\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1}} \Rightarrow$$

$$\log K_{sp} = \frac{\sqrt{0.243} \times \log(2.7 \times 10^{-5}) - \sqrt{0.073} \times \log(3.9 \times 10^{-5})}{\sqrt{0.243} - \sqrt{0.073}} = -4.763 \Rightarrow K_{sp} = 1.73 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$$

4. Δίνεται το διάγραμμα μερικών γραμμομοριακών όγκων για μίγματα νερού (συστατικό 1) και αιθανόλης (συστατικό 2). Σχηματίζουμε μίγμα από  $5 \text{ mol H}_2\text{O}$  και  $1.25 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Να υπολογισθεί ο όγκος του μίγματος.

Λύση:

Υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ο όγκος ενός μίγματος δίνεται από τη σχέση

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} dn_2 = v_1 dn_1 + v_2 dn_2$$

Και σε ολοκληρωμένη μορφή:

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2$$

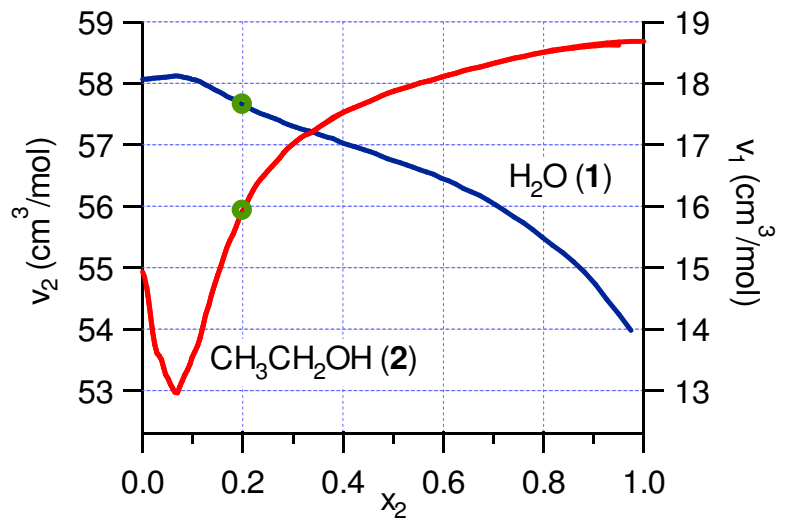
Από τα δεδομένα βρίσκουμε ποιες τιμές

των μερικών γραμμομοριακών όγκων των 2 συστατικών χρειαζόμαστε για τον υπολογισμό

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1.25}{1.25 + 5} = 0.20.$$

Από το διάγραμμα διαβάζουμε  $v_1 = 17.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  και  $v_2 = 55.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  και προχωρούμε σε αντικατάσταση.

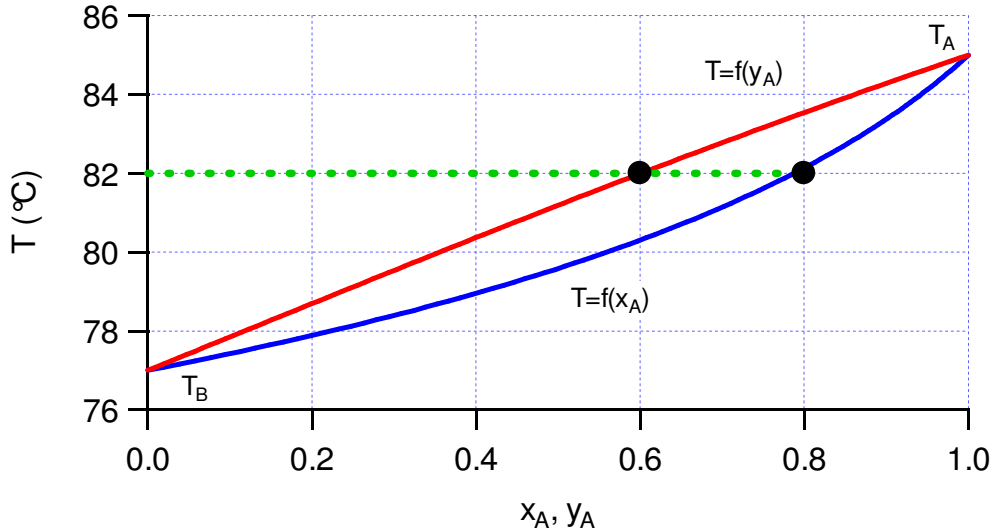
$$V = 17.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 5 \text{ mol} + 55.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 1.25 \text{ mol} = 158.4 \text{ cm}^3$$



5. Η ένωση A με κανονικό σημείο ζέσεως  $T_A = 85^\circ\text{C}$  και η ένωση B με  $T_B = 77^\circ\text{C}$  σχηματίζουν ιδανικό μίγμα. Αν η μή του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσεως ενός μίγματος είναι  $y_A = 0.6$ , ποια από τις επόμενες τιμές γραμμομοριακού κλάσματος της υγρής φάσεως  $x_A$  είναι πιο πιθανή: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0;

Λύση:

Εφόσον το μίγμα είναι ιδανικό δεν θα εμφανίζει αζεοτροπικό σημείο, δηλ. μέγιστο ή ελάχιστο σε ενδιάμεσες τιμές συστάσεως. Με τη βοήθεια των τιμών του σημείου ζέσεως των καθαρών συστατικών σχεδιάζουμε ένα ποιοτικό διάγραμμα. Επιλέγουμε για τον οριζόντιο άξονα την μεταβλητή που χρησιμοποιείται στην εκφώνηση, δηλ. το  $x_A$  ( $y_A$ ). Άρα οι καμπύλες που παριστάνουν το σημείο ζέσεως των μιγμάτων συναρτήσεως της συστάσεως ( $x_A$ ) της υγρής και συναρτήσεως της αέριας φάσεως ( $y_A$ ) θα ξεκινούν μαζί αριστερά (σε  $x_A = y_A = 0$ ) στο  $T = T_B$  και θα συναντώνται πάλι δεξιά (σε  $x_A = y_A = 1$ ) στο  $T = T_A$  που είναι υψηλότερο από το  $T_B$ . Συνεπώς το διάγραμμα θα έχει την ακόλουθη μορφή.



Η καμπύλη  $T = f(y_A)$  βρίσκεται πάνω από την  $T = f(x_A)$ . Εντοπίζουμε στην δεύτερη καμπύλη το σημείο με  $y_A = 0.6$ , προσδιορίζουμε την θερμοκρασία του και βρίσκουμε το σημείο της άλλης καμπύλης που αντιστοιχεί στην ίδια θερμοκρασία, εφόσον οι 2 φάσεις είναι σε ισορροπία, άρα στην ίδια θερμοκρασία. Αναγκαστικά το  $x_A$  πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το  $y_A$ , αλλά δεν μπορεί να είναι  $x_A = 1$  (η μόνη άλλη επιλογή που μας δίνεται εκτός από το  $x_A = 0.8$ ), διότι τότε θα ήταν και  $y_A = 1$ . Άρα η σωστή απάντηση είναι  $x_A = 0.8$ .

18/9/2012