

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2012-2013 (4.2.2014)

1. Η τάση ατμών του CH_4 είναι 10.6 kPa σε 90 K και 34.5 kPa σε 100 K. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του μεθανίου.

Λύση:

Σύμφωνα με μια μορφή της εξίσωσης Clausius – Clapeyron ισχύει:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$
$$\Delta h_{\text{vap}} = -8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{34.5 \text{ kPa}}{10.6 \text{ kPa}}}{\frac{1}{100 \text{ K}} - \frac{1}{90 \text{ K}}} = -8.31447 \times \ln 3.255 \times 900 \text{ J mol}^{-1} = 8831 \text{ J mol}^{-1} = 8.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Σε πείραμα Τζουλ-Τόμσον αέριο CO_2 με αρχική πίεση 1.25 bar και θερμοκρασία 19.43°C υποβάλλεται σε εκτόνωση με τελική πίεση 1.0 bar και θερμοκρασία 19.15°C. Ποια είναι η τιμή του συντελεστή Τζουλ-Τόμσον σε θερμοκρασία 19°C;

Λύση:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2} = \frac{19.43 - 19.15 \text{ K}}{1.25 - 1.0 \text{ bar}} = \frac{0.28 \text{ K}}{0.25 \text{ bar}} = 1.12 \text{ K bar}^{-1}$$

Η τιμή του συντελεστή Joule-Thomson εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία, αλλά δεν μεταβάλλεται πολύ γρήγορα, γι'αυτό δεν μπορούμε να μιλήσουμε – κι ακόμη λιγότερο να υπολογίσουμε – διαφορετική τιμή σε 19°C ή 19.15°C ή 19.43°C. Με το σκεπτικό αυτό γίνονται και οι μετρήσεις στην αντίστοιχη εργαστηριακή άσκηση, όπου προσδιορίζεται μια τιμή για τον συντελεστή.

3. Εξετάζουμε δύο κορεσμένα υδατικά διαλύματα KIO_4 σε $\theta = 22^\circ\text{C}$ όπου έχουμε στο Α διάλυμα $[\text{IO}_4^-] = [\text{K}^+] = 0.020 \text{ mol/kg}$, ενώ στο διάλυμα Β $[\text{IO}_4^-] = 0.0030 \text{ mol/kg}$ και $[\text{K}^+] = 0.20 \text{ mol/kg}$. Σε ποιο από τα δύο διαλύματα είναι μεγαλύτερος ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων K^+ ;

Λύση:

$$K_{sp} = \alpha_{\text{K}^+} \alpha_{\text{IO}_4^-} = \gamma_{\text{K}^+} [\text{K}^+] \gamma_{\text{IO}_4^-} [\text{IO}_4^-] = \gamma_{\pm}^2 [\text{K}^+][\text{IO}_4^-] = \gamma_{\pm}^2 K'_{sp}$$

Για τα δύο διαλύματα η τιμή του γινομένου συγκεντρώσεων K'_{sp} είναι

$$K'_{sp}(A) = [\text{K}^+][\text{IO}_4^-] = (0.020 \text{ mol/kg})^2 = 4.0 \times 10^{-4} (\text{mol/kg})^2$$

$$K'_{sp}(B) = [\text{K}^+][\text{IO}_4^-] = 0.20 \text{ mol/kg} \times 0.030 \text{ mol/kg} = 6.0 \times 10^{-4} (\text{mol/kg})^2$$

$$K_{sp} = \gamma_{\pm}^2(A) K'_{sp}(A) = \gamma_{\pm}^2(B) K'_{sp}(B) \Rightarrow \frac{\gamma_{\pm}^2(A)}{\gamma_{\pm}^2(B)} = \frac{K'_{sp}(B)}{K'_{sp}(A)} = \frac{6.0 \times 10^{-4}}{4.0 \times 10^{-4}} = 1.5 > 1 \Rightarrow \gamma_{\pm}^2(A) > \gamma_{\pm}^2(B)$$

δηλ. ο μέσος συντελεστής ενεργότητας, άρα και ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων K^+ , είναι μεγαλύτερος στο διάλυμα Α.

Η άσκηση δεν μπορεί να λυθεί με χρήση σχέσεων που βασίζονται στην ιοντική ισχύ διότι δεν έχουμε επαρκή δεδομένα να την υπολογίσουμε καθότι δεν ξέρουμε τι ιόντα πέρα από τα αναφερόμενα συνυπάρχουν στα διαλύματα. Το διάλυμα Α μπορεί να υποθεθεί ότι έχει μόνο διαλυμένο KIO_4 , αλλά το Β οπωσδήποτε περιέχει κι άλλα ανιόντα αλλιώς δεν μπορεί να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.

4. Σε 30.0°C το νερό έχει πυκνότητα 0.9957 g/cm³ και η 2-προπανόλη 0.7770 g/cm³. Σχηματίζουμε ομοιογενές μίγμα από 20 g H₂O και 30 g CH₃CHOHCH₃ το οποίο έχει πυκνότητα 0.8752 g/cm³. Πόση είναι η περίσσεια όγκου του μίγματος;

Λύση:

Η πυκνότητας ορίζεται από τη σχέση: $\rho = \frac{m}{V}$

Ας συμβολίσουμε με δείκτες 1 και 2 τις ποσότητες που αφορούν τα καθαρά συστατικά του μίγματος και χωρίς δείκτη τις αντίστοιχες του μίγματος. Ισχύει τότε:

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1}, V_2 = \frac{m_2}{\rho_2} \text{ και } V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_1 + m_2}{\rho}$$

Ως περίσσεια όγκου ορίζεται η διαφορά μεταξύ του όγκου ενός μίγματος και του αθροίσματος των όγκων των συστατικών του πριν την ανάμιξη, δηλ.

$$V_E = V - (V_1 + V_2) = \frac{m_1 + m_2}{\rho} - \left(\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} \right) \Rightarrow$$

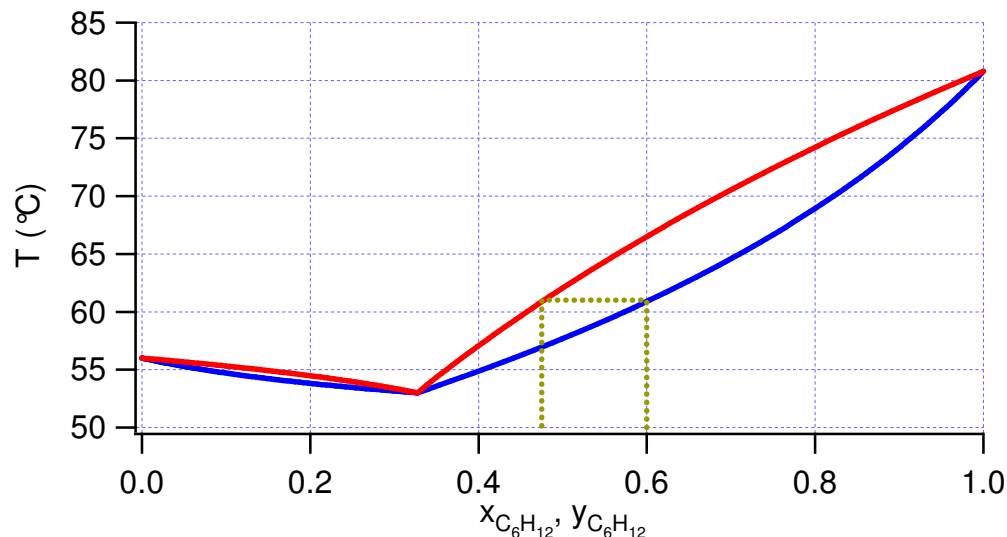
$$V_E = \frac{(20 + 30) \text{ g}}{0.8752 \text{ g cm}^{-3}} - \left(\frac{20 \text{ g}}{0.9957 \text{ g cm}^{-3}} + \frac{30 \text{ g}}{0.7770 \text{ g cm}^{-3}} \right) = [57.130 - (20.086 + 38.610)] \text{ cm}^3 =$$

$$= (57.130 - 58.696) \text{ cm}^3 = -1.57 \text{ cm}^3$$

5. Το κανονικό σημείο ζέσεως του κυκλοεξανίου είναι 80.8°C και ο δείκτης διαθλάσεώς του στην γραμμή του νατρίου ($\lambda = 589 \text{ nm}$) είναι 1.4269. Της ακετόνης είναι αντίστοιχα 56.0°C και 1.3588. Μίγμα των δύο ενώσεων με περιεκτικότητα 32.7% ως προς κυκλοεξάνιο εμφανίζει αζεοτροπική συμπεριφορά με σημείο ζέσεως 53.1°C. Υγρό μίγμα περιεκτικότητας 60% ως προς κυκλοεξάνιο θα εμφανίσει δείκτη διαθλάσεως μικρότερο ή μεγαλύτερο από τον δείκτη του ατμού που είναι σε ισορροπία με το υγρό;

Λύση:

Σύμφωνα με τα δεδομένα σχεδιάζουμε ένα προσεγγιστικό διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως για μίγματα ακετόνης – κυκλοεξανίου.



Εντοπίζουμε το υγρό μίγμα με σύσταση 60%. Το μίγμα αυτό βρίσκεται δεξιά από το αζεοτροπικό μίγμα. Παρακολουθώντας την κάτω καμπύλη βρίσκουμε την θερμοκρασία του συστήματος και από αυτή την θερμοκρασία βρίσκουμε στην επάνω καμπύλη την σύσταση της αέριας φάσεως που είναι σε ισορροπία με το υγρό. Από το σχήμα αναγκαστικά η υγρή φάση είναι πιο πλούσια σε κυκλοεξάνιο από την αέρια φάση. Δοθέντος ότι το κυκλοεξάνιο έχει μεγαλύτερο δείκτη διαθλάσεως από την ακετόνη, αυτή η υγρή φάση (δηλ. με 60% κυκλοεξάνιο) θα έχει μεγαλύτερο δείκτη από την αέρια με την οποία είναι σε ισορροπία.

4,7/2/2014