

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία II (Εργαστήριο)

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2013-2014 (2.9.2014)

1. Ο συντελεστής Τζουλ-Τόμσον μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση $\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{dB(T)}{dT} - B(T) \right)$.

Δίνονται για το αργό $c_p(30^\circ\text{C}) = 20.786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $B(30^\circ\text{C}) = -15.0131 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $B(31^\circ\text{C}) = -14.8203 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Ποια περιμένουμε να είναι η τελική θερμοκρασία μετά την ισενθαλπική εκτόνωση αργού αρχικής θερμοκρασίας 30.00°C από 1.5 bar σε 1.0 bar ;

Λύση:

Ο συντελεστής Joule-Thomson αφορά ισενθαλπικές εκτονώσεις διότι ο ορισμός του είναι

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \lim_{\delta P \rightarrow 0} \left(\frac{\delta T}{\delta P} \right)_H \approx \frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2} \Rightarrow T_2 = \mu_{JT} (P_2 - P_1) + T_1$$

Υπολογίζουμε την τιμή του συντελεστή από τη σχέση που δίνεται. Χρειαζόμαστε την παράγωγο του δεύτερου συντελεστή virial ως προς την θερμοκρασία, την οποία μπορούμε να βρούμε στην περιοχή του πειράματος (30°C) από τα δεδομένα.

$$\frac{dB}{dT} \approx \frac{B(T_2) - B(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{B(31^\circ\text{C}) - B(30^\circ\text{C})}{[(31 + 273.15) - (30 + 273.15)]\text{K}} = \frac{-14.8203 - (-15.0131)}{1} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol K}} = 0.193 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol K}}$$

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{1}{20.786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left((30 + 273.15) \text{ K} \times 0.193 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol K}} - (-15.0131) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = \\ &= \frac{1}{20.786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(58.508 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} + 15.0131 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = \frac{73.53 \text{ K cm}^3}{20.786 \text{ J}} = 3.54 \frac{\text{K} (10^{-2} \text{ m})^3}{\text{J}} = 3.54 \times 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\mu_{JT}(30^\circ\text{C}) = 3.54 \times 10^{-1} \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

Άρα

$$T_2 = 3.54 \times 10^{-1} \frac{\text{K}}{\text{bar}} \times (1.0 \text{ bar} - 1.5 \text{ bar}) + (30.00 + 273.15) \text{ K} = 302.97 \text{ K} \hat{=} 29.82^\circ\text{C}$$

2. Σε ένα πείραμα ζεσεοσκοπίας διαλύθηκαν 1.22 g στερεής ουσίας A σε $200 \text{ g H}_2\text{O}$ και μετρήθηκε αύξηση του σημείου ζέσεως κατά 0.34 K . Σε άλλο πείραμα 1.44 g στερεής ουσίας B διαλύθηκαν σε 200 g νερού και το σημείο ζέσεως ανέβηκε κατά 0.29 K . Ποια από τις ουσίες A και B έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή μάζα;

Λύση:

Η εξίσωση της ζεσεοσκοπίας είναι $\Delta T_b = T - T_0 = K_b m$, όπου m είναι η μοριακότητα κατά μάζα της

$$\text{διαλυμένης ουσίας, δηλ. } m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{M_2}{m_1}.$$

Λύνοντας ως προς την γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας έχουμε:

$$M_2 = \frac{K_b m_2}{m_1 \Delta T}$$

Συγκρίνοντας τα δεδομένα που εισάγονται στην τελευταία σχέση για τις δύο ουσίες βλέπουμε ότι έχουν κοινά τα K_b και m_1 (μάζα του διαλύτη). Συνεπώς:

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{m_A \Delta T_B}{m_B \Delta T_A}$$

Από τα δεδομένα έχουμε ότι $\frac{m_A}{m_B} < 1$ και $\frac{\Delta T_B}{\Delta T_A} < 1$, άρα $\frac{M_A}{M_B} < 1 \Rightarrow M_A < M_B$, δηλ. η ουσία B έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή μάζα από την A.

3. Δείγμα θαλασσινού νερού περιέχει Cl^- με μοριακότητα κατά μάζα 0.53 mol/kg και ενεργότητα 0.15 mol/kg. Ποια είναι η τιμή του συντελεστή ενεργότητας των όξινων ανθρακικών ιόντων;

Λύση:

Τα μεγέθη ενεργότητα, μοριακότητα και συντελεστής ενεργότητας συνδέονται με τη σχέση $\alpha = \gamma m$.

Από τη θεωρία Debye-Hückel γνωρίζουμε ότι ο συντελεστής ενεργότητας ιόντος i δίνεται από την εξίσωση $\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$, όπου z_i είναι το φορτίο του ιόντος και I η ιοντική ισχύς του διαλύματος (ιδιότητα κοινή για όλα τα συστατικά του διαλύματος). Τα ιόντα Cl^- και HCO_3^- έχουν την ίδια απόλυτη τιμή φορτίου, άρα έχουν τον ίδιο συντελεστή ενεργότητας στο ίδιο διάλυμα.

Λύνουμε την πρώτη σχέση ως προς γ και έχουμε το ζητούμενο:

$$\gamma_{\text{HCO}_3^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{\alpha_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{Cl}^-}} = \frac{0.15}{0.53} = 0.28$$

4. Κατά τη διάλυση 7.46 g KCl σε 500.0 g H_2O σχηματίζεται διάλυμα όγκου 503.1 cm^3 σε θερμοκρασία 20.00°C. Να υπολογίσετε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του χλωριούχου καλίου. Δίνεται $\rho(\text{H}_2\text{O}, 20.00^\circ\text{C}) = 0.99821 \text{ g cm}^{-3}$.

Λύση:

Ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος του συστατικού 2 του μίγματος δίνεται από τη σχέση

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

Η γραμμομοριακή μάζα του KCl είναι $M_2 = (39.0983 + 35.453) \text{ g/mol} = 74.55 \text{ g/mol}$.

Τελικά έχουμε:

$$\tilde{v}_2 = \frac{503.1 \text{ cm}^3 - \frac{500.0 \text{ g}}{0.99821 \text{ g cm}^{-3}}}{\frac{7.46 \text{ g}}{74.55 \text{ g mol}^{-1}}} = \frac{2.2 \text{ cm}^3}{0.100 \text{ mol}} = 22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

5. Υπό πίεση 0.75 bar οι ενώσεις 1 και 2 σχηματίζουν ομοιογενές μίγμα σε οποιαδήποτε αναλογία. Υγρό μίγμα με αναλογία συστατικών $n_1:n_2 = 3:1$ έχει σημείο ζέσεως 47°C, με αναλογία 1:3 έχει 57°C, ισομοριακό μίγμα έχει 62°C. Σημειώστε το πιθανότερο σημείο ζέσεως μίγματος με σύσταση $x_2 = 0.4$: 42°C, 47°C, 49°C, 57°C, 62°C, 65°C.

Λύση:

Οι τιμές αναλογιών που δίνονται αντιστοιχούν σε τιμές γραμμομοριακού κλάσματος x_2 0.25, 0.75, 0.50. Επομένως το διάγραμμα των σημείων ζέσεως θα παρουσιάζει μέγιστο, δηλαδή κάπου κοντά στο $x_2 = 0.5$ θα παρατηρείται σχηματισμός αζεοτροπικού μίγματος. Τα δεδομένα μας ισαπέχουν στον οριζόντιο άξονα, άρα είναι πιο πιθανό το μέγιστο στο σημείο ζέσεως να είναι μεταξύ των τιμών 0.50 και 0.75. Άρα, στη θέση του $x_2 = 0.40$, που είναι μεταξύ των 0.25 και 0.50 η καμπύλη των σημείων ζέσεως αναμένεται αύξουσα. Το σημείο 0.4 είναι πιο κοντά στο 0.5 παρά στο 0.25. Συνεπώς είναι λογικό να αναμένουμε το σημείο ζέσεως του μίγματος με $x_2 = 0.40$ μεταξύ των θερμοκρασιών 47°C και 62°C, αλλά πιο κοντά στην δεύτερη. Άρα η πιο πιθανή μεταξύ των τιμών 49°C και 57°C είναι η τιμή 57°C.

Χρήσιμες τιμές: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $N_A = 6.022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$

Ατομικές μάζες (g/mol): H: 1.00794, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Na: 22.98977, S: 32.066, P: 30.97376, Cl: 35.453, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682, Cs: 132.9054

Σύσταση: Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και να γράφονται οι μονάδες όλων των μεγεθών.

2/9/2014