

2° ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ

- 08.04.2024 (09.15-11.00): Ασκήσεις Φ5 –Φ7

Άσκηση Φ5

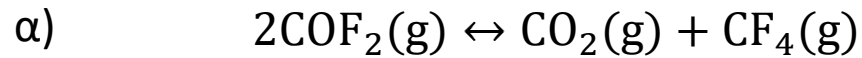
Η καταλυτική **διάσπαση** του COF_2 στους 1000°C οδηγεί στην ισορροπία: $2\text{COF}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CF}_4(\text{g})$ υπό ολική πίεση 10 atm .

Φασματοσκοπική ανάλυση του αερίου δείγματος (πίεσεως 10 atm και θερμοκρασίας 1000°C) έδειξε ότι σε 0.5 L δείγματος, το μείγμα $\text{CO}_2 + \text{COF}_2$ καταλαμβάνει όγκο 0.3 L .

α) να υπολογίσετε την K_p ,

β) εάν η K_p αυξάνει κατά 1% για αύξηση της T κατά 1°C να υπολογίσετε τα ΔH^0 , ΔG^0 και ΔS^0 στην περιοχή θερμοκρασιών κοντά στους 1000°C .

Λύση



Η στοιχειομετρία εξασφαλίζει: $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CF}_4}$

επίσης: $P_{\text{COF}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CF}_4} = 10 \text{ atm}$

και $P_{\text{COF}_2} + P_{\text{CO}_2} = \frac{3}{5} \times 10 \text{ atm}$



$$P_{\text{COF}_2} = 2 \text{ atm}, P_{\text{CO}_2} = 4 \text{ atm}, P_{\text{CF}_4} = 4 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CF}_4}}{P_{\text{COF}_2}^2} = 4$$

$$\beta) \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_p = -\left(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) \times (1273 \text{ K}) \times \ln 4 \Rightarrow \Delta G^0 = -14672 \text{ J mol}^{-1}$$

Η ΔH^0 θα υπολογιστεί από τη σχέση του Van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \Rightarrow \frac{1}{K_p} \cdot \frac{dK_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Η K_p αυξάνεται κατά 1% για $\Delta T = 1$ $\Rightarrow \frac{dK_p}{dT} \approx 0.01 K_p$ και $\frac{1}{K_p} \cdot \frac{dK_p}{dT} \approx 0.01$

$$\frac{\Delta H^0}{RT^2} = 0.01 \Rightarrow \Delta H^0 = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (1273 \text{ K})^2 \times (0.01 \text{ K}^{-1}) \Rightarrow \Delta H^0 = 134731 \text{ J mol}^{-1}$$

Ενώ η εντροπία θα βρεθεί από την:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{134731 \text{ J mol}^{-1} - (-14672 \text{ J mol}^{-1})}{1273 \text{ K}} \Rightarrow \Delta S^0 = 117.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Άσκηση Φ6

Τα παρακάτω δεδομένα δείχνουν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της K_p για τη χημική αντίδραση:

$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Να υπολογίσετε την ΔH της αντίδρασης διάσπασης του ανθρακικού αργύρου.

T/K	350	400	450	500
K_p	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

Λύση

Άσκηση Φ6

Τα παρακάτω δεδομένα δείχνουν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της K_p για τη χημική αντίδραση:

$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Να υπολογίσετε την ΔH της αντίδρασης διάσπασης του ανθρακικού αργύρου με χρήση κατάλληλου διαγράμματος.

T/K	350	400	450	500
K_p	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

Λύση

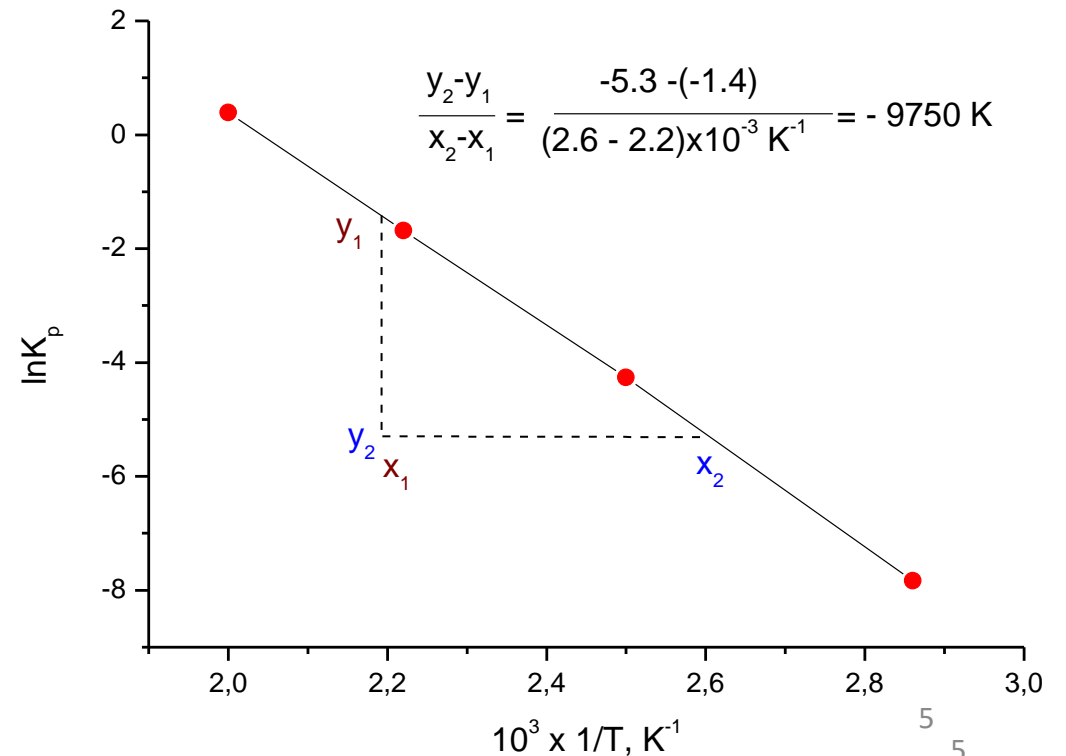
Η ΔH υπολογίζεται κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα του $\ln K_p$ ως προς $1/T$. **Η κλίση αυτού του διαγράμματος είναι ίση με:**

$$\rightarrow -\frac{\Delta H}{R}$$

T/K	350	400	450	500
$1/T, \text{K}^{-1}$	2.86×10^{-3}	2.50×10^{-3}	2.22×10^{-3}	2×10^{-3}
$\ln K_p$	-7.83	-4.26	-1.68	0.39

Η γραφική παράσταση δίνει ευθεία με κλίση $-\frac{\Delta H}{R} = -9750 \text{ K}$

$$\Delta H = -(-9750 \text{ K}) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 81000 \text{ J mol}^{-1}$$



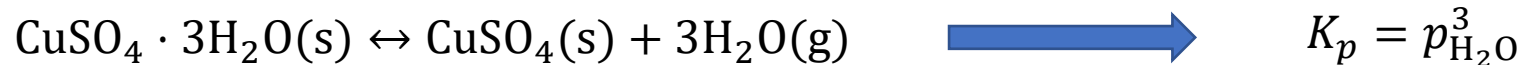
Άσκηση Φ7

Για την αντίδραση αφυδάτωσης της γαλαζόπετρας: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) \rightarrow \text{CuSO}_4(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$ έχει μετρηθεί ότι $K_p(25^\circ\text{C}) = 10^{-6}$ και $K_p(50^\circ\text{C}) = 10^{-4}$.

- α) 0.01 mol άνυδρου $\text{CuSO}_4(s)$ βρίσκονται εντός δοχείου όγκου 2 L και σε θερμοκρασία 25°C . Ποιος είναι ο ελάχιστος αριθμός mol υδρατμών που πρέπει να προστεθούν στο δοχείο, ώστε όλη η ποσότητα CuSO_4 να μετατραπεί σε γαλαζόπετρα;
- β) Υπολογίστε την ΔH^0 της αντίδρασης.

Λύση

α) για να αντιδράσει πλήρως το άνυδρο $\text{CuSO}_4(s)$ χρειάζονται τόσα mol υδρατμών, $\text{H}_2\text{O}(g)$, όσα καθορίζει η στοιχειομετρία συν μια ποσότητα ακόμα που στις δοσμένες συνθήκες V, T θα αποκαθιστά μια πίεση που θα ικανοποιεί την K_p



$$K_p = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{bar}}\right)^{v_{\text{H}_2\text{O}}}$$

στους 25°C : $K_p = 10^{-6}$

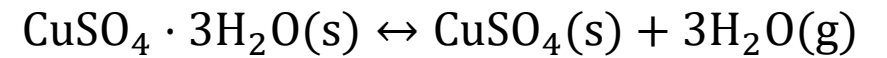
άρα η πίεση ισορροπίας των υδρατμών στους 25°C είναι:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[3]{K_p} = 10^{-2}, \text{ δηλ. } p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2} \times 101325 \text{ Pa} = 1013.25 \text{ Pa}$$

στο δοχείο όγκου 2 L τα mol $\text{H}_2\text{O}(g)$ που χρειάζονται για να δώσουν πίεση 1013.25 Pa είναι:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(1013.25 \text{ Pa}) \times (2 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = 0.00082 \text{ mol H}_2\text{O}$$





Αρα ο συνολικός αριθμός mol που χρειάζονται είναι:

$$(3 \times 0.01) + 0.00082 = 0.03082 \text{ mol}$$

στοιχειομετρική
απαίτηση

$$\beta) \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{K_{p,323}}{K_{p,298}} = \left(-\frac{\Delta H^0}{R} \right) \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right) \Rightarrow \ln \frac{10^{-6}}{10^{-4}} = \left(-\frac{\Delta H^0}{R} \right) \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Rightarrow 4.6 = \left(-\frac{\Delta H^0}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \right) \times (-2.597 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}) \Rightarrow \Delta H^0 = 143704 \text{ J mol}^{-1}$$