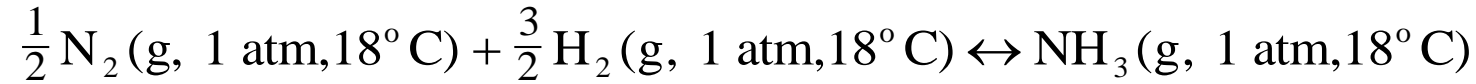


3^ο ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ

- **18.04.2024 (09.15-11.00): Ασκήσεις Φ8 –Φ12**

Άσκηση Φ8

Η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση



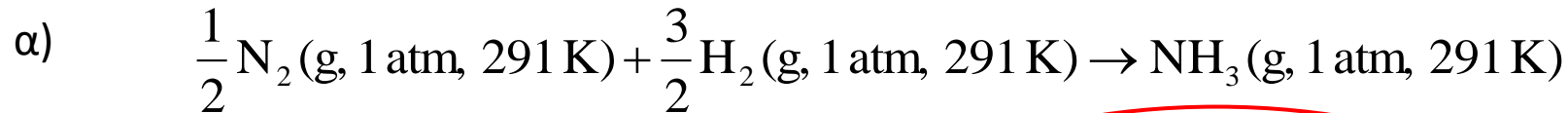
είναι 10940 cal

α) Να υπολογιστεί η ενθαλπία της αντίδρασης στους 500°C και 1 atm (για κάθε αέριο).

β) να υπολογιστεί η ενθαλπία της αντίδρασης στους 18°C και 10 atm (για κάθε αέριο).

Δεχτείτε ότι τα αέρια είναι ιδανικά και ότι οι θερμοχωρητικότητες: $c_p(\text{N}_2) = 6.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $c_p(\text{H}_2) = 6.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $c_p(\text{NH}_3) = 8.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας.

Λύση



$$\Delta H_{291}^0 = -10940 \text{ cal mol}^{-1}$$

«απελευθέρωση»
θερμότητας

$$\frac{d\Delta H}{dT} \equiv \sum \nu_i c_{p_i} \Rightarrow$$
$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum \nu_i (a_i + b_i T + c_i T^2)$$

$$\Delta H_{773}^0 - \Delta H_{291}^0 = \int_{291}^{773} \Delta c_p dT$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{773}^0 &= \Delta H_{291}^0 + \int_{291}^{773} \Delta c_p dT = \Delta H_{291}^0 + \int_{291}^{773} [c_p(\text{NH}_3) - 3/2 c_p(\text{H}_2) - 1/2 c_p(\text{N}_2)] dT = \\ &= \Delta H_{291}^0 + \Delta c_p \Delta T = -10940 \text{ cal mol}^{-1} + (-5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(773 \text{ K} - 291 \text{ K}) = -13350 \text{ cal mol}^{-1}\end{aligned}$$

β) η μεταβολή της πίεσης δεν έχει καμία επίδραση στην ενθαλπία εφόσον δεχόμαστε ιδανική συμπεριφορά των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων

Άσκηση Φ9

Η ΔH_{298}^0 της υδρογόνωσης του προπενίου στους 298 K,

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g})$ έχει την τιμή -124 kJ mol^{-1} . Η ΔH_{298}^0 καύσης του προπανίου στους 298 K,

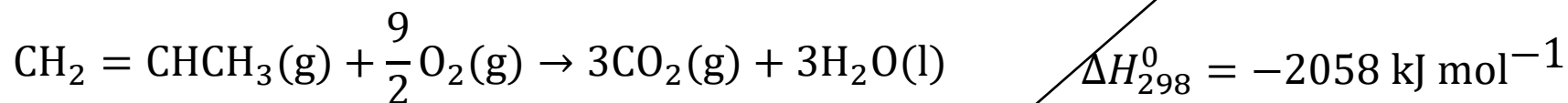
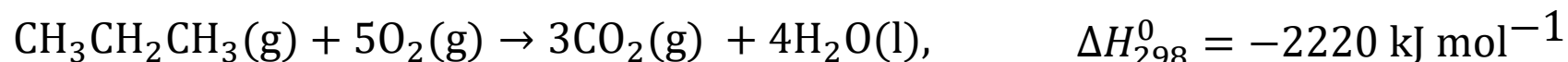
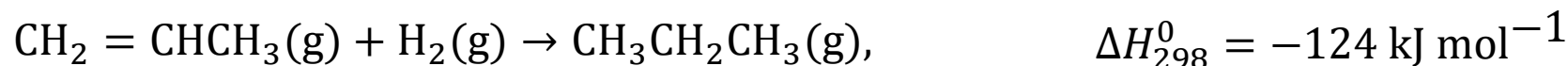
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ είναι $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$. Να βρεθεί η ΔH_{298}^0 καύσης του προπενίου.

Δίνεται: $\Delta_f H_{298}^0[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Λύση

Η ζητούμενη αντίδραση είναι: $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3(\text{g}) + \frac{9}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Αυτή μπορεί να αναπαραχθεί από τον εξής συνδυασμό/«άθροισμα»




αντιστροφή

αλλαγή προσήμου λόγω
αλλαγής φοράς

Άσκηση Φ10

Η πίεση των ατμών που προκύπτουν από τα αέρια που παράγονται από τη διάσπαση του στερεού NH_4Cl στους 427°C είναι 608 kPa αλλά στους 459°C ανεβαίνει στα 1115 kPa . Υπολογίστε

(α) τη σταθερά της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης διάσπασης,

(β) την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG_T^0 , (γ) την πρότυπη ενθαλπία, ΔH_T^0 και

(δ) την πρότυπη εντροπία, ΔS_T^0 , όλες στους 427°C .

Λύση

Η αντίδραση που συμβαίνει είναι: $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$.

Η πίεση των ατμών που παράγονται είναι: $p = p(\text{NH}_3) + p(\text{HCl})$ με $p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = \frac{1}{2}p$

$$\alpha) \quad K_p = p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{HCl}) = \frac{1}{4}(p)^2$$

➔ Στους 427°C (700 K):

$$K_p = \frac{1}{4} \left(\frac{608 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}} \right)^2 = 9.01$$

➔ Στους 459°C (732 K):

$$K_p = \frac{1}{4} \left(\frac{1115 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}} \right)^2 = 30.29$$

Αδιαστατοποίηση
πιέσεων

$$\beta) \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_p = -\left(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) \times (700 \text{ K}) \times \ln 9.01 = -12794 \text{ J mol}^{-1}$$

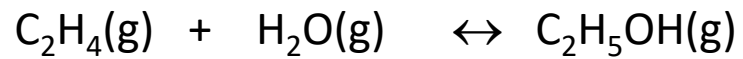
$$\gamma) \quad \Delta H^0 = -\frac{R \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = -\frac{\left(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) \times \ln \frac{30.29}{9.01}}{\left(\frac{1}{732} - \frac{1}{700}\right) \text{ K}^{-1}} = 161415 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\delta) \quad \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{161415 \text{ J mol}^{-1} - (-12794 \text{ J mol}^{-1})}{700 \text{ K}} = 249 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Άσκηση Φ11

Η αντίδραση $C_2H_4(g) + H_2O(g) \leftrightarrow C_2H_5OH(g)$ λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση, σε θερμοκρασία 500 K. Το αρχικό μείγμα αποτελείται από 1 mol C_2H_4 και 2 mol H_2O και η αντίδραση γίνεται σε πίεση $p = 2 \text{ atm}$. Υπολογίστε το γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης στην ισορροπία. Δίνεται ότι στους 500 K: $K_p = 0.01307$ (Υπόδειξη: Δεχτείτε ιδανική συμπεριφορά για τα αέρια).

Λύση



	C_2H_4	H_2O	C_2H_5OH
Αρχικά mol	1	2	
αντιδρούν	α	α	
παράγονται			α
στην ισορροπία	$1 - \alpha$	$2 - \alpha$	α
Σύνολο moles στην ισορροπία	$3 - \alpha$		

Για την αντίδρασή μας: $\sum \nu_i = -1$

Έστω α ο αριθμός moles του αιθυλενίου που αντέδρασε.

Καταστρώνουμε τον πίνακα:

$$K_y = p^{-\sum \nu_i} K_p = 2^{-(-1)} K_p = 2K_p$$

$$\Rightarrow K_y = 0.02614 = \frac{y_{C_2H_5OH}}{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2O}} \quad (1)$$




	C ₂ H ₄	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH
Αρχικά mol	1	2	
αντιδρούν	α	α	
παράγονται			α
στην ισορροπία	1 - α	2 - α	α
Σύνολο moles στην ισορροπία	3 - α		

Από τα στοιχεία του πίνακα που καταστρώσαμε:

$$y_{C_2H_4} = \frac{1-a}{3-a}, \quad y_{H_2O} = \frac{2-a}{3-a} \quad \text{και}$$

$$y_{C_2H_5OH} = \frac{a}{3-a}$$

Αντικαθιστώντας στην (1) προκύπτει: $K_y = 0.02614 = \frac{y_{C_2H_5OH}}{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2O}} \quad (1)$ 

$$\frac{a(3-a)}{(1-a)(2-a)} = K_y \Rightarrow K_y(2 + a^2 - 3a) = 3a - a^2 \Rightarrow a^2(K_y + 1) - 3a(K_y + 1) + 2K_y = 0$$

$$a = \frac{3(K_y+1) \pm \sqrt{9(K_y+1)^2 - 8K_y(K_y+1)}}{2(K_y+1)} = 0.01708 \quad (\text{Η άλλη λύση απορρίπτεται διότι πρέπει : } 0 < a < 1)$$

Άρα:

$$y_{C_2H_5OH} = \frac{a}{3-a} = \frac{0.01708}{2.9910} = 0.0057$$

Άσκηση Φ12

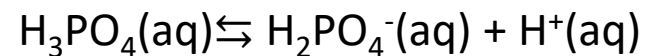
Να προσδιοριστεί ο αριθμός των συστατικών καθώς και ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας στο σύστημα του υδατικού διαλύματος του φωσφορικού οξέος.

Λύση

Τα είδη που είναι παρόντα στο υδατικό διάλυμα του φωσφορικού οξέος είναι

H_2O , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} και H^+ .

Ιονισμοί σε ισορροπία:



→ $R = 3$

Επιπλέον περιορισμός:

Απαίτηση για ηλεκτρική ουδετερότητα του διαλύματος!!



Μια επιπλέον σχέση ανάμεσα στις Συγκεντρώσεις των Ιόντων

Άρα:

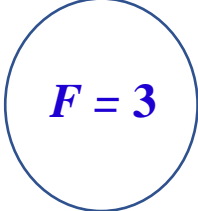
$N = 6$ (έξι ουσίες/είδη στο Σύστημα)

$R = 3$ (ισορροπίες ιονισμών)

$P = 1$ (υγρή φάση μόνο)

επιπλέον περιορισμός/σχέση: 1 (ηλεκτροουδετερότητα)

$$F = (N - R) + 2 - P - 1 = (6 - 3) + 2 - 1 - 1 = 3$$


$$F = 3$$