

2.Γ Θερμοχημεία

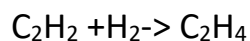
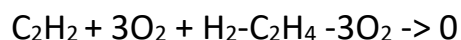
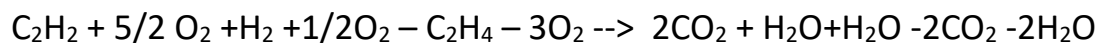
1. Α2Γ.7(β) Υπολογίστε Τα $\Delta_f H^\theta$ και $\Delta_f U^\theta$ στους 298 K και το $\Delta_f H^\theta$ στους 427 K για την υδρογόνωση του αιθινίου (ακετυλενίου) προς αιθένιο (αιθυλένιο) από την ενθαλπία καύσης και τα δεδομένα από τους πίνακες 2Γ.3 και 2Γ.4 του Τμήματος πηγών. Θεωρήστε τις θερμοχωρητικότητες σταθερές στην περιοχή θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει. Θερμοχωρητικότητα C_p ακετυλενίου = 43.93, C_p αιθυλενίου = 43.56 και $C_p H_2 = 28.824 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Λύση

Οι παρακάτω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστεί ο θερμοδυναμικός κύκλος που δίνει την ενθαλπία της υδρογόνωσης του αιθινίου προς αιθυλένιο:

reaction	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
(1) $C_2H_2(g) + \frac{5}{2} O_2(g) \longrightarrow 2 CO_2(g) + H_2O(l)$	-1300
(2) $C_2H_4(g) + 3 O_2(g) \longrightarrow 2 CO_2(g) + 2 H_2O(l)$	-1411
(3) $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$	-285.83
(4) $C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$	$\Delta_r H^\circ(4)$

Προσθέτω κατά μέρη τις (1) και (3) αντιδράσεις και αφαιρώ την (2) :



Εκμεταλλευόμενοι το νόμο του Hess, βρίσκουμε την αντίστοιχη διαφορά ενθαλπίας της αντίδρασης υδρογόνωσης του αιθινίου η οποία θα είναι:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(4) &= \Delta_r H^\circ(1) + \Delta_r H^\circ(3) - \Delta_r H^\circ(2) \\ &= (-1300 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1411 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= \boxed{-174.83 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

Η σχέση μεταξύ ΔH και ΔU δίνεται από την εξίσωση $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT$ (5)

όπου Δn_g είναι η αλλαγή στην ποσότητα των μορίων αερίου στην αντίδραση .

Εδώ είναι $\Delta n_g = 1 \text{ mol} - (1 \text{ mol} + 1 \text{ mol}) = -1 \text{ mol}$ και έτσι

$$\begin{aligned}\Delta_r U^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - \Delta n_g RT \\ &= (-174.83 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) - (-1.0 \text{ mol}) \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &\quad \times (298 \text{ K}) = \boxed{-172 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

Η διαφορά των γραμμομοριακών θερμοχωρητικότητων μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων είναι :

Θεωρούμε

$$\begin{aligned}\Delta_r C_p^\circ &= \sum_{\text{Προϊόντων}} \nu C_{p,m}^\circ - \sum_{\text{αντιδρώντων}} \nu C_{p,m}^\circ \\ &= C_{p,m}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - C_{p,m}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) - C_{p,m}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (43.56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - (43.93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - (28.824 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= -29.1... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Θεωρούμε ότι όλες οι θερμοχωρητικότητες είναι σταθερές στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος αναφοράς και άρα μπορούμε να εφαρμόσουμε την ολοκληρωμένη μορφή του νόμου Krichhoff για να υπολογίσουμε το $\Delta_r H^\circ$ στους 427 K :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus(427\text{ K}) &= \Delta_r H^\ominus(298\text{ K}) + \Delta T \Delta_r C_p^\ominus \\ &= (-174.83 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) \\ &\quad + (427\text{ K} - 298\text{ K}) \times (-29.1... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \boxed{-179 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

2. Πρόβλημα 2Γ.2 Προβλέψτε την ποσότητα ενέργειας που απελευθερώνεται ως θερμότητα από την καύση 1,0 dm³ οκτανίου σε 298 K και 1 bar. Η πυκνότητα του οκτανίου είναι 0,703 g cm⁻³.

Λύση

Η αντίδραση εσωτερικής καύσης για το οκτάνιο είναι :



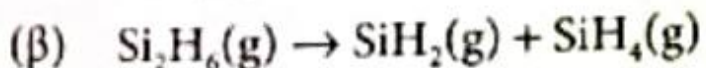
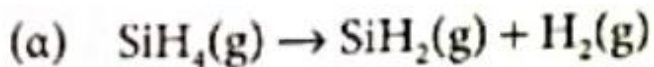
Από τον πίνακα 2Γ.6 βρίσκουμε την πρότυπη ενθαλπία της καύσης του οκτανίου η οποία είναι - 5471 kJ mol⁻¹. Η ποσότητα των moles σε 1 dm³ οκτανίου είναι

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{(0.703 \text{ g cm}^{-3}) \times (1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3)}{(114.2222 \text{ g mol}^{-1})} = 6.15... \text{ mol}$$

Η θερμότητα που απελευθερώνεται από την καύση είναι

$$q_p = n \Delta_c H^\ominus = (6.15... \text{ mol}) \times (-5471 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{3.4 \times 10^4 \text{ kJ}}$$

3. Π2Γ.8 Το σιλυλένιο (SiH_2) αποτελεί κομβικό ενδιάμεσο στη θερμική αποσύνθεση των υδριδίων του πυριτίου όπως το (SiH_4) το δισυλάνιο (Si_2H_6). Οι H.K. Motfat et al Phys. C) tcm. 95. 145 (1991)) αναφέρουν ότι $\Delta H(\text{SiH}_2) = +274 \text{ kJ mol}^{-1}$. Αν $\Delta H(\text{SiH}_4) = +34,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $\Delta H(\text{SiH}_6) = +80,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ υπολογίστε τη μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας για τις αντιδράσεις:



Λύση

(α) Η μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας για την αντίδραση (α) υπολογίζεται από την σχέση:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum_{\text{Προϊόντων}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{αντιδρώντων}} \nu \Delta_f H^\circ \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_4, \text{g}) \\ &= (+274 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0 - (+34.3 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{+239.7 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Σημ. Η ενθαλπία σχηματισμού του H_2 είναι 0 όπως σε όλα τα στοιχεία.

(β) Ομοίως για την 2^η αντίδραση:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_4, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{Si}_2\text{H}_6, \text{g}) \\ &= (+274 \text{ kJ mol}^{-1}) + (+34.3 \text{ kJ mol}^{-1}) - (+80.3 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= \boxed{+228.0 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

4. Πρόβλημα 2Γ.6 Για την αντίδραση $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Cr}(\text{s}) + 2 \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ είναι γνωστό ότι $\Delta U^\circ (583 \text{ K}) = + 8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Βρείτε την αντίστοιχη ενθαλπία αντίδρασης και εκτιμήστε την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{s})$ στους 583 K.

Λύση

Η σχέση μεταξύ $\Delta_r H$ και $\Delta_r U$ δίνεται από την εξίσωση

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT \quad (1) \quad \text{όπου } \Delta n_g \text{ η μεταβολή στον αριθμό των μορίων αερίου στην αντίδραση.}$$

Εδώ, $\Delta n_g = 2 \text{ mol} - 0 \text{ mol} = +2 \text{ mol}$. Αντικαθιστώντας στην (1) :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r U^\circ + \Delta n_g RT \\ &= (+8.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) + (2.0 \text{ mol}) \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (583 \text{ K}) \\ &= 17.6... \text{ kJ mol}^{-1} = \boxed{+18 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Χρησιμοποιώντας τον τύπο της πρότυπης ενθαλπίας αντίδρασης ,

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Προϊόντων}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{αντιδρώντων}} \nu \Delta_f H^\circ$$

παίρνουμε την παρακάτω σχέση:

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cr}, \text{s}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2, \text{s})$$

Οι τυπικές ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων στις καταστάσεις αναφοράς τους είναι μηδέν σε όλες τις θερμοκρασίες :

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cr}, \text{s}, 583 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{Cr}, \text{s}, 298 \text{ K}) = 0$$

Η διαφορά ενθαλπίας

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}, 298 \text{ K}) \text{ είναι ίση με τη διαφορά ενθαλπίας της αντίδρασης}$$

$6 \text{ C}(\text{s}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ στους 298 K. Η διαφορά στις γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες των προϊόντων και των αντιδρώντων για αυτήν την αντίδραση υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση και τις αντίστοιχες τιμές του πίνακα 2Γ5:

$$\begin{aligned}
\Delta_r C_p^\ominus &= \sum_{\text{products}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{reactants}} \nu C_{p,m}^\ominus \\
&= C_{p,m}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) - 3C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - 6C_{p,m}^\ominus(\text{graphite, s}) \\
&= (81.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - 3 \times (28.824 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - 6 \times (8.527 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
&= -55.9... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Θεωρώντας ότι η διαφορά των θερμοχωρητικοτήτων είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία στο δεδομένο εύρος, και εφαρμόζοντας το νόμο του Kirchhoff:

$$\begin{aligned}
\Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}, 583 \text{ K}) &= \Delta_r H^\ominus(583 \text{ K}) + \Delta_r H^\ominus(298 \text{ K}) + \Delta T \Delta_r C_p^\ominus \\
&= (+82.93 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) + (583 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\
&\quad \times (-55.9... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = +66.9... \text{ kJ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Άρα, η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{s})$ στους 583 K είναι

$$\begin{aligned}
\Delta_f H^\ominus(\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2, \text{s}, 583 \text{ K}) &= 2\Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}, 583 \text{ K}) + \Delta_f H^\ominus(\text{Cr, s}) - \Delta_r H^\ominus \\
&= 2 \times (+66.9... \text{ kJ mol}^{-1}) + 0 - (+17.6... \text{ kJ mol}^{-1}) \\
&= \boxed{+116 \text{ kJ mol}^{-1}}
\end{aligned}$$

2Δ. Καταστατικές Συναρτήσεις Και Τέλεια Διαφορικά

1. Π2Δ.2 Ξεκινώντας από την έκφραση $C_p - C_v = T(\partial p / \partial T)_v (\partial V / \partial T)_p$ (1), χρησιμοποιήστε τις κατάλληλες σχέσεις μεταξύ μερικών παραγώγων για να δείξετε ότι

$$C_p - C_v = \frac{T(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T}$$

Χρησιμοποιήστε αυτή την έκφραση για να υπολογίσετε το $C_p - C_v$ για τέλει αέριο.

Λύση

Η πίεση p είναι συνάρτηση των T και V , επομένως σύμφωνα με την αλυσίδα Euler

σχέση και την αμοιβαία ταυτότητα:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

αντικαθιστούμε στην (1):

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= -\frac{T(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} \end{aligned}$$

για τα τέλεια αέρια ισχύει $PV = n R T$ και λύνοντας ως προς $V = n R/P T$ και εφαρμόζοντας τις μερικές παραγώγους ως προς T, P έχουμε:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2} \quad \text{και τελικά}$$

$$C_p - C_V = -\frac{T(nR/p)^2}{(-nRT/p^2)} = nR$$

2. Π2Δ.4 Αναδιατάξτε την καταστατική εξίσωση van der Waals, $p = nRT/(V - nb) - n^2a/V^2$ (Ενότητα ΙΓ) για να καταλήξετε σε μια έκφραση για το T ως συνάρτηση των p και V (με το n σταθερό). Υπολογίστε το $(\partial T/\partial p)_V$ και επιβεβαιώστε ότι $(\partial T/\partial p)_V = 1/(\partial p/\partial T)_V$.

Λύση

Λύνοντας την καταστατική εξίσωση van der Waals ως προς T , παίρνουμε τη θερμοκρασία ως συνάρτηση των p και V :

$$T = \frac{p(V - nb)}{nR} + \frac{na(V - nb)}{V^2 R} \quad (1)$$

Εφαρμόζοντας τη μερική παράγωγο ως προς p έχουμε:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V - nb}{nR}$$

Αντίστοιχα, αν λύσουμε την (1) ως προς p και την παραγωγίσουμε ως προς T θα προκύψει

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

Προφανώς οι δύο παραπάνω σχέσεις είναι αντίστροφες και άρα:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{1}{(\partial p/\partial T)_V}$$

3. Π2Δ.6 Η ταχύτητα του ήχου, $c_{\eta\chi}$, σε ένα τέλειο αέριο γραμμομοριακής μάζας M συνδέεται με τον λόγο των θερμοχωρητικότητων, γ , μέσω της σχέσης $c_{\eta\chi} = (\gamma RT/M)^{1/2}$. Δείξτε ότι $c_{\eta\chi} = (\gamma p/\rho)^{1/2}$, όπου ρ η πυκνότητα μάζας του αερίου. Υπολογίστε την ταχύτητα του ήχου στο αργό στους 25 °C.

Λύση

Από το νόμο των τέλειων αερίων έχουμε $PV = nRT$ αν γράψουμε $n = m / M$ έχουμε

$$pV = \frac{m}{M}RT \longrightarrow \frac{RT}{M} = \frac{pV}{m} \quad (1)$$

Αφού η πυκνότητα $\rho = m/V$ τότε ο λόγος V/m θα είναι το $1/\rho$ το οποίο αντικαθιστούμε στην σχέση 1 η οποία θα γίνει :

$$(RT/M) = p/\rho.$$

Αν αντικαταστήσουμε την παραπάνω στην σχέση $c_{\eta\chi} = (\gamma RT/M)^{1/2}$ θα έχουμε $c_{\eta\chi} = (\gamma p/\rho)^{1/2}$

Για το αργό το οποίο είναι μονοατομικό αέριο, θα είναι $C_{V,m} = 3/2 R$ και $C_{P,m} = 5/2 R$ και άρα ο λόγος τους θα είναι: $C_{P,m} / C_{V,m} = 5/3$.

Και τελικά η ταχύτητα του ήχου στο αργό θα είναι:

$$c_s = \left(\frac{\frac{5}{3} \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}{(39.95 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} = \boxed{322 \text{ m s}^{-1}}$$

2Ε Αδιαβατικές Μεταβολές

1. Π2Ε.2 Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο ενός αερίου μπορεί να μετρηθεί μέσω της παρατήρησης της ελάττωσης της θερμοκρασίας όταν το αέριο εκτονώνεται αδιαβατικά και αντιστρεπτά. Η τιμή του C_p/C_v μπορεί να συναχθεί αν μετρηθεί και η ελάττωση της πίεσης οπότε με συνδυασμό των δύο τιμών μπορεί να εξαχθεί και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση. Ένας αέριος φθοράνθρακας αφέθηκε να εκτονωθεί αντιστρεπτά και αδιαβατικά έως διπλασιασμού του όγκου του, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να μειωθεί από 298,15K σε 248,44K και η πίεση να μειωθεί από 202,94 kPa σε 81,840 kPa. Υπολογίστε το $C_{p,m}$.

Λύση

Σε μια αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση η αρχική και η τελική κατάσταση συνδέονται από τις σχέση $(T_f/T_i) = (V_i/V_f)^{1/c}$ όπου $c = C_{V,m}/R$.

Λογαριθμίζοντας και τις δυο πλευρές και εφαρμόζοντας την ιδιότητα των λογαρίθμων $\ln x^a = a \ln x$ έχουμε:

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \frac{1}{c} \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) \rightarrow c = \frac{\ln(V_i/V_f)}{\ln(T_i/T_f)} = \frac{\ln(1/2)}{\ln(248.44 \text{ K}/298.15 \text{ K})} = 3.80...$$

Όμως $c = C_{V,m}/R$ ή $C_{V,m} = c R = (3.80...) \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 31.5... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Ομοίως, για την αρχική και τελική κατάσταση ισχύει $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$, (1)

όπου $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$

Από την (1), λύνοντας ως προς το λογο p_i/p_f και λογαριθμίζοντας

$$\ln(p_i/p_f) = \gamma \ln(V_f/V_i) \longrightarrow$$

$$\gamma = \frac{\ln(p_f/p_i)}{\ln(V_i/V_f)} = \frac{\ln(81.840 \text{ kPa}/202.94 \text{ kPa})}{\ln(1/2)} = 1.31...$$

Και τελικά

$$C_{p,m} = C_{V,m} \gamma = (31.5... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1.31...) = \boxed{41.397 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Ασκήσεις Φυσικοχημείας

ΕΝΟΤΗΤΑ 3Α. ΕΝΤΡΟΠΙΑ

1. **Π3.Α2.** Ένα δείγμα που αποτελείται από 0,10 mol μορίων τέλειου αερίου συγκρατείται με τη βοήθεια εμβόλου στο εσωτερικό κυλίνδρου όγκου 1,25 dm³. Η εξωτερική πίεση είναι σταθερή και ίση με 1,00 bar και η θερμοκρασία διατηρείται στους 300 K μέσα) ενός θερμοστάτη. Το έμβολο αφήνεται ελεύθερο οπότε το αέριο μπορεί να εκτονώνεται. Υπολογίστε (α) τον όγκο του αερίου όταν έχει ολοκληρωθεί η εκτόνωση, (β) το έργο παράγεται κατά την εκτόνωση του αερίου, (γ) τη θερμότητα που απορροφάται από το σύστημα- Τέλος, υπολογίστε το ΔS_{ολ}.

Λύση

(α) Ο τελικός όγκος V_f του αερίου στο 1 bar και τους 300 K βρίσκεται χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων pV=n RT:

$$\begin{aligned} V_f &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{(0.10 \text{ mol}) \times (8.3145 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{1.00 \text{ bar}} \\ &= 2.49... \text{ dm}^3 = \boxed{2.5 \text{ dm}^3}. \end{aligned}$$

(β) το έργο παράγεται κατά την εκτόνωση του αερίου υπο σταθερή πίεση p_{ex} είναι w= - p_{ex} (V_f -V_i):

$$\begin{aligned}
 w &= -p_{\text{ex}} (V_f - V_i) \\
 &= -(1.00 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (2.49... \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1.25 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\
 &= -1.24... \times 10^2 \text{ J} = \boxed{-1.2 \times 10^2 \text{ J}}.
 \end{aligned}$$

(γ) Η θερμότητα που απορροφάται δίνεται από τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο: $\Delta U = q + w$. Λύνοντας ως προς q . Όμως, για τις ισόθερμες διαδικασίες ισχύει $\Delta U = 0$, οπότε

$$q = \Delta U - w = 0 - (-1.24... \times 10^2 \text{ J}) = +1.24... \times 10^2 \text{ J} = \boxed{+1.2 \times 10^2 \text{ J}}.$$

Η μεταβολή της εντροπίας για μια ισόθερμη εκτόνωση ενός τέλει αερίου δίνεται από τον τύπο: $\Delta S = n R \ln(V_f/V_i)$ ενώ η εντροπία του περιβάλλοντος από την $\Delta S_{\text{περ}} = q_{\text{περ}} / T$ με $q_{\text{περ}} = -q$

Έτσι, η συνολική εντροπία $\Delta S_{\text{ολ}}$, θα είναι :

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{ολ}} &= \Delta S + \Delta S_{\text{περ}} = n R \ln(V_f/V_i) - q/T = \\
 &= (0.10 \text{ mol}) \times (8.3145 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times \ln(2.49/1.25 \text{ dm}^3/\text{dm}^3) - (1.2 \times 10^2 \text{ J}/300 \text{ K}) = \boxed{+ 0.16 \text{ J K}^{-1}}
 \end{aligned}$$

ΕΝΟΤΗΤΑ 3Β. ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΠΟΥ ΣΥΝΟΔΕΥΟΥΝ ΕΙΔΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

2. Π3.B12. Η πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία της $\text{NH}_3(\text{g})$ είναι $192.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ στους 298 K και η θερμοχωρητικότητα δίνεται από την εξίσωση $C_{p,m} = a + bT + c/T^2$ (1) με τους συντελεστές a, b, c να δίνονται από τους αντίστοιχους πίνακες των πηγών. Υπολογίστε την πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία στους (α) 100 και στους (β) 500 °C.

Λύση

Η εντροπία συνδέεται με τη θερμοκρασία με τον τύπο :

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{C_p}{T} \right) dT$$

Αντικαθιστώντας στον παραπάνω τύπο την θερμοχωρητικότητα από τον τύπο (1) θα έχουμε:

$$\begin{aligned} S(T_f) &= S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{a+bT+c/T^2}{T} \right) dT = \\ &= S(T_i) + a \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{1}{T} \right) dT + b \int_{T_i}^{T_f} dT + c \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{1}{T^3} \right) dT \\ &= S(T_i) + a \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + b(T_f - T_i) - \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T_f^2} - \frac{1}{T_i^2} \right) \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας στον παραπάνω τύπο τις τιμές των a (29.75 J K⁻¹mol⁻¹) ,b (25,1 x 10⁻³ J K⁻²mol⁻¹), και c (-1.55 x 10⁵ J K mol⁻¹) και την τιμή της γραμμομοριακής εντροπίας της NH₃ (g) έχουμε:

(α) Για τους 100°C (373 K)

$$\begin{aligned} S_m(373 \text{ K}) &= (192.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &+ (29.75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln \left(\frac{373.15 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) \\ &+ (25.1 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}) \times (373.15 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\ &- \frac{-1.55 \times 10^5 \text{ J K mol}^{-1}}{2} \times \left(\frac{1}{(373.15 \text{ K})^2} - \frac{1}{(298 \text{ K})^2} \right) \\ &= (192.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (+6.69... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &+ (+1.88... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - (+0.316... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= \boxed{+200.71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Και για τους
(β) 500°C (773 K)

$$\begin{aligned}
 S_m(773 \text{ K}) &= (192.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
 &+ (29.75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln\left(\frac{773.15 \text{ K}}{298 \text{ K}}\right) \\
 &+ (25.1 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}) \times (773.15 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\
 &- \frac{-1.55 \times 10^5 \text{ J K mol}^{-1}}{2} \times \left(\frac{1}{(773.15 \text{ K})^2} - \frac{1}{(298 \text{ K})^2}\right) \\
 &= (192.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (+28.3... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
 &+ (+11.9... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - (+0.743... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
 &= \boxed{+232.00 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

ΕΝΟΤΗΤΑ 3Γ. Η ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ

3. Π3Γ.6 Χρησιμοποιήστε τιμές ενθαλπιών σχηματισμού, πρότυπων εντροπιών και πρότυπων θερμοχωρητικοτήτων από πίνακες στο *τμήμα πηγών* για να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία και εντροπία αντίδρασης στους 298 K και στους 500 K για την $\frac{1}{2} \text{ N}_2 (\text{g}) + \frac{3}{2} \text{ H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g})$. Θεωρείστε ότι οι θερμοχωρητικότητες είναι σταθερές σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασιών.

Λύση

Η πρότυπη εντροπία αντίδρασης δίνεται από τον τύπο

$$\Delta_r S^\theta = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu S^\theta_m - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu S^\theta_m$$

Όπου ν οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης. Αντικαθιστώντας:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S^\ominus(298\text{ K}) &= S^\ominus_{\text{m}}(\text{NH}_3, (\text{g})) - \frac{1}{2} S^\ominus_{\text{m}}(\text{N}_2, (\text{g})) - \frac{3}{2} S^\ominus_{\text{m}}(\text{H}_2, (\text{g})) \\
 &= (192.45\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) - \frac{1}{2} \times (191.61\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \\
 &\quad - \frac{3}{2} \times (130.684\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \\
 &= -99.38\ldots\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} = \boxed{-99.38\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Η αντίστοιχη έκφραση για την πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης είναι:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu H^\ominus_{\text{m}} - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu H^\ominus_{\text{m}}. \text{ Αντικαθιστώντας και εδώ έχουμε}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\ominus(298\text{ K}) &= \Delta_f H^{\ominus\ominus}(\text{NH}_3, (\text{g})) - \frac{1}{2} \Delta_f H^{\ominus\ominus}(\text{H}_2\text{O}, (\text{g})) - \frac{3}{2} \Delta_f H^{\ominus\ominus}(\text{H}_2, (\text{g})) \\
 &= (-46.11\text{ kJ mol}^{-1}) - \frac{1}{2} \times 0 - \frac{3}{2} \times 0 = \boxed{-46.11\text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Για να βρούμε τις αντίστοιχες ποσότητες στη θερμοκρασία 500 K θα χρησιμοποιήσουμε τις σχέσεις που συνδέουν την εντροπία σε κάποια θερμοκρασία με τη διαφορά θερμοχωρητικότητας μεταξύ προϊόντων - αντιδρώντων και την αντίστοιχη σχέση του νόμου του Kirchhoff για την ενθαλπία.

Για την εντροπία:

$$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r C_p^\ominus / T) dT. \quad \text{και θεωρώντας τη}$$

μεταβολή των θερμοχωρητικοτήτων σταθερή,

$$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln(T_2/T_1).$$

Η μεταβολή των θερμοχωρητικοτήτων δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta_r C_p = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu C_{p,m} - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu C_{p,m}. \text{ Για την αντίδραση, στους 298 K έχουμε:}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r C_p^\ominus &= C_{p,m}^\ominus(\text{NH}_3, (\text{g})) - \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus(\text{N}_2, (\text{g})) - \frac{3}{2} C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, (\text{g})) \\
&= (35.06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - \frac{1}{2} \times (29.125 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
&\quad - \frac{3}{2} \times (28.824 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
&= -22.7... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Και άρα η αντίστοιχη πρότυπη εντροπία αντίδρασης στους 500 K θα είναι:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus(500\text{ K}) &= \Delta_r S^\ominus(298\text{ K}) + \Delta_r C_p^\ominus \times \ln\left(\frac{500\text{ K}}{298\text{ K}}\right) \\ &= (-99.38... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &\quad + (-22.7... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln\left(\frac{500}{298}\right) \\ &= \boxed{+111.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Για την ενθαλπία:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus(T_2 - T_1)$$

Αντικαθιστώντας την μεταβολή των θερμοχωρητικοτήτων που υπολογίσαμε προηγουμένως έχουμε τελικά

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus(500\text{ K}) &= \Delta_r H^\ominus(298\text{ K}) + \Delta_r C_p^\ominus \times (500\text{ K} - 298\text{ K}) \\ &= (-46.11 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) \\ &\quad + (-22.7... \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (202\text{ K}) \\ &= \boxed{-50.70 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

ΕΝΟΤΗΤΑ 3Δ. ΕΠΙΚΕΝΤΡΩΝΟΝΤΑΣ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

4. Π3Δ.4 Η διαλυτότητα ενός ιοντικού στερεού όπως το NaCl μπορεί να διερευνηθεί υπολογίζοντας τη μεταβολή της πρότυπης ενέργειας Gibbs για τη διεργασία $\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$. Θεωρήστε ότι η διεργασία γίνεται σε δύο στάδια: (1) $\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{g}) + \text{Cl}^- (\text{g})$, ακολουθούμενο από το στάδιο (2) $\text{Na}^+ (\text{g}) + \text{Cl}^- (\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$.

Εκτιμήστε το $\Delta_r G^\theta$ για το πρώτο στάδιο γνωρίζοντας ότι $\Delta_r H^\theta = 787 \text{ kJ mol}^{-1}$ καθώς και τις ακόλουθες τιμές της απόλυτης εντροπίας: $S_m^\theta (\text{Na}^+(\text{g})) = -148 \text{ J mol}^{-1}$, $S_m^\theta (\text{Cl}^-(\text{g})) = 154 \text{ J mol}^{-1}$, $S_m^\theta (\text{NaCl(s)}) = 72,1 \text{ J mol}^{-1}$ (όλα στους 298 K).

Η τιμή του $\Delta_r G^\theta$ για το δεύτερο στάδιο μπορεί να βρεθεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση Born για να εκτιμήσετε τις ενέργειες Gibbs διάλυσης. Για αυτές τις εκτιμήσεις, χρησιμοποιήστε ότι $r(\text{Na}^+) = 170 \text{ pm}$ και $r(\text{Cl}^-) = 211 \text{ pm}$. Βρείτε έτσι το $\Delta_r G^\theta$ για την ολική διεργασία και σχολιάστε την τιμή του.

Λύση

Η πρότυπη ενέργεια Gibbs αντίδρασης δίνεται από τη σχέση

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$$

Η πρότυπη εντροπία αντίδρασης

$$\Delta_r S^\theta = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu S_m^\theta - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu S_m^\theta$$

Έτσι, για το πρώτο στάδιο

$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^\theta &= S_m^\theta (\text{Na}^+, (\text{g})) + S_m^\theta (\text{Cl}^-, (\text{g})) - S_m^\theta (\text{NaCl}, (\text{s})) \\ &= (148 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (154 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - (72,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 229,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Και ακολούθως,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^\ominus &= (787 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298 \text{ K}) \times (0.2299 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= +7.18... \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1} = \boxed{+718 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Για το δεύτερο στάδιο

$$\Delta_r G_2^\ominus = \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{Na}^+) + \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{Cl}^-)$$

Για τη διάλυση του NaCl στο νερό, η ενέργεια Gibbs δίνεται από την εξίσωση Born:

$$\Delta_{\text{solv}} G^\ominus = -\frac{z_i^2}{r_i / \text{pm}} \times 6.86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Όπου z_i ο αριθμός φορτίου του ιόντος.

Έτσι,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^\ominus &= -\left(\frac{(+1)^2}{[r(\text{Na}^+)/\text{pm}]} + \frac{(-1)^2}{[r(\text{Cl}^-)/\text{pm}]} \right) \times 6.86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -\left(\frac{1}{170} + \frac{1}{211} \right) \times 6.86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} = -7.28... \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= \boxed{-729 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

Τελικά, η συνολική μεταβολή ενέργειας Gibbs $\Delta_r G^\ominus$ είναι:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus = (+7.18... \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-7.28... \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= \boxed{-10 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

της οποίας η **αρνητική** υποδεικνύει ότι η αντίδραση είναι **αυθόρμητη**.

ΕΝΟΤΗΤΑ 3Ε. ΣΥΝΔΥΑΖΟΝΤΑΣ ΤΟΝ ΠΡΩΤΟ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟ ΝΟΜΟ

1. Π3Ε.6 Έστω ότι το S θεωρείται ως συνάρτηση των p και T, οπότε

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) dT \quad (1)$$

Χρησιμοποιήστε τη σχέση $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p / T$ και μια κατάλληλη σχέση Maxwell για να δείξετε ότι $TdS = C_p dT - \alpha TVdp$, όπου ο συντελεστής διαστολής, α , ορίζεται ως $\alpha = (1/V) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Έτσι, δείξτε ότι η ενέργεια που μεταφέρεται ως θερμότητα, q, όταν η πίεση σε ένα ασυμπίεστο υγρό ή στερεό αυξάνεται κατά ΔP σε μια αντιστρεπτή ισόθερμη διεργασία δίνεται από τη σχέση $q = -\alpha T V \Delta P$. Υπολογίστε το q όταν η πίεση που ασκείται σε 100 cm^3 υδραργύρου στους 0°C αυξάνεται κατά $1,0 \text{ kbar}$. ($\alpha = 1,82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)

Λύση

Χρησιμοποιώντας τη σχέση Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ και την σχέση $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_p / T$, η (1) γίνεται :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \frac{C_p}{T} dT = \frac{1}{T} \left(C_p dT - \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] TV dP \right) \rightarrow$$

Πολλαπλασιάζοντας και τα 2 μέλη με T και αντικαθιστώντας το α :

$$TdS = C_p dT - \alpha TV dP$$

Η μεταβολή εντροπίας ορίζεται ως

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \rightarrow q_{rev} = \int_i^f T dS$$

Για ισόθερμη αντιστρεπτή αντίδραση $q=q_{rev}$ και $dT=0$. Έτσι, θεωρώντας ότι V και α είναι σταθερά για το εύρος των πιέσεων που εξετάζουμε, το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται είναι:

$$q = \int_{S(pi)}^{S(pf)} T dS = \int_{pi}^{pf} -\alpha T V dp = -\alpha TV(pf - pi) \rightarrow \boxed{q = -\alpha TV \Delta p}$$

Αντικαθιστώντας στην τελευταία σχέση τις τιμές των $\alpha = 1,82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $V = 100 \text{ cm}^3$ και $\Delta p = 1 \text{ kbar} (10^8 \text{ Pa})$:

$$q = -(1,82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times (100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) \times (10^8 \text{ Pa}) = \boxed{-497 \text{ J}}$$

ΕΝΟΤΗΤΑ 4B. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΟΠΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΝ ΦΑΣΗΣ

2. Π4B.2 Η εξάρτηση της τάσης ατμών του στερεού διοξειδίου του θείου από τη θερμοκρασία μπορεί να αναπαρασταθεί προσεγγιστικά από τη σχέση $\log(p/\text{Torr}) = 10,5916 - (1871,2 \text{ K})/T$ και εκείνη του υγρού διοξειδίου του θείου από τη σχέση $\log(p/\text{Torr}) = 8,3186 - (1425,7 \text{ K})/T$. Εκτιμήστε τη θερμοκρασία και την πίεση του τριπλού σημείου του διοξειδίου του θείου.

Λύση

Στο τριπλό σημείο οι πιέσεις ατμών του στερεού και του υγρού είναι ίσες οπότε οι δύο εκφράσεις για τις πιέσεις ατμών εξισώνονται:

$$10,5916 - (1871,2 \text{ K})/T = 8,3186 - (1425,7 \text{ K})/T \quad \text{και έτσι λύνοντας ως προς } T \text{ βρίσκουμε}$$

$$T = (1871,2 - 1425,7) \text{ K} / (10,5916 - 8,3186) = \boxed{196 \text{ K}}$$

Αντικαθιστώντας αυτή την τιμή της θερμοκρασίας σε μια από τις δύο σχέσεις που συνδέουν την πίεση με τη θερμοκρασία θα έχουμε:

$$\log(p/\text{Torr}) = 10,5916 - (1871,2 \text{ K})/196 \text{ K} = 1.04 \rightarrow p = 10^{1.04} = \boxed{11.079 \text{ Torr}}$$

3. Π4Β.4 Η ενθαλπία εξάτμισης ενός ορισμένου υγρού βρέθηκε ίση με $14,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ στους 180 K , που είναι το κανονικό σημείο βρασμού του. Οι γραμμομοριακοί όγκοι του υγρού και των ατμών στο σημείο βρασμού είναι $115 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $14,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, αντίστοιχα. (α) Χρησιμοποιήστε την εξίσωση Clapeyron για να εκτιμήσετε το dp/dT στο κανονικό σημείο βρασμού. (β) Αν χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Clausius-Clapeyron για την εκτίμηση του dp/dT , ποιο ποσοστιαίο σφάλμα στην τιμή του dp/dT ;

Λύση

(α) Η εξίσωση Clapeyron μας δίνει την εξάρτηση της τάσης ατμών από τη θερμοκρασία :

$$dp/dT = \Delta_{\text{vap}}S / \Delta_{\text{vap}}V \quad (1)$$

Η μεταβολή της εντροπίας γράφεται ως $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H/T$ ενώ η μεταβολή του όγκου $\Delta_{\text{vap}}V = V_m(\text{αερίου}) - V_m(\text{υγρού})$.

Αντικαθιστώντας στην (1) έχουμε:

$$dp/dT = \Delta_{\text{vap}}H / T (V_m(\text{αερίου}) - V_m(\text{υγρού})) = 14,4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / [(180 \text{ K}) \times (14,5 \times 10^{-3} - 115 \times 10^{-6}) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}] = \boxed{5,56 \text{ kPaK}^{-1}}.$$

(Σημ.: $1 \text{ J} = \text{Pa m}^3$)

(β) Η αντίστοιχη εξίσωση Clausius-Clapeyron μας δίνει:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad \text{ή αλλιώς} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} = \frac{(1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (14,4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (180 \text{ K})^2} =$$

$$\boxed{= 5,42 \text{ kPaK}^{-1}}$$

Το ποσοστό σφάλματος σε σχέση με το (α) είναι:

$$e\% = (5,56 - 5,42) / 5,56 \times 100 = \boxed{2,51\%}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΛΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5Α. Η θερμοδυναμική περιγραφή των μειγμάτων

1. ΠΑ5.4 (β) Έστω ένα δοχείο όγκου 250 cm^3 που χωρίζεται σε δυο διαμερίσματα ίσου μεγέθους. Στο αριστερό διαμέρισμα υπάρχει αργό σε 100 kPa και 0°C . Στο δεξιό διαμέρισμα υπάρχει νέον στην ίδια θερμοκρασία και πίεση. Υπολογίστε την εντροπία και την ενέργεια Gibbs ανάμειξης όταν αφαιρείται το χώρισμα. Θεωρήστε ότι τα αέρια είναι τέλεια.

Λύση

Επειδή τα αέρια υποτίθεται ότι είναι τέλεια και βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία και πίεση όταν διαχωρίζονται, η πίεση και η θερμοκρασία δεν θα αλλάζουν κατά την ανάμειξη.

Επομένως ισχύει:

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1).$$

Η ποσότητα σε mole υπολογίζεται από τον συνολικό όγκο, πίεση και θερμοκρασία χρησιμοποιώντας την εξίσωση τελείων αερίων: $n = pV/RT$. Επειδή η χωριστοί όγκοι είναι ίσοι, και στην ίδια πίεση και θερμοκρασία, το καθένα διαμέρισμα περιέχει την ίδια ποσότητα αερίου, άρα τα μοριακά κλάσματα του καθενός αερίου στο μείγμα είναι ίσο με 0,5.

Αντικαθιστώντας στην (1):

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}S &= -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -(pV/T)(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &= -\frac{(100 \times 10^3 \text{ Pa}) \times (250 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{273.15 \text{ K}}(0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) \\ &= \boxed{+0.0634 \text{ J K}^{-1}}\end{aligned}$$

Σημειώστε ότι η πίεση σε εκφράζεται σε Pa και ο όγκος σε m^3 . οι μονάδες των αποτελεσμάτων είναι επομένως $(\text{N m}^{-2}) \times (\text{m}^3) \times (\text{K}^{-1}) = \text{N m K}^{-1} = \text{J K}^{-1}$.

Υπό αυτές τις συνθήκες η ενέργεια Gibbs της ανάμειξης δίνεται από τη σχέση:

$\Delta_{\text{mix}}G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ (2). Θέτοντας $n=pV/RT$ όπως και παραπάνω έχουμε:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = (pV)(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &= [(100 \times 10^3 \text{ Pa}) \times (250 \times 10^{-6} \text{ m}^3)](0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) \\ &= \boxed{-17.3 \text{ J}}\end{aligned}$$

Όπως ήταν αναμενόμενο, η εντροπία της ανάμειξης είναι θετική και η ενέργεια Gibbs της ανάμειξης είναι αρνητική (τα τέλεια αέρια αναμειγνύονται αυθόρμητα).

ΕΝΟΤΗΤΑ 5B. ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

2. Π5B.8 Προβλέψτε την ιδανική διαλυτότητα του μολύβδου σε βισμούθιο στους 280°C δεδομένου ότι το σημείο τήξης του είναι 327°C και η ενθαλπία τήξης του είναι $5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Λύση

Η ιδανική διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας B στη θερμοκρασία T δίνεται από τον τύπο $\ln x_B = \Delta_{\text{fus}}H/R (1/T_f - 1/T)$ όπου $\Delta_{\text{fus}}H$ είναι η ενθαλπία της σύντηξης της διαλυμένης ουσίας, και T_f είναι το σημείο πήξης της καθαρής διαλυμένης ουσίας.

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

$$= \frac{5.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{(327 + 273.15) \text{ K}} - \frac{1}{(280 + 273.15) \text{ K}} \right) = -0.0885...$$

Άρα $x_B = 0.915$

Εκφράζουμε το γραμμομοριακό κλάσμα σε σχέση με την γραμμομοριακότητα κατά βάρος, $b_B = n_B/m_A$, όπου m_A είναι η μάζα του διαλύτη σε kg :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{m_A/M_A + n_B} = \frac{n_B/m_A}{1/M_A + n_B/m_A} = \frac{b_B}{1/M_A + b_B}$$

$$b_B = \frac{x_B}{(1 - x_B)M_A}$$

όπου M_A είναι η μοριακή μάζα του A, εκφρασμένη σε kg mol^{-1} . Η μοριακή μάζα του διαλύτη βισμούθιο είναι $208,98 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$, επομένως

$$b_B = \frac{x_B}{(1 - x_B)M_A} = \frac{0.915...}{(1 - 0.915...) \times (208.98 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} = 51.6... \text{ mol kg}^{-1}$$

Η γραμμομοριακότητα του διαλύματος είναι επομένως $b_B = 52 \text{ mol kg}^{-1}$. Η γραμμομοριακή μάζα του Pb σε διάλυση είναι $207.2 \text{ gr mol}^{-1}$ και συνεπώς η μάζα του Pb που είναι διαλυμένη ανά kg είναι $52 \text{ mol kg}^{-1} \times 1 \text{ kg} \times 207.2 \text{ gr mol}^{-1} = 11 \text{ kg}$ σε 1 kg βισμούθιου (πρακτικά το βισμούθιο είναι διαλυμένο στο μόλυβδο και όχι το αντίστροφο).

ΕΝΟΤΗΤΑ 5Γ. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ:ΥΓΡΑ

3. Π5Γ.2 Το διβρωμοαιθάνιο (DE , $p_{\text{DE}}^* = 22,9 \text{ kPa}$ στους 358 K) και το διβρωμοπροπένιο (DP , $p_{\text{DP}}^* = 17,1 \text{ kPa}$ στους 358 K) σχηματίζουν σχεδόν ιδανικό διάλυμα. Αν $z_{\text{DE}} = 0,60$, βρείτε (α) την $p_{\text{ολική}}$ όταν το σύστημα είναι εξ ολοκλήρου υγρό, (β) τη σύσταση του ατμού όταν το σύστημα είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου υγρό.

Λύση

Εάν υποτεθεί ότι ισχύει ο νόμος του Raoult, οι μερικές πιέσεις ατμών του DE και του DP είναι

$$p_{DE} = x_{DE} p_{DE}^* \text{ και } p_{DP} = x_{DP} p_{DP}^*$$

όπου x_j είναι τα μοριακά κλάσματα και p_j^* είναι οι πιέσεις ατμών πάνω από τα καθαρά υγρά. Η συνολική πίεση λαμβάνεται ως $p_{tot} = p_{DE} + p_{DP}$.

(α) Η συνολική πίεση δίνεται από την

$$\begin{aligned} p_{tot} &= p_{DE} + p_{DP} = x_{DE} p_{DE}^* + x_{DP} p_{DP}^* = \\ &= 0.60 \times (22.9 \text{ kPa}) + 0.40 \times (17.1 \text{ kPa}) = 20.6 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(β) Το γραμμομοριακό κλάσμα στον ατμό, y_j , σχετίζεται με τη συνολική πίεση σύμφωνα με τη σχέση $p_j = y_j p_{tot}$, και άρα προκύπτει ότι

$$y_j = \frac{p_j}{p_{tot}} = \frac{x_j p_j^*}{p_{tot}}$$

Άρα

$$\begin{aligned} y_{DE} &= \frac{x_{DE} p_{DE}^*}{p_{tot}} = \frac{0.60 \times (22.9 \text{ kPa})}{0.60 \times (22.9 \text{ kPa}) + 0.40 \times (17.1 \text{ kPa})} = \boxed{0.67} \\ y_{DP} &= \frac{x_{DP} p_{DP}^*}{p_{tot}} = \frac{0.40 \times (17.1 \text{ kPa})}{0.60 \times (22.9 \text{ kPa}) + 0.40 \times (17.1 \text{ kPa})} = \boxed{0.33} \end{aligned}$$

4. A5E.3(β) Ανατρέξτε στο τριαδικό διάγραμμα φάσεων στο Σχ. 5E.4. Πόσες φάσεις υπάρχουν, και ποιες είναι οι συστάσεις τους και οι σχετικές αφθονίες, σε ένα μείγμα που περιέχει 55,0 g νερού, 8,8 g τριχλωρομεθανίου, και 3,7 g αιθανικού οξέος; Περιγράψτε τι συμβαίνει όταν προστίθεται στο μείγμα (i) νερό, (ii) αιθανικό οξύ.

Λύση

Η σύνθεση κατά μάζα πρέπει να μετατραπεί σε γραμμομοριακά κλάσματα, κάτι που απαιτεί τις μοριακές μάζες: $M_{\text{CHCl}_3} = 119,37 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016 \text{ g mol}^{-1}$, και $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,052 \text{ g mol}^{-1}$. Το γραμμομοριακό κλάσμα του CHCl_3 είναι

$$\begin{aligned}
 x_{\text{CHCl}_3} &= \frac{m_{\text{CHCl}_3}/M_{\text{CHCl}_3}}{m_{\text{CHCl}_3}/M_{\text{CHCl}_3} + m_{\text{CH}_3\text{COOH}}/M_{\text{CH}_3\text{COOH}} + m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}} \\
 &= \frac{(8.8 \text{ g})/(119.37 \text{ g mol}^{-1})}{(8.8 \text{ g})/(119.37 \text{ g mol}^{-1}) + (3.7 \text{ g})/(60.052 \text{ g mol}^{-1}) + (55.0 \text{ g})/(18.016 \text{ g mol}^{-1})} \\
 &= 0.023
 \end{aligned}$$

Ομοίως $x_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,019$ και $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,958$. Το σημείο αυτό σημειώνεται με τον ανοιχτό κύκλο στο διάγραμμα φάσης που φαίνεται στο Σχ. 5.29 και πέφτει ξεκάθαρα στην μονοφασική περιοχή

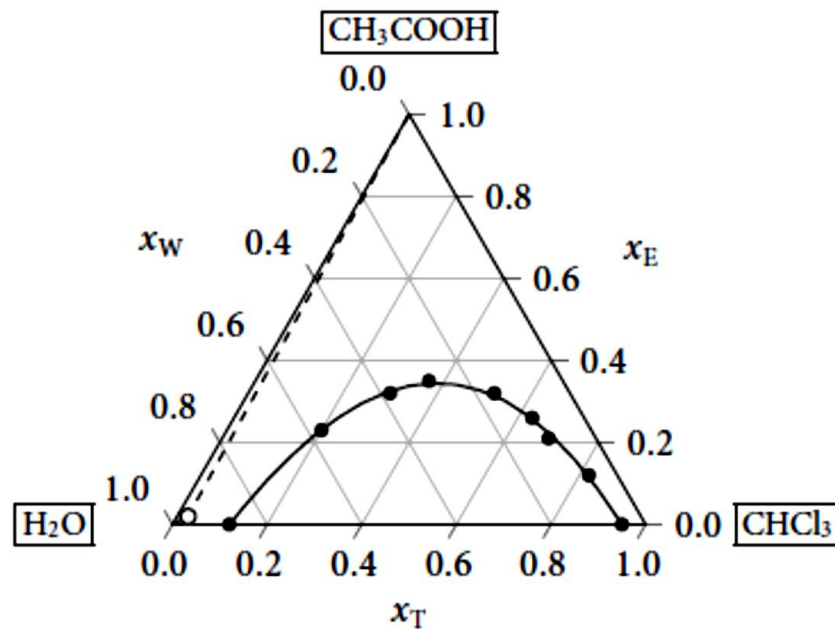


Figure 5.29

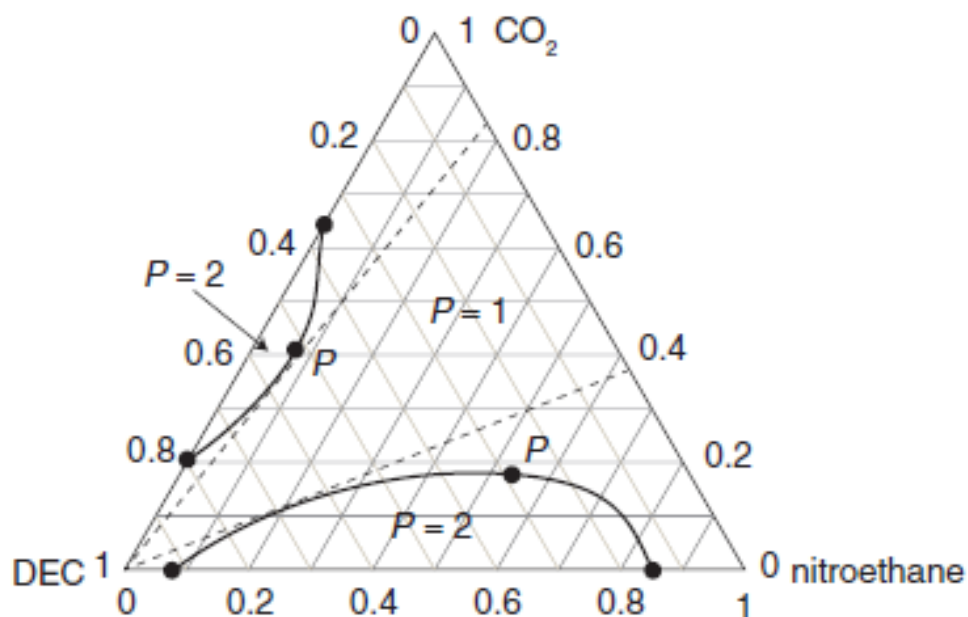
- (i) Όταν προστίθεται νερό στο μείγμα, η σύνθεση μετακινεί την απόσταση προς την κάτω αριστερή γωνία του διαγράμματος. Το σύστημα παραμένει στη μονοφασική περιοχή καθόλη τη διάρκεια.
- (ii) Όταν προστίθεται αιθανικό οξύ στο μείγμα, η σύνθεση κινείται κατά μήκος της διακεκομμένης γραμμής προς την κορυφή του συστήματος e παραμένει στη μονοφασική περιοχή καθόλη τη διάρκεια.

5. Π5Ε.2 Το δυαδικό σύστημα νιτροαιθάνιο/δεκαϋδ로나φθαλένιο (DEC) εμφανίζει μερική αναμειξιμότητα, με τη διφασική περιοχή να βρίσκεται μεταξύ των $x = 0,08$ και $x = 0,84$, όπου x το γραμμομοριακό κλάσμα του νιτροαιθανίου. Το δυαδικό σύστημα υγρό διοξείδιο του είναι επίσης μερικώς αναμείξιμο, με τη διφασική του περιοχή να βρίσκεται μεταξύ των $y = 0,36$ και $y = 0,80$, όπου y το γραμμομοριακό κλάσμα της DEC. Το νιτροαιθάνιο και το υγρό διοξείδιο του άνθρακα είναι αναμείξιμα σε όλες τις αναλογίες. Η προσθήκη υγρού διοξειδίου του άνθρακα σε μείγματα νιτροαιθανίου και DEC αυξάνει το εύρος αναμειξιμότητας, και το πλεκτο σημείο επιτυγχάνεται όταν το γραμμομοριακό κλάσμα του CO_2 είναι $0,18$ και $y = 0,53$. Η προσθήκη νιτροαιθανίου σε μείγματα διοξειδίου του άνθρακα και DEC οδηγεί επίσης σε ένα ακόμα πλεκτό σημείο στα $x = 0,08$ και $y = 0,52$. (α) Σχεδιάστε το διάγραμμα φάσεων για το τριαδικό συστημα- (β) Για κάποια δυαδικά μείγματα νιτροαιθανίου και υγρού διοξειδίου του άνθρακα η προσθήκη αυθαίρετης ποσότητας DEC δεν προκαλεί διαχωρισμό φάσεων. Βρείτε το εύρος συγκεντρώσεων για τέτοια δυαδικά μείγματα.

Λύση

α) Τα δεδομένα σημεία φαίνονται με κουκκίδες στο διάγραμμα φάσεων που φαίνεται στο Σχ.2. Το γεγονός ότι το CO_2 και το νιτροαιθάνιο έχουν μια περιοχή δύο φάσεων μεταξύ $x_{\text{nitroethane}} = 0,08$ και $0,84$, και ότι υπάρχει πλεκτό σημείο στο $x_{\text{CO}_2} = 0,18$, $x_{\text{νιτροαιθάνιο}} = 0,53$ θέτει κάποια όρια στη διφασική περιοχή, το περίγραμμα της οποίας υποδεικνύεται με μια εύλογη γραμμή. Ομοίως, η περιοχή δύο φάσεων CO_2/DEC καθορίζεται από τα δεδομένα.

(β) Αναμείξεις με νιτροαιθάνιο και CO_2 σε σταθερή αναλογία, αλλά με αυξανόμενες ποσότητες DEC, πέφτουν σε ευθεία γραμμή από κάποιο σημείο στα δεξιά άκρο στην κάτω αριστερή κορυφή (καθαρό DEC). Οι δύο διακεκομμένες γραμμές που φαίνονται ακριβώς να αγγίζουν οριακά τις περιοχές δύο φάσεων, οριοθετούν την μονοφασική περιοχή. Αυτή είναι η περιοχή όπου η προσθήκη του DEC ποτέ δεν προκαλεί διαχωρισμό φάσεων.

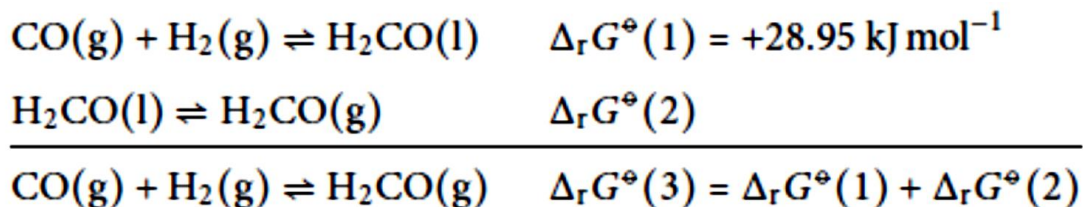


ΕΝΟΤΗΤΑ 6Α. Η σταθερά ισορροπίας

1. Π6Α.2 Υπολογίστε τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO(g)}$ δεδομένου ότι, για την παραγωγή υγρής μεθανάλης (φορμαλδεΐδης), $\Delta G^\circ = +28,95 \text{ kJ mol}^{-1}$ στους 298 K και ότι η τάση ατμών της μεθανάλης είναι 1500 Torr σε εκείνη τη θερμοκρασία.

Λύση

Η απαιτούμενη αντίδραση μπορεί να δημιουργηθεί από το ακόλουθο άθροισμα:



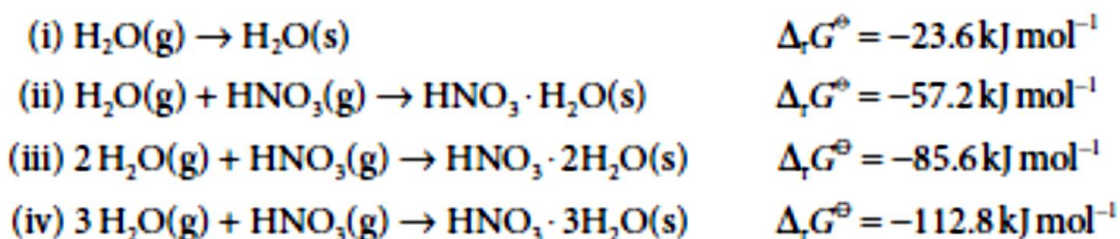
Εάν το $\text{H}_2\text{CO(g)}$ αντιμετωπίζεται ως τέλειο αέριο, έτσι ώστε $a_{\text{H}_2\text{CO(g)}} = p_{\text{H}_2\text{CO}}/p^\ominus$, τότε σημειώνοντας ότι $a_j = 1$ για ένα καθαρό υγρό, η σταθερά ισορροπίας για τη δεύτερη αντίδραση είναι:

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO(g)}}}{a_{\text{H}_2\text{CO(l)}}} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{CO}}/p^\ominus)}{1} = \frac{p_{\text{H}_2\text{CO}}}{p^\ominus} = \frac{1500 \text{ Torr}}{1 \text{ bar}} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} \times \frac{1.01325 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} = 1.99...$$

Χρησιμοποιώντας $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$, η σταθερά ισορροπίας για την απαιτούμενη αντίδραση είναι:

$$\begin{aligned} K_3 &= e^{-\Delta_r G^\ominus(3)/RT} \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus(1) + \Delta_r G^\ominus(2)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus(1) - RT \ln K_2}{RT}\right) \\ &= K_2 \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus(1)}{RT}\right) = (1.99...) \times \exp\left(-\frac{28.95 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}\right) \\ &= \boxed{1.69 \times 10^{-5}} \end{aligned}$$

2. Π6Α.4 Οι υδρίτες του νιτρικού οξέος έχουν τύχει μεγάλης προσοχής ως πιθανοί καταλύτες για ετερογενείς αντιδράσεις που προκαλούν την τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική. Οι πρότυπες ενέργειες Gibbs αντίδρασης στους 190 K έχουν ως εξής:



Ποιο στερεό είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερό στους 190 K αν είναι γνωστό ότι $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,13 \text{ mbar}$ και $p_{\text{HNO}_3} = 0,41 \text{ nbar}$; Υπόδειξη: Δοκιμάστε να υπολογίσετε το $\Delta_r G$ για κάθε αντίδραση υπό τις επικρατούσες συνθήκες. Αν

περισσότερα από ένα στερεά σχηματίζονται αυθόρμητα, εξετάστε το $\Delta_r G$ για τη μετατροπή του ενός στερεού στο άλλο.

Λύση

Η ενέργεια Gibbs αντίδρασης για ένα αυθαίρετο πηλίκιο αντίδρασης δίνεται από το $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$. Το Q δίνεται από $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$. Σε κάθε περίπτωση $a_i = 1$ για καθαρά στερεά και $a_i = p_i/p^\ominus$ για αέρια, υποθέτοντας τέλεια συμπεριφορά.

Αντίδραση 1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

$$Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}}{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}} = \frac{1}{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus)} = \frac{p^\ominus}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left(\frac{p^\ominus}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

$$= (-23.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) + (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (190 \text{ K})$$

$$\times \ln \left(\frac{1 \text{ bar}}{0.13 \times 10^{-6} \text{ bar}} \right) = \boxed{+1.5 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Αντίδραση 2) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

$$Q = \frac{a_{\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})}}{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} a_{\text{HNO}_3(\text{g})}} = \frac{1}{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus)(p_{\text{HNO}_3}/p^\ominus)} = \frac{p^{\ominus 2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{HNO}_3}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left(\frac{p^{\ominus 2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{HNO}_3}} \right)$$

$$= (-57.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) + (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (190 \text{ K})$$

$$\times \ln \left(\frac{(1 \text{ bar})^2}{(0.13 \times 10^{-6} \text{ bar}) \times (0.41 \times 10^{-9} \text{ bar})} \right) = \boxed{+2.0 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Αντίδραση 3) $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

$$Q = \frac{a_{\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})}}{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^2 a_{\text{HNO}_3(\text{g})}} = \frac{1}{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus)^2 (p_{\text{HNO}_3}/p^\ominus)} = \frac{p^{\ominus 3}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{HNO}_3}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left(\frac{p^{\ominus 3}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{HNO}_3}} \right)$$

$$= (-85.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) + (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (190 \text{ K})$$

$$\times \ln \left(\frac{(1 \text{ bar})^3}{(0.13 \times 10^{-6} \text{ bar})^2 \times (0.41 \times 10^{-9} \text{ bar})} \right) = \boxed{-1.4 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Αντίδραση 4) $3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

$$Q = \frac{a_{\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})}}{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^3 a_{\text{HNO}_3(\text{g})}} = \frac{1}{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus)^3 (p_{\text{HNO}_3}/p^\ominus)} = \frac{p^{\ominus 4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^3 p_{\text{HNO}_3}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left(\frac{p^{\ominus 4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^3 p_{\text{HNO}_3}} \right)$$

$$= (-112.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) + (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (190 \text{ K})$$

$$\times \ln \left(\frac{(1 \text{ bar})^4}{(0.13 \times 10^{-6} \text{ bar})^3 \times (0.41 \times 10^{-9} \text{ bar})} \right) = \boxed{-3.5 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι $\Delta_r G < 0$ για τις αντιδράσεις (iii) και (iv), άρα τα $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ μπορούν να σχηματιστούν αυθόρμητα υπό τις συνθήκες που επικρατούν. Για να προσδιορίσουμε ποιο από αυτά τα στερεά είναι πιο σταθερό, εξετάζουμε τη μετατροπή του $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Η απαιτούμενη αντίδραση κατασκευάζεται με την προσθήκη της αντίδραση (iv) στο αντίστροφο της αντίδρασης (iii):

	$\Delta_r G / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g})$	+1.35...
$3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-3.50...
$\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2.2

Εφόσον $\Delta_r G < 0$ για αυτή τη μετατροπή, προκύπτει ότι το $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι το θερμοδυναμικά πιο σταθερό στερεό (τουλάχιστον από τα τέσσερα εξεταζόμενα) κάτω από το τις επικρατούσες συνθήκες.

ΕΝΟΤΗΤΑ 6B. Η επίδραση των συνθηκών στην ισορροπία

3. Π6B.6 Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για την αποσύνθεση του $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s})$ σε $\text{CaCl}_2(\text{s})$ και $\text{NH}_3(\text{g})$ είναι σχεδόν σταθερή στα $+78 \text{ kJ mol}^{-1}$ μεταξύ 350K και 470 K. Η πίεση ισορροπίας της NH_3 παρουσία $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ είναι 1,71 kPa στους 400 K. Βρείτε μια έκφραση για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του $\Delta G^\ominus$ στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών.

Λύση

Αντιμετωπίζοντας την NH_3 ως ιδανικό αέριο (έτσι ώστε $a_j = p_j/p^\ominus$) και σημειώνοντας ότι τα καθαρά στερεά έχουν $a_j = 1$, η σταθερά ισορροπίας για την αποσύνθεση $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$ είναι

$$K = \frac{a_{\text{CaCl}_2, \text{s}} a_{\text{NH}_3, \text{g}}}{a_{\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3, \text{s}}} = \frac{1 \times (p_{\text{NH}_3}/p^\ominus)}{1} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus}$$

Στους 400 K, η τιμή του K είναι επομένως $(1,71 \text{ kPa})/(100 \text{ kPa}) = 0,0171$.

Το σημείο εκκίνησης για τον προσδιορισμό της εξάρτησης από τη θερμοκρασία του $\Delta_r G^\ominus$ είναι η θερμοκρασιακή εξάρτηση του K, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \rightarrow \ln K_2 = -\Delta_r G^\ominus / RT_2$ και θέτοντας $T_2 = T$ όπου T κάθε θερμοκρασία μεταξύ 350 και 470 K παίρνουμε:

$$-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Και λύνοντας ως προς $\Delta_r G$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_1 + T \Delta_r H^\ominus \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) = \Delta_r H^\ominus - \left(R \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\ominus}{T_1} \right) T$$

Θέτοντας $T_1 = 400$ και $K_1 = 0.0171$ έχουμε

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= +78 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - \left((8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln(0.0171) \right. \\ &\quad \left. + \frac{78 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{400 \text{ K}} \right) T \\ &= (+78 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) - (1.6 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) T \end{aligned}$$

Ή

$$\boxed{\Delta_r G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1} = 78 - 0.16(T/\text{K})}$$

4. Π6Β.10 Τα στοιχεία καυσίμων αναπτύσσονται ως πηγές ενέργειας για αυτοκίνητα. Το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα έχουν διερευνηθεί

για χρήση σε στοιχεία καυσίμου, έτσι μας ενδιαφέρουν οι διαλυτότητές τους, s , σε τηγμένα άλατα. Οι διαλυτότητές τους σε τηγμένο μείγμα $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ βρέθηκαν ότι ακολουθούν τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$\log (s_{\text{H}_2}/\text{mol cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}) = -5.39 - 768/(T/\text{K})$$

$$\log (s_{\text{CO}}/\text{mol cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}) = -5.98 - 980/(T/\text{K})$$

Υπολογίστε τις πρότυπες γραμμομοριακές ενθαλπίες διάλυσης για τα δύο αέρια στους 570K.

Λύση

Η ισορροπία για την οποία $\Delta_r H^\ominus$ είναι η μεταβολή της ενθαλπίας του διαλύματος είναι $\text{A(g)} \rightleftharpoons \text{A(soln)}$ όπου το A είναι H_2 ή CO . Αντικαθιστώντας τις ενεργότητες των διαλυμένων ουσιών με τις μοριακές συγκεντρώσεις και τις ενεργότητες των αερίων με τις μερικές τους πιέσεις, η σταθερά ισορροπίας για αυτή η αντίδραση είναι:

$$K = \frac{a_{\text{A,solv}}}{a_{\text{A,g}}} = \frac{([\text{A}]/c^\ominus)}{p_{\text{A}}/p^\ominus} = \frac{s_{\text{A}}}{c^\ominus/p^\ominus} = \frac{s_{\text{A}}}{(1 \text{ mol dm}^{-3})/(1 \text{ bar})} = s_{\text{A}}/\text{mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$$

όπου $s_{\text{A}} = [\text{A}]/p_{\text{A}}$ είναι η διαλυτότητα. Η τυπική ενθαλπία του διαλύματος βρίσκεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση van 't Hoff, $d \ln K/dT = \Delta_r H^\ominus/RT^2$.

Αντικαθιστώντας το $\Delta_r H^\ominus$ με $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus$ και ξέροντας την ιδιότητα ότι $\ln x =$

$\ln 10 \times \log x$ έχουμε:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sol}}H^{\ominus} &= RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = RT^2 \ln 10 \times \frac{d \log K}{dT} \\ &= RT^2 \ln 10 \times \frac{d}{dT} \log(s/\text{mol cm}^{-3} \text{ bar}^{-1})\end{aligned}$$

όπου K αντικαθιστούμε $s_A/\text{mol dm}^{-3}\text{bar}^{-1}$ από πάνω. Δεν έχει σημασία είτε το s είναι σε $\text{mol dm}^{-3}\text{bar}^{-1}$ είτε $\text{mol cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$ γιατί η μόνη διαφορά είναι ένας σταθερός παράγοντας που εξαφανίζεται με τη διάκριση του λογάριθμου. Οι ενθαλπίες της διάλυσης για το H_2 και CO είναι επομένως

$$\begin{aligned}\text{H}_2: \quad \Delta_{\text{sol}}H^{\ominus} &= RT^2 \ln 10 \times \frac{d}{dT} \left(-5.39 - \frac{768}{T/K} \right) = RT^2 \ln 10 \times \frac{768 \text{ K}}{T^2} \\ &= R \ln 10 \times (768 \text{ K}) = (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln 10 \times (768 \text{ K}) \\ &= \boxed{+14.7 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CO:} \quad \Delta_{\text{sol}}H^{\ominus} &= RT^2 \ln 10 \times \frac{d}{dT} \left(-5.98 - \frac{980}{T/K} \right) = RT^2 \ln 10 \times \frac{980 \text{ K}}{T^2} \\ &= R \ln 10 \times (980 \text{ K}) = (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln 10 \times (980 \text{ K}) \\ &= \boxed{+18.8 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$