

1^η Άσκηση

Να γραφούν οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις (από τα διαγράμματα τροχιακών των ηλεκτρονίων που αντιστοιχούν στον κβαντικό αριθμό m_l), ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και το ολικό spin των ατόμων ή ιόντων στον παρακάτω πίνακα:

Άτομο ή ιόν	Ηλεκτρονική δομή	Ηλεκτρονική διαμόρφωση	Αρ. ασύζ. ηλεκτρ.	Ολικό spin
Co				
Mo				
Fe ²⁺				
Ni ²⁺				
F				

Απάντηση

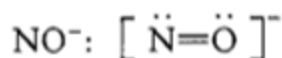
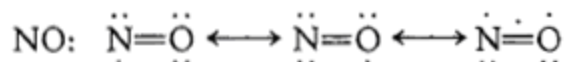
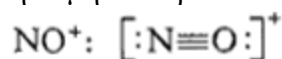
Άτομο ή ιόν	Ηλεκτρονική δομή	Ηλεκτρονική διαμόρφωση	Αρ. ασύζ. ηλεκτρ.	Ολικό spin
Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	$ \begin{array}{cccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ \hline m_l & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array} $	3	3/2
Mo	[Kr]5s ¹ 4d ⁵	$ \begin{array}{cccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline m_l & 0 & +1 & +2 & -1 & -2 \end{array} $	6	3
Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶	$ \begin{array}{cccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ \hline m_l & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array} $	4	2
Ni ²⁺	[Ar]3d ⁸	$ \begin{array}{cccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \\ \hline m_l & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array} $	2	1
F	[He]2s ² 2p ⁵	$ \begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline m_l & +1 & 0 & -1 \end{array} $	1	1/2

2^η Άσκηση

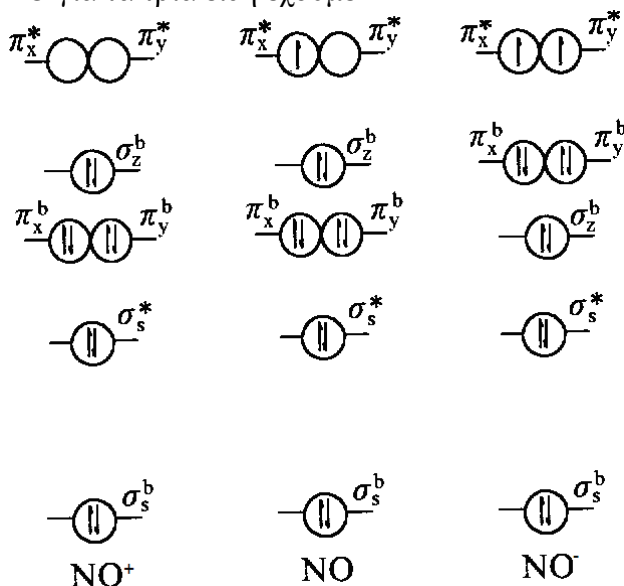
Να περιγραφούν οι δεσμοί στα NO^+ , NO^- και NO χρησιμοποιώντας τη θεωρία Lewis και τη θεωρία των μοριακών τροχιακών. Να αναφερθούν οι διαφορές των δύο θεωριών. Με βάση τη θεωρία μοριακών τροχιακών να καταταγούν οι δεσμοί N-O, στα τρία ανωτέρω είδη, κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας δεσμών και αυξανόμενου μήκους.

Απάντηση

Με βάση τη θεωρία Lewis η δομή των τριών ειδών είναι ως ακολούθως:



ενώ με βάση τη θεωρία MO για τα τρία είδη έχουμε



$$\text{Τάξη δεσμού: } (8-2)/2 = 3$$

$$(8-3)/2 = 2,5 \quad (8-4)/2 = 2$$

Από τα αποτελέσματα παρατηρούμε τα ακόλουθα:

Στην περίπτωση του NO^+ και οι δύο θεωρίες προβλέπουν την ύπαρξη τριπλού δεσμού χωρίς την εμφάνιση ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

Στις περιπτώσεις του NO και του NO^- η θεωρία Lewis δε δίνει ακριβείς πληροφορίες. Στην περίπτωση του NO η δομή Lewis δεν μπορεί να δώσει πληροφορίες για την τάξη του δεσμού και για την ύπαρξη ασύζευκτου ηλεκτρονίου.

Στην περίπτωση του NO^- και οι δύο θεωρίες προβλέπουν διπλό δεσμό, αλλά μόνο με τη θεωρία των MO μπορούμε να δούμε την ύπαρξη δύο ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

Η ενέργεια των δεσμών N-O μεταβάλλεται ως ακολούθως: $\text{NO}^+ < \text{NO} < \text{NO}^-$.

3^η Άσκηση

Με βάση τη θεωρία VSEPR, να συμπληρώσετε τον ακόλουθο πίνακα, στην τελευταία στήλη του οποίου να προβλέψετε και να αιτιολογήσετε πολύ σύντομα αν οι παρακάτω ενώσεις ή πολυατομικά ιόντα παρουσιάζουν διπολική ροπή:

Μόριο ή ιόν	Δομή Lewis	Συμβολισμός VSEPR	Μοριακή γεωμετρία	Διπολική ροπή
ClO_3^-				
XeF_4				
N_2O				
CH_3^-				

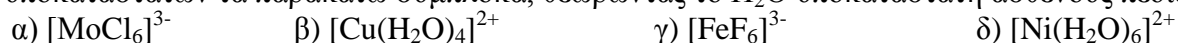
Απάντηση

Σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, πρώτα σχεδιάζουμε τις δομές Lewis των χημικών ειδών, μετά βρίσκουμε τα ηλεκτρονικά ζεύγη (δεσμικά Δ και μονήρη E) του κεντρικού ατόμου, κατόπιν χαρακτηρίζουμε γεωμετρικά το μόριο και τέλος συμπεραίνουμε αν παρουσιάζουν διπολική ροπή.

Μόριο ή ιόν	Δομή Lewis	Συμβολισμός VSEPR	Μοριακή γεωμετρία	Διπολική ροπή
ClO_3^-		$\Delta=3, E=1$	τριγωνικό πυραμιδικό	Ναι (μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων και έλλειψη συμμετρίας)
XeF_4		$\Delta=4, E=2$	επίπεδο τετραγωνικό	Όχι (δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων αλλά έχει επίπεδη τετραγωνική συμμετρία)
N_2O		$\Delta=2, E=0$	γραμμικό	Ναι (δεν έχει μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων αλλά έχει διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας υποκαταστάτες)
CH_3^-		$\Delta=3, E=1$	τριγωνικό πυραμιδικό	Ναι (μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων και έλλειψη συμμετρίας)

4^η Άσκηση

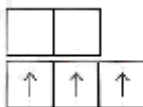
Περιγράψτε με βάση τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου και τη φασματοχημική σειρά των υποκαταστατών τα παρακάτω σύμπλοκα, θεωρώντας το H₂O υποκαταστάτη ασθενούς πεδίου.



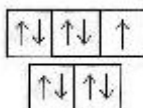
Απάντηση



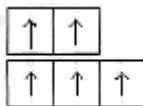
Πρόκειται για σύμπλοκο με έξι υποκαταστάτες, άρα οκταεδρικό. Στις περιπτώσεις αυτές το διάγραμμα τροχιακών θα δείχνει τρία χαμηλότερα (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) και δυο υψηλότερα ενεργειακά τροχιακά (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Αφού το Cl⁻ είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin. Συνεπώς:



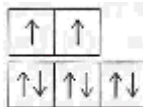
Εφόσον πρόκειται για σύμπλοκο με τέσσερις υποκαταστάτες το διάγραμμα τροχιακών του θα είναι διαφορετικό εξαρτώμενο από τη γεωμετρία του. Η διάταξή του μπορεί λοιπόν να είναι τετραεδρική ή επίπεδη τετραγωνική. Επειδή το H₂O είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin τετραεδρικό.



Πρόκειται για σύμπλοκο με έξι υποκαταστάτες, άρα οκταεδρικό. Στις περιπτώσεις αυτές το διάγραμμα τροχιακών θα δείχνει τρία χαμηλότερα (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) και δυο υψηλότερα ενεργειακά τροχιακά (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Αφού το F⁻ είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin. Συνεπώς:



Πρόκειται για σύμπλοκο με έξι υποκαταστάτες, άρα οκταεδρικό. Στις περιπτώσεις αυτές το διάγραμμα τροχιακών θα δείχνει τρία χαμηλότερα (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) και δυο υψηλότερα ενεργειακά τροχιακά (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Θεωρώντας το νερό ως υποκαταστάτη ασθενούς πεδίου το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin. Συνεπώς θα είναι:



6^η Άσκηση

α) Ένα κελίο έκχυσης έχει κυκλική οπή διαμέτρου 3,00 mm. Αν η γραμμομοριακή μάζα του στερεού στο κελίο είναι 300 g mol^{-1} και η τάση ατμών του είναι 0,224 Pa στους 450 K, πόσο θα ελαττωθεί η μάζα του στερεού σε μια περίοδο 24 h;

β) Η θεμελιώδης συχνότητα απορρόφησης του HCl για τη μετάπτωση από $\nu=0$ σε $\nu=1$ είναι στα 2890 cm^{-1} . Θεωρείστε μια σειρά ομοιοπυρηνικών μορίων, X-X, η σταθερά δύναμης, κ , των οποίων είναι σταθερή και ίση με αυτή του HCl. Υπολογίστε το ατομικό βάρος του X, αν η ενέργεια που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη συχνότητα δόνησης του X_2 , ισούται με τη μέση κινητική του ενέργεια στους 25°C . Δίνεται: $R=8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, και $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$.

Απάντηση

α) Η μάζα του στερεού, στο κελίο έκχυσης, ελαττώνεται λόγω του ότι ποσότητα της ουσίας υπό μορφή αερίου διαφεύγει από το κελίο. Η μάζα υπολογίζεται ως το γινόμενο της μάζας ενός μορίου, m , επί τον αριθμό των μορίων που εκχύονται, N . Άρα:

$$\Delta m = mN = mZ_w At = \frac{mPA t}{(2\pi mk_B T)^{1/2}} = PA t \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} = PA t \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} =$$
$$(0,224 \text{ Pa}) \times \pi \times \left(\frac{1}{2} \times 3,00 \times 10^{-3} \text{ m} \right)^2 \times (24,00 \text{ h}) \times (3600 \text{ s h}^{-1}) \times$$
$$\left\{ \frac{300 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{2\pi \times (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (450 \text{ K})} \right\}^{1/2} = 4,89 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

β) Η θεμελιώδης ενέργεια δόνησης από $\nu=0$ σε $\nu=1$ είναι: $\Delta E = h\nu_{\text{ισορ.}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$.

Συνεπώς η ΔE είναι ανάλογη προς $(\kappa/\mu)^{1/2}$.

Η κινητική ενέργεια ανά mol στους 25°C είναι:

$$\frac{3RT}{2} = \frac{3(8,314)(298)}{2} = 3716 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ ή } 6,17 \cdot 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{μόριο}^{-1}$$

Εφαρμόζουμε την πρώτη σχέση τόσο για το HCl όσο και το X_2 , και διαιρώντας κατά μέλη βρίσκουμε ότι:

$$\left(\frac{\kappa_{X_2}}{\mu_{X_2}} \right)^{1/2} = \frac{6,17 \cdot 10^{-21}}{5,75 \cdot 10^{-20}} \left(\frac{\kappa_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{HCl}}} \right)^{1/2}$$

Δεδομένου ότι: $\kappa_{X_2} = \kappa_{\text{HCl}}$,

$$\mu_{X_2} = (9,319)^2 \mu_{\text{HCl}} = (9,319)^2 \frac{(1)(35,5)}{(1+35,5)} = (9,319)^2 (0,9722) \Leftrightarrow \mu_{X_2} = 84,4$$

Συνεπώς το AB του X θα είναι: $2 \cdot 84,4 = 168,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

7^η Άσκηση

Η αντίδραση στην αέρια φάση $\text{CO} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k} \text{COCl}_2$ είναι δεύτερης τάξης (πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών). Αν $P_{\text{CO}}^0 = P_{\text{Cl}_2}^0 = 0,1 \text{ atm}$, ο χρόνος ημιζωής είναι: $t_{1/2} = 1 \text{ h}$ στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ και $0,5 \text{ h}$ στους $35 \text{ }^\circ\text{C}$. α) Υπολογίστε την k στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$. β) Υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , και τον προεκθετικό παράγοντα, A , της εξίσωσης Arrhenius, καθώς και τις τιμές των ΔS^\ddagger και ΔH^\ddagger , σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης. Θεωρείστε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης ταυτίζεται με την ενθαλπία ενεργοποίησης. Οι υπολογισμοί σας να γίνουν στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Η σταθερά ταχύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} \frac{RT}{p^0} \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right], \text{ καθώς επίσης: } t_{1/2} = \frac{1}{P^0 k}.$$

Απάντηση

α) Αφού η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης: $t_{1/2} = \frac{1}{P^0 k}$, όπου

$$k_{298} = 1/(0,1)(1) = 10 \text{ atm}^{-1}\text{h}^{-1} = 224 \text{ L mol}^{-1}\text{h}^{-1}.$$

β) Εφόσον ο χρόνος ημιζωής υποδιπλασιάζεται (από 1 σε 0,5 h), η k διπλασιάζεται, άρα $k_{308} = 1/(0,5)(1) = 20 \text{ atm}^{-1}\text{h}^{-1} = 448 \text{ L mol}^{-1}\text{h}^{-1}$. η E_a υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\ln\left(\frac{k_{308}}{k_{298}}\right) = \left(\frac{E_a}{R}\right)\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right] \Leftrightarrow \ln(2) = \left(\frac{E_a}{R}\right)\left[\frac{1}{298} - \frac{1}{308}\right] \Leftrightarrow E_a = 52,893 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Συνεπώς:

$$k = 6,22 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1} = A \exp\left[-\frac{52893 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \cdot 298 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}}\right] \Leftrightarrow A = 1,16 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ Για}$$

τον υπολογισμό των ΔS^\ddagger και ΔH^\ddagger , θα βασιστούμε στο ότι η ενέργεια ενεργοποίησης ταυτίζεται με την ενθαλπία ενεργοποίησης.

$$\Delta H^\ddagger = 52,893 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ και } k = 6,22 \cdot 10^{-2} = \frac{\kappa_B T}{h} \frac{RT}{p^0} \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right],$$

$$\text{όπου: } \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} = \frac{52893 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \cdot 298 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}} = 21,349 \text{ και}$$

$$\frac{\kappa_B T}{h} \frac{RT}{p^0} = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{10^5 \text{ J m}^{-3}} = 1,54 \cdot 10^{12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

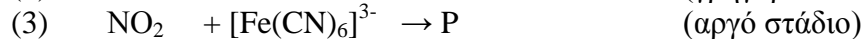
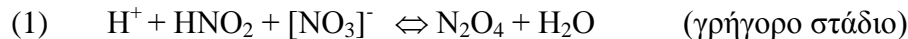
Συνεπώς λύνοντας ως προς ΔS^\ddagger βρίσκουμε:

$$\exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] = \frac{(6,22 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (1,54 \cdot 10^{12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})}{\exp(-21,349)} = 1,79087 \cdot 10^{-7}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\Delta S^\ddagger}{R} = -15,54 \Leftrightarrow \Delta S^\ddagger = -129,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8^η Άσκηση

Βρείτε το νόμο της ταχύτητας της αντίδρασης για τον παρακάτω μηχανισμό που λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του καθορίζοντος την ταχύτητα σταδίου:



Όπου P = τα τελικά προϊόντα.

Απάντηση

Δεδομένου ότι το τρίτο στάδιο είναι το αργό καθορίζον την ταχύτητα στάδιο, ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης για τον παραπάνω μηχανισμό είναι:

$$\text{rate} = k_3[\text{NO}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \quad (1)$$

Στη σχέση αυτή, πρέπει να απαλείψουμε τις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων, όπως η $[\text{NO}_2]$. Για το λόγο αυτό, πρέπει να γράψουμε τις εκφράσεις της χημικής ισορροπίας, για τα δύο πρώτα, αντιστρεπτά, γρήγορα στάδια:

$$K_1 = \frac{k_1}{k'_1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{NO}_3^-]} \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k'_2} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \quad (3)$$

Πολλαπλασιάζοντας τις σχέσεις (2) και (3) κατά μέλη, και λύνοντας ως προς τη $[\text{NO}_2]$ βρίσκουμε ότι:

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{NO}_3^-]} \times \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{NO}_2]^2}{[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{NO}_3^-]} \Leftrightarrow$$
$$[\text{NO}_2] = \left(K_1 K_2 \frac{[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{NO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)^{1/2}$$

Συνεπώς, η ταχύτητα της αντίδρασης για το μηχανισμό είναι:

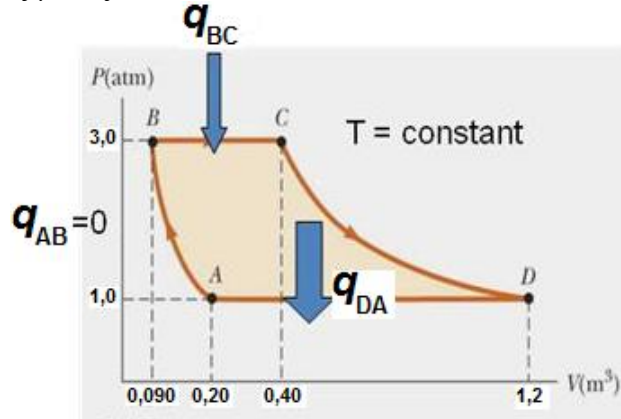
$$\text{rate} = k_3[\text{NO}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = k_3 \left(K_1 K_2 \frac{[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{NO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)^{1/2} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \Leftrightarrow$$

$$\text{rate} = k_{\text{app}} [\text{H}^+]^{1/2} [\text{HNO}_2]^{1/2} [\text{NO}_3^-]^{1/2} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$$

$$\text{όπου: } k_{\text{app}} = k_3 \left(\frac{K_1 K_2}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)^{1/2}$$

9^η Άσκηση

Ένα δείγμα ιδανικού αερίου ακολουθεί τη διεργασία που φαίνεται στο σχήμα. Κατά τη διαδρομή $A \rightarrow B$ η διεργασία είναι αδιαβατική. Η πορεία $B \rightarrow C$ είναι ισοβαρής με εισροή στο σύστημα 75 kJ θερμότητας. Κατά τη διαδρομή $C \rightarrow D$ η διεργασία είναι ισόθερμη και κατά τη διαδρομή $D \rightarrow A$ είναι ισοβαρής με εκροή 180 kJ θερμότητας από το σύστημα. Προσδιορίστε τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας μεταξύ B και A, $U_B - U_A$.



Απάντηση

Για να βρούμε τη διαφορά $U_B - U_A$ πρέπει να υπολογίσουμε τις μεταβολές μεταξύ B και C, C και D και τελικά D και A.

Μεταξύ B και C: $\Delta U = q + w$, όπου $q = 75$ J εισερχόμενης θερμότητας.

$$w = -\int_B^C P dV = -P(V_C - V_B) = -3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,4 - 0,09) = -94209 \text{ J} = -94,2 \text{ kJ}$$

$$\text{Συνεπώς: } \Delta U_{B \rightarrow C} = q + w = 75 - 94,2 = -19,2 \text{ kJ}$$

Μεταξύ C και D: ισόθερμη διεργασία συνεπώς $\Delta U = 0$.

Μεταξύ D και A: $\Delta U = q + w$, όπου $q = -180$ J εξερχόμενης θερμότητας.

$$w = -\int_D^A P dV = -P(V_A - V_D) = -1 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,2 - 1,2) = 101300 \text{ J} = 101,3 \text{ kJ}$$

$$\text{Συνεπώς: } \Delta U_{D \rightarrow A} = q + w = -180 + 101,3 = -79,3 \text{ kJ}$$

Τώρα μπορεί να υπολογισθεί η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας $\Delta U_{B \rightarrow A}$, καθόσον:

$$\Delta U_{B \rightarrow A} = \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow D} + \Delta U_{D \rightarrow A} = -19,2 + 0 - 79,3 = -98,5 \text{ kJ}$$

$$\text{Όμως η διαφορά } U_B - U_A = \Delta U_{A \rightarrow B} = -\Delta U_{B \rightarrow A} = 98,5 \text{ kJ}$$

10^η Άσκηση

α) Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας, υπό σταθερή πίεση του Cl_(g), δίνεται από τη σχέση: $\bar{c}_p(T) = (31,0 + 0,008 T) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$. Υπολογίστε τη μεταβολή της

εντροπίας όταν 0,5 mol Cl_(g) θερμαίνονται από τους 25 °C στους 100 °C, υπό σταθερή πίεση.

β) Ο γκρι κασσίτερος είναι ιδιαίτερα ασταθής και εύθραυστος. Για τη μετατροπή του λευκού σε γκρι Sn στους 25°C, δίνονται τα θερμοδυναμικά μεγέθη: $\Delta H^\circ = -2,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $\Delta S^\circ = -7,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Σε ποια θερμοκρασία ξεκινά η διεργασία της μετατροπής;

Απάντηση

$$\alpha) \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{αντ}}}{T} = \int \frac{n\bar{c}_p(T)dT}{T} \Leftrightarrow$$

$$\Delta S = \int_{298\text{K}}^{373\text{K}} \left\{ \frac{1}{2} \text{mol} \cdot \left(\frac{31,0}{T} + \frac{0,008 \cdot T}{T} \right) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right\} dT$$

$$\Delta S = \frac{1}{2} \int_{298\text{K}}^{373\text{K}} \left(\frac{31,0}{T} + 0,008 \right) dT \left(\frac{\text{J}}{\text{K}} \right)$$

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left. \left[31,0 \ln T + 0,008 \cdot T \right] \right|_{298\text{K}}^{373\text{K}} \left(\frac{\text{J}}{\text{K}} \right)$$

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left\{ (31,0 \ln 373\text{K} + 0,008 \cdot 373\text{K}) - (31,0 \ln 298\text{K} + 0,008 \cdot 298\text{K}) \right\} \left(\frac{\text{J}}{\text{K}} \right)$$

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left(31,0 \cdot \ln \frac{373\text{K}}{298\text{K}} + 0,008 \cdot (373\text{K} - 298\text{K}) \right) \left(\frac{\text{J}}{\text{K}} \right)$$

$$\Delta S = \frac{1}{2} (6,959 + 0,6) \left(\frac{\text{J}}{\text{K}} \right) = 3,8 \text{ J K}^{-1}$$

β) Γνωρίζουμε ότι: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Όμως στο σημείο μετατροπής, $\Delta G^\circ = 0$, οπότε:

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = -2030 \text{ J mol}^{-1} / (-7,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 286 \text{ K} = 13^\circ\text{C}$$