



NO :

AD SOYAD :

- 400 °C ve 20 atm. basınçtaki bir mol NH₃ gazı,
 - İzotermal olarak basıncı 10 atm. oluncaya kadar genişletiliyor.
 - Daha sonra gaz sıcaklığı 100 °C ye düşünceye kadar adyabatik olarak genişletiliyor.
 - Ardından gaz izotermal olarak sıkıştırılıyor.
 - Son olarak gaz adyabatik olarak sıkıştırılarak sıcaklığı gaz ilk durumuna geri getiriliyor.

Bu çevrim için aşağıdaki tabloyu hesaplayarak doldurunuz ve tüm çevrim için maksimum verimi hesaplayınız. NOT: amonyağın ideal davranış gösterdiğini kabul ederek, C_p değerini 35.06 J mol⁻¹ K⁻¹ olarak alınız.

	ΔU	W	q	ΔS
I ADIMDA				
II ADIMDA				
III ADIMDA				
IV ADIMDA				
TOPLAM				

- 1 litrelik bir kap içerisindeki NO₂ ve N₂O₄ gaz karışımı bulunmaktadır. Kap içindeki toplam basınç 25 °C de 1 atm dir. $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ tepkimesinin geçerli olduğunu ve gazların ideal davranış gösterdiklerini düşünerek;
 - Karışımın bileşimini hesaplayınız.
 - Reaksiyon entalpisinin değişmediğini varsayarak basınç değişmeksizin sıcaklık 25 °C artarsa/azalrsa karışımın bileşimi ne olur?

	ΔH _f ^o kJ mol ⁻¹	ΔG _f ^o kJ mol ⁻¹
NO ₂ (g)	33.18	51.31
N ₂ O ₄ (g)	9.16	97.89

- 25 °C de oksijenin heksandaki çözünürlüğü sudakinden 50 kat daha fazladır. Oksijen için sudaki çözünürlüğü ile ilgili Henry sabitinin büyüklüğü 2.33x10⁻⁵ atm⁻¹dir. Havanın 1 atm basınca sahip olduğu bir yerde, beher içerisinde 100 mL su 100 mL heksan bulunmaktadır. Litredeki oksijen kütlelerinin gaz fazda, su fazında ve heksan fazında ne kadar olmasının beklersiniz? Heksanın yoğunluğu 0.66 g cm⁻³ ve suyun yoğunluğu 1.00 g cm⁻³ tür. Havanın 1/5 oranda oksijenden oluştuğunu düşününüz.
- Mol kesri 0.6589 benzen olan benzen-toluen karışımı 1 atm. de 88.0 °C de kaynamaktadır. Bu sıcaklıkta saf benzen ve toluenin buhar basınçları sırasıyla 1.259 ve 0.4993 atm. dir. Buhar fazındaki toluen, benzen oranı için ne söyleyebilirsiniz.
- 100 mL benzen içersine 0.5 gram bilinmeyen organik bir madde katıldığında benzenin donma noktası 0.002 °C düşmüştür. Aynı miktar donma noktası alçalmasını yakalamak için 100 mL sikloheksana bu organik maddeden ne kadar eklemek yeterli olurdu?
K_f(benzen) = 5.12 , K_f(benzen) = 20.0, d_{benzen} = 0.879 g cm⁻³, d_{sikloheksan} = 0.805 g cm⁻³

Sınav Süresi 90 dakikadır.

Başarılar

YANITLAR

1. $T_1 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$: $P_1 = 20 \text{ atm}$. $n = 1 \text{ mol}$ $C_p = 35.06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $P_2 = 10 \text{ atm}$. İzotermal olarak
 - $T_2 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$
 - $T_2 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$
 - $T_1 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_1 = 20 \text{ atm}$.

$C_v = C_p - R$ olduğundan ;

$C_v = (35.06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = (26.746 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ dir. Gazın İlk hacmi;

$$V_1 = nRT/P$$

$$V_1 = (1 \text{ mol})(0.082 \text{ atm. L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(673 \text{ K})/(20 \text{ atm.}) = 2.7593 \text{ L.}$$

İzotermal ve Tersinir bir genişleme söz konusuysa;

Sıcaklık değişmeksizin, basınç değişmesine bağlı hacim değişmesi söz konusu olacaktır. Gaz ideal davranış gösterdiğinden Gazın İkinci hacmi;

$$V_2 = P_1 V_1 / P_2$$

$$V_2 = (20 \text{ atm.})(2.793 \text{ L.})/(10 \text{ atm.}) = 5.5186 \text{ L.}$$

İkinci adımdaki tersinir adyabatik genişleme sırasındaki hacim değişimi;

$$V_3 = \frac{V_2 T_1^{C_v/R}}{T_2^{C_v/R}}$$

$$V_3 = \frac{(5.5186 \text{ L.})(673)^{(26.746 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})/(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}}{(373)^{(26.746 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})/(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}} = 36.84 \text{ L.}$$

Üçüncü adımdaki hacim değeri ise; Dördüncü adımdaki tersinir adyabatik sıkıştırma durumundan hareketler hesaplanabilir.

$$V_4 = \frac{V_1 T_1^{C_v/R}}{T_4^{C_v/R}}$$

$$V_4 = \frac{(2.7593 \text{ L.})(673)^{(26.746 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})/(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}}{(373)^{(26.746 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})/(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}} = 18.42 \text{ L.}$$

Birinci ve üçüncü adımda yapılan iş büyüklükleri sırasıyla;

$$W_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W_1 = -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(673 \text{ K}) \ln \frac{(5.5186 \text{ L})}{(2.7593 \text{ L})} = -3878 \text{ J}$$

$$W_3 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W_3 = -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(373 \text{ K}) \ln \frac{(18.42 \text{ L})}{(36.84 \text{ L})} = 2149.5 \text{ J}$$

Birinci ve üçüncü adımda sıcaklık değişmesi meydana gelmediğinden iç enerji değişimi $\Delta U = nC_v dT$ eşitliğinden sıfırdır. Bu adımlarda $\Delta U = W + q$ olduğundan; $W = -q$ olarak elde edilebilir. Bu adımlardaki entropi değişimi ise $\Delta S = dq/T = -W/T$ eşitliklerinden;

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \Delta S_1 = (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln \frac{(5.5186 \text{ L})}{(2.7593 \text{ L})} = 5.763 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \Delta S_3 = (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln \frac{(18.42 \text{ L})}{(36.84 \text{ L})} = -5.763 \text{ J K}^{-1}$$

İkinci ve dördüncü adımdaki iş büyüklükleri dışarıdan ısı alış verişi olmadığından ki bu durumda q_2 ve q_4 ve $\Delta S = dq/T$ eşitliğine göre entropi değişimleri sıfır demektir. $\Delta U = W + q$ eşitliğine göre $\Delta U = W$ dir. İç enerji değişimleri is sırasıyla;

$$\Delta U = W = nC_v dT$$

$$\Delta U_2 = W_2 = (1 \text{ mol})(26.746 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(373 \text{ K} - 673 \text{ K}) = -8023.8 \text{ J}$$

$$\Delta U_4 = W_4 = (1 \text{ mol})(26.746 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(673 \text{ K} - 373 \text{ K}) = 8023.8 \text{ J}$$

Bu verilere göre tablo aşağıdaki şekilde doldurulabilir.

	ΔU	W	q	ΔS
I ADIMDA	0.0	-3878 J	3878 J	5.763 J K ⁻¹
II ADIMDA	-8023.8 J	-8023.8 J	0.0	0.0
III ADIMDA	0.0	2149.5 J	-2149.5 J	-5.763 J K ⁻¹
IV ADIMDA	8023.8 J	8023.8 J	0.0	0.0
TOPLAM	0.0	-1728.85 J	1728.85 J	0.0

Bu sistem için maksimum verim ise $\varepsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ eşitliğinden $\varepsilon = 1 - \frac{373}{673} = 0.4457$ (%44.57) olarak

hesaplanabilir.

2. a. $2 \text{ NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ reaksiyonu için 1 atm. ve 25 °C deki serbest enerji değişimi;

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) - 2\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2(\text{g}))$$

$$\Delta G^\circ = (97.89 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2(51.31 \text{ kJ mol}^{-1}) = -4.73 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ dir. Ayrıca}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \text{ olduğundan;}$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{(-4.73 \text{ kJ mol}^{-1})}{(8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}} = 0.1482 \text{ atm}^{-1} \text{ olarak hesaplanabilir.}$$

Ayrıca $P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} = 1 \text{ atm.}$ ve $K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$ olacağından;

$$K_p = \frac{1 - P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} \Rightarrow (0.1482 \text{ atm.}) = \frac{1 - P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

$0.1482 P_{\text{NO}_2}^2 + P_{\text{NO}_2} - 1 = 0$ denkleminin köklerinden ;

$(P_{\text{NO}_2})_1 = 0.8841 \text{ atm.}$ $(P_{\text{NO}_2})_2 = -7.63 \text{ atm.}$ olarak elde edilebilir. -7.63 geçerli bir değer olamayacağından veya 1 atm. maksimum basınç şartı ile çelişeceğinden

$P_{\text{NO}_2} = 0.8841 \text{ atm.}$ ve $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.1159 \text{ atm.}$ olarak hesaplanabilir.

b. $2 \text{ NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ reaksiyonu için 1 atm. ve 25 °C deki reaksiyon entalpisi;

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H^\circ = (9.16 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2(33.18 \text{ kJ mol}^{-1}) = -57.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ dir.}$$

reaksiyon entalpisi sıcaklıktan bağımsız olarak düşünülürse 25 °C daha düşük sıcaklıktaki ve 25 °C sıcaklıktaki reaksiyon denge sabitleri

$$\ln k_2 = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln k_1$$

eşitliğinden sırasıyla ;

$$\ln K_{p273\text{K}} = -\frac{(-57.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}{(8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right) + \ln(0.1482 \text{ atm}^{-1}) = 0.205 \Rightarrow K_p = 1.227 \text{ atm}^{-1}$$

$$\ln K_{p323\text{K}} = -\frac{(-57.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}{(8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right) + \ln(0.1482 \text{ atm}^{-1}) = -3.696 \Rightarrow K_p = 0.0248 \text{ atm}^{-1}$$

olarak hesaplanabilir.

273 K deki denge sabitinden;	323 K deki denge sabitinden;
$K_p = \frac{1 - P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} \Rightarrow (1.227 \text{ atm.}) = \frac{1 - P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$	$K_p = \frac{1 - P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} \Rightarrow (0.0248 \text{ atm.}) = \frac{1 - P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$
$1.227 P_{\text{NO}_2}^2 + P_{\text{NO}_2} - 1 = 0$	$0.0248 P_{\text{NO}_2}^2 + P_{\text{NO}_2} - 1 = 0$
$(P_{\text{NO}_2})_1 = 0.583 \text{ atm.} \quad (P_{\text{NO}_2})_2 = 0.417 \text{ atm.}$	$(P_{\text{NO}_2})_1 = 0.976 \text{ atm.} \quad (P_{\text{NO}_2})_2 = 0.024 \text{ atm.}$

Olarak hesaplanabilir.

3. $K = 2.33 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$; $K_{\text{heksan/su}}(\text{O}_2) = 50$. $P_T = 1 \text{ atm.}$; $V_{\text{su}} = 100 \text{ mL}$; $V_{\text{heksan}} = 100 \text{ mL}$

Havada 1/5 oranında oksijen bulunduğundan; ayrıca toplam basınç 1 atm. olduğundan Henry sabiti

$$K = \frac{\chi_{\text{su}}(\text{O}_2)}{P_{\text{hava}}(\text{O}_2)} \Rightarrow (2.33 \times 10^{-5}) = \frac{\chi_{\text{su}}(\text{O}_2)}{\left(\frac{1}{5}\right)(1 \text{ atm.})} \Rightarrow \chi_{\text{su}}(\text{O}_2) = 1.17 \times 10^{-4}$$

Çözünmüş oksijenin suyun hacmine katkısının ihmal edilebileceği düşünülürse 100 mL suyun mol sayısı

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (100 \text{ mL H}_2\text{O}) \left(\frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \right) = 5.556 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Çözünmüş oksijenin mol sayısı ;

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2}} \Rightarrow 1.17 \times 10^{-4} = \frac{n_{\text{O}_2}}{5.556 + n_{\text{O}_2}} \Rightarrow n_{\text{O}_2} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

olarak hesaplanabilir. Hekzan fazında oksijenin çözünürlüğü su fazındakinden 50 kat daha fazla olduğu için Nerst eşitliğinden (oksijenin aktiflik katsayısının 1 e eşit olduğu varsayılarak)

$$K = \frac{[\text{O}_2]_{\text{heksan}}}{[\text{O}_2]_{\text{su}}} = \frac{\frac{n_{\text{O}_2(\text{heksan})}}{V_{\text{heksan}}}}{\frac{n_{\text{O}_2(\text{su})}}{V_{\text{su}}}} \Rightarrow 50 = \frac{\frac{100 \text{ mL}}{6.5 \times 10^{-4}}}{\frac{100 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}} \Rightarrow n_{\text{O}_2(\text{heksan})} = 3.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

100 mL havadaki oksijen miktarı (gazın ideal davranış gösterdiğini varsayarak) ise;

$$n_{O_2} = \frac{\left(\frac{1}{5} \text{ atm.}\right)(0.1 \text{ L})}{\left(0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\right)(298 \text{ K})} = 8.18 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

olarak hesaplanabilir.

4. 88.0 °C de kaynadığına göre karışımın basıncı 1 atm.dir.

$$P_T = P_{\text{benzen}} + P_{\text{toluen}}$$

$$(1 \text{ atm.}) = P_{\text{benzen}} + P_{\text{toluen}}$$

Bu ikili karışım için bu şartlarda

$$P_{\text{benzen}} = P^{\circ}_{\text{benzen}} X_{\text{benzen}}$$

Ve

$$P_{\text{toluen}} = P^{\circ}_{\text{toluen}} X_{\text{toluen}} = P^{\circ}_{\text{toluen}} (1 - X_{\text{benzen}})$$

Böylece

$$P_{\text{benzen}} = (1.259)(0.6589) = 0.8296$$

$$P_{\text{toluen}} = (1 \text{ atm.}) - (0.8296 \text{ atm.}) = 0.1704 \text{ atm.}$$

Buhar fazındaki benzen ve toluenin mol kesri;

$$Y_{\text{Benzen}} = P_{\text{benzen}} / P_T$$

$$Y_{\text{Benzen}} = (0.8296 \text{ atm.}) / (1 \text{ atm.}) = 0.8296$$

$$Y_{\text{toluen}} = (1 - 0.8296) = 0.1704$$

5.

$$\Delta T = K_f m$$

$$(0.002) = 5.12 m$$

Çözeltinin molaritesi

$m = 3.91 \times 10^{-4}$ molal olarak hesaplanabilir. Böylece 100 mL ($100 \text{ mL} \times 0.879 \text{ g mL}^{-1} = 87.9 \text{ g benzen}$) içindeki maddenin mol miktarı;

$$n = (3.91 \times 10^{-4} \text{ mol Kg}^{-1})(87.9 \times 10^{-3} \text{ Kg}) = 3.43 \times 10^{-5} \text{ mol olarak hesaplanabilir.}$$

Aynı donma noktası alçalmasını yakalama durumu için;

$$\frac{\Delta T_{\text{sikloheksan}}}{\Delta T_{\text{benzen}}} = \frac{K_f(\text{sikloheksan}) m_{\text{sikloheksan}}}{K_f(\text{benzen}) m_{\text{benzen}}} \Rightarrow \frac{0.002}{0.002} = \frac{(20.0) m_{\text{sikloheksan}}}{(5.12)(3.91 \times 10^{-4})} \Rightarrow m_{\text{sikloheksan}} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ molal}$$

elde edilebilir. Böylece 100 mL ($100 \text{ mL} \times 0.805 \text{ g mL}^{-1} = 80.5 \text{ g sikloheksan}$)

$$n = (1.00 \times 10^{-4} \text{ mol Kg}^{-1})(80.5 \times 10^{-3} \text{ Kg}) = 8.05 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

100 mL Benzen için 0.5 gram ($3.43 \times 10^{-5} \text{ mol}$) madde 0.002 °C lik düşmeye neden olmuşsa sikloheksan için bu kütle;

$$m = (0.5 \text{ g})(8.05 \times 10^{-6} \text{ mol} / 3.43 \times 10^{-5} \text{ mol}) = 0.117 \text{ g dır.}$$