



FİZİKSEL KİMYA II ARA SINAVI

30.04.2008

NO :

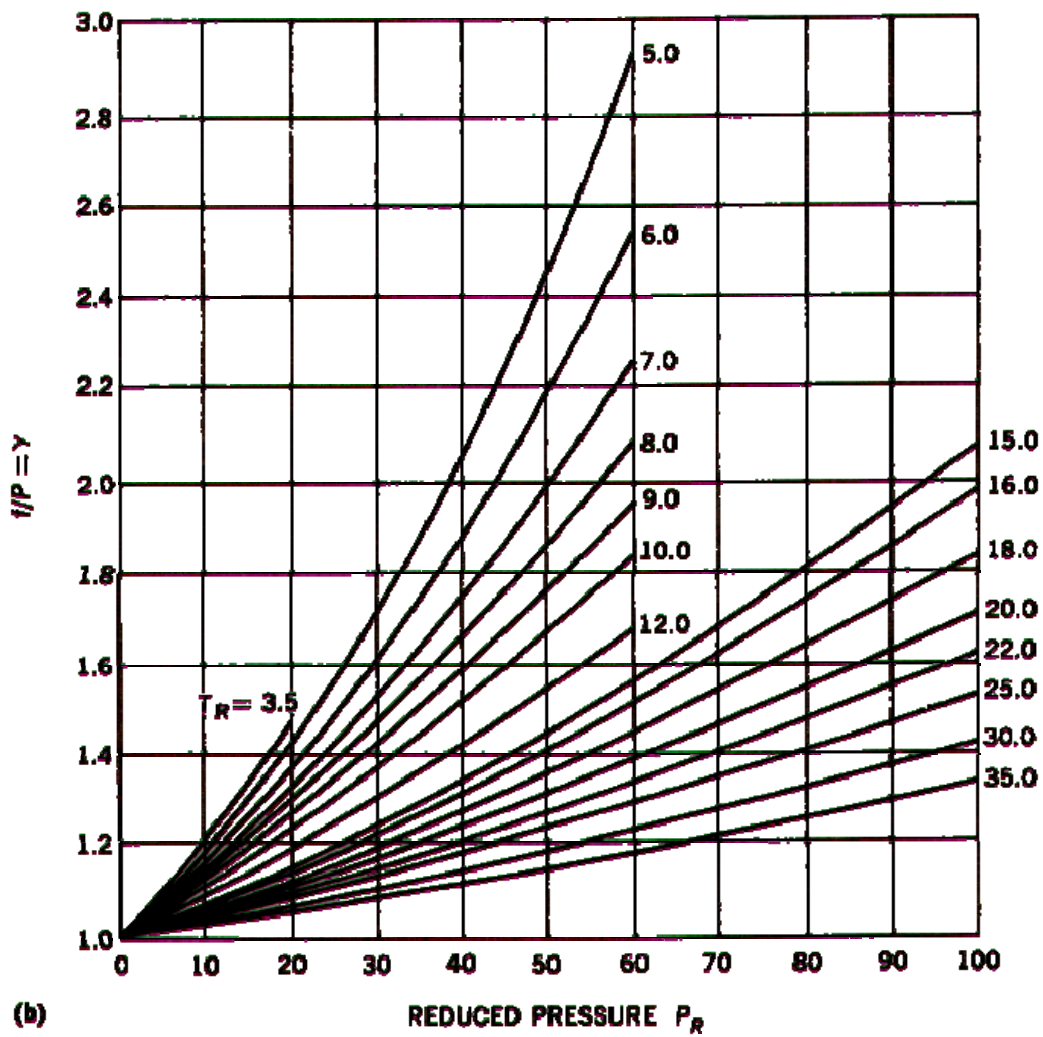
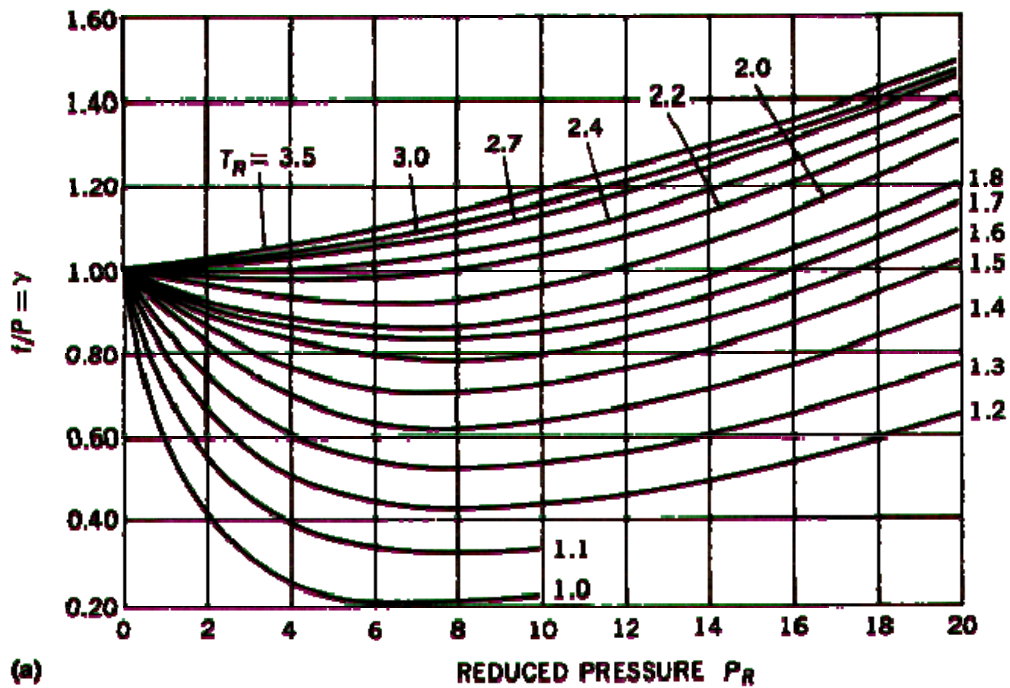
AD SOYAD :

1. İyotun CCl_4 -su ve HCCl_3 -su da dağılma katsayıları sırasıyla 85 ve 131 dir. 2 L su fazında dağılmış bulunan iyotun %90 sini organik faza çekmek için gereken HCCl_3 hacmi ne kadardır? Aynı işi yapmak için CCl_4 kullanılmış olsaydı, $V(\text{CCl}_4)/V(\text{HCCl}_3)$ oranı ne kadar olurdu?
2. $450\text{ }^\circ\text{C}$ de $1/2\text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ tepkimesine göre amonyak elde edilmektedir. 300 atm. basınçta denge mol kesirleri $\chi_{\text{NH}_3} = 0.3550$, $\chi_{\text{N}_2} = 0.1407$ ve $\chi_{\text{H}_2} = 0.5000$ olarak ölçülmüştür. $P_c(\text{NH}_3) = 111.5$, $P_c(\text{N}_2) = 33.5$, $P_c(\text{H}_2) = 12.8$ atm. ve $T_c(\text{NH}_3) = 405.6$, $T_c(\text{N}_2) = 126.1$, $T_c(\text{H}_2) = 33.3$ K, olduğuna göre bu sistem için K_p , K_γ ve K_{termal} denge sabitlerini ekteki grafikleri kullanarak hesaplayınız.
3. A ve B sıvılarının $25\text{ }^\circ\text{C}$ deki buhar basınçları sırasıyla 40 ve 90 mmHg dir. Bu sıvıların karışımı ideal davranış göstermektedir. Buna göre çözeltilinin buhar basıncı bileşim eğrisini çiziniz. A nın sıvı fazdaki mol kesri 0.2, 0.5, ve 0.8 olan çözeltilerin oluşumu için ΔG , ΔS , ΔH değerlerinin büyüklüğü için ne söyleyebilirsiniz?
4. Cl_2 nin erime sıcaklığı 172.7 K, kaynama sıcaklığı ise 239.05 K dir. Erime ısısı 6.40 kJ mol^{-1} ve kaynama ısısı 20.39 kJ mol^{-1} dir. Aşağıdaki tablodan da yararlanarak Cl_2 un 298 K deki entropisini hesaplayınız.

T / K	15	15-100	100-200	200-239.05	239.05-298
$C_p / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	3.72	42.218	58.48	65.63	34.49

Sınav Süresi 90 dakıkadır.

Başarılar



YANITLAR :

$$1. \frac{a_2}{a_1} = K_{2/1} \text{ seyreltik çözeltiler için } \frac{\frac{n_2}{V_2}}{\frac{n_1}{V_1}} = K_{2/1} \text{ yazılabilir. Ayrıca}$$

eşitlik n_B ; birinci fazdaki başlangıç miktarı, n_G ; ikinci faza geçen miktar olmak üzere;

$$\frac{\frac{n_G}{V_2}}{n_B - n_G} = K_{2/1}$$

şeklinde düzenlenebilir. HCCl_3 -su sisteminde maddenin %90 ı karşı faza geçtiyse;

$$\frac{\frac{n_G}{V_{\text{HCCl}_3}}}{n_B - n_G} = K_{\text{HCCl}_3/\text{Su}}$$

$$\frac{\frac{90}{100}n_B}{n_B - \frac{90}{100}n_B} = 131$$

$$\frac{0.9n_B(2.0 \text{ L.})}{0.1n_B V_{\text{HCCl}_3}} = 131$$

$$V_{\text{HCCl}_3} = 137 \text{ mL}$$

Aynı işi yapmak için $V(\text{CCl}_4)/V(\text{HCCl}_3)$ için;

$$\frac{\frac{n_G}{V_{\text{HCCl}_3}}}{n_B - n_G} = \frac{K_{\text{HCCl}_3/\text{Su}}}{\frac{\frac{n_G}{V_{\text{CCl}_4}}}{n_B - n_G}}$$

Aynı miktar madde çekileceğinden;

$$\frac{V_{\text{CCl}_4}}{V_{\text{HCCl}_3}} = \frac{K_{\text{HCCl}_3/\text{Su}}}{K_{\text{CCl}_4/\text{Su}}}$$

$$\frac{V_{CCl_4}}{V_{HCCl_3}} = \frac{131}{85}$$

olmalıdır.

2. $1/2N_2(g) + 3/2 H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$ tepkimesi için;

$K_{\text{termal}} = K_p \times K_\gamma$ dir.

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \times P_{H_2}^{3/2}} \text{ olduğundan;}$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \times P_{H_2}^{3/2}}$$

$$K_p = \frac{0.3550 \times 300 \text{ atm.}}{(0.1407 \times 300 \text{ atm.})^{1/2} (0.5000 \times 300 \text{ atm.})^{3/2}} = 0.0089 \text{ atm}^{-1/2}$$

K_γ için P_R ve T_R değerleri hesaplanıp γ ler grafikten belirlenmelidir.

NH_3 için;

$$P_R = 0.3550 \frac{300 \text{ atm.}}{111.5 \text{ atm.}} = 0.96 \quad \text{ve} \quad T_R = \frac{723 \text{ K}}{405.6 \text{ K}} = 1.79 \quad \text{ve} \quad \gamma_{NH_3} = 0.95 \text{ (Grafikten)}$$

N_2 için;

$$P_R = 0.1407 \frac{300 \text{ atm.}}{33.5 \text{ atm.}} = 1.26 \quad \text{ve} \quad T_R = \frac{723 \text{ K}}{126.1 \text{ K}} = 5.73 \quad \text{ve} \quad \gamma_{N_2} = 1.02 \text{ (Grafikten)}$$

H_2 için;

$$P_R = 0.5000 \frac{300 \text{ atm.}}{12.8 \text{ atm.}} = 11.72 \quad \text{ve} \quad T_R = \frac{723 \text{ K}}{33.3 \text{ K}} = 21.7 \quad \text{ve} \quad \gamma_{H_2} = 1.05 \text{ (Grafikten)}$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{N_2}^{1/2} \times \gamma_{H_2}^{3/2}}$$

$$K_\gamma = \frac{0.95}{(1.02)^{1/2} \times (1.05)^{3/2}} = 0.874$$

$K_{\text{termal}} = K_p \times K_\gamma$ olduğundan;

$$K_{\text{termal}} = (0.0089 \text{ atm}^{-1/2})(0.874) = 0.0078 \text{ atm}^{-1/2} \text{ dir.}$$

3. $P_A^o = 40 \text{ mmHg}$ ve $P_B^o = 90 \text{ mmHg}$ olduğundan;

i mol kesrine sahip B için sistemin toplam buhar basıncı ;

$$P_T = (P_B^o - P_A^o) \chi_{i(B)} + P_A^o$$

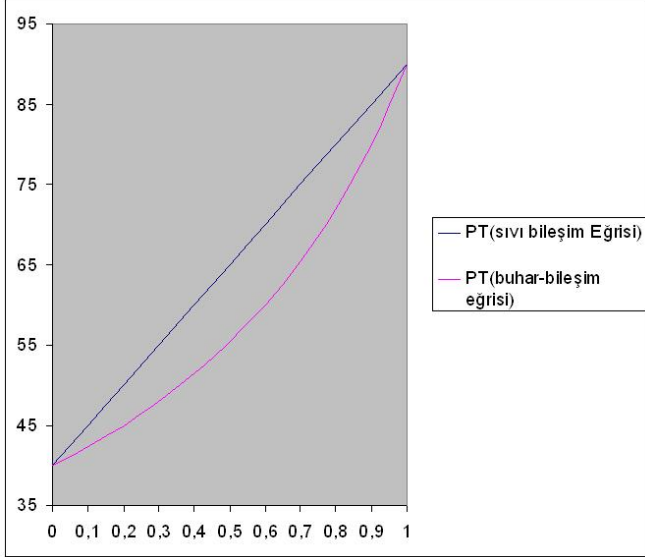
eşitliğinden hesaplanabilir. Bu sıvı faz bileşiminde gaz fazdaki B nin mol kesri ise;

$$Y_B = P_B^o \frac{\chi_{i(B)}}{P_T}$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Çeşitli $\chi_{i(B)}$ değerleri için aşağıdaki tablo doldurulabilir.

$\chi_{i(B)}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
P_T	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Y_B	0.00	0,20	0,36	0,49	0,60	0,69	0,77	0,84	0,90	0,95	1.00

Böylece;



şeklinde çizilebilir. İdeal davranış gösteren karışımlar için karışım entalpisi $\Delta H = 0$ dir. Karışımın entropisi ise;

$$\Delta S = -(n_A R \ln \chi_A + n_B R \ln \chi_B) \text{ ve ayrıca bu durumda } \Delta G = -T\Delta S \text{ olacaktır;}$$

Örneğin; 1 mol karışım için $n_A + n_B = 1$ olacaktır;

$\chi_A = 0.2$ için;

$$\Delta S = -(0.2 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(0.2) + 0.8 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(0.8)) = 4.16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G = -(298 \text{ K})(4.16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -1240 \text{ J mol}^{-1}.$$

$\chi_A = 0.5$ için;

$$\Delta S = -(0.5 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(0.5) + 0.5 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(0.5)) = 5.76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G = -(298 \text{ K})(4.16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -1717 \text{ J mol}^{-1}.$$

$\chi_A = 0.8$ için;

$$\Delta S = -(0.8 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(0.8) + 0.2 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(0.2)) = 4.16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G = -(298 \text{ K})(4.16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -1240 \text{ J mol}^{-1}.$$

4.

$$\Delta S(Cl_2) = S^o + \int_{T_i}^{T_e} \frac{C_{p(k)}}{T} dT + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^{T_b} \frac{C_{p(s)}}{T} dT + \frac{\Delta H_b}{T_b} + \int_{T_b}^{T_{son}} \frac{C_{p(b)}}{T} dT$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Ancak yukarıdaki tabloya göre çeşitli alıklar için Cp değerleri verildiğinden hesaplanana buna göre yapılmalıdır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda (0-15 K arasında) $\Delta S = Cp/3$ olduğundan, bu da dikkate alınmalıdır. Böylece;

$$\Delta S(Cl_2) = S^o + \frac{3.72}{3} + \int_{15}^{100} \frac{42.218dT}{T} + \int_{100}^{172.7} \frac{58.48dT}{T} + \frac{6400}{172.7} + \int_{172.7}^{200} \frac{58.48dT}{T} + \int_{200}^{239.05} \frac{65.63dT}{T} + \frac{20390}{239.05} + \int_{239.05}^{298} \frac{34.49dT}{T}$$

$$\Delta S(Cl_2) = S^o + \frac{3.72}{3} + 42.218 \frac{100}{15} + 58.48 \ln \frac{172.7}{100} + \frac{6400}{172.7} + 58.48 \ln \frac{200}{172.7} + 65.63 \ln \frac{239.05}{200} + \frac{20390}{239.05} + 34.49 \ln \frac{298}{239.05}$$

$$\Delta S(Cl_2) = S^o + 259.86$$

T--> 0 S --> 0 gittiğinden;

$$\Delta S(Cl_2) = 259.86 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

olarak hesaplanabilir.