

ЗАДАЦИ

- III-1 Константа равнотеже реакције $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ на 717 K износи 46,7. Који део чистог јодоводоника се разложи када 2 mol-а овог гаса загрејемо на 717 K?

Решење:

На почетку се систем састоји од HI (2 mol-а). На 717 K он ће се делимично разложити на H_2 и I_2 . Према томе, посматрамо реакцију $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$, која се одвија у обрнутом смеру од оног написаног у задатку. Константа равнотеже ове реакције има вредност која је једнака реципрочној вредности константе равнотеже из текста задатка: $K = 1/K' = 1/46,7 = 0,0214$. Величина коју треба да одредимо, да би смо решили

задатак, је степен дисоцијације $\alpha = \frac{\Delta n}{n_o}$, који представља однос броја молекула

(молова) Δn који је дисосовао и почетног броја молекула n_o (молова) пре дисоцијације. Попунићемо следећу табелу:

	HI	H_2	I_2
Стехиометријски коефицијент	-2	1	1
Број молова на почетку реакције	n_o	0	0
Број молова у равнотежи	$n_o - \Delta n$ или $n_o - \alpha n_o = n_o(1 - \alpha)$	$\frac{\Delta n}{2} = \frac{\alpha n_o}{2}$	$\frac{\Delta n}{2} = \frac{\alpha n_o}{2}$
Молска фракција у равнотежи	$\frac{n_o(1 - \alpha)}{n_o} = 1 - \alpha$	$\frac{\frac{\alpha n_o}{2}}{n_o} = \frac{\alpha}{2}$	$\frac{\frac{\alpha n_o}{2}}{n_o} = \frac{\alpha}{2}$

Укупан број молова у равнотежи, који је потребан за израчунавање молске фракције, добија се сабирањем броја молова у равнотежи свих учесника реакције. Из табеле видимо да молска фракција изражена преко степена дисоцијације не зависи од почетног броја молова n_o па се најчешће, у оваквим израчунавањима, узима да је $n_o=1$. За константу равнотеже на основу табеле можемо писати:

$$K = K_p = K_N = \frac{N_{H_2} N_{I_2}}{N_{HI}^2} = \frac{\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2} = 0,0214 \Rightarrow \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} = \sqrt{0,0214} = 0,1463 \Rightarrow \alpha = 0,2926 - 0,2926\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{0,2926}{1,2926} = 0,2264$$

Део јодоводоника који се разложи једнак је 22,64%, односно:

$$\Delta n = 0,2264 \cdot 2 \text{ mol} = 0,4528 \text{ mol}$$

- III-2 Водоник и јод помешани су у суду константне запремине на 693 K. По успостављању равнотеже парцијални притисци гасова су износили: $p_{I_2} = 0,007 \text{ atm}$, $p_{H_2} = 0,287 \text{ atm}$ и $p_{HI} = 0,322 \text{ atm}$. Колики су почетни притисци јода и водоника?

Решење: Задатак ћемо поново, због прегледности, решити помоћу табеле. Уместо броја молова користићемо притисак, који је иначе директно сразмеран

броју молова код гасова: $P = n \frac{RT}{V}$

	H ₂	I ₂	HI
Стехиометријски коефицијент	-1	-1	2
Притисак на почетку реакције	$(p_o)_{H_2}$	$(p_o)_{I_2}$	0
Притисак у равнотежи	$(p_o)_{H_2} - \Delta p = 0,287 atm$	$(p_o)_{I_2} - \Delta p = 0,007 atm$	$2\Delta p = 0,322 atm$

Из равнотежног притиска HI видимо да је $\Delta p = 0,161 atm$. Одавде следи да је $(p_o)_{H_2} = 0,287 + 0,161 = 0,448 atm$ и $(p_o)_{I_2} = 0,007 + 0,161 = 0,168 atm$

- III-3 У евакуисаној посуди запремине 1 литар налази се $5,96 \cdot 10^{-3} mol$ -а јода у чврстом стању. Посуда се загрева до 973 K, при чему укупни равнотежни притисак достиже вредност од 0,496 бар-а. Претпостављајући идеално гасно понашање одредити константу равнотеже за реакцију $I_2(g) \leftrightarrow 2I(g)$. Стандардни притисак је 1 бар.

Решење: На основу једначине идеалног гасног стања можемо израчунати притисак који би показивао I₂ у гасном стању на 973 K, када не би дисосовао и тај притисак ћемо узети за почетни притисак:

$$(p_o)_{I_2} = \frac{n_{I_2} RT}{V} = \frac{5,96 \cdot 10^{-3} mol \cdot 8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1} \cdot 973 K}{10^{-3} m^3} = 48213,6 Pa \approx 0,482 bar$$

Сада ћемо направити табелу:

	I ₂ (g)	I(g)
Стехиометријски коефицијент	-1	2
Притисак на почетку реакције	$(p_o)_{I_2} = 0,482$	0
Притисак у равнотежи	$(p_o)_{I_2} - \Delta p = 0,482 - \Delta p$	$2\Delta p$

Укупни притисак у равнотежи = $0,482 - \Delta p + 2\Delta p = 0,482 + \Delta p = 0,496 bar$
Одавде следи да је: $\Delta p = 0,496 - 0,482 = 0,014 bar$. Следи:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_I}{p^o}\right)^2}{\frac{p_{I_2}}{p^o}} = \frac{p_I^2}{p_{I_2} p^o} = \frac{4(\Delta p)^2}{0,482 - \Delta p} \cdot \frac{1}{1 bar} = \frac{4 \cdot 0,014^2}{0,468} = 1,68 \cdot 10^{-3}$$

- III-4 На 328,15K и притиску од 1 бар-а средња моларна маса делимично дисосованог N₂O₄ износи 61,2 g/mol. Израчунати: а) степен дисоцијације, б) константу равнотеже за реакцију $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ и в) степен дисоцијације ако је укупни притисак смањен на 0,1 бар.

Решење: Направићемо табелу коју ћемо попунити са равнотежним бројем молова и молском фракцијом израженима преко степена дисоцијације $\alpha = \Delta n / n_o$:

	N_2O_4	NO_2
Стехиометријски коефицијент	-1	2
Број молова на почетку реакције	n_o	0
Број молова у равнотежи	$n_o - \Delta n$ или $n_o - \alpha n_o = n_o(1 - \alpha)$	$2\Delta n = 2\alpha n_o$
Молска фракција у равнотежи	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$

а) Средњу моларну масу гаса дефинисаћемо као:

$$M_{sr} = N_{N_2O_4} M_{N_2O_4} + N_{NO_2} M_{NO_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} M_{N_2O_4} + \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \frac{M_{N_2O_4}}{2}$$

Сређивањем горњег израза добија се:

$$(1 + \alpha)M_{sr} = M_{N_2O_4} \Rightarrow \alpha = \frac{M_{N_2O_4} - M_{sr}}{M_{sr}} = \frac{92 - 61,2}{61,2} = 0,503$$

б) Константа равнотеже једнака је:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{NO_2}}{p^o}\right)^2}{\frac{p_{N_2O_4}}{p^o}} = \frac{N_{NO_2}^2}{N_{N_2O_4}} \cdot \frac{P}{p^o} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{4 \cdot 0,503^2}{1 - 0,503^2} = 1,355$$

в) Ставићемо да је укупни притисак 0,1 бар и израчунаћемо α :

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot \frac{P}{p^o} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot \frac{0,1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \Rightarrow$$

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{K_p + 0,4} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 0,4}} = 0,879$$

III-5 За реакцију синтезе метанола $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$ на 500 K израчунати притисак на коме је, када је однос броја молова CO и H_2 једнак 1:2, реакциони принос $\xi=0,7983$. Константа равнотеже износи $K = 2,235 \cdot 10^{-3}$, а $K_\gamma = 0,466$. Стандардни притисак износи $p^o = 1 \text{ atm}$. Да бисмо добили већи реакциони принос да ли треба повећати или смањити притисак?

Решење:

Како је $\xi_r = \frac{n_{i,r} - n_{i,o}}{\nu_i}$, следи да је број молова компоненте “i” у равнотежи

једнак: $n_{i,r} = n_{i,o} + \nu_i \xi_r$. Формирамо следећу табелу:

	CO	H ₂	CH ₃ OH
Стехиометријски коефицијент	-1	-2	1
Број молова на почетку реакције	1	2	0
Број молова у равнотежи	$1 - \xi_r$	$2 - 2\xi_r$	ξ_r
Молска фракција у равнотежи	$\frac{1 - \xi_r}{3 - 2\xi_r}$	$\frac{2 - 2\xi_r}{3 - 2\xi_r}$	$\frac{\xi_r}{3 - 2\xi_r}$

$$\frac{P}{p^o} = \sqrt{\frac{K_N}{4,796 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{\frac{\xi_r(3 - 2\xi_r)^2}{4(1 - \xi_r)^3}} = 99.94 \approx 100 \Rightarrow P = 100 \text{ atm}$$

Да би смо добили већи принос, притисак треба повећати. Проверити !

- III-6 Показати да ако се за притисак у стандардном стању изабере 1 bar уместо 1 atm, долази до следеће корекције термодинамичких величина:

$$\Delta S^o(\text{bar}) = \Delta S^o(\text{atm}) + (0,109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \sum \nu_i$$

$$\Delta G^o(\text{bar}) = \Delta G^o(\text{atm}) - (0,109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) T \sum \nu_i$$

$$K(\text{bar}) = K(\text{atm}) \cdot (1,01325)^{\sum \nu_i}$$

- III-7 На 823 K и притиску од 1 bar степен дисоцијације фосгена (COCl₂) на угљен моноксид и хлор износи 0,77. Израчунати K_p и K_c . Стандардни притисак је $p^o = 1 \text{ bar}$, а стандардна концентрација $c^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Решење: $K_p = 1,456$ и $K_c = 0,0213$. Задатак поставити и израчунати K_p као у задацима 1. и 4. K_c израчунати на основу релације:

$$K_c = \left(\frac{p^o}{c^o RT} \right)^{\sum \nu_i} K_p$$

- III-8 Амилен (пентен), C₅H₁₀ реагује са сирћетном киселином и даје естар према реакцији: $C_5H_{10}(t) + CH_3COOH(t) \rightleftharpoons CH_3COOC_5H_{11}(t)$. Колика је вредност K_c ако 0,00645 mol-а амилена и 0,001 mol сирћетне киселине, растворени у инертном растварачу тако да је укупна запремина 0,845 l, дају 0,000784 mol-а естра? Користити моларну концентрациону скалу.

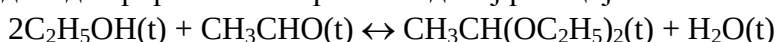
Решење: Користећи дефиницију реакционог приноса из задатка 5, попунићемо табелу на следећи начин:

	C_5H_{11}	CH_3COOH	$CH_3COOC_5H_{11}$
Стехиометријски коефицијент	-1	-1	1
Број молова на почетку реакције	0,00645	0,001	0
Број молова у равнотежи	$0,00645 - \xi_r$	$0,001 - \xi_r$	ξ_r ($\xi_r = 0,000784$)

$$K_c = \frac{\frac{c_{ESTAR}}{c^o}}{\frac{c_{C_5H_{11}}}{c^o} \cdot \frac{c_{CH_3COOH}}{c^o}} = \frac{\frac{n_{ESTAR}}{V} c^o}{\frac{n_{C_5H_{11}}}{V} \cdot \frac{c_{CH_3COOH}}{V}} = \frac{n_{ESTAR}}{n_{C_5H_{11}} \cdot n_{CH_3COOH}} \cdot V \cdot c^o =$$

$$= \frac{0,000784}{0,005666 \cdot 0,000216} \cdot 0,845l \cdot 1mol \cdot l^{-1} = 541,3$$

- III-9 На 298,15 K помешан је 1 мол етанола са 0,091 мола ацеталдехида. Достигнуто је равнотежно стање при крајњој запремини од 63 ml при чему је 90,72 молских % ацеталдехида прореаговало према следећој реакцији:



при чему настају ацетал и вода. Ако се почетна смеша разблажи до 500 мл додавањем неког инертног растварача, колико молских % ацеталдехида ће под тим условима да прореагује? Стандардна концентрација је $c^o = 1 mol/l$.

Решење:

Да би смо израчунали каква је промена приноса реакције при промени запремине са 63 на 500 ml морамо прво израчунати константу равнотеже реакције. Попунићемо табелу из које ћемо видети, на основу података из првог дела задатка, шта имамо на почетку реакције, а шта у равнотежи:

	C_2H_5OH	CH_3CHO	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	H_2O
Стехиометријски коефицијент	-2	-1	1	1
Број молова на почетку реакције	1	0,091	0	0
Број молова у равнотежи	$1 - 2\xi_r$	$0,091 - \xi_r$	ξ_r	ξ_r

- а) Број молова CH_3CHO који је прореаговао једнак је: $0,091 \cdot 0,9072 = 0,0826 = \xi_r$
Константа равнотеже гласи:

$$K_c = \frac{\frac{c_{\text{acetal}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c^o}}{\left(\frac{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{c^o}\right)^2 \cdot \frac{c_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{c^o}} = \frac{\frac{n_{\text{acetal}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}}{\left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V}\right)^2 \cdot \frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{V}} \cdot c^o = \frac{n_{\text{acetal}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 n_{\text{CH}_3\text{CHO}}} \cdot c^o \cdot V =$$

$$= \frac{\xi_r^2}{(1 - 2\xi_r)^2 (0,091 - \xi_r)} \cdot c^o \cdot V = \frac{0,0826^2}{0,8348^2 \cdot 0,0084} \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,063 \text{ l} = 0,0734$$

б) У случају да је запремина на почетку реакције 500 ml видимо из претходног израза да ће принос морати да се смањи да би константа равнотеже задржала исту вредност.

ξ_r мора да задовољи следећу једначину:

$$\frac{\xi_r^2}{(1 - 2\xi_r)^2 (0,091 - \xi_r)} = \frac{K_c}{0,5} = \frac{0,0734}{0,5} = 0,1468$$

Ово је једначина трећег степена и ξ_r се може добити њеним решавањем, али се ξ_r може добити и методом пробе и грешке:

Претпоставимо да је $\xi_r = 0,07$. Следи:

$$\frac{0,07^2}{(1 - 2 \cdot 0,07)^2 (0,091 - 0,07)} = 0,315$$

Ово је превелика вредност па стављамо да је $\xi_r = 0,06$. Следи:

$$\frac{0,06^2}{(1 - 2 \cdot 0,06)^2 (0,091 - 0,06)} = 0,150$$

Правна вредност ξ је за нијансу нижа од 0,06 па се после још неколико покушаја за добија $\xi_r = 0,0597$:

$$\frac{0,0597^2}{(1 - 2 \cdot 0,0597)^2 (0,091 - 0,0597)} = 0,1468$$

Ово значи да је $\xi_r = 0,0597$ у случају када је почетна запремина 500 ml. Ово

такође значи да је прореаговало $\frac{0,0597}{0,091} \cdot 100\% = 65,6\%$ ацеталдехида.

- III-10 Смеша $\text{NO}(\text{g})$ и $\text{O}_2(\text{g})$ у запреминском односу 2: 1 реагује на 617.15 K и притиску од 1 bar дајући $\text{NO}_2(\text{g})$ при чему у стању равнотеже долази до контракције запремине од 25%. а) Израчунати K_N и K . б) Колике ће бити њихове вредности на притиску од 10 bar-а?

Решење: а) $K_N = K = 81$; б) $K_N = 810$

У апроксимацији идеалног гасног стања контракција запремине од 25% значи смањење броја молекула од 25%, што треба искористити да се израчуна ξ_r .

- III-11 Смеша азота и водоника у молском односу 1 : 3 преводи се преко катализатора на 450°C. У стању равнотеже је пронађено 2,04 % (запреминска) амонијака при укупном притиску од 10.13 bar-а. Израчунати константу равнотеже за реакцију $3/2 \text{ H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ на овој температури. Стандардни притисак је 1 bar.

Решење: $6,47 \cdot 10^{-3}$. 2,04 запреминска % је исто што и 2,04 молска % у апроксимацији идеалног гасног стања.

- III-12 На 1273 K и укупном притиску од 30.4 bar-а равнотежна смеша у реакцији $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{ч}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ је таква да 17 mol% гаса чини CO_2 . Колики ће бити проценат угљен диоксида у равнотежи ако је укупни притисак 20.3 bar-а? Стандардни притисак је 1 bar.

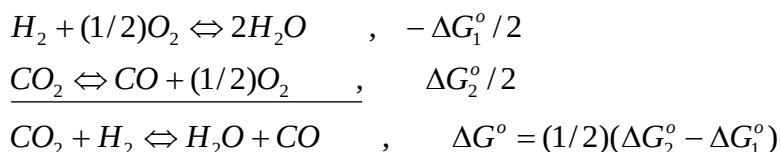
Решење: 12.7 mol%

- III-13 Суд запремине 1 литар који садржи 0.233 mol-а азота и 0.341 mol-а PCl_5 загрева се до 523 K. Укупни притисак у равнотежи износи 29.33 bar-а. Претпостављајући да се сви гасови идеално понашају, израчунати K за једину реакцију која се у суду одвија: $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Стандардни притисак је 1 bar.

Решење: $K = K_p = 1,81$

- III-14 За реакцију дисоцијације $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ константа равнотеже на 1823 K износи $7,0 \cdot 10^{-9}$, а за дисоцијацију $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ њена вредност је $3,2 \cdot 10^{-8}$ на истој температури. Колика је константа равнотеже реакције $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ на 1823 K?

Решење: Реакцији дисоцијације воде одговара стандардна слободна енергија ΔG_1° , а реакцији дисоцијације угљен диоксида одговара ΔG_2° . Када ову другу реакцију помножимо са $\frac{1}{2}$ и саберемо је са првом реакцијом помноженом са $(-\frac{1}{2})$ добијамо реакцију за коју се тражи константа равнотеже (поступак исти као код Хесовог закона). Истим коефицијентима се множе и одговарајуће слободне енергије, па се добија:



Збир, односно разлика, слободних енергија даје

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \frac{1}{2}(-RT \ln K_2 + RT \ln K_1) = -\frac{1}{2}RT \ln \frac{K_2}{K_1} = -RT \ln \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

Одавде следи:

$$K = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-8}}{7,0 \cdot 10^{-9}}} = 2,14$$

- III-15 Константа равнотеже за реакцију $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{ч}) \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{ч}) + \text{CO}_2(\text{g})$ износи 0,186 на 450 K, а 1,48 на 500 K. Израчунати стандардну енталпију реакције.

Решење:

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

Одавде следи:

$$\Delta H^\circ = \frac{-R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{RT_2 T_1 \ln \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 500 \cdot 450 \ln \frac{1,48}{0,186}}{500 - 450} = 77,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

III-16 Израчунати константу равнотеже за реакцију $\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$ на 298,15 K користећи податке из термодинамичких таблица (Додатак Е) за а) стандардну слободну енергију формирања и б) стандардну енталпију формирања и апсолутну стандардну ентропију.

Решење:

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta G_R^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ = \Delta G_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta G_{f,\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta G_{f,\text{O}_2}^\circ = \\ &= -394,359 - (-137,168) - \frac{1}{2} \cdot 0 = -257,191 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ K &= e^{\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{\frac{-257191}{8,314 \cdot 298,15}} = 1,14926 \cdot 10^{45} = 1,15 \cdot 10^{45} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta H_R^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ = \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{f,\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_{f,\text{O}_2}^\circ = \\ &= -393,509 - (-110,525) - \frac{1}{2} \cdot 0 = -282,984 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S_R^\circ &= \sum_i \nu_i S_i^\circ = S_{\text{CO}_2}^\circ - S_{\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^\circ = 213,74 - 197,674 - \frac{1}{2} \cdot 205,138 = \\ &= -86,503 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta G_R^\circ &= \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ = -282984 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - (-298,15 \text{ K} \cdot 86,503 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = \\ &= -257193,13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ K &= e^{\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{\frac{-257193,13}{8,314 \cdot 298,15}} = 1,150255 \cdot 10^{45} = 1,15 \cdot 10^{45} \end{aligned}$$

Види се да оба начина израчунавања дају исту вредност K, као што и треба да буде.

III-17 Израчунати ΔG_R° и K за реакцију $\text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{(g)}$ на 1000 K, користећи стандардне слободне енергије формирања из таблица у прилогу књиге (Додатак Ж).

Решење: -30,198 kJ/mol и 37,80

III-18 Израчунати ΔG_R° , K и α за реакцију $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \leftrightarrow 2\text{NO}_2\text{(g)}$ на 500 K. Користити таблице из Додатка Ж. Прокоментарисати добијену вредност степена дисоцијације.

Решење: -30,375 kJ/mol, 1490,6 и 0,9987

На 500 K дисоцијација је скоро потпуна.

- III-19 Израчунати средњи коефицијент активности NaCl чија је концентрација у воденом раствору 0,0005 m користећи Дебај-Хикелов гранични закон.

Решење:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+1)^2 \cdot 0,0005 + (-1)^2 \cdot 0,0005] = 0,0005$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |(+1) \cdot (-1)| \sqrt{0,0005} = -0,01138$$

$$\gamma_{\pm} = 0,974$$

- III-20 Израчунати средњи коефицијент активности MgSO₄ чија је концентрација у воденом раствору 0,0001 m користећи Дебај-Хикелов гранични закон.

Решење:

Иако 2-2 електролити нису разматрани у теоријском делу, овај задатак можемо решити на исти начин као и претходни. MgSO₄ такође дисосује на један позитивно и један негативно наелектрисан јон само што њихово наелектрисање није +1 и -1 него +2 и -2. Јонска јачина раствора и средњи коефицијент активности износе:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+2)^2 \cdot 0,0001 + (-2)^2 \cdot 0,0001] = 0,0004$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |(+2) \cdot (-2)| \sqrt{0,0004} = -0,04072$$

$$\gamma_{\pm} = 0,911$$

Иако је пет пута разблаженији од раствора NaCl, раствор MgSO₄ показује веће одступање од идеалног понашања због два пута већег наелектрисања јона.

- III-21 Растворљивост AgCl у води на 25°C износи $1,274 \cdot 10^{-5} m$. Израчунати ΔG_R^o за реакцију: $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.

Решење:

$$\Delta G_R^o = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{Ag^+} a_{Cl^-}}{a_{AgCl(s)}} = -RT \ln a_{\pm}^2 = -RT \ln \left[\left(\frac{m_{\pm}}{m^o} \right)^2 \gamma_{\pm}^2 \right]$$

$a_{AgCl(s)} = 1$, $m^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Молалитет Ag⁺ и Cl⁻ јона у раствору једнак је растворљивости AgCl и износи $1,274 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

$$m_{\pm} = (m_{Ag^+} m_{Cl^-})^{1/2} = 1,274 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Јонска јачина једнака је молалитетима појединачних јона, односно средњем молалитету :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+1)^2 \cdot 1,247 \cdot 10^{-5} + (-1)^2 \cdot 1,247 \cdot 10^{-5}] = 1,274 \cdot 10^{-5}$$

За $\gamma_{\pm}$ се добија:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |(+1) \cdot (-1)| \sqrt{1,274 \cdot 10^{-5}} = -1,8168 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,996$$

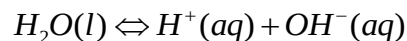
Коначно добијамо:

$$\Delta G_R^o = -8,314 \cdot 298,15 \ln[(1,274 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 0,996^2] = 55,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

III-22 Израчунати концентрацију H^+ и OH^- јона у води ако је јонски производ воде 10^{-14} на 25°C .

Решење:

Константа равнотеже за реакцију дисоцијације воде



дата је релацијом

$$K = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O(l)}}$$

Вода се налази у свом стандардном стању, па је $a_{H_2O(l)} = 1$. Заменом ове вредности активности воде у горњу једначину добијамо константу, за дату температуру, која се назива јонски производ воде :

$$K = K_p = a_{H^+} a_{OH^-} = m_{H^+} m_{OH^-} \gamma_{\pm} = 10^{-14}$$

Како је K_p јако мали број, то значи да су молалитети јона врло ниски па се може узети да је $\gamma_{\pm} \approx 1$. Обзиром да су молалитети H^+ и OH^- јона једнаки добијамо:

$$m_{H^+} = m_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

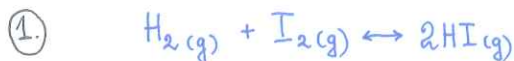
За врло ниске концентрације молалитет је једнак концентрацији, па се може узети да је:

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Напомена:

Негативан декадни логаритам активности водоничних јона у раствору назива се рН вредност раствора: $pH = -\log a_{H^+}$.

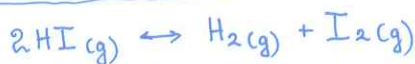
Задаци за III колоквијум
из Хемijske термодинамике



$T = 717 \text{ K}$

$K' = 46,7$

$n(\text{HI}) = 2 \text{ mol}$



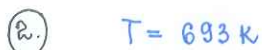
$K = \frac{1}{K'} = \frac{1}{46,7} = 0,0214$

	HI	H ₂	I ₂
Стехиометријски коефицијенти	-2	1	1
Број молекула на почетку реакције	n_0	0	0
Број молекула у равнотежи	$n_0 - \Delta n$ или $n_0 - \Delta n_0 = n_0(1-d)$	$\frac{\Delta n}{2} = \frac{\Delta n_0}{2}$	$\frac{\Delta n}{2} = \frac{\Delta n_0}{2}$
Молекулска ефикација у равнотежи	$\frac{n_0(1-d)}{n_0} = 1-d$	$\frac{\frac{\Delta n_0}{2}}{n_0} = \frac{d}{2}$	$\frac{\frac{\Delta n_0}{2}}{n_0} = \frac{d}{2}$

$\hookrightarrow n_{\text{HI}} = n_0 - \cancel{\Delta n_0} + \frac{\Delta n_0}{2} + \frac{\Delta n_0}{2} = n_0$

$K = K_p = K_N = \frac{N_{\text{H}_2} N_{\text{I}_2}}{N_{\text{HI}}^2} = \frac{\frac{d}{2} \cdot \frac{d}{2}}{(1-d)^2} = \frac{d^2}{4(1-d)^2} = 0,0214 \Rightarrow d = 0,2264 = 22,64\%$

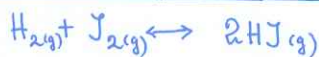
Део HI који се разложи је 22,64%, тј. $d = \frac{\Delta n}{n_0} \Rightarrow \Delta n = 0,4528 \text{ mol}$



$P_{\text{I}_2} = 0,007 \text{ atm}$

$P_{\text{H}_2} = 0,287 \text{ atm}$

$P_{\text{HI}} = 0,322 \text{ atm}$



	H ₂	I ₂	HI
Стехиометр. коефицијенти	-1	-1	2
Притисак на почетку реакције	$(P_0)_{\text{H}_2}$	$(P_0)_{\text{I}_2}$	0
Притисак у равнотежи	$(P_0)_{\text{H}_2} - \Delta p = 0,287 \text{ atm}$	$(P_0)_{\text{I}_2} - \Delta p = 0,007 \text{ atm}$	$2\Delta p = 0,322 \text{ atm}$

$\rightarrow \Delta p = 0,161 \text{ atm}$

$(P_0)_{\text{H}_2} = (0,287 + 0,161) \text{ atm} = 0,448 \text{ atm}; (P_0)_{\text{I}_2} = (0,007 + 0,161) \text{ atm} = 0,168 \text{ atm}$



$n(\text{I}_2) = 5,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$T = 973 \text{ K}$

$P_{\text{H}_2} = 0,496 \text{ bar}$

$K = ?$

$P^0 = 1 \text{ bar}$



$(P_0)_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2} RT}{V} = \frac{5,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/mol} \cdot 973 \text{ K}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 48213,6 \text{ Pa} \approx 0,482 \text{ bar}$

	I ₂ (g)	I(g)
Стехиометријски коефицијенти (ν_i)	-1	2
Притисак на почетку реакције	$(P_0)_{\text{I}_2} = 0,482$	0
Притисак у равнотежи	$(P_0)_{\text{I}_2} - \Delta p = 0,482 - \Delta p$	$2\Delta p$

$P_{\text{H}_2} = 0,496 \text{ bar} = 0,482 \text{ bar} - \Delta p + 2\Delta p = 0,482 \text{ bar} + \Delta p \Rightarrow \Delta p = 0,014 \text{ bar}$

$K_p = \frac{\left(\frac{P_{\text{I}}}{P^0}\right)^2}{\frac{P_{\text{I}_2}}{P^0}} = \frac{P_{\text{I}}}{P_{\text{I}_2}} \cdot \frac{1}{P^0} = \frac{(2\Delta p)^2}{0,482 - \Delta p} \cdot \frac{1}{1 \text{ bar}} = \frac{4 \cdot (0,014 \text{ bar})^2}{0,468 \text{ bar}} = 1,68 \cdot 10^{-3}$

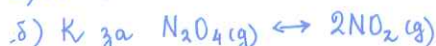
4.

$$T = 328,15 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

$$M_{SR} = 61,2 \text{ g/mol (N}_2\text{O}_4)$$

$$a) d = ?$$



$$c) d' \text{ za } P = 0,1 \text{ bar}$$

	N ₂ O ₄	NO ₂
Стехиометријски коефицијенти (ν _i)	-1	2
Број молекула на почетку реакције	n ₀	0
Број молекула у равнотежи	n ₀ - Δn или n ₀ - 2Δn = n ₀ (1-d)	2Δn = 2dn ₀
Молака фракција у равнотежи	$\frac{1-d}{1+d}$	$\frac{2d}{1+d}$

$$a) M_{SR} = N_{\text{N}_2\text{O}_4} M_{\text{N}_2\text{O}_4} + N_{\text{NO}_2} M_{\text{NO}_2} = \frac{1-d}{1+d} M_{\text{N}_2\text{O}_4} + \frac{2d}{1+d} M_{\text{NO}_2}$$

$$M_{SR} = \frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4} (1-d) + M_{\text{NO}_2} d}{1+d} = \frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{1+d} \rightarrow d = \frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{M_{SR}} - 1 = 0,503$$

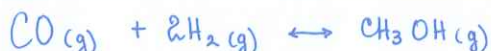
$$b) K = \frac{\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P^0}\right)^2}{\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P^0}} = \frac{N_{\text{NO}_2}^2}{N_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{P}{P^0} = \frac{\left(\frac{2d}{1+d}\right)^2}{\frac{1-d}{1+d}} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = \frac{4d^2}{1-d^2} = \frac{4 \cdot 0,503^2}{1-0,503^2} = 1,355$$

$$c) P = 0,1 \text{ bar}$$

$$K_P = \frac{4d^2}{1-d^2} \cdot \frac{P}{P^0} = \frac{4d^2}{1-d^2} \cdot \frac{0,1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \Rightarrow K_P = \frac{0,4d^2}{1-d^2}$$

$$K_P (1-d^2) = 0,4d^2 \rightarrow K_P - K_P d^2 = 0,4d^2 \rightarrow d = \sqrt{\frac{K_P}{K_P + 0,4}} = 0,879$$

5.



$$T = 500 \text{ K}$$

$$P = ?$$

$$n(\text{CO}) : n(\text{H}_2) = 1 : 2$$

$$\xi_r = 0,7983$$

$$K = 2,235 \cdot 10^{-3}$$

$$K_f = 0,466$$

$$P^0 = 1 \text{ atm}$$

	CO	H ₂	CH ₃ OH
Стехиометријски коефицијенти (ν _i)	-1	-2	1
Број молекула на почетку реакције	1	2	0
Број молекула у равнотежи	1 - ξ _r	2 - 2ξ _r	ξ _r
Молака фракција у равнотежи	$\frac{1-\xi_r}{3-2\xi_r}$	$\frac{2-2\xi_r}{3-2\xi_r}$	$\frac{\xi_r}{3-2\xi_r}$

$$\text{УКУПНО } \xi \rightarrow 1 - \xi_r + 2 - 2\xi_r + \xi_r = 3 - 2\xi_r$$

$$\xi_r = \frac{n_{i,r} - n_{i,0}}{\nu_i} \Rightarrow n_{i,r} = n_{i,0} + \nu_i \xi_r$$

$$K_N = \frac{\frac{\xi_r}{3-2\xi_r}}{\frac{1-\xi_r}{3-2\xi_r} \left(\frac{2-2\xi_r}{3-2\xi_r}\right)^2} = \frac{\xi_r (3-2\xi_r)^2}{4(1-\xi_r)^3} ; K = K_P \cdot K_f \rightarrow K_P = 4,796 \cdot 10^{-3}$$

$$K_P = \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\sum \nu_i} K_N$$

$$\left(\frac{P}{P^0}\right)^{-2} = \frac{K_P}{K_N} \rightarrow \frac{P}{P^0} = \sqrt{\frac{K_N}{K_P}} = \sqrt{\frac{\xi_r (3-2\xi_r)^2}{4(1-\xi_r)^3} \cdot \frac{1}{4,796 \cdot 10^{-3}}}$$

$$\frac{P}{P^0} = 99,94 \approx 100$$

$$P = 100 \text{ atm, за већи } \xi_r, P \uparrow \left(\begin{matrix} K_N \uparrow \rightarrow \xi_r \uparrow \\ \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\sum \nu_i} \downarrow, P \uparrow \end{matrix} \right)$$

6. $P^\circ = 1 \text{ bar}$

$$\Delta S^\circ (\text{bar}) = \Delta S^\circ (\text{atm}) + (0,109 \text{ J/Kmol}) \sum \nu_i$$

$$\Delta G^\circ (\text{bar}) = \Delta G^\circ (\text{atm}) - (0,109 \text{ J/Kmol}) T \sum \nu_i$$

$$K (\text{bar}) = K (\text{atm}) (1,01325)^{\sum \nu_i}$$

$$\begin{cases} K_1 = \prod \left(\frac{P}{P_i^\circ} \right)^{\nu_i} \\ K_2 = \prod \left(\frac{P}{P_2^\circ} \right)^{\nu_i} \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{K_1}{K_2} = \prod \left(\frac{P_2^\circ}{P_1^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod \left(\frac{10^5 \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}} \right)^{\nu_i} \\ \rightarrow K_1 = K_2 \prod \left(\frac{1}{1,01325} \right)^{\nu_i} = K_2 \left(\frac{1}{1,01325} \right)^{\sum \nu_i} \end{array} \right.$$

7. $T = 823 \text{ K}$

$P = 1 \text{ bar}$



$\alpha = 0,47$

$K_p, K_c = ?$

$P^\circ = 1 \text{ bar}, c^\circ = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

	COCl_2	Cl_2	CO
Стехиометријски коефицијенти (ν_i)	-1	1	1
Број молекула на почетку реакције	n_0	0	0
Број молекула у равнотежи	$n_0 - \alpha n_0$	αn_0	αn_0
Молекулска ефикасија у равнотежи	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$

$$K_p = K_n = \frac{N_{\text{CO}} N_{\text{Cl}_2}}{N_{\text{COCl}_2}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 1,456$$

$$K_c = \left(\frac{P^\circ}{c^\circ RT} \right)^{\sum \nu_i} K_p = \left(\frac{10^5 \text{ Pa}}{10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 8,314 \text{ J/Kmol} \cdot 823 \text{ K}} \right) \cdot 1,456 = 0,0213$$



$n(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 0,00645 \text{ mol}$

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,001 \text{ mol}$

$V = 0,845 \text{ L}$

$n(\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}) = 0,000784 \text{ mol}$

	C_5H_{10}	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$
Стехиометријски коефицијенти (ν_i)	-1	-1	1
Број молекула на почетку реакције	0,00645	0,001	0
Број молекула у равнотежи	$0,00645 - \xi_r$	$0,001 - \xi_r$	$\xi_r = 0,000784$

$$K_c = \frac{\frac{c_{\text{ефикас}}}{c^\circ}}{\frac{c_1}{c^\circ} \cdot \frac{c_2}{c^\circ}} = \frac{\frac{n_{\text{ефикас}}}{V} \cdot c^\circ}{\frac{n_1}{V} \cdot \frac{n_2}{V}} = \frac{n_{\text{ефикас}} \cdot V c^\circ}{n_1 \cdot n_2} = \frac{0,000784 \text{ mol} \cdot 0,845 \text{ L}}{0,005666 \cdot 0,000216} = 541,3$$

9. $T = 298,15 \text{ K}, c^\circ = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 \text{ mol}$

$n(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0,091 \text{ mol}$

$V = 63 \text{ ml}$

$\xi_r(\text{CH}_3\text{CHO}) = 90,72\%$

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	H_2O
Стехиометријски коефицијенти ν_i	-2	-1	1	1
Број молекула на почетку реакције	1	0,091	0	0
Број молекула у равнотежи	$1 - 2\xi_r$	$0,091 - \xi_r$	ξ_r	ξ_r



$V' = 500 \text{ ml}, \xi_r' = ?$

Број молекула CH_3CHO који је изреатовао: $0,091 \cdot 0,9072 = 0,0826 = \xi_r$

$$K_c = \frac{\frac{c_{\text{ац}}}{c^\circ} \cdot \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{c^\circ}}{\left(\frac{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{c^\circ}\right)^2 \cdot \frac{c_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{c^\circ}} = \frac{\frac{n_{\text{ац}}}{V} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} c^\circ}{\left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V}\right)^2 \cdot \frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{V}} = \frac{n_{\text{ац}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 \cdot n_{\text{CH}_3\text{CHO}}} c^\circ V =$$

$$= \frac{\xi_r \cdot \xi_r \cdot c^\circ V}{(1-2\xi_r)^2 (0,091-\xi_r)} = 0,0734$$

$$V' = 500 \text{ mL} \rightarrow I = \frac{\xi_r'^2}{(1-2\xi_r')^2 (0,091-\xi_r')} = \frac{K_c}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{ K}} = 0,1468$$

Једначина директне линије по ξ_r' . Решавање или метода проба и грешке.

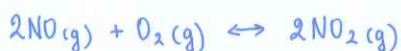
Нпр. $\xi_r' = 0,07 \rightarrow I = 0,315$ (мање)

$\xi_r' = 0,06 \rightarrow I = 0,150$ (мање)

$\xi_r' = 0,0597 \rightarrow I = 0,1468 \rightarrow$ када је $V' = 500 \text{ mL}$, $\xi_r = 0,0597$

Изреатовао је $\frac{0,0597}{0,091} \cdot 100\% = 65,6\%$ ацетиалдехида.

10. $T = 617,15 \text{ K}$
 $P = 1 \text{ бар}$



а) $K_N, K = ?$

б) $K_N, K = ?$ на $P = 10 \text{ бар}$

	NO	O ₂	NO ₂
V_i	-2	-1	2
n_o	$2n_o$	n_o	0
n_r	$2n_o - 2\xi_r$	$n_o - \xi_r$	$2\xi_r$
N_i	$\frac{2n_o - 2\xi_r}{3n_o - \xi_r}$	$\frac{n_o - \xi_r}{3n_o - \xi_r}$	$\frac{2\xi_r}{3n_o - \xi_r}$

$$2n_o - 2\xi_r + n_o - \xi_r + 2\xi_r = 3n_o - \xi_r$$

Укупно n на почетку: $3n_o$

Укупно n у равнотежи: $3n_o - \xi_r$

$$(100\% - 25\%) \cdot 3n_o = 3n_o - \xi_r$$

$$0,75 \cdot 3n_o = 3n_o - \xi_r$$

$$\xi_r = 0,75n_o$$

$$a) K_N = \frac{\left(\frac{2\xi_r}{3n_o - \xi_r}\right)^2}{\left(\frac{n_o - \xi_r}{3n_o - \xi_r}\right) \left(\frac{2n_o - 2\xi_r}{3n_o - \xi_r}\right)^2}$$

$$K_N = K$$

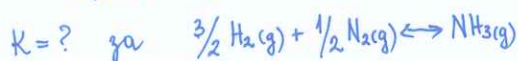
$$b) K = K_P = K_N \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\sum \nu_i}; \quad K_N = \frac{K}{\left(\frac{10}{1}\right)^{-1}}$$

11. N_2, H_2

$$T = 450^\circ\text{C}$$

$$P = 10,13 \text{ бар}, P^\circ = 1 \text{ бар}$$

$$2,04\% \text{ NH}_3$$



	H ₂	N ₂	NH ₃
V_i	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1
n_o	3	1	0
n_r	$3 - \frac{3}{2}\xi_r$	$1 - \frac{1}{2}\xi_r$	ξ_r
N_i	$\frac{3 - \frac{3}{2}\xi_r}{4 - \xi_r}$	$\frac{1 - \frac{1}{2}\xi_r}{4 - \xi_r}$	$\frac{\xi_r}{4 - \xi_r}$

$$n_{r(\text{u})} = 4 - \xi_r$$

$$\frac{\xi_r}{4 - \xi_r} = 0,0204 \rightarrow \xi_r = 0,08$$

$$K = K_P = \frac{N_{\text{NH}_3}}{(N_{\text{H}_2})^{3/2} (N_{\text{N}_2})^{1/2}} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^4 = 6,47 \cdot 10^{-3}$$

(12.)

$$T = 1273 \text{ K}$$

$$P = 30,4 \text{ bar}$$

$$x = 17 \text{ mol. \% } \text{CO}_2$$

$$P' = 20,3 \text{ bar}, x' = ?$$

$$P^\circ = 1 \text{ bar}$$



$$K_N = \frac{(1 - 0,17)^2}{0,17} = \frac{0,83^2}{0,17} = 4,052$$

$$K_P = K_N \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = 4,052 \cdot \frac{30,4 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 123,191$$

$$P' = 20,3 \text{ bar} : K_P = 123,191$$

$$K'_N = \frac{K_P}{\frac{P}{P^\circ}} = 6,068 ; K'_N = \frac{(1 - x')^2}{x'} \rightarrow x' = 12,7\%$$

(13.)

$$V = 1 \text{ L}, P^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$n(\text{N}_2) = 0,233 \text{ mol}$$

$$n(\text{PCl}_5) = 0,341 \text{ mol}$$

$$T = 523 \text{ K}$$

$$P_{\text{rav.}} = 29,33 \text{ bar}$$

$$K = ?$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
y_i	-1	1	1
n_0	0,341	0	0
n_r	$0,341 - \xi_r$	ξ_r	ξ_r
N_i	$\frac{0,341 - \xi_r}{0,574 + \xi_r}$	$\frac{\xi_r}{0,574 + \xi_r}$	$\frac{\xi_r}{0,574 + \xi_r}$



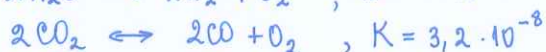
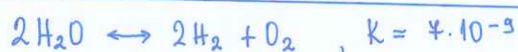
$$n_{\text{uk}} = 0,341 - \xi_r + 2\xi_r + 0,233 = 0,574 + \xi_r$$

$$n_{\text{uk}} = \frac{PV}{RT} = \frac{29,33 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/Kmol} \cdot 523 \text{ K}} = 0,6745 \text{ mol}$$

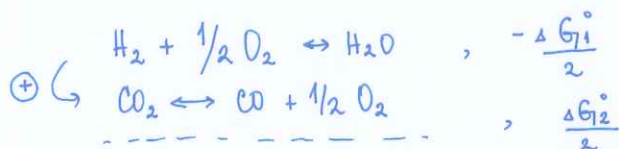
$$K = K_P = \frac{\left(\frac{\xi_r}{0,574 + \xi_r} \right) \left(\frac{\xi_r}{0,574 + \xi_r} \right) \cdot 29,33}{\frac{0,341 - \xi_r}{0,574 + \xi_r}} = 1,81$$

$0,341 + \xi_r + 0,233 = 0,6745 \rightarrow \xi_r = 0,10053$

(14.)



$$T = 1823 \text{ K}$$



$$\Delta G^\circ = -\frac{\Delta G_1^\circ}{2} + \frac{\Delta G_2^\circ}{2} ; -RT \ln K = RT \ln \sqrt{K_1} - RT \ln \sqrt{K_2}$$

$$-RT \ln K = RT \ln \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

$$K = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 10^{-3}}} = 2,14$$

(15.)



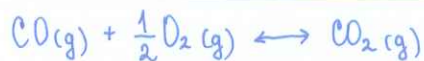
$$K_1 = 0,186, \quad T_1 = 450\text{K}$$

$$K_2 = 1,48, \quad T_2 = 500\text{K}$$

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

$$\Delta H^\circ = - \frac{R \ln K_2/K_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} = 44,6 \text{ kJ/mol}$$

(16.)



$$K = ? \quad \text{на } T = 298,15\text{K}$$

$$\text{a) } \Delta G_R^\circ$$

$$\text{b) } \Delta H_R^\circ \text{ и } \Delta S^\circ$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ =$$

$$= -282984 \text{ J/mol} - (-298,15\text{K} \cdot 86,503 \text{ J/mol})$$

$$= -257,193 \text{ kJ/mol}$$

$$K_2 = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = 1,15 \cdot 10^{45}$$

$$\hookrightarrow K_1 = K_2$$

$$\text{a) } \Delta G_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ = \Delta G_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta G_{f,\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta G_{f,\text{O}_2}^\circ$$

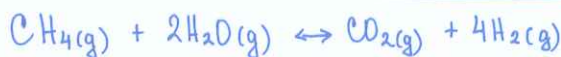
$$= -394,359 - (-137,168) = -257,191 \text{ kJ/mol}$$

$$K_1 = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{-\frac{257191 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot 298,15\text{K}}} = 1,15 \cdot 10^{45}$$

$$\text{b) } \Delta H_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ = \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{f,\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_{f,\text{O}_2}^\circ = -393,509 - (-110,525) = -282,984 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_R^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ = S_{\text{CO}_2}^\circ - S_{\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^\circ = 213,74 - 197,674 - \frac{1}{2} \cdot 205,138 = -86,503 \text{ J/mol}$$

(17.)



$$T = 1000\text{K}$$

$$\Delta G_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ = 4 \Delta G_{f,\text{H}_2}^\circ + \Delta G_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta G_{f,\text{CH}_4}^\circ - 2 \Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}}^\circ = -30,198 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = 37,8$$

(18.)

$$\Delta G_R^\circ, K, \alpha = ?$$



$$T = 500\text{K}$$

	N_2O_4	NO_2
ν_i	-1	2
n_0	n_0	0
n_r	$n_0 - \alpha n_0$	$2\alpha n_0$
n_i	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$

$$\rightarrow n_0 + \alpha n_0 = n_{\text{ук}}$$

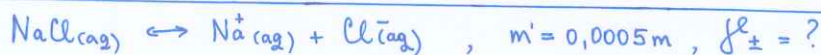
$$\Delta G_R^\circ = 2 \Delta G_{f,\text{NO}_2}^\circ - \Delta G_{f,\text{N}_2\text{O}_4}^\circ = -30,375 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = 1490,6$$

$$K = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$\alpha = 0,9987 \text{ (скопо поштина дисоцијација)}$$

(19.)



$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+1)^2 \cdot 0,0005 + (-1)^2 \cdot 0,0005] = 0,0005$$

$$\log f_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |(+1)(-1)| \sqrt{0,0005}$$

$$\log f_{\pm} = -0,01138 \rightarrow f_{\pm} = 0,974$$

20. $\gamma_{\pm} = ?$

$m' = 0,0001 \text{ m}$ MgSO_4



$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+2)^2 \cdot 0,0001 + (-2)^2 \cdot 0,0001] = 0,0004$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 ((+2)(-2)) \sqrt{0,0004} = -0,04072$$

$$\gamma_{\pm} = 0,911$$



$\theta = 25^\circ\text{C}$

$\Delta G_R^\circ = ?$

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = -RT \ln a_{\pm}^2$$

$$= -RT \ln \left[\left(\frac{m_{\pm}}{m^\circ} \right)^2 \gamma_{\pm}^2 \right]$$

$a_{\text{AgCl}} = 1$; $m^\circ = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

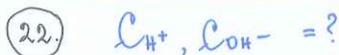
$m_{\pm} = (m_{\text{Ag}^+} m_{\text{Cl}^-})^{1/2} = 1,244 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+1)^2 \cdot 1,244 \cdot 10^{-5} + (-1)^2 \cdot 1,244 \cdot 10^{-5}] = 1,244 \cdot 10^{-5}$

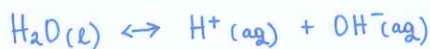
$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |(+1)(-1)| \sqrt{1,244 \cdot 10^{-5}} = -1,8168 \cdot 10^{-3}$

$\gamma_{\pm} = 0,996$

$\Delta G_R^\circ = -8,314 \text{ J/mol} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln [(1,244 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 0,996^2] = 55,9 \text{ kJ/mol}$



$K_{\text{IP}} = 10^{-14}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}}$

$a_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = 1$

$K_{\text{IP}} = K = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\pm} = 10^{-14}$

$K_{\text{IP}} (\text{мало}) \rightarrow \gamma_{\pm} = 1$

$m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$, (за ниске $c \rightarrow m=c$)

$\text{C}_{\text{H}^+} = \text{C}_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$