

Uwaga: We wszystkich zadaniach założyć $\Delta C_p = 0$.

1. Zmieszano 100,0 g cykloheksanu z 10,0 g acetonu. Roztwór oziębiono do na tyle niskiej temperatury, że wytrączył się kryształ. Następnie powoli go ogrzewano do temperatury, w której zniknął ostatni kryształ. Obliczyć prężność pary nasyconej nad roztworem w tych warunkach.

2. Odzyskiwanie krzemu z materiałów elektronicznych przeprowadza się poprzez reakcję: $\text{Si(s)} + 4\text{HCl(g)} = \text{SiCl}_4\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$. W reaktorze periodycznym o stałej objętości 150,0 dm³ umieszczono odpady elektroniczne zawierające 50,0 g krzemu. Jakie powinno być początkowe ciśnienie HCl(g), aby mieć gwarancję, że w temperaturze 1600 K, 90,0 % krzemu ulegnie przemianom do SiCl₄(g)? Założyć, że pozostałe składniki odpadów nie reagują z HCl. (40 min.)

3. Jaką ilość chlorku wapnia należy rozpuścić w roztworze wodnym zawierającym rozpuszczony siarczan wapnia w ilości 0,900 g na 1,00 dm³ H₂O w temperaturze 298,0 K, aby wytrącić 99,0 % siarczanu.

Wskazówka: Przyjąć wartości współczynników aktywności równe jedności.

4. W naczyniu o objętości 250,0 cm³, w którym znajdowało się w pełni osuszone i pozbawione CO₂ powietrze (21,0 % objętościowych tlenu i 79 % azotu) pod ciśnieniem 1,00 atm i w stałej temperaturze 300,0 K, umieszczono pewną ilość NiCO_{3(s)}. Następnie naczynie zamknięto i ogrzano do temperatury 380,0 K. Jaka powinna być masa dodanego węglanu, żeby ten całkowicie się rozłożył zgodnie z reakcją: $\text{NiCO}_3\text{(s)} = \text{NiO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$? Czy w tych warunkach tlenek może rozłożyć się do metalicznego niklu? Odpowiedź uzasadnić.

1. Roztwór jest układem dwuskładnikowym. Należy skorzystać z modelu Scatcharda - Hildebranda. cykloheksan (1) + aceton (2)

$$v_1 = \frac{100}{84,16} = 0,8734$$

	M_i	d_i	$\Delta H_{i,v}$	V_i^0	ρ_i	S_i
(1)	84,16	0,7739	33,12	108,75	0,9102	16,79
(2)	58,08	0,7854	31,27	74,07	0,8998	19,72
	g/mol	g/cm ³	kJ/mol	cm ³ /mol	g/cm ³	J/(mol·K)

Liczymy temp. zawieszenia fazy stałej:

$$R \ln x_1 = -\Delta H_{1,v} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1,v}} \right) - R \ln \gamma_1$$

$$R \ln \gamma_1 = \frac{V_1^0 \rho_1^2 (d_1 - d_2)^2}{T}$$

$$R \ln x_1 = -\Delta H_{1,v} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1,v}} \right) - \frac{V_1^0 \rho_1^2 (d_1 - d_2)^2}{T}$$

$$\Rightarrow T = \frac{\Delta H_{1,v} + V_1^0 \rho_1^2 (d_1 - d_2)^2}{\Delta H_{1,v} / T_{1,v} - R \ln x_1} = \frac{2,677 \cdot 10^3 \text{ J/mol} + 108,75 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot 0,8998^2 \cdot (16,79 - 19,72)^2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}}{2,677 \cdot 10^3 \text{ J/mol} / 279,7 \text{ K} - 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot \ln 0,8734}$$

$$T = 258,1 \text{ K} \quad (\text{uwaga! Niemożliwe jest wytrącenie stałego acetonu - dlaczego?})$$

Współczynniki aktywności:

$$\gamma_1 = \exp \left(\frac{V_1^0 \rho_1^2 (d_1 - d_2)^2}{RT} \right) = \exp \left(\frac{108,75 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot 0,8998^2 \cdot (16,79 - 19,72)^2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 258,1 \text{ K}} \right) = 1,004$$

$$\gamma_2 = \exp \left(\frac{V_2^0 \rho_2^2 (d_2 - d_1)^2}{RT} \right) = 1,279$$

$$p = p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 x_2 \gamma_2$$

$$p_1^0 = 1,509 \text{ kPa} \quad p_2^0 = 4,058 \text{ kPa} \quad (\text{z r-um Antoine'a})$$

$$p = 1,509 \cdot 0,8734 \cdot 1,004 + 4,058 \cdot (1 - 0,8734) \cdot 1,279 = 1,98 \text{ kPa}$$

2. $\Delta H^0 = 4 \cdot 92,31 - 662,75 = -293,57 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^0 = -18,81 - 4 \cdot 186,9 + 330,86 + 2 \cdot 130,68 = -174,16 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \right) \Rightarrow K(1600) = 3,04 \quad \text{w składowej r-um:} \quad \frac{x_3 x_4 p_0}{x_2^4 \cdot p} = K \quad p = \frac{(u_2^0 - \xi) RT}{V}$$

S_i	n_i^0	n_i	$n_i^0 - \xi$
HCl	n_2^0	$n_2^0 - 4\xi$	$n_2^0 - 4\xi$
SiCl ₄	0	ξ	$\xi / (n_2^0 - \xi)$
H ₂	0	2ξ	$2\xi / (n_2^0 - \xi)$
	$\sum n_i = n_2^0 - \xi$		

p_0 podstawiamy:

$$\frac{4 \xi^3 p_0 V}{(n_2^0 - 4\xi)^4 RT} = K$$

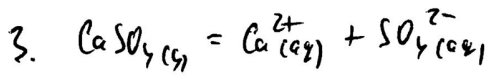
$$n_1^0 = \frac{509}{28,09 \text{ g/mol}} = 1,780 \text{ mol}$$

$$\xi = 0,90 n_1^0 = 1,602 \text{ mol}$$

$$n_2^0 = 4 \xi + \left(\frac{4 \xi^3 p_0 V}{K RT} \right)^{1/4} = 4 \cdot 1,602 \text{ mol} + \left(\frac{4 \cdot 1,602^3 \text{ mol}^3 \cdot 1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 150 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{3,04 \cdot 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 1600 \text{ K}} \right)^{1/4} = 4,98 \text{ mol}$$

$$p = \frac{n_2^0 RT}{V} = \frac{4,98 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 1600 \text{ K}}{150 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 7,08 \text{ bar}$$

$$p \approx 7,08 \text{ bar}$$



$\Delta H^\circ = 1434,5 - 572,83 - 909,27 = -17,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = -106,5 - 53,1 + 20,1 = -139,5 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$

$K(298) = 6,282 \cdot 10^{-5}$

W stanie równowagi: $\frac{c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_0^2} = K$

$c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{CaSO}_4} = \frac{0,01 \text{ mol}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,01 \text{ mol}_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaSO}_4} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}} V} = \frac{0,01 \cdot 0,98}{136,14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0,997 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 6,631 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg H}_2\text{O}}$

$c_{\text{Ca}^{2+}} \approx c_{\text{Ca}^{2+}}$

$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{c_0^2 K}{c_{\text{CaSO}_4}} = \frac{6,282 \cdot 10^{-5}}{6,631 \cdot 10^{-5}} = 0,948 \frac{\text{mol}}{\text{kg H}_2\text{O}}$

W metrze w 1 dm³ $\Rightarrow c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{n}{V} = \frac{0,948 \cdot 0,997}{1000 \cdot 10^{-3}} = 0,945 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

$c_{\text{Ca}^{2+}} \approx 0,945 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow m_{\text{Ca}^{2+}} \approx 0,945 \text{ mol}$

4. $\Delta H^\circ = 694,54 - 239,74 - 393,52 = 61,28 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S^\circ = -86,19 + 37,99 + 218,79 = 170,59 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

$P_r = P_0 K = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right) = 3,070 \text{ bar} \quad (T=380 \text{ K})$

Całkowity rozkład NiCO_3 dla $\frac{nKT}{V} = P_r$

$n = \frac{P_r V}{RT} = \frac{3,07 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 250 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 380 \text{ K}} = 0,0243 \text{ mol}$

$m_{\text{NiCO}_3} \leq 0,0243 \text{ mol} \cdot 118,7 \text{ g/mol} = 2,88 \text{ g}$

Dla reakcji: $\text{NiO}(s) = \text{Ni}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g)$ $P_r(T=380 \text{ K}) = 9,0 \cdot 10^{-57} \text{ bar}$
 Wartość ta zdecydowanie jest mniejsza od ciśnienia cząstkowego tlenu w atmosferze \Rightarrow NiO nie rozłoży się do Ni