

1. Obliczyć równowagowe stężenia reagentów w stanie równowagi w temperaturze 1200 K względem reakcji $N_2O_{(g)} + O_{2(g)} = NO_{(g)} + NO_{2(g)}$, pod stałym ciśnieniem 5 bar. Reakcja zachodzi w wyniku zmieszania substratów w stosunku stechiometrycznym.

Uwaga. W zad. 1 i 2 można założyć $\Delta c_p^0 = 0$.

2. W naczyniu o stałej objętości $V = 100 \text{ cm}^3$, wypełnionym powietrzem o wilgotności względnej 39 % w temperaturze 298 K, umieszczono 100 mg $Co(OH)_2$ i następnie szczelnie je zamknięto. Jedynym możliwym procesem jest reakcja rozkładu: $Co(OH)_{2(s)} = CoO_{(s)} + H_2O_{(g)}$. Obliczyć ilości reagentów w stanie równowagi dla $T = 313 \text{ K}$.

Uwaga. Wilgotność względna to stosunek prężności cząstkowej pary wodnej do prężności pary nasyconej.

3. Do jakiego ciśnienia należy rozprężyć izotermicznie ($T = 298 \text{ K}$) równomolową cieklą mieszaninę *n*-heksanu i *n*-dekanu, aby ilości wrzącej cieczy i pary nasyconej (wyrażone w molach) były jednakowe? Jakie będą ułamki molowe *n*-heksanu w poszczególnych fazach w stanie równowagi?

4. Oszacować współrzędne punktu eutektycznego dla mieszaniny butanonu i *n*-pentanu, przyjmując: (i) równość entalpii topnienia obu składników przy założeniu, że równają się średniej arytmetycznej entalpii dla butanonu i *n*-pentanu, i (ii) doskonałość roztworu ciekłego (w rzeczywistości mieszanina wykazuje silne dodatnie odchylenia od doskonałości). Jaka będzie prawdziwa temperatura eutektyczna w stosunku do obliczonej - wyższa, czy niższa?

1. $\Delta H^0 = -82,05 + 90,29 + 33,10 = 41,34 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta S^0 = -219,96 - 205,04 + 210,76 + 240,04 = 25,77 \text{ J/K mol}$

$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right)$

$K = \exp\left[\frac{-41,34 \cdot 10^3 + 25,77 \cdot 8,314}{1200}\right] = 0,3520$

	n_i^0	n_i	X_i	
N_2O	1	$1-\xi$	$\frac{1-\xi}{2}$	$\frac{X_{NO} \cdot X_{NO_2}}{X_{N_2O} \cdot X_{O_2}} = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = K$
O_2	1	$1-\xi$	$\frac{1-\xi}{2}$	$\frac{\xi}{1-\xi} = \pm K^{1/2}$
NO	0	ξ	$\frac{\xi}{2}$	$\xi = \frac{\pm K^{1/2}}{1 \pm K^{1/2}}$
NO_2	0	ξ	$\frac{\xi}{2}$	
$\sum n_i = 2$				

ponieważ $0 \leq \xi \leq 1 \Rightarrow \xi^* = \frac{K^{1/2}}{1+K^{1/2}}$
 $\xi^* = \frac{0,3520^{1/2}}{1+0,3520^{1/2}} = 0,3729$

$X_{NO} = X_{NO_2} = 0,1862$; $X_{N_2O} = X_{O_2} = 0,3138$

2. Uwaga! K -ga zachodzi dla $T = 313 \text{ K}$, a wilgotności pary określone w $T = 298 \text{ K}$.
 $\Delta S^0 = -79,0 + 52,85 + 188,34 = 162,69 \text{ J/K mol}$

$\Delta H^0 = 539,7 - 237,37 - 241,83 = 60,13 \text{ kJ/mol}$
 $p_r = p_0 K = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) = 1 \text{ bar} \cdot \exp\left[\frac{-60,13 \cdot 10^3 + 162,69 \cdot 8,314}{313}\right] = 2,906 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

$p_{H_2O}(298) = 0,39 \cdot \exp\left[A - \frac{B}{(T-298)-C}\right] = 0,39 \cdot \left[\exp(18,309 - \frac{7816,4}{298-46,13})\right] \frac{1,01325}{760} = 1,215 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

$p_{H_2O}(313) \Rightarrow$ powiększyć objętość naczynia i kilka moli H_2O wstąpi w fazę ciekłą (w chwili początkowej) $\Rightarrow p_{H_2O}(313) = \frac{313}{298} \cdot p_{H_2O}(298) = 1,277 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

$p_{H_2O} < p_r \Rightarrow Co(OH)_2$ zacznie się rozpaść. Tętu; znak " oznacza stan początkowy, " - stan końcowy

$n_{Co(OH)_2}^0 = \frac{m}{M} = \frac{100 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{92,95 \text{ g/mol}} = 1,076 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Gdyby $Co(OH)_2$ całkowicie się rozpał, ciśnienie wynosiłoby:

$p_{max} = \frac{n_{H_2O}^0 + n_{Co(OH)_2}^0 RT}{V} = p_{H_2O}^0 + \frac{n_{Co(OH)_2}^0 RT}{V} = 1,277 \cdot 10^{-2} \text{ bar} + \frac{1,076 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 313}{100 \cdot 10^{-6}} \cdot 10^{-5} \text{ bar}$

$p_{max} = 0,2928 \text{ bar} \Rightarrow$ WNIOSK: końcowe ciśnienie $p_{H_2O}'' = p_r = 2,906 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ i w stanie r-gi będą występowały wszystkie reagenty.

$p_r = \frac{n_{H_2O}'' (\Delta n_{H_2O} + n_{H_2O}^0)}{V} = \frac{n_{CoO}'' RT}{V} + p_{H_2O}^0 \Rightarrow n_{CoO}'' = \frac{(p_r - p_{H_2O}^0) \cdot V}{RT}$

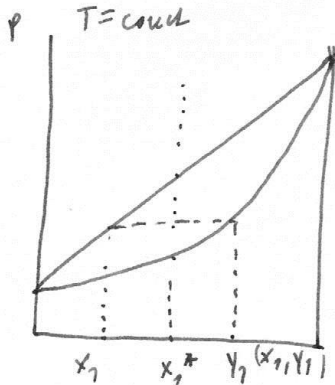
$n_{CoO}'' = \frac{(2,906 - 1,277) \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 313} = 6,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$n_{Co(OH)_2}^1 = n_{Co(OH)_2}^0 - n_{CoO}'' = 1,073 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Kol. 14 (15.01.2019) c.d.

Takie same ilości faz \Rightarrow z reguły dzwigni.

3.



$$\left. \begin{aligned} y_1 - x_1^* &= x_1^* - x_1 & (1) \\ p y_1 &= p_1^0 x_1 & (2) \\ p y_2 &= p_2^0 x_2 & (3) \end{aligned} \right\}$$

Dla $T = \text{const} \Rightarrow$ układ r-u z 3 uwarunkowanymi: P, x_1, x_2

$$\Sigma (1) \quad y_1 = 2x_1^* - x_1$$

Najprościej jest przez podstawić $x_1^* = \frac{1}{2}$, wtedy $y_1 = 1 - x_1$

Odpowiedź: $y_1 = x_2, y_2 = x_1$ (co zwrócić bezpośrednio wynika z wykresu \leftarrow)

$$\left\{ \begin{aligned} p y_1 &= p_1^0 x_1 \\ p y_2 &= p_2^0 x_2 \\ y_1 &= x_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} p x_2 &= p_1^0 x_1 \\ p x_1 &= p_2^0 x_2 \end{aligned} \right. \Rightarrow p(1-x_1) = p_1^0 x_1 \Rightarrow p - p x_1 = p_1^0 x_1 \Rightarrow x_1 = \frac{p}{p_1^0 + p}$$

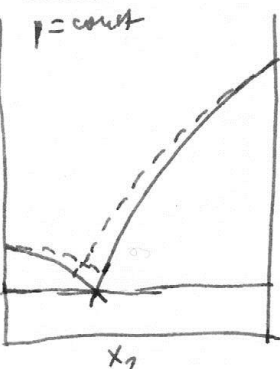
$$p^2 = p_1^0 p_2^0 \Rightarrow p = (p_1^0 p_2^0)^{1/2} \quad p_1^0 = \left[\exp(15,837 - \frac{2697,6}{298-48,78}) \right] \frac{101,325}{760} = 20,04 \text{ kPa}$$

$$p = (20,04 \cdot 0,171)^{1/2} = 1,85 \text{ kPa}$$

$$p_2^0 = \left[\exp(16,011 - \frac{2456,8}{298-78,67}) \right] \frac{101,325}{760} = 0,171 \text{ kPa}$$

$$x_1 = \frac{p}{p_1^0 + p} = \frac{1,85}{20,04 + 1,85} = 0,085 \quad y_1 = x_2 = 1 - x_1 = 0,915$$

4.



$$\left\{ \begin{aligned} \ln x_1 &= -\frac{\Delta H_{f1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f1}} \right) & \Delta H_{f1} \approx \Delta H_{f2} = \Delta H_f \\ \ln(1-x_1) &= -\frac{\Delta H_{f2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f2}} \right) & \Delta H_f = \frac{1}{2}(8,439 + 8,393) = 8,416 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \right.$$

$$\ln x_1 - \ln(1-x_1) = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_{f1}} - \frac{1}{T_{f2}} \right)$$

$$\frac{x_1}{1-x_1} = \exp \left[\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_{f1}} - \frac{1}{T_{f2}} \right) \right] = a$$

$$x_1 = a - a x_1 \Rightarrow x_1 = \frac{a}{a+1}$$

$$x_1 = \frac{\exp \left[\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_{f1}} - \frac{1}{T_{f2}} \right) \right]}{1 + \exp \left[\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_{f1}} - \frac{1}{T_{f2}} \right) \right]} = \frac{\exp \left[\frac{8,416 \cdot 10^3}{8,317} \left(\frac{1}{186,5} - \frac{1}{193,4} \right) \right]}{1 + \exp \left[\frac{8,416 \cdot 10^3}{8,317} \left(\frac{1}{186,5} - \frac{1}{193,4} \right) \right]} = 0,1636$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f1}} = -\frac{R \ln x_1}{\Delta H_{f1}}$$

$$T = \left(\frac{1}{T_{f1}} - \frac{R \ln x_1}{\Delta H_{f1}} \right)^{-1}$$

$$T = \left(\frac{1}{186,5} - \frac{8,317 \ln 0,1636}{8,416 \cdot 10^3} \right)^{-1} = 139,8 \text{ K}$$

Dodatunek odchylenia od doskonałości \Rightarrow rzeczywista temperatura wrzenia od doskonałej (linia przerywana na wykresie) \Rightarrow rzeczywista temperatura eutektyczna będzie wyższa od $T = 139,8 \text{ K}$