

1. Obliczyć prężność pary nasyconej nad roztworem powstałym przez rozpuszczenie 12 g n-dodekanu w 100 g 1-butanolu w temperaturze 340 K.
 Uproszczenie. Można pominąć prężność pary n-dodekanu, który w tych warunkach jest składnikiem praktycznie nielotnym.
 W celu przyspieszenia obliczeń podajemy, że parametry rozpuszczalności dodekanu i 1-butanolu wynoszą kolejno: 16,09 i 23,30 J^{1/2}cm^{-3/2}.
2. Przy oziębianiu ciekłej mieszaniny toluenu i benzenu, pierwsze kryształy stałego benzenu pojawiły się w temperaturze 270 K. Obliczyć skład roztworu.
3. Do naczynia o stałej objętości 100 dm³ i w temperaturze 400 K, wprowadzono NOCl_(g), O_{2(g)} i NO₂Cl_(g) w proporcjach objętościowych 1:1:5. Początkowe ciśnienie wynosiło 2 bar. W którą stronę będzie zachodzić reakcja: NOCl_(g) + 1/2 O_{2(g)} ⇌ NO₂Cl_(g)?
 Uproszczenie: Można założyć Δc_p⁰ = 0.
4. 0,5 g FeCl₃·6H₂O_(s) umieszczono w opróżnionym uprzednio naczyniu o stałej objętości V = 100 dm³. Następnie naczynie zamknięto, utrzymując stałość temperatury, równej 320 K. Obliczyć jego zawartość po ustaleniu się stanu równowagi.
 Uproszczenie: Można założyć Δc_p⁰ = 0.

(1) - n-dodekan; (2) - 1-butanol

$$p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 \approx p_2^0 x_2$$

$$x_2 = \frac{100 / 74.12}{100 / 74.12 + 12 / 170} = 0,9503$$

$$p_2 = \frac{x_2 v_2^0}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} = \frac{91,96 \cdot 0,9503}{228,13(1-0,9503) + 91,96 \cdot 0,9503} = 0,8852$$

Ba obliczenia molowe obu składników wywaru:

$$v_1^0 = \frac{M_1}{d_1} = \frac{170 \text{ g/mol}}{0,74529 \text{ g/cm}^3} = 228,13 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$v_2^0 = \frac{M_2}{d_2} = \frac{74,12 \text{ g/mol}}{0,8060 \text{ g/cm}^3} = 91,96 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

δ₂ liczymy z modelu roztworu regularnego:

$$\gamma_2 = \exp \left[\frac{v_2^0 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \right]$$

$$\gamma_2 = \exp \left[\frac{91,96 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot (1 - 0,8852)^2 \cdot (16,09 - 23,30) \text{ cm}^{-3/2} \cdot \text{J}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 340 \text{ K}} \right] = 1,0226$$

$$p_2^0 = \exp \left(A - \frac{B}{T-C} \right) = \exp \left(17,216 - \frac{3737,0}{340 - 94,93} \right) = 84,91 \text{ mmHg}$$

$$p = p_2^0 x_2 \gamma_2 = 84,91 \text{ mmHg} \cdot 0,9503 \cdot 1,0226 = 82,51 \text{ mmHg}$$

2. Z równania rozprężalności (można przyjąć γ₁ = 1, ze względu na podobieństwo obu składników):

$$RT \ln x_1 = - \Delta H_{f,1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b,1}} \right) \Rightarrow x_1 = \exp \left[- \frac{\Delta H_{f,1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b,1}} \right) \right] = \exp \left[- \frac{9,866 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{270 \text{ K}} - \frac{1}{278,7 \text{ K}} \right) \right]$$

$$x_1 = 0,872$$

3. Problem można rozstrzygnąć, porównując iloraz reakcji (170^{1/2}) ze stałą równowagi:

a) Liczymy stałą równowagi:

$$\Delta H^0(298) = -54,71 + 12,13 = -39,58 \text{ kJ/mol}; \Delta S^0(298) = -261,68 - \frac{1}{2} \cdot 205,07 + 272,19 = -92,03 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Ponieważ ΔG⁰ = 0 ⇒ ΔH⁰(T) = ΔH⁰(298); ΔS⁰(T) = ΔS⁰(298)

$$K = \exp \left(- \frac{\Delta G^0}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \right) = \exp \left(\frac{39,58 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 400} - \frac{92,03}{8,314} \right) = 2,30$$

$$\prod a_i^{v_i} = \frac{x_3 p_0}{x_1 x_2^{1/2} p^{1/2}} = \frac{(1/7)}{(1/7)(1/7)^{1/2} 2^{1/2}} = 9,35 > K, \text{ co wynika bez reakcji. W lewo} \leftarrow$$

4. a) Liczymy stałą i ciśnienie równowagi:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0(298) = 2223,8 - 391,11 - 6 \cdot 241,83 = 381,41 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = \Delta S^0(298) = -352,33 + 142,22 + 6 \cdot 188,84 = 922,93 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$K = \exp \left(- \frac{\Delta G^0}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \right) = \exp \left(- \frac{381,41 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 320} + \frac{922,93}{8,314} \right) = 8,905 \cdot 10^{-15}$$

$$p_r = p_0 K^{1/6} = 1 \text{ bar} \cdot (8,905 \cdot 10^{-15})^{1/6} = 4,553 \cdot 10^{-3} \text{ bar} = 455,3 \text{ Pa}$$

b) Określamy zawartość ilorazu reakcji z ξ (co jest równowagą roztworu: p_{H2O} z ciśn. równowagowym)

	n _i ⁰	n _i
FeCl ₃ ·6H ₂ O	n ₀	n ₀ - ξ
FeCl ₃	0	ξ
H ₂ O(g)	0	6ξ
Σ n _i	6ξ	

$$p_{H_2O} = p(\xi) = \frac{6\xi RT}{V} = p_r$$

$$\xi = \frac{p_r V}{6RT} = \frac{455,3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{6 \cdot 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 320 \text{ K}} = 2,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Zakres zmienności ξ ⇒ 0 ≤ ξ ≤ n₀; n₀ = $\frac{0,5 \text{ g}}{270,32 \text{ g/mol}} = 1,850 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Obliczone ξ wypadają się poza dopuszczalny zakres ⇒ w stanie 1-1-1 ξ = n₀ (obecne tylko produkty)

Ilości reagentów w stanie r-p: (hydrat) = 0; FeCl₃ = 1,850 · 10⁻³ mol; H₂O = 1,11 · 10⁻² mol