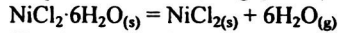


1. Jaka powinna być wilgotność względna powietrza, aby hydrat $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ był trwały „na powietrzu” (w otwartym naczyniu) w temperaturze 298 K, względem reakcji



Wyjaśnienie: Wilgotność względna to stosunek cząstkowej prężności pary wodnej do prężności maksymalnej w danej temperaturze (czyli prężności pary nasyconej).

2. Zmieszano $\text{CS}_2_{(g)}$ i parę wodną w stosunku objętościowym 1:1 i w takiej ilości, że ciśnienie w zamkniętym naczyniu o objętości $V = 2 \text{ m}^3$ wyniosło 5 bar. Po ustaleniu się równowagi względem reakcji $\text{CS}_2_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{COS}_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ temperatura wyniosła 1700 K. Obliczyć skład naczynia w tych warunkach.

Uproszczenie: Można założyć $\Delta c_p^0 = 0$.

3. Mieszanie acetonu (1) i n-heksanu (2) o składzie $x_1 = 0,45$ ochładza się od temperatury 300 K. Obliczyć temperaturę, w której pojawiają się pierwsze kryształy fazy stałej i określić ich skład.

Wskazówka: Przyjąć, że układ ten jest eutektykiem prostym.

W celu przyspieszenia obliczeń podajemy, że parametry rozpuszczalności acetonu i n-heksanu wynoszą kolejno: 19,72 i 14,91 $\text{J}^2 \text{cm}^{-3/2}$.

4. Stwierdzono, że ciepla mieszanina 1-butanolu (1) i izobutanolu (2) o składzie $x_1 = 0,300$, jest w równowadze z parą w temperaturze 40 °C. Obliczyć skład fazy gazowej.

1. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hydrate trwały, jeśli:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} \geq p^*$$

$$\Delta H^0 = 2107,1 - 307,93 - 6 \cdot 241,83 = 351,19 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = -350,20 + 98,11 + 6 \cdot 188,84 = 880,95 \text{ J/K mol}$$

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

$$K = \exp\left(-\frac{351,19 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} + \frac{880,95}{8,314}\right) = 2,868 \cdot 10^{-16}$$

$$p_1 = p \cdot K^{1/6} = 2,568 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^*(298) = \exp\left(18,304 - \frac{3816,4}{298 - 46,15}\right) = 23,38 \text{ mmHg}$$

$$W = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \Rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = W \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^* \geq p$$

$$W \geq \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} = \frac{2,568 \cdot 10^{-3}}{23,38 \cdot 1,01325} = 0,0824$$

$$W \geq 8,24\%$$

2. $\Delta H^0 = -116,94 + 241,83 - 138,44 - 20,6 = -34,12 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^0 = -237,98 - 188,84 + 231,57 + 205,81 = 10,56 \text{ J/K mol}$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) = \exp\left(\frac{34,12 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 1700} + \frac{10,56}{8,314}\right) = 39,81$$

	ν_i^0	ν_i	x_i
CS_2	1	$1-\xi$	$\frac{1-\xi}{2}$
H_2O	1	$1-\xi$	$\frac{1-\xi}{2}$
COS	0	ξ	$\frac{\xi}{2}$
H_2S	0	ξ	$\frac{\xi}{2}$
$\sum \nu_i$	= 2		

$$\prod a_i^{\nu_i} = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = K \quad 0 \leq \xi \leq 1$$

$$\frac{\xi}{1-\xi} = \pm K^{1/2} \Rightarrow \xi_1 = \frac{K^{1/2}}{1+K^{1/2}}; \xi_2 = \frac{-K^{1/2}}{1-K^{1/2}}$$

Przyjmujemy ξ_1 zarówno jest u dopuszczalnych prężności $0 \leq \xi \leq 1$

$$\xi = \frac{K^{1/2}}{1+K^{1/2}} = \frac{39,81^{1/2}}{1+39,81^{1/2}} = 0,8632$$

$$x_1 = x_2 = 0,0684; x_3 = x_4 = 0,4316$$

3. Układ jest ujednostkowiony - stosujemy model wzorkowa regularnego.

$$V_1^0 = M_1/d_1 = \frac{58,08 \text{ g/mol}}{0,7847 \text{ g/cm}^3} = 74,04 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_2^0 = \frac{86,18 \text{ g/mol}}{0,6548 \text{ g/cm}^3} = 131,61 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$q_1 = \frac{x_1 V_1^0}{x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0} = \frac{0,45 \cdot 74,04}{0,45 \cdot 74,04 + 0,55 \cdot 131,61} = 0,3152$$

$$R \ln x_1 = -\Delta H_{t1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{t1}}\right) - R \ln \gamma_1 = -\Delta H_{t1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{t1}}\right) - \frac{V_1^0 q_1^2 (d_1 - d_2)^2}{T}$$

$$\frac{1}{T} \left[\Delta H_{t1} + V_1^0 q_1^2 (d_1 - d_2)^2 \right] = \Delta H_{t1}/T_{t1} - R \ln x_1 \Rightarrow T = \frac{\Delta H_{t1} + V_1^0 q_1^2 (d_1 - d_2)^2}{\Delta H_{t1}/T_{t1} - R \ln x_1} \quad (\text{składowe (1) w fazie stałej})$$

$$T_{(1)} = \frac{5,690 \cdot 10^3 + 74,04 \cdot (1 - 0,3152)^2 (19,72 - 14,91)^2}{5,690 \cdot 10^3 / 178,2 - 8,314 \cdot \ln 0,45} = 168,7 \text{ K}$$

$$T_{(2)} = \frac{13,08 \cdot 10^3 + 131,61 \cdot 0,3152^2 (19,72 - 14,91)^2}{13,08 \cdot 10^3 / 177,8 - 8,314 \cdot \ln 0,55} = 170,4 \text{ K}$$

ponieważ $T_{(2)} > T_{(1)} \Rightarrow$ surowiec krzepniejący hydro: $T = 170,4 \text{ K}$, a faza stała to ciekły C₆

4. Metoda ciekła może być potraktowana jako wzorkowa doskonała.

$$\begin{cases} p y_1 = p^0 x_1 \\ p y_2 = p^0 x_2 \end{cases} \Rightarrow p = p^0 x_1 + p^0 x_2; y_1 = \frac{p^0 x_1}{p^0 x_1 + p^0 x_2}$$

$$p_1^0 = \exp\left(17,216 - \frac{3132,0}{373,5 - 94,93}\right) = 17,13 \text{ mmHg}; p_2^0 = \exp\left(16,871 - \frac{2874,7}{373,15 - 100,31}\right) = 28,94 \text{ mmHg}$$

$$y_1 = \frac{17,13 \cdot 0,3}{17,13 \cdot 0,3 + 28,94 \cdot 0,7} = 0,2023$$