

7

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

1. Reakcję  $2C_{(grafit)} + 2H_2O_{(g)} = CH_4_{(g)} + CO_2_{(g)}$  przeprowadza się izotermicznie ( $T = 600,0 \text{ K}$ ) i izochorycznie ( $V = 15,0 \text{ m}^3$ ). Zapoczątkowano ją poprzez wprowadzenie do reaktora 4,5 kg węgla i wpompowanie takiej ilości pary wodnej, że ciśnienie wyniosło 2,5 bar. Po zakończeniu reakcji  $CO_2$  wypuszczono do atmosfery. Ile będzie to nas rocznie kosztowało (koszt emisji wynosi 25 €/1 t  $CO_2$ ), przy założeniu, że jednostkowy proces dokonuje się raz dziennie, nie wyłączając świąt i niedziel?

2. Aby woltametrycznie oznaczyć stężenie jonów  $Cl^-$  w badanym roztworze wodnym zanurza się elektrodę srebrną pokrytą warstwą  $AgCl_{(s)}$ , roztwór łączy się kluczem elektrolitycznym z półogniwem  $Mn_{(s)}|MnO_2_{(s)}|$  bufor o  $pH=12$  i mierzy się siłę elektromotoryczną (SEM). Napisać schemat takiego ogniwa oraz równania reakcji zachodzących w obu półogniwach. Jeśli stężenie  $Cl^-$  w roztworze badanym może zmieniać się w zakresie  $(1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}) \text{ mol/kg H}_2O$ , to jakie będą maksymalne różnice w mierzonej SEM dla  $T = 310,0 \text{ K}$ ?

Wskazówka: Pominąć współczynniki aktywności jonów.

3. Czy  $Ag_2CO_3_{(s)}$  będzie trwały w warunkach atmosferycznych ( $p = 1,00 \text{ bar}$ ,  $T = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ , zawartość  $CO_2$  w dolnych warstwach atmosfery = 0,0415 % objętościowych)? Jeśli tak, to w jakim zakresie temperatur będzie się rozkładał? Jeśli nie, to w jakim zakresie temperatur będzie trwały (przy takim samym pozostałych parametrach)?

4. W stałej temperaturze 298,15 K, zmieszano ze sobą 10,0  $cm^3$  n-heksanu i 10,0  $cm^3$  n-heptanu, a następnie rozprężono izotermicznie do ciśnienia 10,0 kPa. Obliczyć skład fazy ciekłej i gazowej w równowadze. Jak zmieniłby się wynik (jakościowo), gdybyśmy zmieszali bardzo różniące się objętości składników - np. (1 i 10) albo (10 i 1)  $cm^3$ ?

$$0 \leq \xi \leq \min \left\{ \frac{n_2^0}{2}, \frac{n_1^0}{2} \right\} = 187,3 \text{ mol}$$

W stanie r-g:  $\xi = \xi_{max} = 187,3 \text{ mol}$

Przebieg całej ugiel. Koszt  $CO_2/1 \text{ t} = 187,3 \cdot 44,01 \text{ g/mol} \cdot 10^{-6} \cdot 265 \cdot 25 \text{ €} = 75,2 \text{ €}$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) = 0,313$$

$$n_1^0 = \frac{4,5 \cdot 10^3}{12,01} = 374,7 \text{ mol}$$

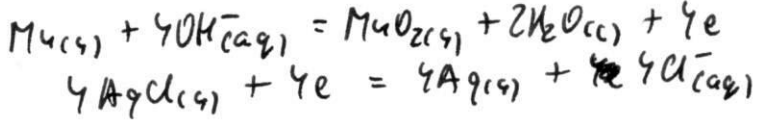
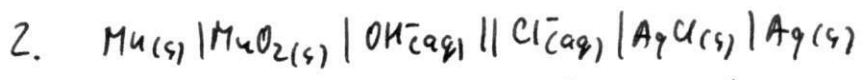
$$n_2^0 = \frac{pV}{RT} = \frac{2,5 \cdot 10^5 \cdot 15}{8,314 \cdot 600} = 751,7 \text{ mol}$$

C	$n_1^0$	$n_1^0 - 2\xi$	$(n_2^0 - 2\xi)/n_2^0$
$H_2O$	$n_2^0$	$n_2^0 - 2\xi$	
$CH_4$	0	$\xi$	$\xi/n_2^0$
$CO_2$	0	$\xi$	$\xi/n_2^0$

$$\frac{\xi^2}{(n_2^0 - 2\xi)^2} = K \Rightarrow \frac{\xi}{n_2^0 - 2\xi} = \pm K^{1/2}$$

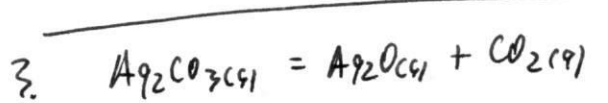
$$\xi_1 = \frac{n_2^0 K^{1/2}}{1 + 2K^{1/2}} = \frac{751,7 \cdot (0,313)^{1/2}}{1 + 2(0,313)^{1/2}} = 198,5 \text{ mol}$$

$$\xi_2 = \frac{-n_2^0 K^{1/2}}{1 - 2K^{1/2}} = 3436$$



$$E_1 - E_2 = -\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{Cl^-}^{(1)}}{c_{Cl^-}^{(2)}}\right)^4$$

$$E_1 - E_2 = -\frac{8,314 \cdot 310 \cdot 4}{4 \cdot 96485,3} \ln \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 185 \text{ mV}$$



$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) = 3,611 \cdot 10^{-6}$$

$$p_r = p_0 K = 3,611 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$p_{CO_2} = p \cdot x_{CO_2} = 1 \text{ bar} \cdot 4,15 \cdot 10^{-4} = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

$$p_{CO_2} > p_r \Leftrightarrow Ag_2CO_3 \text{ trwały } T = 20^\circ\text{C } p = 1 \text{ bar}$$

$Ag_2CO_3$  będzie się rozkładał dla  $p_{CO_2} \leq p_r = p_0 K$

Dla  $p_{CO_2} = p_r = p_0 K$

$$\ln(p_{CO_2}/p_0) = \ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \ln(p_{CO_2}/p)}$$

powinno:  $\Delta H^0 > 0 \Rightarrow T \geq \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \ln(p_{CO_2}/p)} = 341,9 \text{ K}$

4. Z Antoine'a:  $p_1^0 = 20,17 \text{ kPa}; p_2^0 = 6,116 \text{ kPa}$

utamek molarowy  $x_1 = x_1^*$  (cathowity)

$$p_1 = p_1^0 x_1; p_2 = p_2^0 x_2 \Rightarrow p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 (1 - x_1) + p_2^0$$

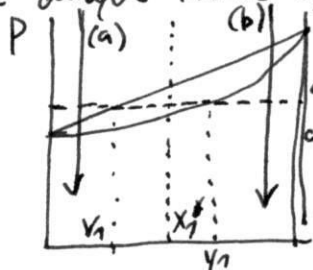
$$x_1 = \frac{p - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} = \frac{10 - 6,116}{20,17 - 6,116} = 0,276$$

$$x_1^* = \frac{d_1 v_1 / M_1}{d_1 v_1 / M_1 + d_2 v_2 / M_2} = 0,528$$

$$y_1 = \frac{p_1^0 x_1}{p} = 0,547$$

powinno:  $x_1 < x_1^* < y_1$   
 $\Rightarrow$  są to rzeczywiste składniki obu faz

Dla dwóch rozróżn w skrajach 1 i 2:



W układzie będzie albo faza gazowa (a) albo tylko faza ciekła (b)