9

9. ChF1 - 2 kol (1), 12 pkt, 24.01.21

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

1. W reaktorze z przesuwnym tłokiem o początkowej objętości V = 200 cm^3, w którym znajdowało się suche powietrze pod ciśnieniem 2,00 atm i w temperaturze 650,0 K, umieszczono 6,00 g stałego bromku amonu. Zachowując stałość temperatury (650,0 K) zwiększono objętość reaktora do takiej wielkości, że rozkładowi uległo 20 % soli. Obliczyć końcową objętość i ciśnienie, zakładając stan równowagi względem reakcji: $NH_4Br_{(s)} = NH_{3(g)} + HBr_{(g)}$.
2. Określić z dokładnością do 0,050 przedział zmienności ułamka molowego *n*-heksanu, w którym znajduje się skład eutektyczny dla mieszaniny n-heksanu i *n*-heptanu pod ciśnieniem 1,00 atm. Oszacować na tej podstawie temperaturę eutektyczną.
3. W zamkniętym naczyniu o stałej objętości 15,00 dm^3 umieszczono równomolową mieszaninę $COS_{(g)}$ i $H_{2(g)}$ w takiej ilości, że początkowe ciśnienie wynosiło 3,50 bar w temperaturze 298,0 K. Następnie naczynie podgrzano do temperatury 320,0 K. Obliczyć stężenia reagentów po ustaleniu się stanu równowagi. W reaktorze zachodzi reakcja $COS_{(g)} + H_{2(g)} = H_2S_{(g)} + CO_{(g)}$
4. Dysponujemy dwiema elektrodami drugiego rodzaju: (1) elektrodą srebrną pokryta warstwą $AgCl_{(s)}$ i elektrodą miedzianą pokrytą warstwą tlenku miedzi (II). Skonstruować ogniwo, zapisując jego (a) schemat, (b) równania reakcji zachodzących na półogniwach oraz reakcję sumaryczną. Napisać wyrażenie na siłę elektromotoryczną takiego ogniwa i obliczyć wartość standardowej siły elektromotorycznej w temperaturze 320,0 K.

1. $\Delta H^0 = 271,54 - 45,94 - 36,29 = 189,31$ kJ/mol

$\Delta S^0 = -112,81 + 192,77 + 198,7 = 278,66$ J/K·mol

$K(650) = 0,220 \Leftarrow K = \exp\left[-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right]$

W warunkach r-gi

$\frac{p^2 x_{NH_3} \cdot x_{HBr}}{p_0^2} = K \Rightarrow \frac{p^2\xi^2}{p_0^2(n_p+2\xi)^2} = K$

			x_i
NH_4Br	n_1^0	$n_1^0 - \xi$	
NH_3	0	ξ	$\frac{\xi}{(n_p+2\xi)}$
HBr	0	ξ	$\frac{\xi}{(n_p+2\xi)}$

$\sum_g n_i = n_p + 2\xi$ n_p - ilość moli w powietrzu

$p = \frac{(n_p+2\xi)RT}{V}$

Po podstawieniu: $K = \left(\frac{RT\xi}{p_0 V}\right)^2 \Rightarrow V = \frac{RT\xi}{p_0 K^{1/2}}$

Dla $a = \frac{\xi}{n_1^0}$

$V = \frac{RTan_1^0}{p_0 K^{1/2}} = \frac{8,314 \frac{J}{mol\,K} \cdot 650\,K \cdot 0,2 \cdot 0,06126\,mol}{1\cdot 10^5 \frac{N}{m^2} (0,22)^{1/2}} \cdot 10^3 \frac{dm^3}{m^3}$ $\boxed{V_2 = 1,41\ dm^3}$

$n_1^0 = \frac{6,0\ g}{97,94\ g/mol} = 0,06126$ mol

$p_2 = \frac{(n_p+2\xi)RT}{V} = \frac{n_pRT}{V} + \frac{2an_1^0RT}{V} = p_1\frac{V_1}{V_2} + \frac{2an_1^0RT}{V_2} = \left(2\cdot 1,01325 \cdot \frac{0,2}{1,41} + \frac{2\cdot 0,2\cdot 0,06126\cdot 8,314\cdot 650}{1,41\cdot 10^{-3}}\cdot 10^{-5}\right)$ bar

$\boxed{p_2 = 1,23\ bar}$

2. Skład eutektyczny znajduje się ze wzajemnych relacji temperatur rozpuszczalności C_6 (T_1) i C_7 (T_2)

$T_1 = \left(1/T_{t1} - \frac{R\ln(x_1)}{\Delta H_{t1}}\right)^{-1}$ $T_2 = \left(1/T_{t2} - \frac{R\ln(1-x_1)}{\Delta H_{t2}}\right)^{-1}$

$\Delta H_{t2} = 14,04$ kJ/mol, $T_{t2} = 182,6$ K

x_1	T_1/K	T_2/K	
0,60	168,10	166,14	$T_1 > T_2$
0,55	166,55	168,09	$T_1 < T_2$

$\Delta H_{t1} = 13,08$ kJ/mol

$T_{t1} = 177,8$ K

Ponieważ w przedziale $0,55 < x_1 \leq 0,60$ zmienia się relacja pomiędzy T_1 a $T_2 \Rightarrow$ $\boxed{\text{skład eutektyczny } 0,55 < x_1^E \leq 0,60}$

Oszacowanie temperatury eutektycznej: $T^E \cong \frac{1}{2}(168,1 + 166,55)\,K \cong 167\ K$

3. $\Delta H^0 = 138,41 - 20,6 - 110,5 = 7,31$ kJ/mol ; $\Delta S^0 = -231,57 - 130,68 + 205,81 + 197,66 = 41,22$ J/K·mol

$K(320) = 9,118$ W stanie r-gi: $\frac{x_3x_4}{x_1x_2} = K \Rightarrow \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = K$ $0 \leq \xi \leq 1$

	n_i^0	n_i	x_i
COS	1	$1-\xi$	$(1-\xi)/2$
H_2	1	$1-\xi$	$(1-\xi)/2$
H_2S	0	ξ	$\xi/2$
CO	0	ξ	$\xi/2$

$\sum n_i = 2$

$\xi = \frac{\pm K^{1/2}}{1 \pm K^{1/2}} \Rightarrow \xi_1 = \frac{9,118^{1/2}}{1 + 9,118^{1/2}} = 0,7512 \Rightarrow$ $\boxed{x_{H_2S} = x_{CO} = 0,3756 \quad x_{COS} = x_{H_2} = 0,1244}$

$\xi_2 < 0$

$\ominus\ Cu_{(s)}|CuO_{(s)}|OH^-_{(aq)}||Cl^-_{(aq)}|AgCl_{(s)}|Ag_{(s)}\ \oplus$

4. (katoda) ~~Cu~~

$AgCl_{(s)} + e = Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$

(anoda)

$Cu_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} = CuO_{(s)} + H_2O_{(c)} + 2e$

$\Delta H^0 = 2\cdot 127 + 2\cdot 229,99 - 156,06 - 2\cdot 167,16 - 285,83 = -62,23$ kJ/mol

$\Delta S^0 = -33,15 - 2\cdot 96,3 + 10\cdot 10,75 + 42,59 + 2\cdot 46,6 + 2\cdot 56,5 + 69,95 = 106,49$ J/K·mol

$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{-\Delta H^0 + T\Delta S^0}{zF} = \frac{62,23\cdot 10^3\ J/mol + 320\,K\cdot 106,49 \frac{J}{K\cdot mol}}{2\cdot 96485,3\ C/mol} = \boxed{0,50\ V}$

r-cja sumaryczna:

$Cu_{(s)} + 2AgCl_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} = CuO_{(s)} + 2Ag_{(s)} + 2Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(c)}$

$E = E^0 - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}\right)^2 = E^0 - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}$

Uwaga! R-cja na anodzie nie może zachodzić w środowisku kwaśnym, bo CuO będzie reagował z kwasem.