

1. Szczelnie zamknięte naczynie ze stali nierdzewnej jest całkowicie wypełnione 50,00 g ciekłego tetrachlorometanu (CCl₄) pod ciśnieniem p₁ = 1,00 atm. Układ podgrzano zwiększając temperaturę od 298,0 K do 350,0 K. W wyniku procesu objętość naczynia zwiększyła się o 6,0 %. Obliczyć końcowe ciśnienie i zmianę entropii.

2. Jaka najmniejsza praca jest niezbędna, aby w warunkach izotermicznych (T = -68,0°C) całkowicie zestalić 40,0 dm³ gazowego CO₂, będącego początkowo pod ciśnieniem p₁ = 0,250 atm.

Wskazówka: Praca minimalna jest pracą odwracalną. Pominąć objętość stałego CO₂.

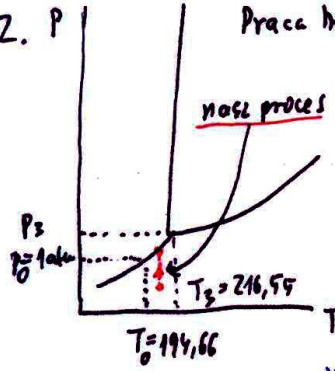
3. Czy alkeny są pożądanym składnikiem benzyny? Odpowiedz na podstawie różnicy w wartości opałowej (MJ/kg) obliczonej w warunkach (p = 1,00 bar, T = 298,0 K), pomiędzy n-oktanem i 1-oktenem (C₈H₁₈). Paliwa są cieczami, a produktami spalania są CO_{2(g)} i H₂O_(l). Entalpia parowania 1-oktenu wynosi 40,4 kJ/mol. Wskazówka: Ze energii wiązania C=O przyjąć wartość dla aldehydów.

4. W butli znajdowało się 50,0 moli gazowego azotu pod ciśnieniem 15,0 barów i w temperaturze 300,0 K. Gaz ten przetłoczono powoli (można przyjąć, że odwracalnie) do drugiej butli o większej objętości. Końcowe ciśnienie wyniosło 2,00 bary, a temperatura obniżyła się o 5,0 K. Obliczyć zmianę energii wewnętrznej.

1. $(p_1, T_1) \rightarrow (p_2, T_2) \rightarrow (p_2, T_2) \rightarrow 1$
 Końcowe ciśnienie liczymy z równania stanu doskonałego
 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \alpha (T_2 - T_1)$
 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\kappa dp \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = -\kappa (p_2 - p_1)$
 Po zsumowaniu dwóch słynących równań:
 $\ln \frac{V_2}{V_1} = \alpha (T_2 - T_1) - \kappa (p_2 - p_1)$
 $p_2 = p_1 + \frac{1}{\kappa} [\alpha (T_2 - T_1) - \ln \frac{V_2}{V_1}]$
 $p_2 / \text{bar} = 1,01325 + \frac{1}{10,5 \cdot 10^{-5}} \cdot [114 \cdot 10^{-3} \cdot (350 - 298) - \ln 1,06]$
 $p_2 = 10,6 \text{ bar}$

$n = \frac{50 \text{ g}}{153,82 \text{ g/mol}} = 0,325 \text{ mol}$
 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \Delta S_1 = n \cdot \alpha \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,325 \text{ mol} \cdot 131,7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{350 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 6,88 \text{ J/K}$
 $\Delta S_2 = -n \cdot \kappa \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} = -0,325 \text{ mol} \cdot 10,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{10,6}{1,01325} = -0,03 \text{ J/K} (*)$
 $\Delta S = (6,88 - 0,03) \text{ J/K} = 6,85 \text{ J/K}$

2. P



Praca będzie dotyczyła 2 etapów: (1) sprężenie (odwracalne) gazu od p₁ do ciśnienia równowagowego (sublimacji) = p_{sub}
 (2) resublimacja gazu (parę) aż do jego całkowitego zainicjowania w warunkach p = p_{sub} = const

Liczymy p_{sub} z równania Clausiusa - Clapeyrona

$\ln \frac{p_{sub}}{p_0} = -\frac{\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow p_{sub} = p_0 \exp \left[-\frac{\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$

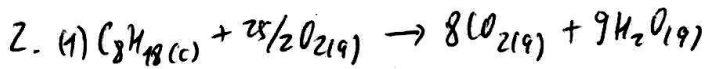
$p_{sub} = 1,01325 \text{ bar} \cdot \exp \left[-\frac{25,23 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{205,15 \text{ K}} - \frac{1}{194,66 \text{ K}} \right) \right] = 2,25 \text{ bar}$
 $n = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{0,25 \cdot 1,01325 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 205,15 \text{ K}} = 0,594 \text{ mol}$

(1) Sprężenie gazu: p₁ → p_{sub}

$dW_1 = -pdV = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_{sub}}{p_1} = 0,594 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{2,25 \text{ bar}}{0,25 \cdot 1,01325 \text{ bar}} = 2,21 \text{ kJ}$

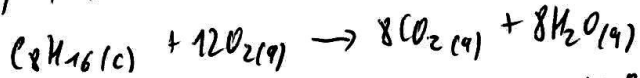
(2) Resublimacja

$W_2 = -p_{sub} (V_3 - V_2) \approx p_{sub} V_2 = p_{sub} V_1 \frac{p_1}{p_{sub}} = p_1 V_1 = 0,25 \cdot 1,01325 \cdot 10^{-5} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,013 \text{ J} = 1,01 \text{ kJ}$
 $W = W_1 + W_2 = 3,22 \text{ kJ}$



$$\Delta H_1^{\circ} = (250 - 8 \cdot 393,52 - 9 \cdot 241,83) \text{ kJ/mol} = -5074,6 \text{ kJ/mol}$$

(2) 1-olken



Ze względu na brak ΔH_f° , liczymy ΔH° ze średnich termoch. energii wiązani:

$$\Delta H_2^{\circ} \approx \Delta H_{par}(1) + 6E_{C-C} + E_{C=C} + 16E_{C-H} + 12E_{O=O} - 16E_{C=O} - 16E_{O-H}$$

$$\Delta H_2^{\circ} \approx 40,4 + 6 \cdot 347,3 + 612,8 + 16 \cdot 412,3 + 12 \cdot 498,6 - 16 \cdot 737 - 16 \cdot 464,6$$

$$\Delta H_2^{\circ} \approx -3876,6 \text{ kJ/mol}$$

Przekształcamy na 1 kg:

$$Q_1 = \frac{-\Delta H_1^{\circ}}{M/kg} = \frac{5074,6 \cdot 10^{-3} \text{ MJ/mol}}{0,11423 \text{ kg/mol}} = 44,4 \text{ MJ/kg}$$

$$Q_2 = \frac{3876,6 \cdot 10^{-3} \text{ MJ/mol}}{0,11221 \text{ kg/mol}} = 34,5 \text{ MJ/kg}$$

$Q_2 < Q_1 \Rightarrow$ alkeny dają mniej energii w wyniku spalania niż alkeny

3. Ze względu na zakres ciśnienia, najwygodniej użyć r-owa van der Waalskiego

$$(P_1, T_1) \xrightarrow{\Delta V_1} (P_2, T_1) \xrightarrow{\Delta V_2} (P_2, T_2) \quad V = n \left(\frac{RT}{P} + B \right)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{-1} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -n \left(\frac{RT}{P} + \frac{dB}{dT} T - P \frac{RT}{P^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -nT \frac{dB}{dT} \Rightarrow \Delta V_1 = -nT \frac{dB}{dT} (P_2 - P_1) \quad B = b - \frac{a}{RT} \quad \frac{dB}{dT} = \frac{a}{RT^2} = \frac{27RT_c^2}{64PkT_c^2}$$

$$\Delta V_1 = -n \frac{27RT_c^2}{64PkT_c^2} (P_2 - P_1) = -50 \text{ mol} \cdot \frac{27 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (126,2)^2 \text{K}^2}{64 \cdot 33,9 \text{ bar} \cdot 300 \text{K}} (2 - 15) \text{ bar} \cdot 10^{-3} = 3,57 \text{ kJ}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P^{id} = \frac{RT}{P} - nR \Rightarrow \Delta V_2 = n \int_{T_1}^{T_2} [(a-R) + bT] = n \left[(a-R)(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b (T_2^2 - T_1^2) \right]$$

$$\Delta V_2 = 50 \text{ mol} \cdot \left[(27,57 - 8,314) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (-5) \text{K} + \frac{1}{2} \cdot 4,50 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} (295^2 - 300^2) \text{K}^2 \right] \cdot 10^{-3} = -5,15 \text{ kJ}$$

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 = (3,57 - 5,15) \text{ kJ} = -1,58 \text{ kJ}$$

Uwaga: Proces $(P_1, T_1) \xrightarrow{\Delta V_1} (P_2, T_2) \xrightarrow{\Delta V_2=0} (P_2, T_2)$ uwzględnia uwzględnienie uwzględnienia uwzględnienia - tylko na pierwszym etapie