1

1. TTCh (techno) - 1 kol (1), 12 pkt, 5.12.08

1. 1 mol gazowego wodoru sprężany jest odwracalnie i izotermicznie (T = 310 K) od ciśnienia 1 bara do objętości 30 cm^3. Obliczyć efekt cieplny procesu i porównać z wartością obliczoną dla przemiany gazu doskonałego. Czy proces ten może doprowadzić do skroplenia wodoru?

2. Anakin Skywalker, poszukując kryjówki przed usiłującą go dopaść Ciemną Stroną Mocy, znalazł się na orbicie planety Mordor, pokrytej oceanami z ciekłego cykloheksanu, których część była zamarznięta. Temperaturę na obserwowanej powierzchni planety oceniono na co najmniej 8 °C. Na jakie ciśnienie musi być odporny jego skafander, aby Skywalker mógł bezpiecznie poruszać się po planecie? *Wskazówka: Jakie musi być ciśnienie, aby stały i ciekły cykloheksan mogły istnieć obok siebie w równowadze?*

3. Reakcja $Fe_{(s)} + 2HCl_{(g)} \rightarrow FeCl_{2(s)} + H_{2(g)}$ zachodzi praktycznie do końca pod niskim ciśnieniem. Przereagowało w niej 15 g $Fe_{(s)}$, a temperatura początkowa substratów równa była 298 K. Temperatura produktów wyniosła 320 K i nie stwierdzono w nich obecności HCl. Obliczyć zmianę entalpii układu w opisanym procesie.

4. O ile wzrośnie temperatura (od początkowych 310 K), jeśli 25 g ciekłej wody spręży się odwracalnie i adiabatycznie od ciśnienia 1 do 50 barów?

4. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-C_p/T} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} = \frac{TV\alpha}{C_p}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{TV\alpha}{n\cdot a} = \frac{TV_m\alpha}{a} = \frac{TM\alpha}{a\cdot d} \quad (C_p = n\cdot a)$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{M\alpha}{a\cdot d}\,dp \Rightarrow \ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{M\cdot\alpha}{a\cdot d}(p_2-p_1)$$

$$T_2 = T_1 \exp\left[\frac{M\cdot\alpha}{a\cdot d}(p_2-p_1)\right]$$

$$T_2 = 310\,K\cdot\exp\left[\frac{18{,}02\,\frac{g}{mol}\cdot 20{,}7\cdot 10^{-5}\,\frac{1}{K}\cdot 49\cdot 10^{5}\,\frac{N}{m^2}\cdot 10^{-6}}{0{,}9970\ g/cm^3\cdot 75{,}30\ J/mol\cdot K}\right]$$

$T_2 = 310{,}075\,K \Rightarrow$ wzrost T o $\underline{0{,}075\,K}$

1. Zakres ciśnień sprawia, że należy użyć r-nia vdWaalsa. (ciśnienie końcowe policzone z r. g. dosk. to ok. 800 bar!)

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1\,mol\cdot 8{,}314\,J/mol\cdot K\cdot 310\,K}{1\cdot 10^5\,N/m^2} = 2{,}577\cdot 10^{-2}\,m^3$$

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2}\left[-p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]dV \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb} \Rightarrow \Delta U = \int_{V_1}^{V_2}\left[-\frac{nRT}{V-nb} + \frac{n^2a}{V^2} + \frac{nRT}{V-nb}\right]dV = \int_{V_1}^{V_2}\frac{n^2a}{V^2}dV$$

$$\Delta U = -n^2a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

Praca: $dW = -pdV = \left(-\frac{nRT}{V-nb} + \frac{n^2a}{V^2}\right)dV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2}\left(-\frac{nRT}{V-nb} + \frac{n^2a}{V^2}\right)dV = -nRT\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb} - an^2\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$

$$Q = \Delta U - W = nRT\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb}$$

Dla g. doskonałego $\Delta U = 0$ (bo T = const)

$Q^{id} = -W = +nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$ $\quad\Big|\quad b = \frac{RT_k}{8p_k} = \frac{8{,}314\,J/mol\cdot K\cdot 33{,}2\,K}{8\cdot 13\cdot 10^5\,\frac{N}{m^2}} = 2{,}654\cdot 10^{-5}\,m^3/mol$

Liczymy:

$$Q = 1\,mol\cdot 8{,}314\,\frac{J}{mol\cdot K}\cdot 310\,K\cdot\ln\frac{30\cdot 10^{-6} - 2{,}654\cdot 10^{-5}}{2{,}577\cdot 10^{-2} - 2{,}654\cdot 10^{-5}} = \underline{-22{,}98\,kJ}$$

$$Q^{id} = 1\,mol\cdot 8{,}314\,\frac{J}{mol\cdot K}\cdot 310\,K\cdot\ln\frac{30\cdot 10^{-6}}{2{,}577\cdot 10^{-2}} = \underline{-17{,}41\,kJ}$$

$\underline{H_2 \text{ nie da się skroplić, bo } T > T_k = 33{,}2\,K}$

Uwaga! Zadanie to można rozwiązać prościej, korzystając z r-nia $Q_{odw} = T\Delta S$ i licząc ΔS.

2. $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{eq} = \frac{\Delta H_{top}}{T\Delta V_{top}} \Rightarrow p_2 = p_1 + \frac{\Delta H_{top}}{\Delta V_{top}}\ln\frac{T_2}{T_1} = p_1 + \frac{\Delta H_{top}}{M\left(\frac{1}{d_c}-\frac{1}{d_s}\right)}\ln\frac{T_2}{T_1}$

$$p_2 \geq \left(1{,}01325 + \frac{2{,}677\cdot 10^{3}\,\frac{J}{mol}\cdot 10^{-5}}{84{,}16\ g/mol\cdot\left(0{,}7908^{-1} - 0{,}8316^{-1}\right)\cdot 10^{-6}}\ln\frac{281{,}15}{279{,}7}\right) = \underline{27{,}5\ bar}$$

3. Najprościej przyjmując proces: substraty $\xrightarrow[\Delta H_1]{T=298K}$ produkty $\xrightarrow[\Delta H_2]{}$ produkty (T_2 = 320 K)

$$\Delta H_1 = \Delta H^0(298) = 2\cdot 92{,}31 - 341{,}83 = -157{,}21\ kJ/mol$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p3}^0\,dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p4}^0\,dT = (a_3+a_4)(T_2-T_1) + \frac{1}{2}(b_3+b_4)(T_2^2-T_1^2) + \frac{1}{3}(c_3+c_4)(T_2^3-T_1^3)$$

$$\Delta H_1 = (67{,}48 + 28{,}61)(320-298) + \frac{1}{2}(35{,}65+0{,}39)\cdot 10^{-3}\cdot(320^2-298^2) - \frac{1}{3}\cdot 15{,}97\cdot 10^{-6}\cdot(320^3-298^3) = 2{,}33\ kJ/mol$$

W naszej r-cji bierze udział $n_{Fe} = \frac{15\,g}{55{,}85\,g/mol} = 0{,}2686$ mola Fe

$$\Delta H = n_{Fe}\cdot(\Delta H_1 + \Delta H_2) = 0{,}2686\,mol\cdot(-157{,}21 + 2{,}33)\,kJ/mol = \underline{-41{,}60\ kJ}$$