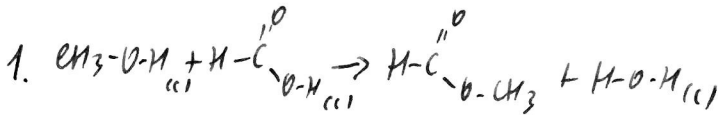


2

1. Obliczyć standardową entalpię reakcji $\text{CH}_3\text{OH}_{(c)} + \text{HCOOH}_{(c)} \rightarrow \text{HCO-OCH}_3_{(g)} [\text{mrowczan metylu}] + \text{H}_2\text{O}_{(c)}$ w temperaturze 298 K.
2. Obliczyć współrzędne punktu potrójnego benzenu i entalpię parowania w punkcie potrójnym.
3. Gazowy $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$ poddany jest następującym przemianom ($p_1 = 3 \text{ bar}$, $T_1 = 350 \text{ K}$, $V_1 = 100 \text{ dm}^3$) \rightarrow ($T_2 = 400 \text{ K}$, $V_2 = 100 \text{ dm}^3$) \rightarrow ($T_3 = 350 \text{ K}$, $V_3 = 4 \text{ dm}^3$). Obliczyć zmianę entalpii dla całego procesu.
4. Reakcja: $\text{CH}_4_{(g)} + 3/2\text{O}_2_{(g)} \rightarrow \text{CO}_2_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, zapoczątkowana w stechiometrycznej mieszance substratów i w temperaturze 298 K, zachodzi całkowicie w warunkach adiabatyčných i izobaryčných ($p = 1 \text{ bar}$). Obliczyć temperaturę końcową (jest to tzw. maksymalna temperatura płomienia).
Wskazówka: Zatożyć stałość pojemności cieplnych w zakresie temperatur 298 - 1200 K.



$$\Delta H^0 = 3E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}} + E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=O}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}} - E_{\text{C-H}} - E_{\text{C=O}} - E_{\text{C-O}} - E_{\text{C-O}} - 3E_{\text{C-H}} - 2E_{\text{O-H}} + \Delta H_{\text{par}}(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta H_{\text{par}}(\text{HCOOH}) - \Delta H_{\text{par}}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{par}}(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta H_{\text{par}}(\text{HCOOH}) - \Delta H_{\text{par}}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H^0 = \Delta H^0 = \Delta H_{\text{par}}(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta H_{\text{par}}(\text{HCOOH}) - \Delta H_{\text{par}}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H^0 = (37,83 + 46,30 - 40,66) \text{ kJ/mol} = 44 \text{ kJ/mol}$$

Uwaga! Można zastąpić te same dane uproszczone, np. przez bezpośredni ΔH^0 ; ΔH_{par} - wtedy wychodzi te same wyniki.

$$2. T_3 \approx T_{\text{trp}}(p = 1 \text{ atur}) = 278,7 \text{ K}$$

$$p_3 = \exp\left(A - \frac{B}{T-C}\right) = \exp\left(19,901 - \frac{2788,5}{278,7 - 52,36}\right) = 35,91 \text{ mmHg}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{T \Delta V_{\text{par}}} = p \frac{\Delta H_{\text{par}}}{RT^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{RT^2}; \Delta H_{\text{par}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right) = RT^2 \frac{B}{(T-C)^2}$$

$$\Delta H_{\text{par}} = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 278,7 \text{ K} \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{278,7}{278,7 - 52,36}\right)^2 = 35,15 \text{ kJ/mol}$$

$$3. n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{3 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 350 \text{ K}} = 10,31 \text{ mol}$$

Przebieg: $T_1 = T_3$, wystarczy rozpatryć proces $V_1 \xrightarrow{T_1=350\text{K}=\text{const}} V_3$
Ciężkości końcowe, określenie na podstawie r. p. dostarczonego $p_3 = p_1 \frac{V_1}{V_3} = 3 \text{ bar} \cdot \frac{100}{4} = 75 \text{ bar}$
Tę wartość do opisu należy użyć i. v. d. Van der Waalsa.

$$\Delta H = \int_{V_1}^{V_3} \left[-p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] dV + \Delta(pV) \quad p = \frac{nRT}{V-ub} - \frac{a^2}{V^2} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-ub}$$

$$\Delta H = \int_{V_1}^{V_3} \left[-\frac{nRT}{V-ub} + \frac{a^2}{V^2} + \frac{nRT}{V-ub}\right] dV + \Delta(pV) = \int_{V_1}^{V_3} \frac{a^2}{V^2} dV + \Delta(pV) = -a^2 \left(\frac{1}{V_3} - \frac{1}{V_1}\right) + p_3 V_3 - p_1 V_1$$

$$b = \frac{RT_k}{8p_k} = \frac{8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 309,6 \text{ K}}{8 \cdot 72,4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2} = 4,44 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}; \quad a = 27b^2 p_k = 27 \cdot (4,44 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 72,4 \cdot 10^5 = 0,3854 \text{ Jm}^2/\text{mol}^2$$

$$p_3 = \frac{nRT_1}{V_3 - ub} - \frac{a^2}{V_3^2} = \left[\frac{10,31 \cdot 8,314 \cdot 350}{7 \cdot 10^{-3} - 10,31 \cdot 4,44 \cdot 10^{-5}} - \frac{10,31^2 \cdot 0,3854}{(7 \cdot 10^{-3})^2} \right] \cdot 10^5 = 59,09 \text{ bar}$$

$$\Delta H = - (10,31)^2 \cdot 0,3854 \cdot \left(\frac{1}{7 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \right) + 59,09 \cdot 10^5 \cdot 7 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^5 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = -16,20 \text{ kJ}$$

4. Temperaturę zgodzimy z równaniem $\Delta H(T) = 0$. Wskaz: substraty nie są istotne, bo ich ceny wartości parametru interakcyjnego (T).

$$\Delta H^0(298) + \int_{T_0}^T \bar{c}_{p,3} dT + 2 \int_{T_0}^T \bar{c}_{p,4} dT = 0; \text{ przyjmując stałości } \bar{c}_{p,i}^0 = \bar{c}_{p,i}, \text{ otrzymujemy}$$

$$\Delta H^0(298) + \bar{c}_{p,3}(T-T_0) + 2\bar{c}_{p,4}(T-T_0) = 0$$

$$\text{Stąd } T = T_0 - \frac{\Delta H^0(298)}{\bar{c}_{p,3} + 2\bar{c}_{p,4}}$$

	$\bar{c}_{p,i}^0(298 \text{ K})$	$\bar{c}_{p,i}^0(1200 \text{ K})$	$\bar{c}_{p,i}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
CO_2	37,12	76,37	46,73
H_2O	32,67	75,47	39,07

$$\Delta H^0(298) = 71,85 - 393,52 - 2 \cdot 241,83 = -802,33 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 298 \text{ K} - \frac{-802,3 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{(46,73 + 2 \cdot 39,07) \text{ J/mol}\cdot\text{K}} = 6723 \text{ K}$$

Uwaga! Oznaczenie jest to wartości uśrednione. U tak wysokiej temperaturze zachodzą inne procesy (endotermiczne) - jak dysocjacja parów i rozpad H_2O i CO_2 . Temperaturę 6723 K byłaby nierealna. GWYBY reakcja zachodziła do końca wg przedstawionego schematu.