

3

1. $H_2Se_{(g)}$ (20 dm^3 w warunkach początkowych, $T_1 = 400 \text{ K}$ i $p_1 = 1 \text{ bar}$) sprężany jest izotermicznie do ciśnienia 5 bar, a następnie rozprężany adiabatycznie do początkowego ciśnienia. Cały proces odbywa się praktycznie odwracalnie. Obliczyć zmianę energii wewnętrznej.

2. Pary cykloheksanu o początkowym ciśnieniu 15 kPa spręża się izotermicznie w temperaturze $T = 37^\circ\text{C}$ poprzez redukcję objętości naczynia za pomocą tłoka. Do jakiej części pierwotnej objętości trzeba zmniejszyć objętość naczynia, aby

- a) pojawiła się pierwsza kropla ciekłego cykloheksanu,
- b) cykloheksan całkowicie się skroplił.

3. Obliczyć standardową entalpię i standardową energię wewnętrzną dla reakcji $AsCl_3_{(g)} + AsH_3_{(g)} \rightarrow 2As_{(s)} + 3HCl_{(g)}$ zachodzącej w temperaturze 600 K.

4. 20 g ciekłej wody, początkowo pod ciśnieniem 1 bara i w temperaturze 15°C , ogrzano izobarycznie do 25°C , a następnie izotermicznie i odwracalnie sprężono do 100 atm. Obliczyć efekt cieplny, który towarzyszył całej przemianie.

1. W całkowitym procesie zmienia się tylko temperatura ($p = \text{const}$), wystarczy więc obliczyć końcową temperaturę.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p T}{C_p} = \frac{nRT}{p \cdot n \cdot n} = \frac{RT}{p \cdot n}$$

gdzie $C_p = n \cdot a$

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{a} \frac{dp}{p} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{a} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/a} \quad T_2 = 400 \text{ K} \cdot \left(\frac{5}{1}\right)^{\frac{8,314}{34,67}} = 271,8 \text{ K}$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 400 \text{ K}} = 0,6014 \text{ mol}$$

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = n \int_{T_1}^{T_2} (C_p - R) dT = n(a - R)(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = 0,6014 \text{ mol} \cdot (34,67 - 8,314) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (271,8 - 400) \text{ K} = -2030 \text{ J}$$

2. a) odpowiada ciśnieniu równemu przycisku pary wodnej w tej temperaturze

$$p = \exp\left(A - \frac{B}{T - C}\right) = \exp\left(15,753 - \frac{2766,1}{273,15 + 37 - 54,5}\right) \cdot \frac{10^{11,325}}{760} = 27,82 \text{ kPa}$$

dla przemiany izotermicznej $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{15}{27,82} \cdot 100\% = 68,7\%$

b) objętość naczynia będzie równa objętości ciekłego cykloheksanu.

Dla jednego mola gazu: $V_g = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot (273,15 + 37) \text{ K}}{15 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} \cdot 10^6 = 1,7191 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Objętość 1 mola ciekłego CHX: $V_c = \frac{M}{\rho} = \frac{84,16 \text{ g/mol}}{0,7739 \text{ g/cm}^3} = 108,75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{108,75 \cdot 100\%}{1,7191 \cdot 10^6} = 0,0063\%$$

3. $\Delta H^0(298) = 269,47 - 73,91 - 3 \cdot 92,31 = -81,37 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta a = -75,48 - 38,58 + 2 \cdot 24,69 + 3 \cdot 29,19 = 22,89 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$10^3 \cdot \Delta b = -3 \cdot 1,20 = -3,60 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2; \quad 10^6 \cdot \Delta c = 3 \cdot 374 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^3 = 10,92 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^3$$

$$\Delta H^0 = -81,37 \text{ kJ/mol} + \left[22,89 \cdot (600 - 298) - \frac{1}{2} \cdot 3,60 \cdot 10^{-3} (600^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \cdot 10,92 \cdot 10^{-6} (600^3 - 298^3) \right] \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \sum \nu_g RT = \Delta H^0 - RT = -74,29 - 1 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 600 \text{ K} = -79,28 \text{ kJ/mol}$$

4. Dla pierwszego etapu $Q_1 = \Delta H_1$ (bo $p = \text{const}$)

$$n = \frac{20 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} = 1,110 \text{ mol} \quad \Delta H_1 = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 1,110 \text{ mol} \cdot 75,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 10 \text{ K} = 835,8 \text{ J}$$

Dla drugiego etapu $Q_2 = T \Delta S_2$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha \Rightarrow \Delta S_2 = -V\alpha (p_2 - p_1)$$

$$Q_2 = -VT\alpha (p_2 - p_1) = -\frac{m}{\rho} T\alpha (p_2 - p_1) = -\frac{20 \text{ g}}{0,9997 \text{ g/cm}^3} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 20,7 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}} \cdot 10 \cdot (100 \cdot 1,01325 - 1) \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$Q_2 = -12,4 \text{ J} \quad Q = Q_1 + Q_2 = 823,4 \text{ J}$$