

9

1. 2,00 mole gazowego  $\text{AsH}_3$  znajdującego się w stanie początkowym  $p_1 = 1,00$  bar,  $T_1 = 350,0$  K, ulega następującemu ciągłemu przemian: (1) rozprężanie adiabatyczne odwracalne do ciśnienia  $p_2 = 0,500$  bar; (2) ogrzewanie izochoryczne do temperatury  $T_3 = 350$  K; (3) izotermiczne odwracalne sprężanie do objętości  $V_4 = 58,20$  dm<sup>3</sup>. Obliczyć: zmianę entalpii, zmianę entropii, pracę objętościową i efekt cieplny przemiany.

2. Próbkę stałego bizmutu sprężono do ciśnienia  $p = 1000$  bar a następnie termostatowano w temperaturze 541,0 K. Określić stan skupienia próbki w tych warunkach. Narysować jakościowo poprawny diagram fazowy bizmutu  $p=f(T)$ . Oszacować współrzędne punktu potrójnego bizmutu, wyjaśnić i uzasadnić przyjęte założenia upraszczające.

3. Reakcja, w której substratami było 10,0 kg  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$  oraz stechiometryczna ilość  $\text{NO}_{(g)}$ , przebiegła do końca w warunkach  $p = 1,00$  bar, według schematu:  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} + \text{NO}_{(g)} \rightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{NO}_{2(g)}$ . Początkowa temperatura wynosiła  $T_1 = 298,0$  K. Obliczyć końcową temperaturę, jeśli wiadomo, że 75,0 % efektu cieplnego reakcji w temperaturze początkowej zostało przekazane do otoczenia i nie wpłynęło na temperaturę produktów. Wskazówka: Założyć stałość pojemności cieplnych, równych wartościom dla  $T = T_1$ .

4. 50,0 dm<sup>3</sup>  $\text{O}_{2(g)}$  ( $T_1 = 320,0$  K,  $p_1 = 1,00$  bar) sprężono izotermicznie do objętości 0,50 dm<sup>3</sup>. Następnie otwarto naczynie, wypuszczając gaz do atmosfery ( $p_2 = 1,00$  bar). Obliczyć efekt cieplny towarzyszący rozprężaniu, przy założeniu, że temperatura się nie zmienia. Jak jakościowo zmieniłyby się wynik oraz warunki końcowe, gdyby ten ostatni wymóg nie został zachowany? Odpowiada to otwieraniu butli ze sprężonym gazem w sytuacjach rzeczywistych.

1.  $(p_1, T_1) \xrightarrow{\text{adiab. odwr.}} (p_2, T_2) \xrightarrow{V=\text{const}} (p_3, T_3) \xrightarrow{T=\text{const odwr.}} (p_4, T_4)$

Szukamy brakujących wartości parametrów  $(p_i, T_i)$

$T_2 = ?$   
 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{c_p} = \frac{T \cdot n \cdot \alpha}{c_p} = \frac{RT}{\alpha \cdot p} \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{R}{\alpha} \frac{dp}{p}$

$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{\alpha} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{\alpha} \ln \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\alpha/R}$

$T_2 = 350 \text{ K} \cdot \left(\frac{0,5}{1}\right)^{\frac{8,314}{298,1}} = 300,9 \text{ K}$

$p_3 = ?$   
 $\frac{T_2}{p_2} = \frac{T_3}{p_3}$  (bo  $V=\text{const}$ )  $\Rightarrow p_3 = p_2 \frac{T_3}{T_2} = 0,5 \frac{350}{300,9} \text{ bar} \Rightarrow p_3 = 0,5816 \text{ bar}$

$p_4 = ?$   
 $p_4 = \frac{nRT_4}{V_4} = \frac{2 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 350 \text{ K}}{58,20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \Rightarrow p_4 = 1,00 \text{ bar}$

Pouważaj:  $(p_1, T_1) = (p_4, T_4) \Rightarrow \Delta H = \Delta S = 0$

Liczymy  $q_1, q_2, q_3$  albo  $q = q_{12} + q_{23} + q_{34}$  albo  $w = w_{12} + w_{23} + w_{34}$

bo  $q + w = 0 = \Delta U$

$q_{12} = 0$  (bo przemiana adiabatyczna)

$q_{23} = \Delta U_{23} = n \int_{T_2}^{T_3} c_p dT = n \int_{T_2}^{T_3} (c_p - R) dT = n \int_{T_2}^{T_3} (c_v - R) dT = n(c_v - R)(T_3 - T_2) = 2 \text{ mol} \cdot (8,314 - 8,314) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (350 - 300,9) \text{ K}$

$q_{34} = T_4 \Delta S_{34}$   
 $\Delta S_{34} = \int_{p_3}^{p_4} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = - \int_{p_3}^{p_4} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = - \int_{p_3}^{p_4} \frac{nR}{p} dp = -nR \ln \frac{p_4}{p_3}$

$q_{34} = nRT_4 \ln \frac{p_3}{p_4} = 2 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 350 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,5816}{1,00} = -3,15 \text{ kJ}$

$q = \sum q_i = -227 \text{ J}$

2. Liczymy temperaturę topnienia  $B_i$  dla  $p = 1000$  bar  $w = -q = 227 \text{ J}$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H_f}{T \Delta V_f} = \frac{\Delta H_f}{T M (1/d_c - 1/d_s)} \Rightarrow$  po scałkowaniu:  $T_2 = T_1 \exp \left[ \frac{M (1/d_c - 1/d_s) (p_2 - p_1)}{\Delta H_f} \right]$

$T_2 = 544,4 \text{ K} \cdot \exp \left[ \frac{209,98 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{1}{10,001} - \frac{1}{9,1733}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot (1000 - 1,01325) \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{cm}^2} \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3}}{10,9 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \right] = 540,9 \text{ K}$

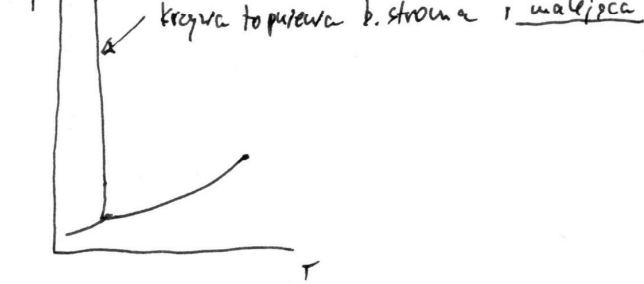
Najna temperatura  $544,4 \text{ K} > 540,9 \text{ K}$ , większy powypię:  $T_f \Rightarrow B_i$  będzie ciekły

Punkt potrójny:  $T_3 \approx T_f(p=1 \text{ atm}) = 544,4 \text{ K}$

Do krzywej parowania musimy użyć r-owa Clausiusa-Clapeyrona (7.14)

$p_3 = p_1 \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = 1,01325 \text{ bar} \cdot \exp \left[ - \frac{172 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \cdot \left( \frac{1}{544,4 \text{ K}} - \frac{1}{1703 \text{ K}} \right) \right] \cdot 10^5 =$

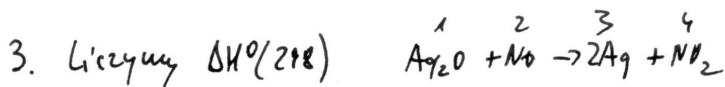
$T_1$  - normalna temp. wrzenia  $p_3 = 5,99 \cdot 10^2 \text{ Pa}$



Stożne założenie upraszczające to  $\Delta H_{\text{par}} \neq f(T)$ . U wszystkich do sprawdzenia, że błąd  $p_3$  jest dość zraczny. Lepiej: upraszczaj  $p_3 = 6 \cdot 10^2 \text{ Pa}$

(9) c.d.

2-



$$\Delta H^0 = 31,1 - 90,29 + 33,1 = -26,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\bar{c}_{p_2}(T=298K) = 25,27 + 44,52 \cdot 10^{-3} \cdot 298 - 17,3 \cdot 10^{-6} \cdot 298^2 = 36,97 \text{ J/mol}\cdot K$$

Prilaz entalpi:

$$n \Delta H^0(T_1) + 2n \int_{T_1}^{T_2} c_{p_2} dT + n \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_{p_2} dT = Q = \alpha n \cdot \Delta H^0(T_1) \quad \alpha = 0,75$$

$$(1-\alpha) \Delta H^0 + 2c_{p_2}(T_2-T_1) + \bar{c}_{p_2}(T_2-T_1) = 0$$

$$(T_2-T_1)(2c_{p_2} + \bar{c}_{p_2}) = -(1-\alpha) \Delta H^0$$

$$T_2 = T_1 - \frac{(1-\alpha) \Delta H^0}{2c_{p_2} + \bar{c}_{p_2}} = 298 \text{ K} - \frac{-0,25 \cdot 26,1 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{2 \cdot 27,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot K} + 36,97 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot K}} = 369,4 \text{ K}$$

4. 100-krotnie zmniejszenie objętości: sprawa, że ciśnienie po sprężeniu będzie wynosiło  $\sim 100 \text{ bar} \Rightarrow$  konieczność użycia prawa van der Waalsa.

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64 p_c} = \frac{27(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot K} \cdot 154,6 \text{ K})^2}{64 \cdot 50,5 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2} = 0,1380 \frac{\text{J}\cdot\text{m}^3}{\text{mol}^2}$$

Przebieg:  $(V_1' = 0,50 \text{ dm}^3, T_1) \longrightarrow (V_2 = 50 \text{ dm}^3, T_1)$

$$Q = \Delta U - W$$

$$\Delta U = \int_{V_1'}^{V_2} \left[ -p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV = \int_{V_1'}^{V_2} \left[ -\frac{nRT}{V-nb} + \frac{n^2 a}{V^2} + \frac{nRT}{V-nb} \right] dV = n^2 a \int_{V_1'}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n^2 a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1'} \right)$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/mol}\cdot K \cdot 320 \text{ K}} = 1,88 \text{ mol}$$

$$\Delta U = - (1,88 \text{ mol})^2 \cdot 0,1380 \frac{\text{J}\cdot\text{m}^3}{\text{mol}^2} \left( \frac{1}{50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} - \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \right) = 965 \text{ J}$$

$$W = -p_1 (V_2 - V_1') = -1 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (50 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3}) \text{ m}^3 = -4,95 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = (0,965 + 4,95) \text{ kJ} = 5,9 \text{ kJ}$$

Powinno:  $Q > 0 \Rightarrow$  dla przypadku rzeczywistego ( $T \neq \text{const}$ ),

nastąpi ~~zwiększenie~~ obniżenie temperatury i zmniejszenie efektu cieplnego  $\rightarrow T_2 \downarrow, Q \downarrow$