

## I zasada termodynamiki - pojęcia podstawowe

C2.4 Próbka zawierająca 1,00 mol Ar została poddana nieodwracalnemu rozprężaniu izotermicznemu w temperaturze 0°C od objętości 22,4 l do 44,8 l pod stałym ciśnieniem zewnętrznym 0,5 atm. Oblicz  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  i  $\Delta H$  dla tego przypadku.

Odp.:  $\Delta U = \Delta H = 0$ ,  $W = -1,13$  kJ,  $Q = 1,13$  kJ

C2.5 Próbkę zawierającą 1,00 mol jednoatomowego gazu doskonałego, dla którego  $C_{V,m} = 1,5R$ , ogrzewano odwracalnie od  $T = 300$  K do 400 K pod ciśnieniem  $p = 1,00$  atm w stałej objętości. Oblicz ciśnienie końcowe,  $\Delta U$ ,  $q$  i  $w$ .

Odp.:  $p_2 = 1,33$  atm,  $\Delta U = 1,25$  kJ,  $W = 0$ ,  $Q = 1,25$  kJ

C2.6 Próbka metanu o masie 4,50 g w temp. 310 K zajmuje objętość 12,7 l. a) Oblicz pracę wykonaną przez ten gaz podczas izotermicznego rozprężania pod stałym ciśnieniem równym 200 Tr, gdy jej objętość wzrośnie o 3,3 l. b) Oblicz pracę, gdyby proces ten zachodził w sposób odwracalny.

Odp.: a)  $W = -88$  J, b)  $W = -167$  J

C2.7 W izotermicznym odwracalnym sprężaniu 52,0 mmoli gazu doskonałego w temperaturze 260 K jego objętość zmniejszyła się do jednej trzeciej objętości początkowej. Oblicz pracę w tym procesie.

Odp.:  $W = 123$  J

C2.8 Próbka zawierająca 1,00 mol  $H_2O(g)$  ulega izotermicznemu, nieodwracalnemu skraplaniu w temperaturze 100°C. Standardowa entalpia parowania wody w temperaturze 100°C wynosi 40,656 kJ/mol. Oblicz  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U$  i  $\Delta H$  dla tego procesu.

Odp.:  $Q = -40,656$  kJ =  $\Delta H$ ,  $W = 3,1$  kJ,  $\Delta U = -37,55$  kJ

C2.10 Oblicz ciepło potrzebne do stopienia 750 kg metalicznego sodu w temperaturze 371 K. Standardowa entalpia topnienia sodu wynosi 2,6 kJ/mol.

Odp.:  $Q = 84,8$  kJ

C2.17 W czasie dostarczania 229 J jako ciepła do 3,0 moli Ar(g) pod stałym ciśnieniem, temperatura próbki wzrasta o 2,55 K. Oblicz molową pojemność cieplną tego gazu pod stałym ciśnieniem i w stałej objętości.

Odp.:  $c_{p,m} = 30$  J/K·mol,  $c_{v,m} = 22$  J/K·mol

C2.18 Próbkę cieczy o masie 25 g schłodzono od temperatury 290 K do 275 K pod stałym ciśnieniem, odprowadzając 1,2 kJ energii jako ciepło. Oblicz  $q$  i  $\Delta H$  oraz oszacuj pojemność cieplną próbki.

Odp.:  $Q = -1,2$  kJ =  $\Delta H$ ,  $c_p = 80$  J/K

C2.19 W czasie ogrzewania 3,0 mola  $O_2$  pod stałym ciśnieniem 3,25 atm jego temperatura wzrasta od 260 K do 285 K. Wiedząc, że molowa pojemność cieplna  $O_2$  wynosi 29,4 J/K·mol, oblicz  $q$ ,  $\Delta U$  i  $\Delta H$ .

Odp.:  $Q = 2,2$  kJ =  $\Delta H$ ,  $\Delta U = 1,6$  kJ

## II zasada termodynamiki

C4.1 Oblicz zmianę entropii, gdy dużemu blokowi żelaza w odwracalnym procesie izotermicznym przekazywane jest 25 kJ energii jako ciepło a) w temp. 0°C, b) w temp. 100°C.

Odp.: a)  $\Delta S = 92$  J/K, b)  $\Delta S = 67$  J/K

C4.2 Oblicz molową entropię w stałej objętości próbki neonu w temp. 500 K, wiedząc, że jej wartość w temp. 298 K wynosi 146,22 J/K·mol.

Odp.:  $S_{500 K} = 152,78$  J/K·mol

C4.3 Próbkę zawierającą 1,00 mol jednoatomowego gazu doskonałego ( $C_{v,m} = (3/2)R$ ) ogrzano pod stałym ciśnieniem od temperatury 100°C do 300°C. Oblicz  $\Delta S$  układu.

Odp.: 8,92 J/K·mol

C4.9 Próbkę gazowego metanu o masie 25 g w temperaturze 250 K i pod ciśnieniem 18,5 atm rozprężano izotermicznie aż do uzyskania ciśnienia 2,5 atm. Oblicz zmianę entropii tego gazu.

Odp.:  $\Delta S = 26$  J/K

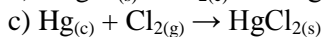
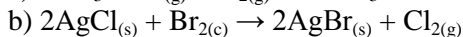
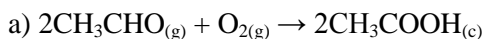
C4.10 Próbkę gazu doskonałego zajmującą początkowo objętość 15,0 l w temp. 250 K i pod ciśnieniem 1,00 atm sprężono izotermicznie. Do jakiej wartości należy zmniejszyć jej objętość, aby spadek entropii wynosił 5,0 J/K?

Odp.:  $V_k = 6,6$  dm<sup>3</sup>

C4.14 Entalpia parowania chloroformu (CHCl<sub>3</sub>) w temperaturze wrzenia 334,88 K wynosi 29,4 kJ/mol. a) Oblicz entropię parowania chloroformu w tej temperaturze. b) Ile wynosi zmiana entropii otoczenia?

Odp.:  $\Delta_{par}S = 87,8$  J/K·mol,  $\Delta S_{otocz} = -87,8$  J/K·mol

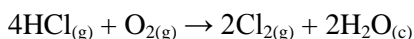
C4.15 Korzystając z tabel danych termodynamicznych oblicz standardową entropię, entalpię i entalpię swobodną w temp. 298 K następujących reakcji:



Odp.:

	$\Delta_{r-cji}S^\circ$ [J/K·mol]	$\Delta_{r-cji}H^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_{r-cji}G^\circ$ [kJ/mol]
a)	-386,1	-636,62	-521,5
b)	92,6	53,4	25,8
c)	-153,1	-224,3	-178,7

C4.18 Oblicz na podstawie standardowych entalpii i entropii tworzenia (podanych w tabelach danych termodynamicznych) standardową entalpię swobodną w temp. 298 K dla reakcji



Odp.:  $\Delta G^\circ = -93,05$  kJ/mol

C4.19 Standardowa entalpia spalania stałego fenolu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) w temp. 298 K wynosi -3054 kJ/mol, a jego standardowa molowa entropia 144,0 J/K·mol. Oblicz standardową entalpię swobodną tworzenia fenolu w temp. 298 K. Wartości entalpii tworzenia CO<sub>2</sub>(g) i H<sub>2</sub>O(c) podane są w tabeli termochemicznej. Standardowe entropie pierwiastków wynoszą: węgiel (s) = 5,74 J/K·mol, wodór (g) = 130,68, tlen (g) = 205,14 J/K·mol.

Odp.:  $\Delta_w G^\circ = -50$  kJ/mol

C5.5 Gdy 2 mole gazu, znajdującego się w temp. 330 K i pod ciśnieniem 3,5 atm, poddano izotermicznemu sprężaniu, jego entropia zmalała o 25,0 J/K. Obliczyć ciśnienie końcowe gazu oraz  $\Delta G$  procesu.

Odp.:  $p_k = 15,7$  atmp,  $\Delta G = 8,25$  kJ

C5.6 Oblicz zmianę potencjału chemicznego gazu doskonałego sprężonego izotermicznie w temp. 40°C od 1,8 atm do 29,5 atm.

Odp.:  $\Delta\mu = 7,3$  kJ/mol

C5.9 Oblicz zmianę entalpii swobodnej próbki zawierającej 1 dm<sup>3</sup> benzenu, gdy ciśnienie wzrośnie od 1 atm do 100 atm.

Odp.: 10 kJ

C5.10 Oblicz zmianę molowej entalpii swobodnej gazowego wodoru, który sprężono izotermicznie w temp. 298 K od ciśnienia 1 atm do 100 atm.

Odp.:  $\Delta G = 11 \text{ kJ/mol}$

## Termochemia

C2.26 Wartość  $\Delta_{\text{par}}H^\circ$  pewnej cieczy wynosi  $+26,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Oblicz  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta H$  i  $\Delta U$ , gdy 0,05 mola tej cieczy odparowuje w temperaturze 250 K pod ciśnieniem 750 Tr.

Odp.:  $q = 13 \text{ kJ} = \Delta H$ ,  $w \approx -1 \text{ kJ}$ ,  $\Delta U = 12 \text{ kJ}$

C2.27 Standardowa entalpia tworzenia etylobenzenu wynosi  $-12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Oblicz standardową entalpię spalania tego związku.

Odp.:  $-4564,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.28 Oblicz standardową entalpię uwodorniania heks-1-enu do heksanu, wiedząc, że standardowa entalpia spalania heks-1-enu wynosi  $-4003 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Standardowa entalpia spalania heksanu wynosi  $-4163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Odp.:  $-126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.29 W temperaturze  $25^\circ\text{C}$  standardowa entalpia spalania cyklopropanu wynosi  $-2091 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Na podstawie tej informacji oraz znajomości entalpii tworzenia  $\text{CO}_2(\text{g})$  i  $\text{H}_2\text{O}(\text{c})$  oblicz entalpię tworzenia cyklopropanu. Standardowa entalpia tworzenia propenu wynosi  $+20,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Oblicz entalpię izomeryzacji cyklopropanu do propenu.

Odp.:  $\Delta_{\text{tw}}H^\circ(\text{CH}_2)_3 = 53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{izomeryzacji}}H^\circ = -33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.30 Oblicz standardową energię wewnętrzną tworzenia ciekłego octanu metylu, wiedząc, że jego standardowa entalpia tworzenia wynosi  $-442 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Odp.:  $\Delta_{\text{tw}}U = -432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.33 Po spaleniu 0,3212 g glukozy w bombie kalorymetrycznej o stałej równej  $641 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  temperatura wzrosła o 7,793 K. Oblicz a) standardową molową energię spalania, i b) standardową entalpię tworzenia glukozy (należy skorzystać z danych zawartych w tabeli).  $M = 180,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Odp.: a)  $\Delta_{\text{sp}}U^\circ = -2,80 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , b)  $\Delta_{\text{tw}}H^\circ = -1,28 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.34 Oblicz standardową entalpię rozpuszczania  $\text{AgCl}(\text{s})$  w wodzie, znając entalpię tworzenia jonów w stanie stałym i uwodnionym (tabela).

Odp.:  $\Delta_{\text{rozp}}H^\circ = 65,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.35 Standardowa entalpia rozkładu żółtego kompleksu  $\text{H}_3\text{NSO}_2$  na  $\text{NH}_3$  i  $\text{SO}_2$  wynosi  $+40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Oblicz standardową entalpię tworzenia  $\text{H}_3\text{NSO}_2$ .

Odp.:  $-383 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.37 Standardowa entalpia spalania gazowego propanu wynosi  $-2220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a standardowa entalpia parowania ciekłego propanu  $+15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Oblicz wartość a) standardowej entalpii oraz b) standardowej energii wewnętrznej spalania ciekłego propanu.

Odp.:  $\Delta_{\text{sp}}H^\circ = -2205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sp}}U^\circ = -2200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.41 W temperaturze 298 K, dla reakcji  $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}(\text{c}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\Delta_{\text{r-cji}}U^\circ = -1373 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Oblicz  $\Delta_{\text{r-cji}}H^\circ$ .

Odp.:  $\Delta_{\text{r-cji}}H^\circ = -1368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C2.42 Oblicz standardową entalpię tworzenia a)  $\text{KClO}_3(\text{s})$ , znając entalpię tworzenia  $\text{KCl}$ , b)  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ , znając entalpię tworzenia  $\text{CO}_2$  i  $\text{NaOH}$ , oraz wiedząc, że



$$\Delta_{\text{r-cji}}H^\circ = -89,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r-cji}}H^\circ = -127,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Odp.:  $\Delta_{\text{tw}}H^\circ(\text{KClO}_3, \text{s}) = -392,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{tw}}H^\circ(\text{NaHCO}_3, \text{s}) = -946,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**C2.43** Wyznacz standardową entalpię reakcji  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  w temp.  $100^\circ\text{C}$ , znając jej wartość w temp.  $25^\circ\text{C}$ , jaka wynosi  $-57,20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $c_p(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 77,28$ ,  $c_p(\text{NO}_2, \text{g}) = 37,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Odp.:  $\Delta_{\text{r-cji}}H^\circ(373 \text{ K}) = -56,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**C2.44** Zakładając, że wszystkie pojemności cieplne nie zmieniają się w zadanym przedziale temperatury, oblicz  $\Delta_{\text{r-cji}}H^\circ$  oraz  $\Delta_{\text{r-cji}}U^\circ$  dla reakcji  $\text{C}(\text{grafit}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , przebiegającej a) w temp. 298 K, b) w temp. 378 K.  $c_p(\text{CO}, \text{g}) = 29,14$ ,  $c_p(\text{H}_2, \text{g}) = 28,82$ ,  $c_p(\text{C}, \text{gr}) = 8,53$ ,  $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,58 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}]$

Odp.:  $\Delta_{\text{r-cji}}H^\circ(298 \text{ K}) = +131,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Odp.:  $\Delta_{\text{r-cji}}U^\circ(298 \text{ K}) = +128,81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Odp.:  $\Delta_{\text{r-cji}}H^\circ(378 \text{ K}) = +132,56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{r-cji}}U^\circ(378 \text{ K}) = +129,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**P2.2.** Przeciętny człowiek każdego dnia w wyniku przemian metabolicznych wytwarza około 10 MJ ciepła. Zakładając, że ciało ludzkie o masie 65 kg jest układem izolowanym i ma pojemność cieplną wody, oszacuj, o ile wzrosłaby jego temperatura. Ciało ludzkie jest w rzeczywistości układem otwartym, a strata ciepła odbywa się głównie przez odparowanie wody. Jaka masa wody musi ulec odparowaniu każdego dnia, aby utrzymać stałą temperaturę ciała?

Odp.:  $+37 \text{ K}$ ,  $4,09 \text{ kg}$

**P2.5.** W naczyniu o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  odparowano  $5,0 \text{ g}$  stałego ditlenku węgla w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Oblicz pracę, gdy układ rozpręża się izotermicznie pod ciśnieniem  $1,0 \text{ atm}$  i

Odp.:  $-0,25 \text{ kJ}$ ,

**P2.8.** Pewne ciało chłodzono przez odparowywanie ciekłego metanu w temperaturze wrzenia ( $112 \text{ K}$ ). Jaką objętość zajmie odparowany metan pod ciśnieniem  $1,00 \text{ atm}$ , jeśli z ciała odebrano  $32,5 \text{ kJ}$  energii na sposób ciepła?

Odp.:  $36,5 \text{ dm}^3$

**P2.10.** Próbkę cukru D-rybozy ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) o masie  $0,727 \text{ g}$  umieszczono w bombie kalorymetrycznej i spalono w obecności nadmiaru tlenu. Wzrost temperatury wyniósł  $0,910 \text{ K}$ . W tym samym kalorymetrze w innym doświadczeniu spalono  $0,825 \text{ g}$  kwasu benzoowego, którego energia wewnętrzna spalania wynosi  $-3251 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , obserwując wzrost temperatury o  $1,940 \text{ K}$ . Oblicz energię wewnętrzną spalania D-rybozy i jej entalpię tworzenia.

Odp.:  $\Delta_{\text{sp}}H = \Delta_{\text{sp}}U = -2130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{tw}}H = -1267 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Związek	Entalpie tworzenia $\Delta_{\text{tw}}H^\circ \text{ [kJ}\cdot\text{mol}]$
$\text{CO}_2 (\text{g})$	$-393,51$
$\text{CO}(\text{g})$	$-110,53$
$\text{H}_2\text{O} (\text{c})$	$-285,83$
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$-241,82$
$\text{Ag}^+ (\text{aq})$	$105,58$
$\text{Cl}^- (\text{aq})$	$-167,16$
$\text{AgCl} (\text{s})$	$-127,07$
$\text{NH}_3 (\text{g})$	$-46,11$
$\text{SO}_2 (\text{g})$	$-296,83$
$\text{KCl}$	$-436,75$
$\text{NaOH}$	$-425,61$

## Równowaga chemiczna

**C9.3** W temperaturze  $2257 \text{ K}$  i przy całkowitym ciśnieniu  $1 \text{ atm}$  w stanie równowagi woda ulega dysocjacji zgodnie z reakcją  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  w stopniu równym  $1,77\%$ . Obliczyć a)  $K$ , b)  $\Delta_{\text{r}}G^\circ$  (odp. a)  $K = 2,85 \cdot 10^{-6}$ , b)  $\Delta_{\text{r}}G^\circ = +240 \text{ kJ/mol}$ )

C9.6 Reakcja  $2A + B = 3C + 2D$  przebiega w fazie gazowej. Gdy zmieszano 1 mol A, 2 mole B i 1 mol D, po ustaleniu się równowagi, w temp. 298 K i pod ciśnieniem całkowitym 1 bar, mieszanina zawierała 0,9 mola C. Oblicz: a) ułamki molowe wszystkich reagentów w stanie równowagi, b)  $K_x$ , c)  $K_p$  i d)  $\Delta_r G^\circ$ .  
(odp. (a)  $X_a = 0,087$ ,  $X_b = 0,370$ ,  $X_c = 0,196$  i  $X_d = 0,348$ , b)  $K_x = 0,326$ , c)  $K_p = 0,326$ , d)  $\Delta_r G^\circ = 2,8$  kJ/mol)

C9.15 Standardowa entalpia swobodna tworzenia  $NH_3(g)$  w temp. 298K wynosi  $-16,5$  kJ/mol ( $0,5O_2 + 1,5H_2(g) = NH_3(g)$ ). Ile wynosi entalpia swobodna reakcji gdy ciśnienia cząstkowe  $N_2$ ,  $H_2$  i  $NH_3$  wynoszą odpowiednio 3 bar, 1 bar i 4 bar? Jaki jest kierunek reakcji samorzutnej w tym przypadku?  
(odp.  $\Delta_r G = -14,38$  kJ/mol; ponieważ  $\Delta_r G < 0$  reakcja przebiega samorzutnie w kierunku tworzenia produktów)

W temperaturze  $400^\circ C$  stała równowagi reakcji:  $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$  wynosi  $1,64 \cdot 10^{-4}$ . Czy mieszanina, w której prężności cząstkowe wszystkich reagentów wynoszą po  $2 \cdot 10^5$  Pa przereaguje w kierunku tworzenia amoniaku?  
(odp.  $\Delta_r G = 41010$  J/mol, nie przereaguje)

P9.1 W temp. 298 K stała równowagi reakcji  $I_2(s) + Br_2(g) = 2IBr(g)$  wynosi 0,164. a) obliczyć  $\Delta_r G^\circ$  tej reakcji. b) utrzymując stałą temperaturę 298 K i ciśnienie 0,164 atm, wprowadzono gazowy brom do zbiornika zawierającego nadmiar stałego jodu. Zaniedbując ciśnienie par jodu, oblicz, jakie jest ciśnienie cząstkowe  $IBr(g)$  w stanie równowagi.  
(odp.  $\Delta_r G^\circ = 4,48$  kJ/mol,  $p_{IBr} = 0,101$  atm)

W naczyniu o objętości  $1,435 \cdot 10^{-2}$  m<sup>3</sup> umieszczono 25,38 g stałego jodu i ogrzano do temp. 1350 K. W tej temperaturze ustaliło się ciśnienie  $1,013 \cdot 10^5$  Pa. Oblicz stopień dysocjacji jodu oraz stałą  $K_p$  ustalającą się w podanej temperaturze równowagi  
 $I_2(g) = 2I(g)$ .  
(odp.  $K_p = 0,382$ ;  $\alpha = 29,5\%$ )