

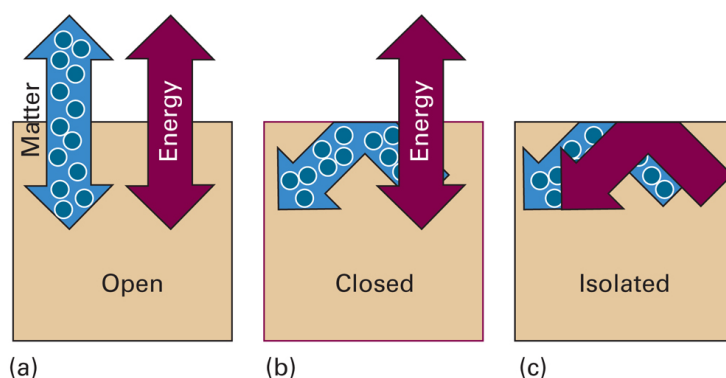
## CHEMIA FIZYCZNA

### ZESTAW 3

#### PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI

#### ENERGIA WEWNĘTRZNA. PRACA. CIEPŁO. ZASADA EKWIPARTYCJI ENERGII.

Do celów rozważań termodynamicznych wszechświat dzielimy na dwie części, tj. układ i jego otoczenie. Układ jest tą częścią świata, która szczególnie nas interesuje. Może nią być na przykład naczynie reakcyjne, silnik, ogniwo elektrochemiczne lub komórka żywego organizmu. Otoczenie to przestrzeń, która znajduje się poza układem i w której prowadzimy obserwacje.



Rysunek 1: (a) Układ otwarty może wymieniać zarówno materię jak i energię ze swoim otoczeniem. (b) Układ zamknięty może wymieniać energię z otoczeniem, ale nie może wymieniać materii. (c) Układ izolowany nie może wymieniać z otoczeniem ani energii, ani materii

Typ układu zależy od właściwości granicy, która oddziela go od otoczenia (rys. 1). Jeżeli materia może być przenoszona przez granicę pomiędzy układem a jego otoczeniem, układ jest określany jako otwarty. Jeżeli materia nie może przechodzić przez tę granicę, układ jest określany jako zamknięty.

Zarówno układ otwarty, jak i zamknięty mogą wymieniać energię ze swoim otoczeniem. Na przykład zwiększając swoją objętość, układ zamknięty może unieść jakiś ciężar znajdujący się w otoczeniu. Układ zamknięty może również przekazać energię do otoczenia, jeżeli ma ono niższą temperaturę. Układ izolowany jest układem zamkniętym, który nie ma z otoczeniem ani kontaktu mechanicznego, ani termicznego.

### **Praca, ciepło i energia**

Fundamentalną wielkością fizyczną w termodynamice jest praca. Pracę wykonujemy, gdy wymuszamy ruch, pokonując hamującą go siłę, na przykład podczas podnoszenia ciężaru przeciwko sile grawitacji. Podczas procesu wykonywana jest praca, jeżeli, przynajmniej teoretycznie, może on być wykorzystany do podniesienia ciężaru gdziekolwiek w otoczeniu. Przykładem wykonywania pracy jest wypychanie tłoka przez rozprężający się gaz, ponieważ ruch tłoka potencjalnie może zostać wykorzystany do podniesienia ciężaru.

Energia układu jest wielkością określającą jego zdolność do wykonania pracy. Jeśli na układzie zamkniętym zostanie wykonana praca, zdolność tego układu do wykonania pracy również wzrasta gdyż rośnie jego energia. I na odwrót, jeśli układ wykonuje pracę, energia układu zmniejsza się, dlatego po jej wykonaniu może on wykonać mniejszą pracę niż wcześniej.

Jeśli energia układu zmienia się w wyniku występowania różnicy temperatur pomiędzy nim a otoczeniem, mówimy, że energia została przekazana w postaci ciepła. Jeśli grzałka zanurzona w zlewce z wodą ogrzewa ją, to zdolność takiego układu do wykonania pracy wzrasta, ponieważ gorąca woda może być wykorzystana do wykonania większej pracy niż taka sama ilość wody zimnej. Nie wszystkie rodzaje granic umożliwiają przepływ energii, nawet jeśli pomiędzy układem a jego otoczeniem występuje różnica tempera-

tur. Granice, które umożliwiają przepływ energii w formie ciepła, określane są jako diatermiczne, natomiast te, które na to nie pozwalają, nazywane są adiabatycznymi.

W procesie egzotermicznym układ przekazuje do otoczenia energię w formie ciepła. W procesie endotermicznym układ pochłania z otoczenia energię w formie ciepła.

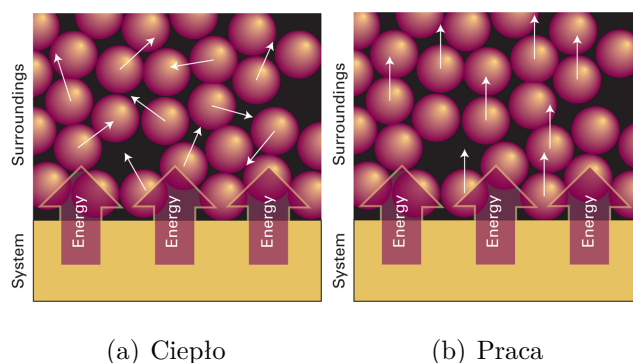
### **Molekularna interpretacja ciepła i pracy**

W ujęciu molekularnym ciepło to przepływ energii zachodzący wskutek bezładnego, przypadkowego ruchu cząsteczek w otoczeniu (tzw. ruchy termiczne). Ruchy termiczne cząsteczek w otoczeniu, w którym panuje wysoka temperatura, wymuszają szybszy ruch cząsteczek w układzie, w którym panuje niższa temperatura, co w konsekwencji powoduje wzrost energii układu. Z kolei gdy układ ogrzewa swoje otoczenie, cząsteczki układu przyspieszają termiczny ruch cząsteczek w otoczeniu (rys. 2 (a)).

W przeciwieństwie do ciepła, praca jest przepływem energii związanym z uporządkowanym ruchem w otoczeniu (rys. 2 (b)). Na przykład podczas podnoszenia lub opuszczania ciężaru jego atomy poruszają się w górę lub w dół w uporządkowany sposób, atomy sprężyny podczas jej naciągania poruszają się w sposób uporządkowany, a ruch elektronów stanowiący prąd elektryczny zachodzi w tym samym kierunku. Wykonywanie przez układ pracy wywołuje zorganizowany ruch atomów lub elektronów w otoczeniu. Analogicznie, gdy praca jest wykonywana na układzie, cząsteczki w otoczeniu w sposób zorganizowany przekazują energię do układu, jak w przypadku atomów opuszczanego ciężaru lub elektronów w przepływającym prądzie elektrycznym.

### **Definicja energii wewnętrznej**

W termodynamice całkowita energia układu nazywana jest jego energią



Rysunek 2: (a) Przepływ energii w formie ciepła z układu do otoczenia przyspiesza bezładne ruchy atomów w otoczeniu. Przepływ energii z otoczenia do układu jest spowodowany przypadkowymi ruchami (ruchami termicznymi) atomów w otoczeniu (b) Wykonując pracę, układ przyspiesza uporządkowane ruchy w otoczeniu. Na przykład pokazane na rysunku atomy mogą być częścią podnoszonego ciężaru. Z kolei uporządkowany ruch atomów w opuszczanym ciężarze wykonuje pracę na układzie

wewnętrzna,  $U$ . Energia wewnętrzna układu jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej wszystkich składników układu (atomów, jonów lub cząsteczek).

Symbolem  $\Delta U$  oznaczamy zmianę energii wewnętrznej, gdy układ zmienia swój stan początkowy o energii wewnętrznej  $U_p$  na stan końcowy o energii wewnętrznej  $U_k$ :

$$\Delta U = U_k - U_p \quad (1)$$

Energia wewnętrzna jest funkcją stanu w tym sensie, że jej wartość zależy tylko od stanu układu w danym momencie, natomiast nie zależy od tego, na jakiej drodze układ ten stan osiągnął. Innymi słowy energia wewnętrzna jest funkcją wielkości, które determinują stan układu w danym momencie. Modyfikacja którejkolwiek zmiennej stanu, na przykład ciśnienia, powoduje zmianę energii wewnętrznej.

Energia wewnętrzna jest wielkością ekstensywną układu (tj. wielkością, która zależy od masy substancji tworzących układ). Molowa energia wewnętrzna substancji,  $U_m$ , jest energią wewnętrzną podzieloną przez licznosc tej substancji w układzie,  $U_m = U/n$ . Jest to wielkość intensywna (czyli niezależna od ilości substancji).

### **Molekularna interpretacja energii wewnętrznej**

Cząsteczka ma pewną liczbę stopni swobody związanych z ruchem, takim jak translacja (przemieszczanie się jej środka ciężkości w przestrzeni), rotacja wokół środka ciężkości lub oscylacja (związana ze zmianą długości wiązań i kątów pomiędzy nimi, lecz niepowodująca ruchu środka ciężkości cząsteczki). Od energii związanej z każdym z tych rodzajów ruchu zależy wiele wielkości fizycznych i chemicznych. W celu oszacowania wkładu, który do całkowitej energii zbioru nieoddziałujących ze sobą cząsteczek wnosi każdy z rodzajów ich ruchu, można zastosować „zasadę ekwipartycji energii” mechaniki klasycznej. Wkład takich rodzajów ruchu jak translacja i rotacja do energii całkowitej jest proporcjonalny do temperatury, energia wewnętrzna próbki zwiększa się zatem, w miarę jak rośnie jej temperatura.

Energia wewnętrzna zbioru cząsteczek gazu doskonałego jest niezależna od objętości przez nie zajmowanej, ponieważ w gazie doskonałym nie występują oddziaływania międzycząsteczkowe, odległość pomiędzy cząsteczkami nie ma więc wpływu na ich energię. Oznacza to, że energia wewnętrzna gazu doskonałego jest niezależna od objętości, którą on zajmuje.

### **Pierwsza zasada termodynamiki**

Eksperymentalnie wykazano, że energia wewnętrzna układu może zmienić się wskutek wykonania pracy na układzie lub ogrzania go. **Ciepło i praca są równoważnymi sposobami zmiany energii wewnętrznej układu.** Stwierdzono również, że gdy układ jest odizolowany od otoczenia, nie zmienia energii

wewnętrznej. Treść pierwszej zasady dynamiki sformułowano następująco:  
**Energia wewnętrzna układu izolowanego jest stała.**

Powyższe uwagi można podsumować następująco. Jeżeli pracę wykonaną na układzie oznaczmy jako  $w$ , energię która została przekazana do układu w formie ciepła jako  $q$ , to zmiana energii wewnętrznej układu,  $\Delta U$ , jest równa:

$$\Delta U = q + w \quad (2)$$

Równanie (2) podkreśla równoważność ciepła i pracy oraz fakt, że energia wewnętrzna jest stała w układzie izolowanym (ponieważ w takim układzie  $q = 0$  i  $w = 0$ ). Równanie to mówi, że zmiana energii wewnętrznej układu zamkniętego jest równa energii, która przepływa przez jego granice w postaci ciepła i/lub pracy. **Przyjęto w nim konwencję, która zakłada, że układ, chce mieć jak najwięcej, i która oznacza, że  $w$  i  $q$  są dodatnie wtedy, gdy energia jest przekazywana do układu jako praca lub ciepło, są natomiast ujemne, jeżeli układ traci energię.** Innymi słowy przepływ energii w formie pracy lub ciepła należy analizować z punktu widzenia układu.

### **Praca objętościowa**

Uwzględnienie nieskończenie małych zmian stanu układu (np. temperatury) i wynikających stąd nieskończenie małych zmian energii wewnętrznej,  $dU$ , otwiera możliwość zastosowania bardzo skutecznych metod obliczeniowych. Na przykład jeżeli praca wykonana na układzie wynosi  $dw$ , a energia która została do niego dostarczona w formie ciepła wynosi  $dq$ , równanie (2) możemy zastąpić równaniem:

$$dU = dw + dq \quad (3)$$

### **Ogólne równanie opisujące pracę**

Obliczanie pracy objętościowej należy zacząć od jej definicji fizycznej, zgodnie z którą praca konieczna do przesunięcia jakiegoś obiektu na odległość

$dz$  przeciwko przeciwstawnej sile  $|F|$ , wynosi:

$$dw = -|F|dz \quad (4)$$

Ujemny znak oznacza, że jeśli obiekt wprowadzany przez układ w ruch porusza się w kierunku przeciwnym do przeciwstawiającej się temu ruchowi sile o wielkości  $|F|$ , to, o ile nie zaszły inne procesy, zmniejsza się energia wewnętrzna wykonującego pracę układu. Jeżeli zatem wartość  $dz$  jest dodatnia (czyli jeśli ruch następuje w stronę rosnących wartości  $z$ ), to wartość  $dw$  jest ujemna, a energia wewnętrzna układu się zmniejsza.

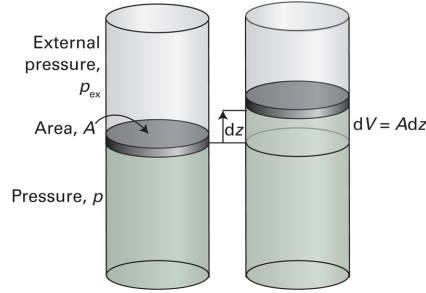
Zastanówmy się teraz nad układem pokazanym na rys. 3, w którym jedną z granic stanowi nieskończenie lekki, poruszający się bez tarcia, sztywny i doskonale dopasowany tłok o polu czynnej powierzchni  $A$ . Jeżeli ciśnienie zewnętrzne wynosi  $p_{zewn}$ , wartość siły działającej na powierzchnię czynną tłoka wynosi  $|F| = p_{zewn}A$ . Gdy układ, rozprężając się, przesuwa tłok o odległość  $dz$  i pokonuje zewnętrzne ciśnienie  $p_{zewn}$ , wykonuje pracę  $dw = p_{zewn}Adz$ . Iloczyn  $Adz$  jest równy zmianie objętości  $dV$  zachodzącej podczas rozprężania, dlatego praca wykonana przez układ, który zwiększa swoją objętość o  $dV$ , pokonując zewnętrzne ciśnienie  $p_{zewn}$  wynosi:

$$dw = -p_{zewn}dV \quad (5)$$

Aby obliczyć całkowitą pracę wykonaną podczas zmiany objętości od wartości początkowej  $V_p$  do wartości końcowej  $V_k$ , należy scałkować równanie (5) w granicach od objętości początkowej do końcowej:

$$w = - \int_{V_p}^{V_k} p_{zewn} dV \quad (6)$$

Siła działająca na tłok,  $p_{zewn}A$ , jest równoznaczna z ciężarem podnoszonym podczas rozprężania układu. Natomiast gdy układ jest sprężany, taki sam



Rysunek 3: Gdy tłok o powierzchni czynnej  $A$  przesuwa się o odległość  $dz$ , wypycha gaz zewnętrzny o objętości  $dV = Adz$ . Ciśnienie zewnętrzne  $p_{zewn}$  jest równoważne ciężarowi naciskającemu na tłok, a wartość siły przeciwdziałającej rozprężaniu gazu wynosi  $|F| = p_{zewn}A$

ciężar w otoczeniu jest opuszczany. Równanie (6) można wtedy nadal stosować, lecz wówczas  $V_k < V_p$ .

### Rozprężanie gazu pod stałym ciśnieniem

Założmy, że podczas rozprężania ciśnienie zewnętrzne się nie zmienia, jak na przykład wtedy, gdy na tłok nacisk wywiera powietrze atmosferyczne, którego ciśnienie podczas rozprężania jest stałe. Możemy wtedy obliczyć wartość pracy na podstawie równ. (6), wyciągając  $p_{zewn}$  o stałej wartości przed całkę:

$$w = -p_{zewn} \int_{V_p}^{V_k} dV = -p_{zewn}(V_k - V_p)$$

Zapisując zmianę objętości  $\Delta V = V_k - V_p$ , otrzymujemy:

$$w = -p_{zewn}\Delta V \quad (7)$$

### Odwracalne rozprężanie gazu

Przez przemianę odwracalną w termodynamice rozumie się przemianę, której przebieg może zostać odwrócony w wyniku nieskończenie małej zmiany jakiejś zmiennej. Jednym z przykładów odwracalności, z którym się już ze-



tknęliśmy, jest równowaga termiczna dwóch układów o takiej samej temperaturze. Przepływ energii w postaci ciepła pomiędzy nimi jest odwracalny, ponieważ, jeżeli temperatura któregoś z nich zostanie obniżona, to następuje przepływ energii do tego układu o niższej temperaturze. Jeżeli temperatura któregoś z układów znajdujących się w równowadze termicznej zostanie podwyższona, to energia wypływa z cieplejszego układu. Istnieje oczywisty ścisły związek pomiędzy odwracalnością i równowagą: układy w równowadze mogą ulegać przemianom odwracalnym.

Aby możliwe było odwracalne rozprężanie gazu,  $p_{zewn}$  musi być równe  $p$  na każdym etapie rozprężania. W praktyce tę równość można osiągnąć przez stopniowe zmniejszanie obciążenia tłoka, tak aby obciążająca go siła była zawsze równa stopniowo zmniejszającej się sile działającej do góry, spowodowanej ciśnieniem gazu. Jeśli założymy, że  $p_{zewn} = p$ , to równ. (5) przyjmie postać:

$$dw = -p_{zewn}dV = -pdV \quad (8)$$

Choć w tym równaniu opisującym pracę występuje ciśnienie panujące wewnątrz układu, jest tak tylko dlatego, że  $p_{zewn}$  jest równe  $p$ , by zapewnić odwracalność procesu. Dlatego całkowita praca rozprężania odwracalnego od początkowej objętości  $V_p$  do objętości końcowej  $V_k$  wynosi:

$$w = - \int_{V_p}^{V_k} p dV \quad (9)$$

Całka ta może zostać obliczona, jeśli wiemy, w jaki sposób ciśnienie zamkniętego gazu zależy od jego objętości. Znajac równanie stanu gazu, możemy wyrazić  $p$  jako funkcję  $V$  i obliczyć powyższą całkę.

### **Izotermiczne odwracalne rozprężanie gazu**

Rozważmy izotermiczne, odwracalne rozprężanie gazu doskonałego. Rozprężanie tego układu przebiega izotermicznie dzięki temu, że jest on utrzy-

mywany w kontakcie termicznym ze swoim otoczeniem (którym może być np. łożnia wodna o stałej temperaturze). Zgodnie z równaniem stanu  $pV = nRT$ , wiadomo zatem, że na każdym etapie rozprężania  $p = nRT/V$ , gdzie  $V$  jest objętością gazu na danym etapie rozprężania. Temperatura  $T$  jest stała w rozprężaniu izotermicznym (podobnie jak  $n$  i  $R$ ), może więc zostać wyciągnięta przed całkę. Praca w izotermicznym odwracalnym rozprężaniu gazu doskonałego od objętości  $V_p$  do objętości  $V_k$  w temperaturze  $T$  wynosi zatem:

$$w = -nRT \int_{V_p}^{V_k} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_k}{V_p} \quad (10)$$

Jeśli objętość końcowa jest większa niż objętość początkowa, jak to ma miejsce w przypadku rozprężania, wartość logarytmu w równ. (10) jest dodatnia i stąd  $w < 0$ . W takim przypadku układ wykonuje pracę na otoczeniu, która wnosi odpowiedni ujemny wkład do jego (gazu) energii wewnętrznej.

### Przemiany cieplne

Zmianę energii wewnętrznej układu można przedstawić następującym ogólnym równaniem:

$$dU = dq + dw_{obj} + dw_e \quad (11)$$

gdzie  $dw_e$ , jest pracą inną (dodatkową, ekstra) niż praca objętościowa  $dw_{obj}$ . Na przykład  $dw_e$ , może być pracą elektryczną, rozciągania czy powierzchniową. Układ o stałej objętości nie może wykonać pracy objętościowej, w jego zatem przypadku  $dw_{obj} = 0$ . Ponadto jeżeli układ nie może wykonać pracy żadnego innego rodzaju to również  $dw_e = 0$ . W takich warunkach:

$$dU = dq \quad \text{ciepło wymienione w stałej objętości} \quad (12)$$

Związek ten zapisujemy w formie równania  $dU = dq_v$ , w którym indeks  $v$  oznacza przemianę zachodzącą w stałej objętości. Dla mierzalnej przemiany

zachodzącej po danej drodze ze stałą objętością pomiędzy stanami  $p$  i  $k$ :

$$\int_p^k dU = \int_p^k dq$$

co można podsumować jako

$$\Delta U = q_v \quad (13)$$

Należy zwrócić uwagę, że wyniku całkowania  $dq$  nie zapisujemy jako  $\Delta q$ , ponieważ  $q$ , w przeciwieństwie do  $U$ , nie jest funkcją stanu. Wynika stąd, że mierząc energię dostarczoną jako ciepło do układu, którego objętość jest stała ( $q_v > 0$ ), lub uwolnioną z niego w formie ciepła ( $q_v < 0$ ) podczas przemiany stanu, mierzymy jednocześnie zmianę jego energii wewnętrznej.

### Pojemność cieplna

Energia wewnętrzna układu się zwiększa, w miarę jak jego temperatura rośnie. Wzrost ten zależy od warunków, w jakich przebiega ogrzewanie. Załóżmy, że układ ma stałą objętość. Na przykład może nim być gaz zamknięty w zbiorniku o stałej objętości. Pojemność cieplna w stałej objętości oznaczana jest symbolem  $C_v$ , i definiowana jako:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (14)$$

Energia wewnętrzna zmienia się zarówno z temperaturą, jak i z objętością. Pojemności cieplne są wielkościami ekstensywnymi. Na przykład 100 g wody ma 100 razy większą pojemność cieplną niż 1 g wody (a więc wymaga 100-krotnie większej energii w formie ciepła do uzyskania określonego wzrostu temperatury). Molowa pojemność cieplna w stałej objętości,  $C_{v,m} = C_v/n$ , jest pojemnością cieplną jednego mola cząsteczek substancji. Jest ona wielkością intensywną, podobnie jak wszystkie inne wielkości molowe. Typowe wartości  $C_{v,m}$ , w przypadku gazów wieloatomowych wynoszą około  $25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\cdot \text{mol}^{-1}$ . W niektórych zastosowaniach użyteczną wielkością jest właściwa pojemność cieplna (lub bardziej potocznie „ciepło właściwe”) substancji, która jest pojemnością cieplną próbki podzieloną przez jej masę, zwykle wyrażoną w gramach:  $C_{v,s} = C_v/m$ . Właściwa pojemność cieplna wody w temperaturze pokojowej jest bliska  $4,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . W ogólnym przypadku pojemności cieplne zależą od temperatury i maleją z jej spadkiem. Jednak w wąskich zakresach temperatur bliskich temperatury pokojowej lub od niej wyższych ta zależność jest słaba. W przypadku szacunkowych obliczeń można więc założyć, że pojemności cieplne nie zależą od temperatury.

Pojemność cieplna w stałej objętości wiąże zmianę energii wewnętrznej ze zmianą temperatury układu, którego objętość jest stała. Z równania (14) wynika, że:

$$dU = C_v dT \quad (15)$$

czyli że w przypadku układu o stałej objętości nieskończenie mała zmiana temperatury powoduje nieskończenie małą zmianę energii wewnętrznej ze stałą proporcjonalności równą  $C_v$ . Jeżeli pojemność cieplna jest niezależna od temperatury w rozpatrywanym zakresie temperatur, to:

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

a zatem skończona zmiana temperatury,  $\Delta T$ , powoduje skończoną zmianę energii wewnętrznej,  $\Delta U$ , zgodnie z równaniem:

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (16)$$

Ponieważ zmiana energii wewnętrznej może być utożsamiana z ciepłem dostarczonym przy stałej objętości równ. (13), ostatnie równanie można również napisać w postaci:

$$q_v = C_v \Delta T \quad (17)$$

Równanie to pozwala w prosty sposób obliczyć pojemność cieplną próbki: energia o znanej wielkości jest przekazywana próbce jako ciepło, po czym mierzony jest wynikający stąd wzrost temperatury próbki. Stosunek energii przekazanej jako ciepło do wzrostu temperatury, który ono powoduje ( $q_v/\Delta T$ ), jest pojemnością cieplną w stałej objętości próbki.

Duża pojemność cieplna oznacza, że przekazanie danej ilości energii jako ciepła powoduje jedynie niewielki wzrost temperatury (próbka może pochłoniąć dużą ilość ciepła). Nieskończenie wielka pojemność cieplna układu oznacza, że bez względu na to, jak dużo energii w formie ciepła jest mu dostarczane, jego temperatura nie wzrasta. W temperaturze przejścia fazowego, np. w temperaturze wrzenia wody, jej temperatura nie wzrasta mimo dostarczania jej energii w formie ciepła, ponieważ energia ta zostaje wykorzystana na endotermiczne przejście fazowe, w tym wypadku parowanie wody, a nie na wzrost temperatury. Dlatego w temperaturze przejścia fazowego pojemność cieplna próbki jest nieskończenie wielka.

### **Zasada ekwipartycji energii**

$$C_v = \frac{1}{2} \cdot f \cdot R \quad (18)$$

gdzie:  $f$  - ilość stopni swobody:

- $f_{trans} = 3$ , dla ruchu w trzech niezależnych kierunkach  $x, y, z$ ,
- $f_{rot} = 0$ , dla gazów jednoatomowych (np. Ar, He, Ne itd.),
- $f_{rot} = 2$ , dla cząsteczek dwuatomowych (np. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO), lub wieloatomowych liniowych (np. CO<sub>2</sub>),
- $f_{rot} = 3$ , dla cząsteczek wieloatomowych nieliniowych

## Zadania

- 2A.1 (b) Zastosuj zasadę ekwipartycji energii do obliczenia molowej energii wewnętrznej względem  $U(0)$  dla (i)  $O_3$ , (ii)  $C_2H_6$ ,  $SO_2$  w fazie gazowej w temp.  $25^\circ C$ .
- 2A.2 (b) Które z wielkości są funkcjami stanu: (i) objętość, (ii) ciepło, (iii) energia wewnętrzna, (iv) gęstość?
- 2A.3 (b) Reakcja chemiczna zachodzi w zbiorniku zamkniętym tłokiem o polu przekroju poprzecznego  $75,0 \text{ cm}^2$ . W wyniku reakcji tłok zamykający ten zbiornik został wypchnięty na odległość  $25,0 \text{ cm}$ , pokonując zewnętrzne ciśnienie  $150 \text{ kPa}$ . Oblicz pracę wykonaną przez ten układ.
- 2A.4 (b) Próbka zawierająca  $2,00$  mole  $He$  rozpręża się izotermicznie w temp.  $0^\circ C$  z  $5,0 \text{ dm}^3$  do  $20,0 \text{ dm}^3$  (i) odwracalnie, (ii) pokonując stałe ciśnienie zewnętrzne równe końcowemu ciśnieniu gazu i (iii) swobodnie (tj. przy zerowym ciśnieniu zewnętrznym). Oblicz  $q$ ,  $w$  i  $\Delta U$  dla tych trzech procesów.
- 2A.5 (b) Próbka zawierająca  $2,00$  mole atomów gazu doskonałego, dla którego  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ , znajdująca się pod ciśnieniem  $p_1 = 111 \text{ kPa}$  i w temperaturze  $T_1 = 277 \text{ K}$ , została ogrzana w sposób odwracalny do temperatury  $356 \text{ K}$  w stałej objętości. Oblicz ciśnienie końcowe,  $\Delta U$ ,  $q$  i  $w$ .
- 2A.6 (b) Próbka zawierająca  $6,56 \text{ g}$  argonu zajmuje objętość  $18,5 \text{ dm}^3$  w temp.  $305 \text{ K}$ . (i) Oblicz pracę wykonaną podczas izotermicznego rozprężania gazu, które zachodziło pod stałym ciśnieniem zewnętrznym  $7,7 \text{ kPa}$  do momentu, aż objętość gazu wzrosła o  $2,5 \text{ dm}^3$ . (ii) Oblicz wykonaną pracę, jeżeli to rozprężanie zachodziłoby odwracalnie.