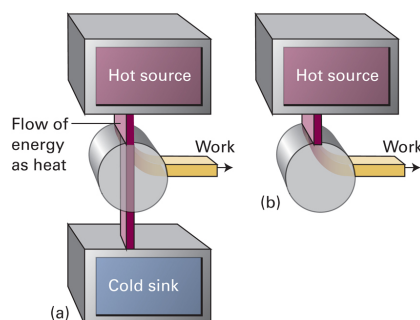


CHEMIA FIZYCZNA
ZESTAW 4
DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI
ENTROPIA.

Druga zasada termodynamiki

Rozróżnienie pomiędzy dwoma typami procesów, tj. samorzutnymi i niesamorzutnymi, stanowi treść drugiej zasady termodynamiki. Zasadę tę można wyrazić na wiele równoważnych sposobów. Jeden z nich został sformułowany przez Kelvina Rys. (1):

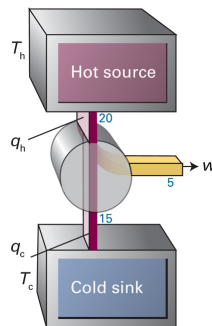
Nie jest możliwy taki proces, w którym jedynym rezultatem pochłonięcia ciepła ze zbiornika jest jego całkowita przemiana w pracę.



Rysunek 1: Sformułowanie Kelvina 2ZT

Jeszcze inne sformułowanie drugiej zasady termodynamiki pochodzi od Rudolfa Clausiusa Rys. (2):

Ciepło nie przepływa samorzutnie od ciała chłodniejszego do cieplejszego.



Rysunek 2: Sformułowanie Claussiusa 2ZT

Obie te empiryczne obserwacje stanowią dwa aspekty tej samej drugiej zasady termodynamiki, wyrażonej za pomocą nowej funkcji stanu, entropii, S . Zobaczmy, że entropia jest miarą ilości energii i materii rozproszonych w procesie i pozwala nam, czy dany stan może być osiągnięty z innego stanu w wyniku przemiany samorzutnej.

Podczas samorzutnej przemiany entropia układu izolowanego wzrasta:

$$\Delta S_{\text{całk}} > 0.$$

$S_{\text{całk}}$ jest całkowitą entropią układu i jego otoczenia.

Podsumowując należy stwierdzić, że pierwsza zasada termodynamiki wykorzystuje pojęcie energii wewnętrznej i określa, które procesy są dozwolone, natomiast druga zasada termodynamiki wykorzystuje pojęcie entropii, by określić, które z tych dozwolonych procesów zachodzą, czyli są procesami samorzutnymi.

Termodynamiczna definicja entropii

Termodynamiczna definicja entropii skupia się na zmianie entropii, dS , która następuje w wyniku przemiany fizycznej lub chemicznej (ogólnie w wyniku jakiegoś „procesu”). Definicja ta opiera się na koncepcji, według której zmiana stopnia rozproszenia energii zależy od tego, jak dużo energii

jest przenoszone w postaci ciepła. Przepływ ciepła przyspiesza chaotyczne ruchy atomów w otoczeniu. Z drugiej strony wykonanie pracy wzmaga ukierunkowane ruchy atomów w otoczeniu, nie powodując zmiany ich entropii. Termodynamiczna definicja entropii jest oparta na wyrażeniu:

$$dS = \frac{dq_{\text{odw}}}{T} \quad (1)$$

Skończona zmiana entropii między stanami p i k wynosi:

$$\Delta S = \int_p^k \frac{dq_{\text{odw}}}{T} \quad (2)$$

Aby zatem obliczyć zmianę entropii, która nastąpiła podczas przejścia pomiędzy dowolnymi dwoma stanami, należy znaleźć drogę odwracalnej przemiany pomiędzy nimi i scałkować energię dostarczoną w postaci ciepła na każdym etapie drogi podzieloną przez temperaturę, w której wymiana ciepła następuje.

Definicję zapisaną równ. (1) można wykorzystać do wyrażenia zmiany entropii otoczenia, ΔS_{ot} . Rozważmy nieskończenie małe ciepło, dq_{ot} , przeniesione z układu do otoczenia. Otoczenie można traktować jak zbiornik o stałej objętości, energię zatem przeniesioną do niego w formie ciepła można interpretować jako zmianę energii wewnętrznej otoczenia, dU_{ot} . Energia wewnętrzna jest funkcją stanu, a dU_{ot} jest różniczką zupełną, z czego wynika, że dU_{ot} , nie zależy od sposobu, w jaki zaszła przemiana, a w szczególności nie zależy od tego, czy proces jest odwracalny czy nieodwracalny. To samo dotyczy dq_{ot} , któremu jest równe dU_{ot} . Dlatego z definicji (1) możemy usunąć ograniczenie odwracalności i napisać:

$$dS = \frac{dq_{\text{os}}}{T_{\text{ot}}} \quad (3)$$

Z kolei, ponieważ temperatura otoczenia jest stała, bez względu na to,

jaka przemiana zachodzi, dla skończonej przemiany mamy:

$$\Delta S_{ot} = \frac{q_{ot}}{T_{ot}} \quad (4)$$

Równania (3) i (4) bardzo upraszczają obliczenia zmian entropii otoczenia towarzyszących dowolnemu procesowi.

Entropia jako funkcja stanu

Aby dowieść prawdziwości twierdzenia, że entropia jest funkcją stanu, należy wykazać, że całka dS jest niezależna od drogi. W tym celu wystarczy udowodnić, że całka funkcji w równ. (1) po dowolnej zamkniętej drodze (cyklu) wynosi zero. Spełnienie tego warunku oznacza, że entropia w stanie początkowym i końcowym układu jest taka sama, bez względu na drogę przebytą przez układ pomiędzy nimi. A zatem należy wykazać, że:

$$\oint ds = \oint \frac{dq_{odw}}{T} = 0 \quad (5)$$

gdzie symbol $\oint$ oznacza całkowanie po zamkniętej drodze.

Cykl Carnota

W cyklu termodynamicznym całkowita zmiana funkcji stanu (od stanu początkowego do końcowego, a następnie z powrotem do stanu początkowego) wynosi zero.

W cyklu Carnota, którego nazwa pochodzi od nazwiska francuskiego inżyniera Sadiego Carnota, występują cztery odwracalne etapy Rys. (3):

1. Odwracalne rozprężanie izotermiczne od stanu A do stanu B w temperaturze T_g , któremu towarzyszy zmiana entropii równa q_g/T_g , gdzie q_g jest energią dostarczoną do układu w formie ciepła ze zbiornika gorącego (źródła ciepła).
2. Odwracalne rozprężanie adiabatyczne od stanu B do stanu C. Układ nie traci wówczas ciepła, a zatem zmiana entropii wynosi zero. Podczas

tego rozprężania temperatura obniża się od T_g do T_z , czyli temperatury zbiornika zimnego.

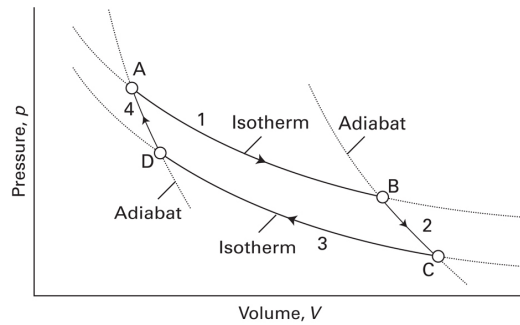
3. Odwracalne sprężanie izotermiczne od stanu C do stanu D w temperaturze T_z , podczas którego z układu uwalniana jest energia w formie ciepła przekazywanego do zbiornika zimnego. Zmiana entropii układu wynosi wtedy q_z/T_z . Wartość q_z w tym wyrażeniu jest ujemna.
4. Odwracalne sprężanie adiabatyczne od stanu D do stanu A. Układ nie pobiera wówczas energii w formie ciepła, a zatem zmiana entropii wynosi zero. Temperatura układu wzrasta wówczas od T_z do T_g .

Całkowita zmiana entropii w całym cyklu jest sumą zmian entropii podczas każdego z tych czterech etapów:

$$\oint dS = \frac{q_g}{T_g} + \frac{q_z}{T_z}$$

co, w obliczu zerowania się lewej strony, daje:

$$\frac{q_g}{q_z} = -\frac{T_g}{T_z} \quad (6)$$



Rysunek 3: Podstawowe procesy zachodzące w cyklu Carnota

Sprawność silnika cieplnego, η :

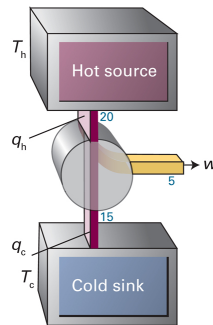
$$\eta = \frac{\text{wykonana praca}}{\text{ciepło pobrane ze zbiornika gorącego}} = \frac{|w|}{|q_g|} \quad (7)$$

Używamy tutaj symboli wartości bezwzględnej, aby uniknąć niejasności związanych ze znakami, ponieważ sprawność jest zawsze liczbą dodatnią. Definicja ta oznacza, że im większa wartość pracy wykonanej przy danym cieple pobranym ze zbiornika gorącego, tym większa sprawność silnika. Możemy również wyrazić tę definicję jedynie za pomocą wartości przepływających ciepł, ponieważ (co pokazano na Rys. 4) energia przekształcona przez silnik w pracę jest równa różnicy pomiędzy energią dostarczoną w formie ciepła przez zbiornik gorący i ciepła oddanego do zbiornika zimnego:

$$\eta = \frac{|q_g| - |q_z|}{|q_g|} = 1 - \frac{|q_z|}{|q_g|} \quad (8)$$

Z równania (6) zapisanego w postaci $|q_z|/|q_g| = T_z/T_g$ wynika, że:

$$\eta = 1 - \frac{T_z}{T_g} \quad (9)$$



Rysunek 4: Załóżmy, że energia q_g (np. 20 kJ) jest dostarczana do silnika, który traci energię q_z (np. $q_z = -15$ kJ), przekazywaną do zbiornika zimnego. Praca wykonana przez silnik jest równa $q_g + q_z$, $[20 \text{ kJ} + (-15 \text{ kJ}) = 5 \text{ kJ}]$. Sprawność jest równa wykonanej pracy podzielonej przez energię dostarczoną w formie ciepła przez zbiornik gorący

Nierówność Clausiusa

Wykażemy teraz, że definicja entropii jest zgodna z drugą zasadą termodynamiki. Na początek przypomnijmy sobie stwierdzenie, że więcej pracy można uzyskać podczas przemiany odwracalnej niż podczas przemiany nieodwracalnej, czyli że $|dw_{odw}| \geq |dw|$. Ponieważ zarówno dw , jak i dw_{odw} są ujemne, gdy układ traci energię w postaci wykonanej pracy, wyrażenie to jest równoznaczne z wyrażeniem $-dw_{odw} \geq -dw$, a zatem $dw - dw_{odw} \geq 0$. Ponieważ energia wewnętrzna jest funkcją stanu, jej zmiana, zarówno podczas nieodwracalnej jak i odwracalnej przemiany pomiędzy tymi samymi stanami, jest taka sama, a zatem możemy również napisać:

$$dU = dq + dw = dq_{odw} + dw_{odw}$$

Wynika stąd, że $dq_{odw} - dq = dw - dw_{odw} \geq 0$, czyli że $dq_{odw} \geq dq$ i dlatego $dq_{odw}/T \geq dq/T$. Wykorzystując termodynamiczną definicję entropii [równ. (1); $dS = dq_{odw}/T$] możemy napisać:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (10)$$

Wyrażenie to nazywane jest nierównością Clausiusa i odgrywa ono bardzo ważną rolę w rozważaniach nad samorzutnością reakcji chemicznych.

Założmy teraz, że układ jest izolowany od otoczenia, więc $dq = 0$. Z nierówności Clausiusa wynika wtedy, że:

$$dS \geq 0 \quad (11)$$

co prowadzi do wniosku, że w układzie izolowanym, w którym zachodzi proces samorzutny, entropia nie może się zmniejszać. Treść powyższego twierdzenia pokrywa się z drugą zasadą termodynamiki.

Przemiany fazowe

Stopień rozproszenia materii i energii zmienia się podczas krzepnięcia lub wrzenia substancji w wyniku zmian w uporządkowaniu cząsteczek i w stopniu, w jakim energia ulega skupieniu lub rozproszeniu. Dlatego można się spodziewać, że przemianom fazowym towarzyszy zmiana entropii. Na przykład gdy substancja paruje, zwarta skondensowana faza zmienia się w gaz zajmujący dużo większą objętość, możemy się spodziewać, że entropia substancji znacznie wówczas wzrasta. Entropia również wzrasta, gdy ciało stałe topi się, tworząc ciecz, a także gdy ciecz ta zmienia się w gaz.

Rozważmy układ i jego otoczenie w temperaturze przemiany fazowej, T_{pf} , w której dwie fazy są w równowadze pod ciśnieniem 1 atm. Dla lodu będącego w równowadze z ciekłą wodą pod ciśnieniem 1 atm temperatura ta wynosi (273 K), a dla ciekłej wody będącej w równowadze z parą wodną pod ciśnieniem 1 atm wynosi ona (373 K). W temperaturze przemiany każdy przepływ energii w formie ciepła pomiędzy układem a jego otoczeniem jest odwracalny, ponieważ obie fazy układu są w równowadze. Ponieważ pod stałym ciśnieniem $q = \Delta_{pf}H$, zmiana molowej entropii układu wynosi:

$$\Delta_{pf}S = \frac{\Delta_{pf}H}{T_{pf}} \quad (12)$$

Jeżeli przemiana fazowa jest egzotermiczna ($\Delta_{pf}H < 0$), jak krzepnięcie lub skraplanie, to zmiana entropii układu jest ujemna. Ten spadek entropii jest związany z większym uporządkowaniem cząsteczek w ciele stałym niż w cieczy oraz większym uporządkowaniem cząsteczek w cieczy niż w gazie. Jednakże zmiana entropii otoczenia jest dodatnia, ponieważ energia w postaci ciepła jest do niego uwalniana, a w temperaturze przemiany fazowej całkowita zmiana entropii wynosi zero. Jeżeli przemiana fazowa jest endotermiczna ($\Delta_{pf}H > 0$), jak topnienie lub parowanie, to zmiana entropii układu jest dodatnia, co jest związane z większym rozproszeniem materii

układu. Entropia otoczenia zmniejsza się o taką samą wielkość, a całkowita zmiana entropii wynosi zero.

Ciekawym spostrzeżeniem jest fakt, że szereg cieczy ma w przybliżeniu taką samą standardową entropię parowania (ok. $85 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Ta empiryczna obserwacja nazywana jest regułą Troutona.

Ogrzewanie

Równanie (2) może posłużyć do obliczenia entropii układu w temperaturze T_k na podstawie znajomości jego entropii w innej temperaturze T_p i ciepła dostarczonego, aby zmienić jego temperaturę z jednej wartości do drugiej:

$$S(T_k) = S(T_p) + \int_{T_p}^{T_k} \frac{dq_{odw}}{T} \quad (13)$$

Będziemy szczególnie zainteresowani zmianą entropii układu znajdującego się podczas ogrzewania pod stałym ciśnieniem (na przykład atmosferycznym). Na podstawie definicji pojemności cieplnej pod stałym ciśnieniem [$C_p = (\partial H / \partial T)_p$ napisane w postaci $dq_{odw} = C_p dT$] mamy zatem:

$$S(T_k) = S(T_p) + \int_{T_p}^{T_k} \frac{C_p dT}{T} \quad (14)$$

To samo wyrażenie można zastosować przy stałej objętości, zastępując C_p pojemnością cieplną w stałej objętości C_v . Gdy wartość C_p jest niezależna od temperatury w interesującym nas zakresie, można ją wyciągnąć przed całkę - otrzymujemy wtedy:

$$S(T_k) = S(T_p) + C_p \int_{T_p}^{T_k} \frac{dT}{T} = S(T_p) + C_p \ln \frac{T_k}{T_p} \quad (15)$$

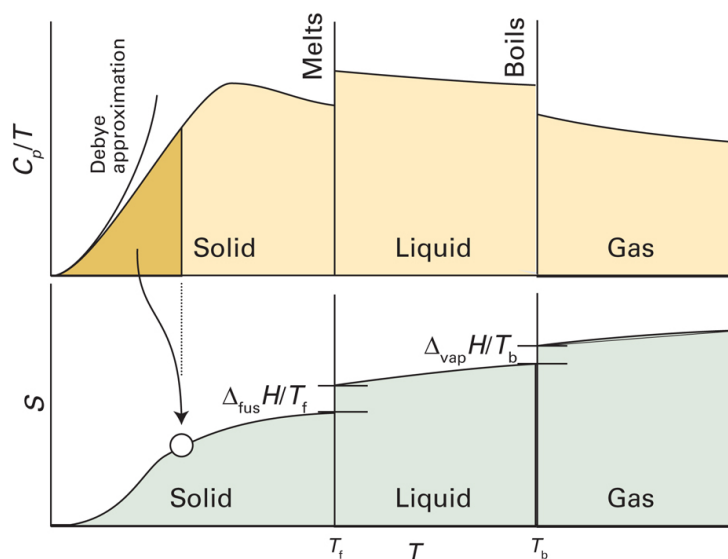
Dla ogrzewania w stałej objętości można otrzymać podobne wyrażenie.

Wyznaczanie entropii

Entropię układu w temperaturze T można powiązać z jego entropią w temperaturze $T = 0$, mierząc jego pojemność cieplną C_p w różnych temperaturach i obliczając całkę w równ. (14) Całkowita entropia musi zawierać również entropię każdej przemiany fazowej ($\Delta_{pf}H/T_{pf}$) zachodzącej w zakresie temperatury od $T = 0$ do interesującej nas temperatury. Na przykład jeżeli substancja topi się w T_{top} i wrze w T_{wrz} to jej entropia molowa w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia jest dana równaniem:

$$\begin{aligned} S_m(T) = S_m(0) &+ \int_0^{T_k} \frac{C_{p,m}(s, T)}{T} dT + \frac{\Delta_{top}H}{T_{top}} + \\ &+ \int_{T_{top}}^{T_{wrz}} \frac{C_{p,m}(c, T)}{T} dT + \frac{\Delta_{wrz}H}{T_{wrz}} + \\ &+ \int_{T_{wrz}}^T \frac{C_{p,m}(g, T)}{T} dT \end{aligned} \quad (16)$$

Wszystkie potrzebne w obliczeniach wielkości, z wyjątkiem $S_m(0)$, można zmierzyć kalorymetryczni, a całki można obliczyć graficznie lub, co jest obecnie częściej stosowane, przez dopasowanie wielomianu do danych eksperymentalnych i analityczne jego scałkowanie. Procedura graficzna jest przedstawiona na rys. . Pole powierzchni pod wykresem zależności $C - p, m/T$ od T jest równe obliczanej wartości całki. Jeśli wszystkie pomiary zostały wykonane pod ciśnieniem 1 bar z wykorzystaniem czystej substancji, to uzyskana końcowa wartość jest entropią standardową, $S^\circ(T)$, a po podzieleniu przez licznosc substancji, n , jej standardową molową entropią, $S_m^\circ(T) = S^\circ(T)/n$.



Rysunek 5: Do obliczenia entropii substancji wykorzystuje się zależność C_p/T od temperatury. Entropia jest równa polu powierzchni pod górną krzywą w zakresie od $T = 0$ do danej temperatury T , powiększoną o wartość entropii każdej zachodzącej w tym zakresie przemiany fazowej

Jednym z problemów związanych z wyznaczaniem entropii jest trudność w zmierzeniu pojemności cieplnych w pobliżu $T = 0$. Istnieją wystarczające podstawy teoretyczne, by założyć, że dla małych wartości T pojemność cieplna niemetalicznego ciała stałego jest proporcjonalna do T^3 . Ta zależność jest podstawą ekstrapolacji Debye'a. W metodzie ją wykorzystującej mierzy się C_p w możliwie najniższej temperaturze, a następnie do otrzymanych danych dopasowuje się funkcję o postaci aT^3 , co pozwala na wyznaczenie wartości a . Zakłada się, że wyrażenie $C_{p,m} = aT^3$ jest spełniane aż do temperatury $T = 0$.

Entropia absolutna

Entropia obliczona przy założeniu, że $S(0) = 0$, nazywana jest entropią absolutną lub zazwyczaj po prostu „entropią”. Standardowa (absolutna)

entropia substancji znajdującej się w stanie standardowym w temperaturze T oznaczana jest jako $S^\circ(T)$.

Standardowa entropia reakcji, $\Delta_r S^\circ$, podobnie jak standardowa entalpia reakcji, została zdefiniowana jako różnica pomiędzy molowymi entropiami czystych, wyodrębnionych produktów i czystych, wyodrębnionych substratów, przy czym wszystkie te substancje w danej temperaturze znajdują się w stanach standardowych:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu S_m^\circ - \sum_{\text{substraty}} \nu S_m^\circ \quad (17)$$

W tym równaniu każdy człon zawiera wagę, którą jest odpowiedni współczynnik stechiometryczny. W bardziej zaawansowanym podejściu:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_j \nu_j S_m^\circ(j) \quad (18)$$

przy czym ν_j są posiadającymi znak liczbami stechiometrycznymi (dodatnimi dla produktów i ujemnymi dla substratów). Można się spodziewać, że standardowa entropia reakcji jest dodatnia, w przypadku gdy w reakcji przybywa gazu, i że jest ujemna, jeśli następuje zmniejszenie się ilości gazu.

Podobnie jak podczas rozważań dotyczących entalpii, w których stwierdzono, że nie można otrzymać roztworów kationów w nieobecności anionów, standardowe molowe entropie jonów w roztworze są obliczane przy użyciu skali, w której wartość standardowej molowej entropii jonów H^+ w wodzie przyjmuje się za równą zero we wszystkich temperaturach:

$$S^\circ(H^+, aq) = 0 \quad (19)$$

Wartości wyznaczone na tej podstawie są zestawione w osobnym pliku dostępnym na stronie. Ponieważ entropie jonów w wodzie mają wartości wyznaczone względem jonu wodorowego w wodzie, mogą być zarówno dodatnie

jak i ujemne. Dodatnia entropia oznacza, że dany jon ma większą entropię molową niż jon H^+ w wodzie, a ujemna entropia oznacza, że dany jon ma mniejszą entropię molową niż jon H^+ w wodzie. Entropie jonów różnią się między sobą, ponieważ są one związane ze stopniem, w jakim jony te porządkują wokół siebie cząsteczki wody w roztworze. Małe jony o dużym ładunku porządkują otaczające je cząsteczki wody, a więc nieporządek cząsteczek w ich roztworze zmniejsza się bardziej niż w przypadku dużych, pojedynczo naładowanych jonów. Absolutną standardową molową entropię protonu w wodzie można oszacować, przyjmując model struktury cząsteczek wody, której powstanie on wywołuje. Często przyjmowana jest dla niej wartość około $-21 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ujemna wartość wskazuje, że proton powoduje porządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika.

Zadania

- C3A.1(b) Rozważ proces, podczas którego entropia układu wzrasta o $105 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, podczas gdy entropia otoczenia maleje o $95 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Czy ten proces jest samorzutny?
- C3A.1(b) Rozważ proces, podczas którego 250 kJ energii przepływa odwracalnie i izotermicznie w postaci ciepła do dużego bloku ołowianego. Oblicz zmianę entropii bloku następującą w temperaturze (i) 20°C , (ii) 100°C .
- C3A.3(b) Oblicz zmianę entropii podczas rozprężania $4,00 \text{ g}$ azotu od objętości 500 dm^3 do 750 cm^3 w temp. 300 K .
- C3A.4(b) Oblicz zmianę entropii układu i otoczenia oraz całkowitą zmianę entropii, gdy gazowy azot o masie 14 g w temp. 298 K podwaja swoją objętość podczas (i) odwracalnego rozprężania izotermicznego, (ii) nieodwracalnego rozprężania izotermicznego pod ciśnieniem zewnętrznym $p_{zew.} = 0 \text{ Pa}$ oraz (iii) odwracalnego rozprężania adiabatycznego.
- C3A.5(b) Temperatura chłodnicy pewnej idealnej maszyny cieplnej wynosi 0°C . Pobiera ona $10,00 \text{ kJ}$ ciepła ze zbiornika ciepła i wytwarza $3,00 \text{ kJ}$ pracy. Jaka jest temperatura zbiornika ciepła?
- C3A.6(b) Temperatura źródła ciepła idealnej maszyny cieplnej wynosi 40°C . Jaką temperaturę musi mieć chłodnica, by wydajność maszyny wynosiła 10% ?
- C3B.1(b) Zastosuj regułę Troutona, by obliczyć entalpię parowania cykloheksanu na podstawie jego normalnej temperatury wrzenia wynoszącej $80,7^\circ\text{C}$.
- C3B.2(b) Entalpia parowania metanolu wynosi $35,27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ w jego normalnej temperaturze wrzenia wynoszącej $64,1^\circ\text{C}$. Oblicz (i) entropię parowania

metanolu w tej temperaturze i (ii) zmianę entropii otoczenia.

C3B.3(b) Oblicz zmianę molowej entropii $N_2(g)$ podczas spadku temperatury od 298 K do 273 K, wiedząc że $C_{p,m}N_2$ w temp. 298 K wynosi $29,125 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

C3B.4(b) Oblicz molową entropię argonu o stałej objętości w temp. 250 K wiedząc, że w temp. 298 K wynosi ona $154,84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Molowa pojemność cieplna w stałej objętości argonu wynosi $\frac{3}{2}R$.

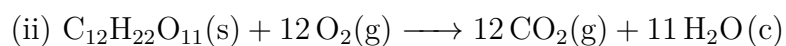
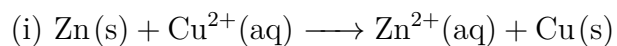
C3B.5(b) Oblicz $\Delta S_{\text{całk}}$ następującą, gdy dwa żelazne bloki, każdy o masie 10,0 kg, z których jeden na temperaturę 100°C , a drugi 25°C , będące ze sobą w kontakcie termicznym, zostały umieszczone w izolowanym pojemniku i ustalił się między nimi stan równowagi. Można założyć, że ciepło właściwe żelaza, wynoszące $0,449 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, jest stałe w tym zakresie temperatury. Skomentuj znak $\Delta S_{\text{całk}}$.

C3B.6(b) Oblicz ΔS układu złożonego z 2 moli cząsteczek gazu, którego $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$, podczas zmiany stanu z temp. 25°C i ciśnienia 1,50 atm do temp. 135°C i ciśnienia 7,00 atm.

C3B.7(b) Oblicz zmianę entropii układu, gdy 15,0 g lodu o temp. $-12,0^\circ\text{C}$ zmienia się w parę wodną o temp. $105,0^\circ\text{C}$ pod stałym ciśnieniem 1 bar. Molowe pojemności cieplne pod stałym ciśnieniem wynoszą: $C_{p,m}(H_2O(s)) = 37,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(H_2O(c)) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, i $C_{p,m}(H_2O(g)) = 33,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Standardowa entalpia parowania $H_2O(c)$ wynosi $40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a standardowa entalpia topnienia $H_2O(s)$ wynosi $6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, w obu przypadkach w temperaturach odpowiedniej przemiany.

C3C.1(b) Stwierdzono, że w niskich temperaturach pojemność cieplna Ag(s) spełnia prawo Debe'a, $C_{p,m} = aT^3$, gdzie: $a = 1,956 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Oblicz $S_m(10\text{K}) - S_m(0\text{K})$ dla srebra.

C3C.2(b) Oblicz standardową entropię reakcji:



w temperaturze 298 K.

C3C.3(b) Oblicz standardową entropię reakcji tworzenia 1 mol $\text{N}_2\text{O(g)}$ z pierwiastków w ich stanach odniesienia w temp. 298 K.