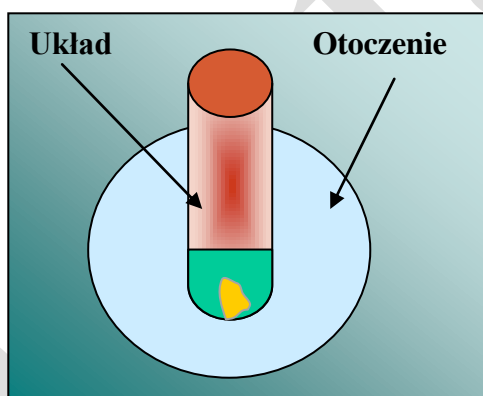


# Material powtórzeniowy do sprawdzianu - reakcje egzoenergetyczne i endoenergetyczne, szybkość reakcji chemicznych

## I. Reakcje egzoenergetyczne i endoenergetyczne

### 1. Układ i otoczenie

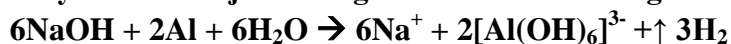
- ❖ **Układ** - ogół substancji zawartych w zamkniętym elemencie przestrzeni biorących udział w procesie chemicznym (np. stężony  $\text{HNO}_3$  i Cu w probówce)
  - **Układ otwarty** - to taki układ w którym może zachodzić wymiana energii i materii z otoczeniem (np. otwarta probówka z reagentami)
  - **Układ zamknięty** - to taki układ w którym może zachodzić tylko wymiana energii, nie zachodzi do wymiany materii z otoczeniem (np. zamknięta probówka z reagentami)
- ❖ **Otoczenie** - to wszystko co znajduje się poza układem (np. ścianki probówki i pomieszczenie)



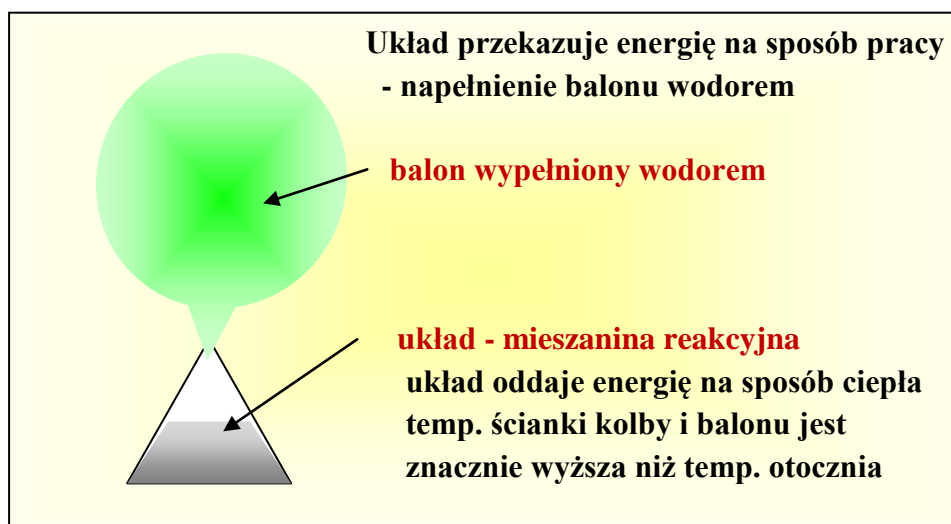
- ❖ **Energia układu** - energia wewnętrzna układu
  - Nie ma możliwości wyznaczenia bezpośredniej wartości energii układu
  - Możliwe jest wyznaczenie zmiany energii układu w wyniku dostarczenia energii z otoczenia do układu lub oddania energii przez układ do otoczenia
  - Przekazywanie energii do układu z otoczenia lub z układu do otoczenia może być odbyć się na dwa sposoby: na sposób wykonanej pracy lub na sposób energii cieplnej
  - Każdej przemianie chemicznej zachodzącej w układzie towarzyszy wymiana energii na sposób wykonanej pracy lub ciepła

**2. Reakcje egzoenergetyczne** - przemiana w której energia zostaje przekazana przez układ do otoczenia na sposób ciepła lub na sposób wykonanej pracy

❖ Przykład: reakcja wodnego roztworu NaOH z glinem



❖ Energia układu po reakcji jest mniejsza - różnica energii układu w stanie początkowym i końcowym jest ujemna (energia wewnętrzna produktów reakcji  $6\text{Na}^+ + 2[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + \uparrow 3\text{H}_2$  jest mniejsza od energii wewnętrznej substratów reakcji  $6\text{NaOH} + 2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O}$ )



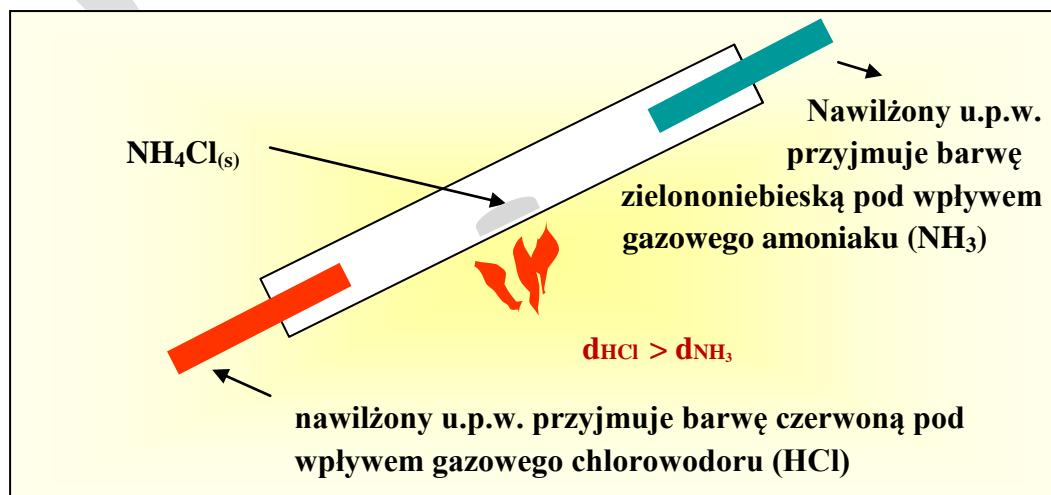
**3. Reakcje endoenergetyczne** - przemiana w której energia zostaje przekazana z otoczenia do układu na sposób ciepła lub pracy (np. zwiększenia ciśnienia)

❖ Przykład: termiczny rozkład chlorku amonu

Temp.



❖ Energia układu po reakcji jest większa - różnica układu w stanie końcowym i początkowym jest dodatnia (energia wewnętrzna produktów reakcji  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$  jest większa od energii wewnętrznej substratu reakcji  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )



#### 4. Zmiana entalpii układu ( $\Delta H$ ) - efekt cieplny reakcji

- ❖ Reakcje przebiegające w układach otwartych (zachodzi wymiana materii i energii między układem a otoczeniem) pod stałym ciśnieniem atmosferycznym ( $p = \text{constans}$ ), podczas których zachodzi wymiana energii między układem a otoczeniem na sposób energii cieplnej określa się jako zmianę entalpii układu:  
 $\Delta H = H_p - H_s = [\text{kJ}]$  ( $H_p$  - entalpia produktów,  $H_s$  - entalpia substratów)
- ❖ **Reakcje egzoenergetyczne:**  $\Delta H < 0$  (wartość ujemna), ponieważ  $H_p < H_s$ ; reakcje samorzutne
- ❖ **Reakcje endoenergetyczne:**  $\Delta H > 0$  (wartość dodatnia), ponieważ  $H_p > H_s$ ; reakcje wymuszone

#### 5. Równania termochemiczne:

- ❖  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + 179,6\text{kJ}$       czyli  $\Delta H = -179,6\text{kJ}$  (r. egzoenerget.)
- ❖  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) - 179,6\text{kJ}$       czyli  $\Delta H = +179,6\text{kJ}$  (r. endoenerget.)
- ❖  $3\text{Mn}(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 1387\text{kJ}$       czyli  $\Delta H = -1387\text{kJ}$  (r. egzoenerget.)
- ❖  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Mn} + 2\text{O}_2(\text{g}) - 1387\text{kJ}$       czyli  $\Delta H = +1387\text{kJ}$  (r. endoenerget.)
- ❖  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 44\text{kJ}$       czyli  $\Delta H = -44\text{kJ}$  (p. egzoenerget.)
- ❖  $\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - 44\text{kJ}$       czyli  $\Delta H = +44\text{kJ}$  (p. endoenerget.)

#### Przykładowe zadania:

**Zad.1.** Na podstawie poniższych równań termochemicznych zakwalifikuj procesy do grupy: procesy egzoenergetyczne lub procesy endoenergetyczne:

- A.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + 92\text{kJ}$
- B.  $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) - 68\text{kJ}$
- C.  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 183,4\text{kJ}$
- D.  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g}) - 52\text{kJ}$
- E.  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g}) + 10\text{kJ}$

#### Rozwiązanie:

	Równanie termochemiczne	$\Delta H$	Reakcja
A	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + 92\text{kJ}$	$\Delta H = -92\text{kJ} < 0$	egzoenergetyczna
B	$\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) - 68\text{kJ}$	$\Delta H = 68\text{kJ} > 0$	endoenergetyczna
C	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 183,4\text{kJ}$	$\Delta H = -183,4\text{kJ} < 0$	egzoenergetyczna
D	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g}) - 52\text{kJ}$	$\Delta H = 52\text{kJ} > 0$	endoenergetyczna
E	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g}) + 10\text{kJ}$	$\Delta H = -10\text{kJ} < 0$	egzoenergetyczna

**Zad.2.** Na podstawie równania termochemicznego:  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 394\text{kJ}$  oblicz ile gramów węgla należy spalić aby otrzymać 2000kJ.

#### Rozwiązanie:

- Interpretacja równania:  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 394\text{kJ}$   
 $1\text{mol} + 1\text{mol} \rightarrow 1\text{mol} + 394\text{kJ}$   
 $12\text{g} + 1\text{mol} \rightarrow 1\text{mol} + 394\text{kJ}$

- Obliczenie:

$$\begin{array}{rcl} 12\text{g C} & \text{-----} & 394\text{kJ} \\ x & \text{-----} & 2000\text{kJ} \\ \hline \end{array}$$

$$x = 60,9 \text{ g węgla}$$

### Zad.3. W oparciu o równanie termochemiczne:

$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H = -1038\text{kJ}$  oblicz, jaka ilość ciepła wydzieli się podczas  $1\text{m}^3$  siarkowodoru (warunki normalne)

#### Rozwiązanie:

➤ Interpretacja równania:  $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 1038\text{kJ}$

2mole + 3mole  $\rightarrow$  2mole + 2mole + 1038kJ

$2 \cdot 22,4\text{dm}^3 + 3\text{mole} \rightarrow 2\text{mole} + 2\text{mole} + 1038\text{kJ}$

➤ Obliczenie:

$44,8\text{dm}^3$  ----- 1038kJ

$1000\text{dm}^3$  ----- x

-----  
**x = 23169,6kJ**

## II. Szybkość reakcji chemicznych

- ❖ Szybkość wyznacza się doświadczalnie przez pomiar zmian stężeń reagentów w czasie procesu
- ❖ Szybkość reakcji chemicznej - to zmniejszenie się stężenia substratów reakcji lub wzrost stężenia produktów reakcji w jednostce czasu [ $\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$ ]

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} \right] \text{ gdzie:}$$

- ✓  $\Delta C$  - zmiana stężenia reagentów,
- ✓  $\Delta t$  - jednostka czasu
- ✓  $v$  - szybkość reakcji

### 1. Czynniki wpływające na szybkość reakcji

- ❖ **energia aktywacji** - najmniejsza niezbędna porcja energii do zapoczątkowania reakcji,
  - w reakcjach egzoenergetycznych całość energii aktywacji jest zwracana a dodatkowo wydzielą się energia reakcji  $\Delta H$ ,
  - w reakcjach endoenergetycznych wydzielą się tylko część energii aktywacji, po przerwaniu dostarczania energii z otoczenia reakcja dalej nie zachodzi,
  - energia aktywacji jest czynnikiem najistotniejszym decydującym o szybkości reakcji, im mniejsza energia aktywacji tym reakcja przebiega szybciej,
- ❖ **stężenie reagentów** - im większe stężenie tym reakcja przebiega szybciej,
- ❖ **droga przemian** prowadzących od substratu do produktu
- ❖ **rodzaj reagujących cząsteczek** i ich stan skupienia a dla sub. stałych stanu rozdrobnienia (np. spalanie bryłki węgla przebiega stosunkowo wolno, natomiast pył węglowy spala się wybuchowo)
- ❖ **katalizator reakcji** - obniżający energię aktywacji, inhibitor reakcji - podwyższa energię aktywacji,
- ❖ **temperatura** - zgodnie z regułą Vant'Hoffa szybkość reakcji wzrasta 2-4-krotnie wraz ze wzrostem temp. o  $10^\circ\text{C}$ .

## 2. Równanie kinetyczne reakcji

- ❖ dla reakcji z jednym substratem:  $AB \rightarrow A + B$  ;

$$v = k \cdot [AB]$$

- ❖ dla reakcji z dwoma substratami:  $A + B \rightarrow + C$

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

gdzie:

- ✓  $k$  - stała szybkości dla danej reakcji i temperatury
- ✓  $[AB]$ ,  $[A]$ ,  $[B]$  - stężenia molowe substratów

- ❖ Szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do stężenia molowego substratów reakcji, ale nie zawsze w ich potęgach stechiometrycznych w równaniach reakcji.

Przykłady:

- ✓  $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$  ;  $v = k \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2]$
- ✓  $4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2O$  ;  $v = k \cdot [PH_3]$
- ✓  $5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$  ;  $v = k \cdot [Br^-] \cdot [BrO_3^-] \cdot [H^+]^2$

## 3. Przykładowe zadania:

**Zad.4.** Oblicz, ile razy zwiększy się szybkość reakcji utleniania tlenku siarki(IV) do tlenku siarki(VI):  $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$  , jeżeli stężenie tlenku siarki(IV) wzrośnie 4-krotnie a stężenie tlenu zmaleje 2-krotnie a reakcja przebiega wg równania kinetycznego:  $v = k \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2]$ .

**Rozwiązanie:** dla obliczeń należy przyjąć, że stężenie molowe wynosi  $x$

- obliczenie  $v_1$ 
  - ✓  $v_1 = k \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2] = k \cdot x^2 \cdot x = kx^3$
- obliczenie  $v_2$  po zmianie stężeń
  - po zmianie stężeń:  $[SO_2] = 4x$ , stężenie  $[O_2] = \frac{1}{2}x$
  - $v_2 = k \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2] = k \cdot (4x)^2 \cdot \frac{1}{2}x = k \cdot 16x^2 \cdot \frac{1}{2}x = 8kx^3$
- obliczenie wzrostu szybkości:
  - ✓  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{8kx^3}{kx^3} = 8$

➤ Szybkość reakcji wzrośnie 8 - krotnie.

**Zad.5.** Oblicz, ile razy zwiększy się szybkość reakcji spalania chlorowodoru opisanej równaniem:  $4HCl(g) + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$  jeżeli stężenie substratów zwiększy się 3-krotnie i temp. układu podniesie się o  $10^\circ C$  (współczynnik temperaturowy stałej szybkości reakcji wynosi 2,5) a równanie kinetyczne ma postać:  $v = k \cdot [HCl] \cdot [O_2]$ .

**Rozwiązanie:**

- $v_1 = k \cdot [HCl] \cdot [O_2] = k \cdot x \cdot x = kx^2$
- obliczenie  $v_2$  po zmianie warunków
  - ✓ stężenia substratów  $[HCl] = [O_2] = 3x$
  - ✓ współczynnik temp. na każde  $10^\circ C$  wynosi 2,5 czyli
  - $v_2 = k \cdot [HCl] \cdot [O_2] = 2,5 \cdot k \cdot 3x \cdot 3x = 22,5kx^2$
- obliczenie wzrostu szybkości reakcji
  - ✓  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{22,5kx^2}{kx^2} = 22,5$

➤ Szybkość reakcji wzrośnie 22,5 - krotnie.