

Termochemia – efekty energetyczne reakcji

1. Podstawowe pojęcia termodynamiki chemicznej

a) Układ i otoczenie

- ❖ Układ, to wyodrębniony obszar materii, oddzielony od otoczenia wyraźnymi granicami (np. reagenty w probówce)
- ❖ Otoczenie, to wszystko to, co nie należy do układu (ściany probówki, pomieszczenie).
- ❖ Składnik układu, to substancja znajdująca się w układzie o określonych właściwościach fizykochemicznych.

b) Podział układów ze względu na wymianę energii i masy między układem a otoczeniem:

- ❖ **Otwarty** – zachodzi wymiana energii i materii,
- ❖ **Zamknięty** – zachodzi tylko wymiana energii,
- ❖ **Izolowany** – nie zachodzi wymiana ani energii ani materii.

c) Pierwsza zasada termodynamiki (równanie Helmholtza) :

- ❖ Zmiana energii wewnętrznej układu otwartego musi nastąpić na sposób ciepła Q lub na sposób pracy W.

$$(\Delta U = W + Q)$$

d) Prawa termochemii

❖ Prawo Lavoisiera – Laplace'a:

- Efekt cieplny reakcji przebiegającej w danym kierunku jest równy efektowi cieplnemu reakcji przebiegającej w odwrotnym kierunku **ze znakami przeciwnymi.**

Przykład :

- $\text{Fe(s)} + \text{S(s)} \rightarrow \text{FeS(s)} + \Delta H$, $\Delta H = -95,2\text{kJ/mol}$: (reakcja egzoenergetyczna)
- $\text{FeS(s)} \rightarrow \text{Fe(s)} + \text{S(s)} + \Delta H$, $\Delta H = 95,2\text{kJ/mol}$: (reakcja endoenergetyczna)

❖ Prawo Hessa:

- Efekt cieplny reakcji nie zależy od drogi przemiany pod warunkiem, że wszystkie procesy są izobaryczne (w stałej objętości) lub izochoryczne (pod stałym ciśnieniem).

Przykład: entalpia tworzenia CO₂ jest niezależna od drogi przemiany:

- $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$,
- $\text{CO(g)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$,
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO(s)}$
- entalpia tworzenia gazowego tlenku węgla(IV) w każdym przypadku jest taka sama i wynosi $\Delta H^\circ = -393,7\text{kJ/mol}$.

2. Entalpia

- ❖ **Entalpia reakcji H** - jest to energia wymieniona na sposób ciepła w warunkach izobarycznych. Jest funkcją stanu przy stałym ciśnieniu ($p = \text{const.}$)

$$H = U + p \cdot V$$

gdzie:

- ✓ U - energia wewnętrzna,
- ✓ p - ciśnienie,
- ✓ V - objętość.

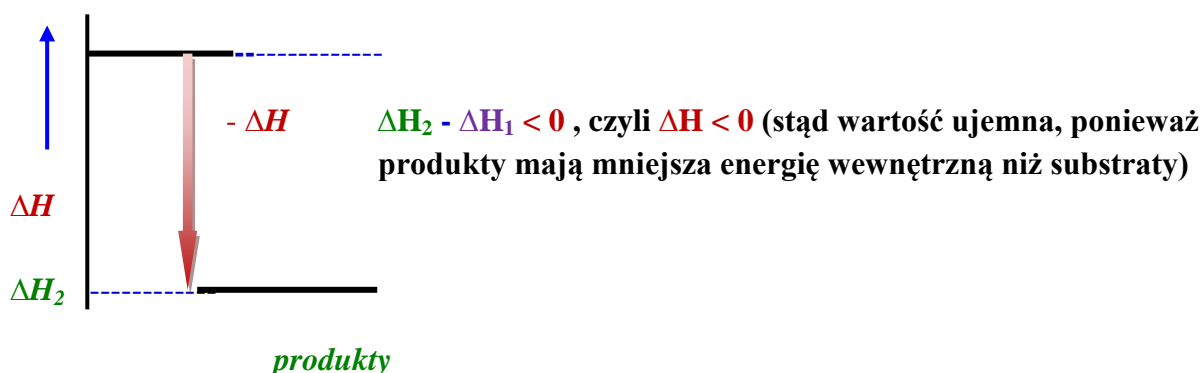
- ❖ **Zmiana entalpii reakcji - (ΔH)** = [kJ/mol]:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

- ❖ **Zmiany entalpii a efekt energetyczny reakcji**

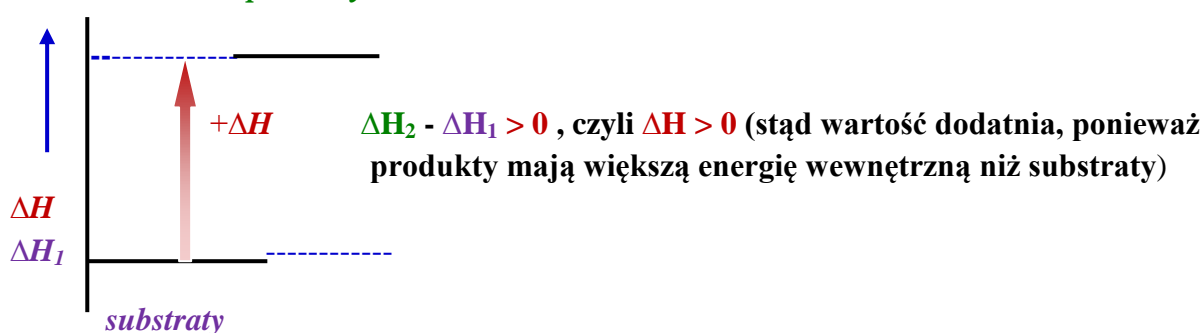
a) reakcja egzoenergetyczna

ΔH_1 substraty



a) reakcja endoenergetyczna

ΔH_2 produkty



- ΔH_2 - zmiana entalpii tworzenia produktów;
- ΔH_1 - zmiana entalpii tworzenia substratów;
- ΔH - zmiana entalpii reakcji.

3. Metody obliczania entalpii reakcji ΔH z wykorzystaniem entalpii

❖ Uwagi:

- dla pierwiastków **entalpia tworzenia = 0**, o ile nie otrzymano ich uprzednio w innej reakcji
- w obliczeniach należy różnić: **entalpię reakcji** (różne ilości moli produktów i substratów), uwzględnić **stan skupienia** po obu stronach równania, **entalpię tworzenia jednego mola substancji**,

Przykłady:

- **Entalpia reakcji**; $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{c})$; $\Delta H^\circ = -572\text{kJ}$
- **Entalpia reakcji**; $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H^\circ = -484\text{kJ}$
- **Entalpia tworzenia 1 mola**; $\text{H}_2\text{O}(\text{c})$; $\Delta H = -286\text{kJ/mol}$
- **Entalpia tworzenia 1 mola**; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H = -242\text{kJ/mol}$
- **Entalpia skroplenia 1 mola wody**; $\Delta H = -44\text{kJ/mol}$

Wzory na obliczanie entalpii

❖ **Entalpia tworzenia** :

$$\Delta H^\circ = \sum n\Delta H^\circ_{\text{tw.p}} - \sum n\Delta H^\circ_{\text{tw.s}}$$

gdzie;

- ✓ \sum suma $\Delta H^\circ_{\text{tw.p}}$ – entalpia tworzenia produktów,
- ✓ $\Delta H^\circ_{\text{tw.s}}$ – entalpia tworzenia substratów,
- ✓ n – współczynniki stechiometryczne.

❖ **entalpia spalania**:

$$\Delta H^\circ = \sum n\Delta H^\circ_{\text{spal.s}} - \sum n\Delta H^\circ_{\text{spal.p}}$$

❖ **entalpia wiązań reagentów**:

$$\Delta H^\circ = \sum n\Delta H^\circ_{\text{w.s}} - \sum n\Delta H^\circ_{\text{w.p}}$$

- ✓ gdzie n to liczba moli wiązań danego rodzaju

- oznaczenie s – substraty, p – produkty we wszystkich przypadkach

4. Przykładowe zadania z rozwiązaniami

Uwaga: 1) entalpia tworzenia pierwiastków $\Delta H^\circ = 0$

2) kolor zielony dot. produktów

3) kolor niebieski dot. substratów

4) w zadaniach należy zwrócić uwagę czy entalpia dotyczy reakcji, czy też entalpii tworzenia 1mola substancji

Zad. 1 Oblicz entalpię tworzenia 1mola chlorku amonu korzystając z poniższych danych:

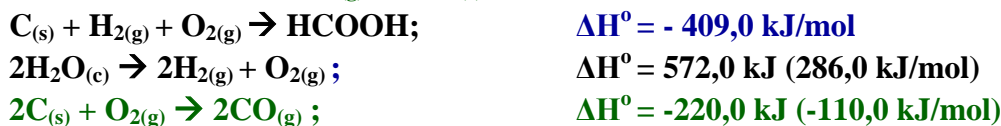


Rozwiązanie:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H^\circ_{\text{tw.p}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{tw.s}} = -179,6\text{kJ/mol} - [-46,0 \text{ kJ/mol} + (-91,7 \text{ kJ/mol})] = \\ &= -41,9\text{kJ/mol} \end{aligned}$$

Zad. 2. Oblicz entalpię reakcji rozkładu kwasu mrówkowego prowadzącą do CO i H₂O

HCOOH → CO_(g) + H₂O_(c) korzystając z danych:



Rozwiązanie:

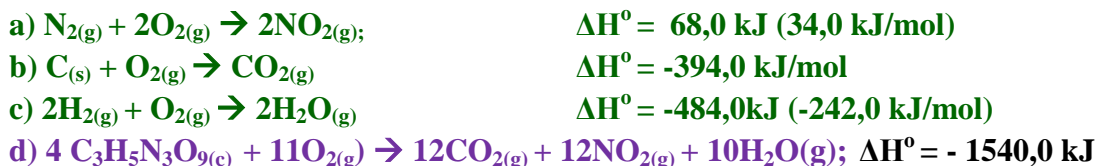
Entalpia tworzenia wody - zgodnie z prawem Lavoisiera-Laplace'a:



$$\Delta H^{\circ} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{twp}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{tws}} = [-110 \text{ kJ/mol} + (-286 \text{ kJ/mol})] - (-409,0 \text{ kJ/mol}) = \mathbf{13,0 \text{ kJ}}$$
$$\mathbf{(13,0 \text{ kJ/mol})}$$

Zad. 3. Triazotan(V) glicerolu (nitrogliceryna) C₃H₅N₃O_{9(c)} gwałtownie zmienia swoją objętość w wyniku reakcji: 4 C₃H₅N₃O_{9(c)} → 12CO_{2(g)} + 6N_{2(g)} + 10H₂O_(g) + O_{2(g)}.

Oblicz zmianę entalpii układu w wyniku rozkładu nitrogliceryny korzystając z danych:



Rozwiązanie:

Obliczenie entalpii tworzenia nitrogliceryny na podstawie reakcji d:

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{twp}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{tws}} \quad \text{stąd:}$$

$$4 \Delta H^{\circ}_{\text{tws}} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{twp}} - \Delta H^{\circ}$$

$$4 \Delta H^{\circ}_{\text{tws}} = [12 \cdot (-394,0 \text{ kJ/mol}) + 12 \cdot 34,0 \text{ kJ/mol} + 10 \cdot (-242,0 \text{ kJ/mol})] - (-1540,0 \text{ kJ}) =$$
$$-7148,0 \text{ kJ} + 408,0 \text{ kJ} + 1540,0 \text{ kJ} = -5200,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{tws}} = -5200,0 \text{ kJ/mol} : 4 = -1300,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{twp}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{tws}} = [12 \cdot (-394,0 \text{ kJ/mol}) + 6 \cdot 0,0 \text{ kJ/mol} + 10 \cdot (-242,0 \text{ kJ/mol}) + 1 \cdot 0,0 \text{ kJ/mol}] - 4 \cdot (-1300,0 \text{ kJ}) = -4728,0 \text{ kJ} - 2420,0 \text{ kJ/mol} + 5200,0 \text{ kJ} = \mathbf{-1948,0 \text{ kJ}}.$$

Zad. 4 . Oblicz entalpię reakcji : 2C_(s) + O_{2(g)} → 2CO_(g) mając dane:



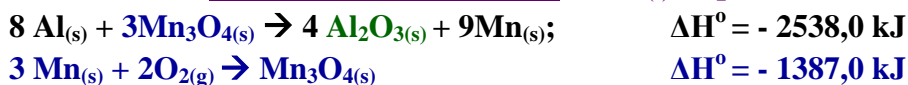
Rozwiązanie:

Entalpia tworzenia CO z CO₂ - zgodnie z prawem Lavoisiera-Laplace'a:



$$\Delta H^{\circ} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{twp}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{tws}} = 2 \cdot 283,0 \text{ kJ/mol} - [2 \cdot (-394,0 \text{ kJ/mol})] = \mathbf{-222,0 \text{ kJ}}.$$

Zad. 5. Oblicz entalpię tworzenia 1 mola Al₂O_{3(s)} na podstawie:



Rozwiązanie:

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{twp}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{tws}} \quad \text{stąd } \Delta H^{\circ}_{\text{twp}} = \Delta H^{\circ} + \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{tws}}$$

$$4 \Delta H^{\circ}_{\text{twp}} = -2538,0 \text{ kJ} + 3 \cdot (-1387,9 \text{ kJ/mol}) = \mathbf{-6699,0 \text{ kJ}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{twp}} = -6699,0 \text{ kJ} : 4 = \mathbf{-1674,75 \text{ kJ/mol}}$$

Zad. 6. Oblicz entalpie reakcji: $\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(c)}$ mając dane:



Rozwiązanie:

Produkty reakcji: (prawo Lavoisiera-Laplace'a)



$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{twp}} - \Sigma \Delta H^\circ_{\text{tw}} = [-44,0 \text{ kJ/mol} + (-242,0 \text{ kJ/mol})] - (-155,0 \text{ kJ/mol}) = -131 \text{ kJ}$$

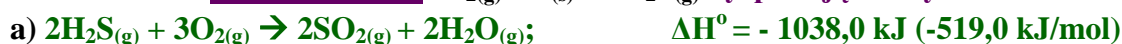
(produktem pośrednim jest woda w fazie gazowej, stąd po skropleniu wody łączna entalpia tworzenia 1 mola wody w fazie ciekłej wynosi $\Delta H^\circ = -286,0 \text{ kJ/mol}$)

Zad. 7. Oblicz entalpie reakcji: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{Al}_{(s)} \rightarrow 2\text{Fe}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ mając dane:



$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{twp}} - \Sigma \Delta H^\circ_{\text{tw}} = -1670,0 \text{ kJ/mol} - (-822,0 \text{ kJ/mol}) = -848,0 \text{ kJ}$$

Zad. 8. Oblicz entalpie reakcji: $\text{H}_{2(g)} + \text{S}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ dysponując danymi:



Rozwiązanie:

Obliczenie na podstawie entalpii spalania produktów i substratów:

$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{spals}} - \Sigma \Delta H^\circ_{\text{spalp}} = [-297,0 \text{ kJ/mol} + (-242,0 \text{ kJ/mol})] - (-519,0 \text{ kJ/mol}) = -20,0 \text{ kJ/mol}$$

Zad.9. Na podstawie równania termochemicznego:

$2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 2599,2 \text{ kJ}$ ($\Delta H^\circ = -2599,2 \text{ kJ}$), oblicz i gramów butanu należy spalić, aby uzyskać 3000 kJ energii na sposób ciepła.

Rozwiązanie:

- obliczenie masy molowej butanu $M = 58 \text{ g/mol}$



$$\begin{array}{r} 116 \text{ g} \text{ ----- } 2599,2 \text{ kJ} \\ x \text{ ----- } 3000,0 \text{ kJ} \\ \hline x = 133,88 \text{ g} \end{array}$$

Zad.10. Efekt energetyczny reakcji można wyznaczyć korzystając wartości energii wiązań. Każdą reakcję można traktować jako **endoenergetyczny proces rozrywania wiązań w cząsteczkach substratów** oraz **egzoenergetyczny proces powstawania wiązań w cząsteczkach produktów**. Korzystając danych w tabeli oblicz efekty energetyczne reakcji:

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$,
 b) $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,
 c) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Wiązanie	$\text{N} \equiv \text{N}$	$\text{N} - \text{H}$	$\text{O} = \text{O}$	$\text{O} - \text{H}$	$\text{H} - \text{H}$
Energia wiązania kJ/mol	947	390	499	465	436

Rozwiązanie zad. 10 a)

- **Produkt:** NH_3 ; 2mole x 3 wiązania pojedyncze = 6 moli wiązań N-H
- **Substraty:**
 - N_2 ; 1 mol x 1 wiązanie potrójne = 1 mol wiązań $\text{N} \equiv \text{N}$
 - H_2 ; 3 mol x 1 wiązanie pojedyncze = 3 mole H-H

❖ Obliczenie entalpii reakcji:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum n\Delta H^0_{\text{w.s}} - \sum n\Delta H^0_{\text{w.p}} = \\ &= (1\text{mol} \cdot 947\text{kJ/mol} + 3 \cdot 436\text{kJ/mol}) - (6\text{mole} \cdot 390\text{kJ/mol}) = \\ &= 2255 \text{ kJ} - 2340 \text{ kJ} = -85 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Rozwiązanie zad.10 b)

- **liczba moli wiązań w substratach:**
 - NH_3 ; 4mole x 3 wiązania pojedyncze = 12moli wiązań N - H
 - O_2 ; 3mole x 1 wiązanie podwójne = 3mole wiązań $\text{O} = \text{O}$
- **liczba moli wiązań w produktach:**
 - N_2 ; 2 mole x 1 wiązanie potrójne = 2 mole wiązań $\text{N} \equiv \text{N}$
 - H_2O ; 6 moli x 2 wiązania pojedyncze = 12moli wiązań H - O

❖ Obliczenie entalpii reakcji:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum n\Delta H^0_{\text{w.s}} - \sum n\Delta H^0_{\text{w.p}} = \\ &= (12 \text{ moli} \cdot 390\text{kJ/mol} + 3 \cdot 499\text{kJ/mol}) - (2\text{mole} \cdot 947\text{kJ/mol} + 12\text{moli} \cdot 465\text{kJ/mol}) = \\ &= 6177 \text{ kJ} - 7474 \text{ kJ} = -1297 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Rozwiązanie zad. 10 c)

- **Produkt:** H_2O ; 2mole x 2 wiązania pojedyncze = 4 mole wiązań H - O
- **Substraty:**
 - O_2 ; 1 mol wiązań podwójnych = 1 mol wiązań $\text{O} = \text{O}$
 - H_2 ; 2 mole wiązań pojedynczych = 2 mole wiązań H - H

❖ Obliczenie entalpii reakcji:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum n\Delta H^0_{\text{w.s}} - \sum n\Delta H^0_{\text{w.p}} = \\ &= (1\text{mol} \cdot 499\text{kJ/mol} + 2 \cdot 436\text{kJ/mol}) - (4\text{mole} \cdot 465\text{kJ/mol}) = \\ &= 1371 \text{ kJ} - 1860 \text{ kJ} = -489 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Zad.11. Na podstawie poniższych danych oblicz entalpię tworzenia $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

$$\Delta H_{\text{sp}} \text{ etenu} = -1411 \text{ kJ},$$

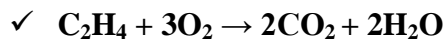
$$\Delta H_{\text{tw}} \text{ wody} = -242 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{\text{sp}} \text{ CO}_2 = -394 \text{ kJ/mol},$$



Rozwiązanie:

❖ obliczenie entalpii tworzenia etenu



$$\checkmark \Delta H^0 = \sum n\Delta H_{\text{spal.s}}^0 - \sum n\Delta H_{\text{spal.p}}^0,$$

$$\Delta H^0 = -1411 \text{ kJ} - [2 \times (-394 \text{ kJ}) + 2 \times (-242 \text{ kJ})] = -1411 \text{ kJ} + 1272 \text{ kJ} = -139 \text{ kJ}.$$

❖ obliczenie entalpii tworzenia dichloroetanu



✓ entalpia tworzenia chloru : $\Delta H = 0$ (substrat)

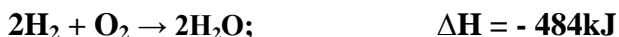
✓ entalpia tworzenia etenu: $\Delta H = -139 \text{ kJ}$ (substrat)

✓ entalpia produktu: $\Delta H = -157 \text{ kJ}$

$$\checkmark \Delta H^0 = \sum n\Delta H_{\text{tw.p}}^0 - \sum n\Delta H_{\text{tw.s}}^0 = -157 \text{ kJ} - (-139 \text{ kJ} + 0,0 \text{ kJ}) = -18 \text{ kJ}.$$

Zadania do samodzielnego rozwiązania:

1. Oblicz entalpię reakcji opisanej równaniem: $3\text{C} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ na podstawie danych:



2. Oblicz entalpię reakcji rozkładu kwasu metanowego prowadzącej do CO i H_2O , korzystając z poniższych danych:

