

PODSTAWY OBLICZEŃ CHEMICZNYCH DLA MECHANIKÓW

Opracowanie: dr inż. Krystyna Moskwa, dr Wojciech Solarski

1. Chemiczne jednostki masy.

W chemii stosuje się względne wartości mas atomów i cząsteczek odniesione do 1/12 masy atomu izotopu węgla 12, która stanowi umownie przyjętą jednostkę masy atomowej oznaczaną przez **u** lub **j.m.a.**, zwana także jednostką węglową.

$$u = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

Masa atomowa (względna masa atomowa) jest wielkością niemianowaną określoną jako stosunek średniej masy atomu danego pierwiastka do 1/12 masy atomu izotopu węgla 12. Masa atomowa określa więc, ile razy masa atomu danego pierwiastka jest większa od jednostki masy atomowej **u**.

Masa cząsteczkowa jest wielkością niemianowaną, określającą stosunek średniej masy cząsteczki danego związku chemicznego do 1/12 masy atomu izotopu węgla 12. Masa cząsteczkowa wskazuje więc, ile razy masa cząsteczki danego związku chemicznego jest większa od jednostki masy atomowej **u**.

Mol jest to liczba atomów, cząsteczek, jonów, elektronów i innych cząstek elementarnych równa ilości atomów zawartych w 12 gramach izotopu węgla 12. Liczność ta wynosi $6,023 \cdot 10^{23}$ i nosi nazwę liczby Avogadro.

Wprowadzenie tak zdefiniowanego mola do jednostek podstawowych układu SI pozwala zastosować pojęcie **masy molowej M [g/mol]** tzn. masy jednego mola danego rodzaju cząstek (atomów, cząsteczek, jonów itp).

Na przykład: masa 1 mola atomów O = 16,00 g M[O] = 16,00 g/mol
masa 1 mola cząsteczek O₂ = 32,00 g M[O₂] = 32,00 g/mol
masa 1 mola jonów Na⁺ = 22,99 g M[Na⁺] = 22,99 g/mol

Równoważnik chemiczny substancji określa taką liczbę jego jednostek wagowych, która łączy się lub wypiera ze związku 1,008 jednostek masy atomowej u wodoru, lub 8 jednostek masy atomowej u tlenu. Inaczej, jest to część mola, która przypada na jedną wartościowość.

Gramorównoważnik G. Jeżeli równoważnik chemiczny wyrazimy w gramach to wówczas mamy gramorównoważnik (zwany także walem).

Gramorównoważnik (wał) dla pierwiastków oblicza się dzieląc masę molową danego pierwiastka przez jego wartościowość, na przykład:

$$\text{dla Mg} \rightarrow G = M[\text{Mg}]:2$$

$$\text{dla Al} \rightarrow G = M[\text{Al}]:3$$

Gramorównoważnik dla kwasów oblicza się dzieląc masę molową kwasu przez liczbę atomów wodoru zawartych w cząsteczce kwasu, na przykład:

$$\text{dla H}_2\text{SO}_4 \rightarrow G = M[\text{H}_2\text{SO}_4]:2$$

$$\text{dla H}_3\text{PO}_4 \rightarrow G = M[\text{H}_3\text{PO}_4]:3$$

W przypadku wodorotlenków, gramorównoważnik oblicza się dzieląc masę molową wodorotlenku przez liczbę grup OH⁻ zawartych w cząsteczce zasady, na przykład :

$$\text{dla NaOH} \rightarrow G = M[\text{NaOH}]:1$$

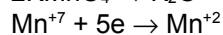
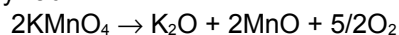
$$\text{dla Ca(OH)}_2 \rightarrow G = M[\text{Ca(OH)}_2]:2$$

W solach gramorównoważnik oblicza się dzieląc masę molową soli przez iloczyn liczby jonów jednego rodzaju i ładunku elektrycznego tego jonu, na przykład:

$$\text{dla CaSO}_4 \rightarrow G = M[\text{CaSO}_4]: 2$$

$$\text{dla Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow G = M[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]:6.$$

Jeśli sól uczestniczy w reakcji redoks, to wówczas jej gramorównoważnik oblicza się dzieląc masę molową soli przez ilość elektronów biorących udział w elementarnym procesie utleniania lub redukcji, na przykład



$$G = M[\text{KMnO}_4]:5.$$

2. Obliczenia stechiometryczne.

Obliczeniami stechiometrycznymi nazywamy obliczenia chemiczne przeprowadzane za pomocą znajomości wzorów i równań chemicznych. Równanie chemiczne przedstawia jakościowy i ilościowy charakter zmian zachodzących podczas reakcji chemicznej, zapisany przy pomocy symboli pierwiastków i wzorów związków chemicznych.

W obliczeniach stosujemy masy molowe substancji zaokrąglone do jedności.

2. 1. Podstawowe prawa chemii.

Obliczenia stechiometryczne oparte są na wymienionych podstawowych prawach chemii:

Prawo zachowania masy. W każdej przemianie chemicznej suma mas substancji reagujących nie ulega zmianie.

Np. dla reakcji $A + B = C + D$

$$m_a + m_b = m_c + m_d$$

gdzie A, B, C, D - substancje biorące udział w reakcji

m_a, m_b, m_c, m_d - masy substancji odpowiednio A, B, C i D

Prawo stosunków stałych. (Prawo stałości składu chemicznego)

Pierwiastki tworzące związek chemiczny łączą się ze sobą w ściśle określonych, stałych stosunkach wagowych. Stosunek wagowy pierwiastków w dowolnej ilości związku jest taki sam jak w jednej cząsteczce tego związku, na przykład w dwutlenku węgla CO_2 mamy:

$$\begin{aligned} m_C : m_O \\ 12 : 2 \cdot 16 \\ 12 : 32 \\ 3 : 8 \end{aligned}$$

Prawo stosunków wielokrotnych.

Jeżeli pierwiastki tworzą ze sobą kilka związków, to masy jednego pierwiastka przypadające na tą samą masę drugiego pierwiastka tworzą szereg liczb całkowitych. Na przykład w tlenkach azotu:

N_2O	28 : 16	1
NO	28 : 32	2
N_2O_3	28 : 48	3
NO_2	28 : 64	4
N_2O_5	28 : 80	5

Ilości wagowe tlenu przypadające na stałą ilość wagową azotu (28 g) tworzą szereg prostych liczb całkowitych 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Prawo stosunków objętościowych Gay-Lussaca.

Objętości reagujących ze sobą gazów oraz gazowych produktów ich reakcji, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, pozostają do siebie w stosunkach niewielkich liczb całkowitych.

Np. dla reakcji $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$$V[N_2] : V[H_2] : V[NH_3] = 1 : 3 : 2$$

Prawo Avogadro. Równe objętości różnych gazów, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, zawierają jednakowe liczby cząsteczek. Jeden mol dowolnego gazu w warunkach normalnych zawiera $6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek. Objętość 1 mola dowolnego gazu, tzw. objętość molowa gazu w warunkach normalnych wynosi $22,4 \text{ dm}^3$.

Warunki normalne: $p = 1 \text{ Atm} = 101325 \text{ Pa}$

$$T = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$$

2. 2. Obliczenie składu procentowego i wagowego związku chemicznego.

Każdy wzór chemiczny opisuje skład jakościowy i ilościowy związku chemicznego. Przykładowo cząsteczka siarczanu(VI) żelaza(III) o wzorze $Fe_2(SO_4)_3$ składa się z dwóch atomów żelaza, trzech atomów siarki i dwunastu atomów tlenu. Symbole i wzory chemiczne oznaczają nie tylko atomy i cząsteczki, lecz także ilości wagowe substancji liczbowo równe ich masom atomowym lub molowym. Stąd jedna cząsteczka siarczanu(VI) żelaza(III) posiada masę równą sumie mas atomowych pierwiastków wchodzących w skład cząsteczki, czyli wynosi $2 \cdot 56u + 3(32u + 4 \cdot 16u) = 400u$. (u - jednostka masy atomowej). Jeden mol siarczanu(VI) żelaza(III) zawiera $6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek tej soli i posiada masę 400g. Na podstawie wzorów chemicznych można zatem obliczyć skład procentowy związku chemicznego.

Przykład 1. Obliczyć procentową zawartość żelaza w tlenku żelaza(III).

Rozwiązanie.

Tlenek żelaza(III) posiada wzór Fe₂O₃.

Masa cząsteczkowa tlenku równa jest: 2 · 56u + 3 · 16u = 160 u.

W jednym molu Fe₂O₃ czyli w 160 g zawarte jest 112 g żelaza.

Stąd zawartość procentowa żelaza wynosi:

$$\frac{112}{160} 100 = 70\%$$

Podobnie można obliczyć zawartość pierwiastków lub grupy pierwiastków w dowolnej ilości związku chemicznego.

Przykład 2. Obliczyć zawartość procentową wody hydratacyjnej w 1kg gipsu CaSO₄·2H₂O.

Rozwiązanie.

Masa cząsteczkowa gipsu wynosi: 40u + 32u + 4 · 16u + 2 (2 · 1u + 16u) = 172 u.

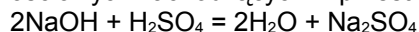
W jednym molu, czyli w 172 g gipsu zawarte jest 36 g wody.

Stąd w 1kg tj. 1000g gipsu zawartość wody wynosi:

$$\frac{36\text{g}}{172\text{g}} 1000\text{g} = 209\text{g}$$

2. 3. Obliczenia według równań reakcji chemicznych.

Zapis przebiegu reakcji przy pomocy równania chemicznego informuje o przemianach jakościowych i ilościowych zachodzących w przestrzeni reakcyjnej. Z równania reakcji:

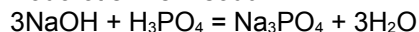


wynika, że wodorotlenek sodu zubożętnia kwas siarkowy(VI) tworząc sól siarczan(VI) sodu i wodę. Informacja ilościowa na poziomie cząsteczkowym mówi, że dwie cząsteczki wodorotlenku reagują z jedną cząsteczką kwasu tworząc cząsteczkę soli i dwie cząsteczki wody. W obliczeniach stechiometrycznych częściej korzysta się z interpretacji molowej, która te same zależności podaje w molach reagentów. Pozwala to prowadzić obliczenia właściwych proporcji reagentów, wydajności reakcji, końcowego składu mieszaniny reakcyjnej i inne. Podstawą tych obliczeń jest prawidłowy zapis równania reakcji chemicznej. Jakikolwiek błąd w zapisie reakcji spowodowany złym uzgodnieniem współczynników stechiometrycznych lub niewłaściwym wzorem reagentów, pociąga za sobą fałszywy wynik obliczenia.

Przykład 3. Obliczyć, ile gramów i ile moli wodorotlenku sodu potrzeba do uzyskania 82 g ortofosforanu(V) sodu.

Rozwiązanie.

Obliczenie stechiometryczne należy przeprowadzić w oparciu o dowolną reakcję otrzymywania fosforanu(V) sodu z udziałem wodorotlenku sodu. Jedną z takich reakcji jest neutralizacja kwasu fosforowego(V) wodorotlenkiem sodu:



W reakcji tej interesuje nas zależność między substancjami wymienionymi w temacie zadania. Z zapisu reakcji wynika, że z trzech moli wodorotlenku otrzymuje się jeden mol soli.

Przedstawiając zapis: 3 mole NaOH → 1 mol Na₃PO₄

w postaci mas molowych, otrzymuje się postać dogodniejszą do obliczeń przeprowadzonych zgodnie z regułami proporcji:

$$\begin{array}{ll} \text{z } 3 \cdot 40 \text{ g NaOH otrzymuje się } & 164 \text{ g Na}_3\text{PO}_4 \\ \text{ x g NaOH } & \text{ „ „ } & 82 \text{ g Na}_3\text{PO}_4 \end{array}$$

$$\frac{3 \cdot 40\text{g} \cdot 82\text{g}}{164\text{g}} = 60\text{g}$$

Wiemy, że 1 mol NaOH waży 40g, a więc liczymy liczbę moli NaOH:

$$n = 60\text{g} : 40\text{g/mol} = 1,5 \text{ mola}$$

2. 4. Obliczenia w oparciu o prawa gazowe.

Często treść rozwiązywanych zadań odnosi się do gazów. Należy pamiętać, że objętość molowa gazu doskonałego, do której przyrównujemy gazy rzeczywiste wynosi w warunkach normalnych 22,4 dm³. Za warunki normalne przyjmujemy temperaturę 273 K i ciśnienie 101325 Pa.

Objętość gazów występujących w innych warunkach sprowadza się do warunków normalnych wykorzystując poszczególne prawa gazowe.

Z prawa Boyle'a - Mariotte'a, Charlesa i Gay Lussaca wynika następujący związek pomiędzy objętością V , ciśnieniem p i temperaturą bezwzględną T danej masy gazu:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (m = \text{const.}) \quad [1]$$

gdzie: p_0, V_0, T_0 - określają parametry gazu w warunkach normalnych

p_1, V_1, T_1 - określają parametry gazu w stanie 1

p_2, V_2, T_2 - określają parametry gazu w stanie 2.

lub $pV/T = \text{const}$ ($m = \text{const}$) [2]

Jeżeli wyrazimy masę gazu za pomocą liczby moli "n" i uwzględnimy prawo Avogadry, to otrzymamy zależność zwaną równaniem stanu gazu doskonałego lub równaniem Clapeyrona.

$$pV = nRT \quad [3]$$

gdzie: p - ciśnienie [Pa]

V - objętość [dm^3]

n - ilość moli substancji gazowej

R - stała gazowa = 8,31 [J/mol K]

T - temperatura w skali bezwzględnej [K]

Przykład 4. Obliczyć objętość dwutlenku węgla powstałego podczas prażenia 1Mg skały wapiennej zawierającej 80% CaCO_3 i resztę domieszek nieaktywnych. Objętość CO_2 podać w warunkach normalnych i w warunkach prowadzenia procesu gdzie $t = 1100^\circ\text{C}$, $p = 980 \text{ hPa}$.

Rozwiązanie:

Podczas prażenia węglanu wapnia zachodzi reakcja: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Z jednego mola węglanu wapnia tj. $40\text{g} + 12\text{g} + 3 \cdot 16\text{g} = 100\text{g}$ otrzymuje się jeden mol dwutlenku węgla, który zajmuje objętość $22,4 \text{ dm}^3$ w warunkach normalnych.

1Mg = 10^6g skały wapiennej zawiera $0,8 \cdot 10^6$ czystego CaCO_3 .

Znając masę molową CaCO_3 , oraz masę czystego węglanu wapnia w skale otrzymujemy zależność proporcjonalną:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ g CaCO}_3 \quad \text{---} \quad 22,4 \text{ dm}^3 \text{ CO}_2 \\ 0,8 \cdot 10^6 \text{ g CaCO}_3 \quad \text{---} \quad x \text{ dm}^3 \text{ CO}_2 \end{array}$$

$$\frac{22,4 \text{ dm}^3 \cdot 0,8 \cdot 10^6 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 179200 \text{ dm}^3 = 179,2 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$$

Objętość dwutlenku węgla zmierzona w warunkach normalnych wynosi $179,2 \text{ m}^3$. Objętość CO_2 w warunkach rzeczywistych można obliczyć ze wzoru [1]

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

$$V_1 = \frac{1013,25 \text{ hPa} \cdot 179,2 \text{ m}^3 \cdot 1373 \text{ K}}{980 \text{ hPa} \cdot 273 \text{ K}} = 931,83 \text{ m}^3$$

2. 5. Zadania kontrolne

- Obliczyć procentową zawartość żelaza w następujących jego związkach:
 - hematyt Fe_2O_3
 - magnetyt Fe_3O_4
 - wustyt FeO
 - piryt FeS_2
 - syderyt FeCO_3
 - limonit $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Obliczyć procentową zawartość siarki w następujących związkach:
 - siarczek żelaza(III) - Fe_2S_3
 - wodorosiarczan(IV) żelaza(II) - $\text{Fe}(\text{HSO}_3)_2$
 - siarczan(IV) hydroksożelaza(II) - $(\text{FeOH})_2\text{SO}_3$
 - siarczan(VI) żelaza(III) - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- Obliczyć zawartość procentową wody w następujących solach uwodnionych:

- a) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4. Obliczyć, ile gramów i ile moli Al znajduje się w:
 - a) 1 kg siarczanu(VI) glinu - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
 - b) 200 g wodorotlenku glinu - $\text{Al}(\text{OH})_3$
 - c) 0,15 kg tlenku glinu - Al_2O_3
 5. Obliczyć, ile gramów i ile moli siarki znajduje się w:
 - a) 2 kg siarczanu(VI) cynku - ZnSO_4
 - b) 0,2 kg siarczku cynku - ZnS
 6. Obliczyć ile gramów rtęci należy użyć, aby otrzymać 5 moli HgO .
 7. Podczas rozpuszczania magnezu w kwasie siarkowym(VI) utworzyło się 36 g siarczanu(VI) magnezu. Ile ważył użyty w reakcji magnez? ile gramów kwasu zużyto na jego rozpuszczenie?
 8. Obliczyć, ile moli wodoru potrzeba do całkowitej redukcji 80g tlenku żelaza(III) - Fe_2O_3 do żelaza?
 9. Obliczyć, ile moli wody otrzymana się podczas redukcji 200 g tlenku miedzi(I) - Cu_2O do miedzi metalicznej.
 10. Spalono w tlenie 20 g metalicznego magnezu. Ile gramów i ile moli tlenku magnezu powstało w reakcji?
 11. Podczas rozkładu tlenku srebra otrzymano 43,2 g srebra oraz 3,2 g tlenu. Obliczyć, ile gramów i ile moli Ag_2O uległo rozkładowi.
 12. Obliczyć, ile gramów i ile moli magnezu potrzeba do otrzymania 52,4g ortofosforanu(V) magnezu - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.
 13. Ile gramów wodorotlenku sodu potrzeba do przeprowadzenia 100g azotanu(V) żelaza(III) - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ w wodorotlenek żelaza(III) - $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
 14. Obliczyć, ile ile gramów i ile moli H_3PO_4 należy zużyć do zobojętnienia 50 g KOH .
 15. Obliczyć, ile gramów wodorotlenku potasu trzeba zużyć do przeprowadzenia 70 g kwasu siarkowego(VI) w sól kwaśną, a ile w sól obojętną.
 16. Obliczyć, ile gramów i ile moli chlorku srebra AgCl powstanie w wyniku reakcji 24 g AgNO_3 z nadmiarem kwasu solnego.
 17. Obliczyć, ile gramów i ile moli wapnia znajduje się w 3 kg naturalnego wapniaku zawierającego 90% CaCO_3 .
 18. Obliczyć, ile gramów i ile moli żelaza znajduje się w 1,5 kg rudy hematytowej (Fe_2O_3) zawierającej 8% zanieczyszczeń.
 - 3.19. Jedna z rud zawiera 90% pirytu - FeS_2 i 10% arsenopirytu - FeAsS . Ile kilogramów siarki zawarte jest w 1 tonie rudy?
 - 4.
 20. Obliczyć, ile gramów fosforu zawiera 1 kg 60% roztworu H_3PO_4 .
 21. Obliczyć, ile gramów 8% roztworu HNO_3 trzeba zużyć do zobojętnienia 4 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
 22. Obliczyć, ile dm^3 wodoru (w warunkach normalnych) można otrzymać w reakcji wody z 1 molem atomów: a) sodu; b) wapnia.
 23. Spalono w tlenie 2 dm^3 tlenku węgla - CO . Obliczyć (w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury) objętość:
 - a) CO_2 otrzymanego w wyniku reakcji
 - b) tlenu zużytego do spalenia CO .
 24. Podczas spalania 3 g antracytu otrzymano 5,3 dm^3 dwutlenku węgla (zmierzonego w warunkach normalnych). Ile procent węgla zawierał antracyt?
 25. Ile dm^3 wodoru (w warunkach normalnych) wydzieli się w reakcji 60 g magnezu z nadmiarem kwasu solnego?
 26. Ile gramów i ile moli cynku należy rozpuścić w nadmiarze kwasu siarkowego(VI), aby otrzymać 60 dm^3 wodoru (w warunkach normalnych)?
 27. Obliczyć, ile moli i ile dm^3 wodoru (w warunkach normalnych) wydzieli się po rozpuszczeniu 200 g technicznego cynku zawierającego 87% Zn w nadmiarze kwasu solnego.
 28. Obliczyć, ile gramów cynku, zawierającego 8% zanieczyszczeń trzeba użyć w reakcji z nadmiarem HCl aby otrzymać 50 dm^3 wodoru zmierzonych w warunkach normalnych.
 29. Obliczyć, ile gramów magnezu i 20% H_2SO_4 trzeba zużyć w reakcji, aby otrzymać 100 dm^3 wodoru (w warunkach normalnych).
 30. Obliczyć, ile dm^3 CO_2 (zmierzonego w warunkach normalnych) można otrzymać z rozkładu termicznego 2 kg CaCO_3 .
 31. Obliczyć, ile gramów węglanu wapnia CaCO_3 oraz 20% kwasu solnego potrzebna jest do otrzymania 11,2 dm^3 CO_2 zmierzonego w warunkach normalnych.

32. Przez prażenie 300 kg wapienia otrzymano 60 m³ dwutlenku węgla w warunkach normalnych. Obliczyć, jaki procent masy w użytym do prażenia wapieniu stanowiły zanieczyszczenia .
33. Etylen C₂H₄ jest gazem, który reaguje z wodą bromową zgodnie z równaniem:

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$
 Jaka objętość etylenu zmierzonego w warunkach normalnych przereaguje z 5g 0,1% roztworu wody bromowej?
34. Jaka objętość gazów zmierzonych w warunkach normalnych powstanie podczas wybuchu 1g trotylu? Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:

$$2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 \rightarrow 3N_2 + 12CO + 5H_2 + 2C$$
35. Węglan magnezu rozkłada się na tlenek magnezu i dwutlenek węgla. Jaka objętość CO₂
36. Wyrzucić w kilomolach, megagramach i jednostkach objętości ilość dwutlenku siarki SO₂ emitowaną do atmosfery przez kotłownię spalającą 1000kg węgla zawierającego 2% siarki, przy założeniu, że cała siarka ulega przemianie do SO₂ . Obliczenia wykonać:
 a) dla warunków normalnych
 b) dla temp. 50 °C, ciśn. 1100 hPa
37. Jaka objętość powietrza, zawierającego 20% tlenu, potrzebna jest do spalania 100 cm³ gazu turystycznego o składzie: 40% obj. propanu C₃H₈ i 60% obj. butanu C₄H₁₀, jeżeli produktami spalania są: CO₂ i H₂O. Obliczenia wykonać:
 a) dla warunków normalnych
 b) dla temp. 60 °C, ciśn. 980 hPa.
38. CS₂ jest cieczą o gęstości 1,26 g/ cm³. Jaka jest objętość produktów spalania 1 cm³ dwusiarczku węgla? Obliczenia wykonać:
 a) dla warunków normalnych
 b) dla temp. 40 °C, ciśn. 1200 hPa

3. Termochemia.

Każda reakcja chemiczna związana jest z wydzieleniem lub pochłonięciem energii, najczęściej w formie energii cieplnej. Równania chemiczne, w których zaznaczony jest efekt cieplny reakcji nazywamy **termochemicznymi**.

Efekty cieplne reakcji odnosi się zwykle do do molowych ilości reagujących lub tworzących się substancji. Wartości efektów cieplnych podawane są ze znakiem (-) dla reakcji egzotermicznych i ze znakiem (+) dla reakcji endotermicznych.

Ciepło tworzenia lub **entalpia tworzenia** jest to efekt cieplny towarzyszący powstawaniu 1 mola związku z pierwiastków w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury.

Standardowe ciepło tworzenia lub **standardowa entalpia tworzenia** jest to efekt cieplny towarzyszący powstawaniu 1 mola związku chemicznego z pierwiastków w warunkach standardowych: T = 298K, p = 101325 Pa. Standardową entalpię tworzenia określa się też jako molową entalpię normalną. Oczywiście, jeżeli przebieg reakcji w jedną stronę jest egzotermiczny to reakcja odwrotna musi być endotermiczna, tak więc **ciepło reakcji tworzenia ma znak przeciwny do ciepła reakcji rozkładu**. Wielkości te są równe co do wartości bezwzględnych. Molowa entalpia pierwiastka występującego w najtrwalszej postaci w warunkach standardowych jest równa zero.

Ciepło właściwe danej substancji jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 grama substancji o 1^o.

Ciepło molowe danej substancji jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 mola substancji o 1^o.

Ciepło spalania jest to efekt cieplny towarzyszący spalaniu 1 mola substancji w tlenie.

Wartość opałowa gazu jest to efekt cieplny powstający w wyniku spalania 1m³ gazu (zmierzonego w warunkach normalnych).

Proces ogrzewania można prowadzić izochorycznie lub izobarycznie, stąd stosuje się pojęcie ciepła molowego w stałej objętości C_v i pod stałym ciśnieniem C_p. Zależność między tymi wielkościami określa się: C_p - C_v = R = 8,31 J/mol.K dla gazów doskonałych. Dla cieczy i ciał stałych C_p = C_v . Wartość C_p i C_v zależy od temperatury.

W obliczeniach termochemicznych stosowane jest **prawo Hessa** zwane inaczej zasadą stanu początkowego i końcowego. Według tego prawa **ilość ciepła wydzielonego lub pochłoniętego przez układ reagujący zależy jedynie od stanu początkowego i końcowego układu tj. substratów i produktów reakcji, nie zaś od sposobu prowadzenia procesu**.

Zgodnie z prawem Hessa **standardowa entalpia reakcji chemicznej równa jest sumie iloczynów standardowych entalpii tworzenia produktów i liczb ich moli pomniejszonej o sumę takich samych iloczynów dla substratów reakcji**.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reakcji}} = \sum n_{\text{prod}} \Delta H^{\circ}_{\text{prod}} - \sum n_{\text{substr}} \Delta H^{\circ}_{\text{substr}} \quad [4]$$

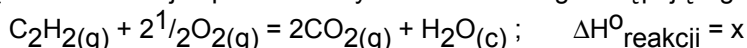
n - współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji
 ΔH^0 - standardowe entalpie tworzenia substratów i produktów.

Znaczenie prawa Hessa polega na tym, że pozwala obliczyć ciepło (entalpię) danej reakcji na podstawie efektów cieplnych innych reakcji. Standardowe entalpie tworzenia niektórych substancji podano w tabl. 1.

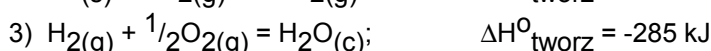
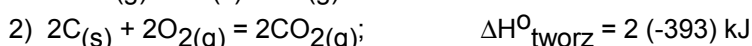
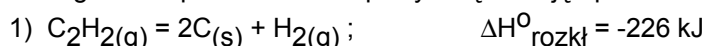
3.1. Przykłady obliczeń termochemicznych.

Przykład 5. Obliczyć standardową entalpię reakcji spalania 1 mola acetylenu w tlenie znając standardowe entalpie tworzenia substratów i produktów (tab.1).

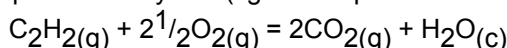
Rozwiązanie: Reakcja spalania acetylenu zachodzi wg następującego równania:



I sposób: zgodnie z prawem Hessa powyższą reakcję spalania rozbijamy na etapy:



Suma efektów cieplnych poszczególnych stadiów reakcji równa jest ogólnemu efektowi cieplnemu reakcji spalania acetylenu (zgodnie z prawem Hessa).



$$\Delta H^0_{\text{reakcji}} = -226 - (2 \cdot 393) - 285 = -1298 \text{ kJ}$$

II sposób: korzystamy ze wzoru [4] zgodnie z prawem Hessa:

$$\Delta H^0_{\text{reakcji}} = \sum n_{\text{prod}} \Delta H^0_{\text{prod}} - \sum n_{\text{substr}} \Delta H^0_{\text{substr}}$$

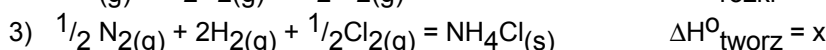
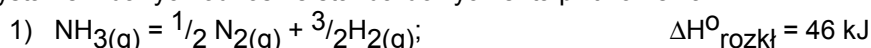
$$\Delta H^0_{\text{reakcji}} = (-2 \cdot 393 - 285) \text{ kJ} - 227 \text{ kJ} = -1298 \text{ kJ}$$

Odpowiedź: Standardowa entalpia reakcji spalania acetylenu wynosi -1298 kJ/mol.

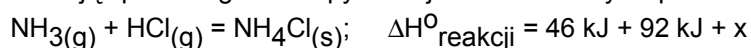
Przykład 6. Obliczyć standardową entalpię tworzenia się chlorku amonu opierając się na równaniu: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}); \quad \Delta H^0_{\text{reakcji}} = -177 \text{ kJ}$

Rozwiązanie. Z tabl. 1. odczytujemy wartości standardowych entalpii tworzenia substancji.

I sposób: zgodnie z prawem Hessa rozbijamy reakcję zasadniczą na reakcje zastępcze z wykorzystaniem danych odnośnie standardowych entalpii tworzenia.



Sumując poszczególne etapy reakcji oraz ich efekty cieplne otrzymujemy:



Entalpia reakcji sumarycznej musi być taka sama jak entalpia reakcji podanej w temacie zadania stąd:

$$46 \text{ kJ} + 92 \text{ kJ} + x = -177 \text{ kJ} \quad \text{stąd} \quad x = -315 \text{ kJ}$$

II sposób: korzystamy ze wzoru [4] zgodnie z prawem Hessa:

$$\Delta H^0_{\text{reakcji}} = \sum n_{\text{prod}} \Delta H^0_{\text{prod}} - \sum n_{\text{substr}} \Delta H^0_{\text{substr}}$$

$$\text{obliczamy:} \quad -177 \text{ kJ} = x - (-46 - 92) \text{ kJ}$$

$$-177 \text{ kJ} = x + 138 \text{ kJ}$$

$$x = -315 \text{ kJ}$$

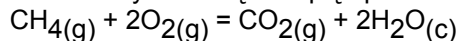
Odpowiedź: Standardowa entalpia tworzenia chlorku amonu wynosi -315 kJ/mol.

Przykład 7. Obliczyć wartość opałową gazu ziemnego składającego się z 90% obj. metanu CH_4 , 5% obj. etanu C_2H_6 i 5% obj. azotu.

Rozwiązanie: Obliczając wartość opałową gazu, efekt cieplny reakcji spalania odnosimy do $1\text{m}^3 = 1000\text{dm}^3$ gazu zmierzonego w warunkach normalnych. Należy obliczyć ilość moli składników gazu wiedząc, że objętość 1 mola każdego gazu w warunkach normalnych wynosi $22,4\text{ dm}^3$.

90% CH_4 : $900\text{ dm}^3 / 22,4\text{ dm}^3 = 40,1$ mola
 5% C_2H_6 : $50\text{ dm}^3 / 22,4\text{ dm}^3 = 2,2$ mola
 5% N_2 : azot jako gaz niepalny pomijamy w obliczeniach.

1 etap: Obliczamy molową entalpię spalania metanu wg reakcji:

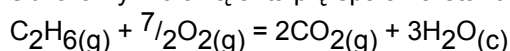


Zgodnie z prawem Hessa:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reakcji}} = \sum n_{\text{prod}} \Delta H^{\circ}_{\text{prod}} - \sum n_{\text{substr}} \Delta H^{\circ}_{\text{substr}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reakcji}} = (-393\text{ kJ} - 2 \cdot 285\text{ kJ}) - (-75\text{ kJ}) = -888\text{ kJ}$$

2 etap: Obliczamy molową entalpię spalania etanu wg reakcji:



Stosując w obliczeniu wzór [4] mamy:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reakcji}} = (-2 \cdot 393\text{ kJ} - 3 \cdot 285\text{ kJ}) - (-85\text{ kJ}) = -1556\text{ kJ}$$

3 etap: Obliczamy wartość opałową gazu sumując efekty cieplne poszczególnych reakcji, z uwzględnieniem liczby moli spalanych składników gazu:

$$W = 40,1 \cdot (-888) + 2,2 \cdot (-1556) = -39032\text{ kJ}$$

Odpowiedź: Wartość opałowa gazu ziemnego wynosi $-39,03\text{ MJ}$.

Tab. IV.2.

Standardowe entalpie tworzenia ΔH° niektórych związków chemicznych.

Substancje nieorganiczne:

Substancja	ΔH° [kJ/mol]	Substancja	ΔH° [kJ/mol]	Substancja	ΔH° [kJ/mol]
AgCl(s)	-126	HCl(g)	-92	NH ₃ (g)	-46
Al ₂ O ₃ (s)	-1675	HI(g)	25	NH ₄ Cl(s)	-315
BaCO ₃ (s)	-1202	H ₂ O(c)	-285	NO(g)	90
BaO ₉ (s)	-558	H ₂ O(g)	-241	NO ₂ (g)	33
CO(g)	-110	H ₂ O(s)	-291	N ₂ O(g)	81
CO ₂ (g)	-393	H ₂ S(g)	-20	PCl ₃ (g)	-297
CaCO ₃ (s)	-1206	I ₂ (g)	62	PCl ₅ (g)	-369
CaO(s)	-635	KCl(s)	-437	P ₄ O ₁₀ (s)	-2984
Cr ₂ O ₃ (s)	-1141	KClO ₃ (s)	-393	SO ₂ (g)	-296
FeO(s)	-264	KOH(s)	-425	SO ₃ (g)	-395
Fe ₂ O ₃ (s)	-821	NaCl(s)	-410	ZnO(g)	-348
Fe ₃ O ₄ (s)	-1117	Na ₂ S(s)	-372	ZnS(s)	-203
HBr(g)	-35	Na ₂ SO ₄ (s)	-1388		

Substancje organiczne:

Nazwa	Wzór	ΔH° [kJ/mol]	Nazwa	wzór	ΔH° [kJ/mol]
Acetylen	C ₂ H ₂ (g)	227	n-Heksan	C ₆ H ₁₄ (g)	-167
Aldehyd oct.	CH ₃ CHO(g)	-166	Izobutan	C ₄ H ₁₀ (g)	-132
Benzen	C ₆ H ₆ (g)	83	Kw.mrówkow	HCOOH(c)	-377
Benzen	C ₆ H ₆ (c)	49	Kwas octowy	CH ₃ COOH(c)	-165
n-Butan	C ₄ H ₁₀ (g)	-125	Metan	CH ₄ (g)	-75
Etan	C ₂ H ₆ (g)	-85	Metanol	CH ₃ OH(c)	-239

Etanol	C ₂ H ₅ OH(c)	-228	n-Pentan	C ₅ H ₁₂ (g)	-146
Etylen	C ₂ H ₄ (g)	52	Propan	C ₃ H ₈ (g)	-104
Formaldehyd	HCHO(g)	-116			

3.2. Zadania kontrolne

- Podczas spalania 1,6 g siarki w tlenie powstało 14,8 kJ ciepła. Obliczyć standardową entalpię tworzenia SO₂.
- Jaki będzie efekt cieplny spalania 1 kg węgla do CO₂.
- Ile ciepła powstanie przy spaleniu 1 dm³ wodoru (zmierzonego w warunkach normalnych), jeżeli produktem reakcji jest para wodna.
- Obliczyć efekt cieplny reakcji redukcji 3 kg Fe₂O₃ tlenkiem węgla, przebiegającej zgodnie z równaniem: Fe₂O₃(s) + CO(g) = 2 Fe(s) + 3CO₂(g)
- Obliczyć efekt cieplny reakcji spalania 200 g siarki w N₂O, przebiegającej zgodnie z równaniem: S(s) + 2N₂O(g) = SO₂(g) + 2N₂(g)
- Obliczyć efekt cieplny reakcji rozkładu 2 kg CaCO₃ przebiegającej zgodnie z równaniem: CaCO₃(s) = CaO(s) + CO₂(g)
- Znając entalpię tworzenia Fe₂O₃ oraz entalpię reakcji:

$$4\text{FeO}(s) + \text{O}_2(g) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(s); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -584 \text{ kJ}$$
 Obliczyć standardową entalpię tworzenia FeO.
- Obliczyć standardową entalpię tworzenia produktów reakcji mając dane standardowe entalpie tworzenia substratów reakcji oraz reakcje:
 - 2Al₂O₃(s) + 6SO₂(g) + 3O₂(g) = 2Al₂(SO₄)₃(s); ΔH^o_{reakcji} = -1750 kJ
 - 2NH₃(g) + SO₃(g) + H₂O = (NH₄)₂SO₄(g); ΔH^o_{reakcji} = -451 kJ
 - 4KOH(s) + P₄O₁₀(s) + 2H₂O(c) = 4KH₂PO₄(s); ΔH^o_{reakcji} = -1020 kJ
- Obliczyć standardową entalpię tworzenia substratów reakcji mając dane standardowe entalpie tworzenia produktów reakcji oraz reakcje:
 - 4Na₂SO₃(s) = 3Na₂SO₄(s) + Na₂S(s); ΔH^o_{reakcji} = -176 kJ
 - (NH₄)₂CrO₄(s) = Cr₂O₃(s) + N₂(g) + 5H₂O(c) + 2NH₃(g) ΔH^o_{reakcji} = -89 kJ
 - 4KClO₄(s) = 2KClO₃(s) + 2KCl(s) + 5O₂(g); ΔH^o_{reakcji} = 60 kJ
 - C₃H₇OH(c) + 5O₂(g) = 3CO₂(g) + 4H₂O(g); ΔH^o_{reakcji} = -1875 kJ
- Obliczyć standardowe entalpie reakcji:
 - 3C(s) + 2Fe₂O₃(s) = 4Fe(s) + 3CO₂(g)
 - SO₂(g) + 1/2O₂(g) = SO₃(g)
 - 3C₂H₂(g) = C₆H₆(c)
 - CO(g) + H₂O(g) = CO₂(g) + H₂(g)
 - 8Al(s) + 3Fe₃O₄(s) = 4Al₂O₃(s) + 9Fe(s)
- Obliczyć standardowe entalpie reakcji spalania:
 - acetylenu C₂H₂
 - metanolu CH₃OH
 - benzenu C₆H₆
 - pentanu C₅H₁₂
- Obliczyć ciepło przemiany grafitu w diament, jeżeli znane są standardowe entalpie spalania: grafitu ΔH^o = -393 kJ/mol oraz diamentu ΔH^o = -391 kJ/mol.
- Ile ciepła powstanie przy spaleniu następujących objętości gazów:
 - 100 dm³ tlenku węgla CO
 - 120 dm³ butanu C₄H₁₀
 - 2m³ etanu C₂H₆
 - 600 dm³ heksanu C₆H₁₄
 Objętości gazów zmierzone są w warunkach normalnych, a powstała w czasie reakcji woda jest w stanie pary.
- Ile ciepła powstanie podczas wybuchu 11,2 dm³ gazu piorunującego (zmierzonego w warunkach normalnych), jeżeli powstała woda będzie w stanie pary?
- Obliczyć wartość opałową gazów o składzie:
 - 40% obj. propanu C₃H₈, 60% obj. butanu C₄H₁₀
 - 55% obj. H₂, 5% obj. N₂, 40% obj. metanu CH₄

c) 40% obj. H₂, 7% obj. CO, 3% obj. CO₂, 50% obj. etanu C₂H₆
Poszczególne wartości opałowe gazów odnieść do spalania 1 m³ gazów zmierzonych w warunkach normalnych.

16. Obliczyć, jaką objętość gazów
a) metanu CH₄ b) acetylenu C₂H₂
zmierzoną w warunkach normalnych trzeba spalić, aby uzyskać 1 MJ energii.
17. Ustalić, czy poniższe reakcje są egzo- czy endotermiczne:
- a) SO₂(g) + 1/2 O₂(g) = SO₃(g)
b) CaCO₃(s) = CaO(s) + CO₂(g)
c) C₂H₅OH(l) + 7/2 O₂(g) = 2CO₂(g) + 3H₂O(g)

Odpowiedzi do zadań - obliczenia stechiometryczne.

- | | | | | |
|-----|--|-----------|-----|--|
| 1. | a) 69,92% | b) 72,34% | 18. | 996 g, 17,25 mola Fe |
| | c) 77,71% | d) 46,57% | 19. | ok. 500 kg S |
| | e) 48,18% | f) 56,19% | 20. | 189,8 g P |
| 2. | a) 46,24% | b) 29,38% | 21. | 108,7 g roztw. HNO ₃ |
| | c) 14,18% | d) 24,02% | 22. | a) 11,2 dm ³ H ₂ b) 22,4 dm ³ H ₂ |
| 3. | a) 53,46% | b) 49,54% | 23. | a) 2 dm ³ CO ₂ b) 1 dm ³ O ₂ |
| | c) 20,09% | d) 40,14% | 24. | 94,6% C |
| 4. | a) 157,9 g, 5,84 mola | | 25. | 56 dm ³ H ₂ |
| | b) 64 g, 2,66 mola | | 26. | 174,1 g Zn, 2,68 mola Zn |
| | c) 79,4 g, 2,94 mola | | 27. | 2,67 mola, 59,96 dm ³ H ₂ |
| 5. | a) 1614 g, 24,84 mola | | 28. | 157,7 g Zn |
| | b) 65,97 g, 2,06 mola | | 29. | 107,14 g Mg, 2187,5 g 20% H ₂ SO ₄ |
| 6. | 1005 g Hg | | 30. | 448 dm ³ |
| 7. | 7,2 g Mg, 29,4 g H ₂ SO ₄ | | 31. | 50,05 g CaCO ₃ , 182,5 g HCl |
| 8. | 1,5 mola H ₂ | | 32. | 10,71% |
| 9. | 2,5 mola H ₂ O | | 33. | 0,7 cm ³ C ₂ H ₄ |
| 10. | 33,16 g, 0,83 mola Mg | | 34. | v = 0,986 dm ³
(0,148 dm ³ N ₂ , 0,592 dm ³ CO,
0,246 dm ³ H ₂) |
| 11. | 46,4 g, 0,2 mola Ag ₂ O | | 35. | 898 dm ³ CO ₂ |
| 12. | 14,53 g, 0,6 mola Mg | | 36. | 0,625 kmol, 0,04 Mg,
a) 14 m ³ SO ₂ , b) 15,25 m ³ |
| 13. | 49,59 g NaOH | | 37. | a) 2,95 m ³ b) 3,72 m ³ |
| 14. | 29,16 g, 0,3 mola H ₃ PO ₄ | | 38. | a) 1,11 dm ³ b) 1,07 dm ³ |
| 15. | 40 g KOH, 80 g KOH | | | |
| 16. | 20,2 g, 0,14 mola AgCl | | | |
| 17. | 1080 g, 27 moli Ca | | | |

Odpowiedzi do zadań - termochemia

- | | | | |
|----|--|-----|--|
| 1. | -296 kJ/mol | 10. | a) 463 kJ, b) -99 kJ, c) -632 kJ,
d) -42 kJ, e) -3349 kJ |
| 2. | -32,7 MJ | 11. | a) -1254 kJ/mol, b) -636 kJ/mol,
c) -3130 kJ/mol, d) -3265 kJ/mol |
| 3. | -10,8 kJ | 12. | -2 kJ |
| 4. | -525 kJ | 13. | a) -1263 kJ, b) -14,17 MJ
c) -127,1 MJ, d) -103,8 MJ |
| 5. | -2862,5 kJ | 14. | -80 kJ |
| 6. | 3560 kJ | 15. | a) -107,4 MJ, b) -20,1 MJ, c) -36,9 MJ |
| 7. | -264 kJ/mol | 16. | a) 28 dm ³ , b) 17,86 dm ³ |
| 8. | a) -3438 kJ/mol, b) -1179 kJ/mol
c) -1568,5 kJ/mol | 17. | a) i c) egzotermiczne, b) endotermiczne |
| 9. | a) -1090,25 kJ/mol, b) -1284,5 kJ/mol,
c) -430 kJ/mol, d) -268 kJ/mol | | |