

## TERMOCHEMIA

**TERMOCHEMIA**: dział chemii, który bada efekty cieplne towarzyszące reakcjom chemicznym w oparciu o zasady termodynamiki.

**TERMODYNAMIKA**: opis układu w stanach o ustalonych i niezmiennych w czasie właściwościach.

**PODSTAWY OBLICZŃ TERMOCHEMICZNYCH**: Dla prowadzenia rozważań termochemicznych konieczne jest zdefiniowanie dwu pojęć, a mianowicie UKŁADU oraz STANU UKŁADU.

**UKŁAD**: wyodrębniony obiekt, oddzielony od otoczenia wyraźnymi granicami, np. przestrzeń w której będzie zachodziła dana reakcja chemiczna wraz z znajdującymi się tam substancjami.

**UKŁAD IZOLOWANY**: układ, który nie wymienia ani masy ani energii z otoczeniem.

**UKŁAD OTWARTY**: układ który wymienia masę i energię z otoczeniem.

**UKŁAD ZAMKNIĘTY**: układ wymieniający energię, ale nie wymieniający masy z otoczeniem.

**STAN UKŁADU**: parametry opisujące układ: temperatura, ciśnienie, objętość, liczba moli substancji tworzących układ:

**TEMPERATURA**, T, [K] –  $T = ^\circ\text{C} + 273.15$   
 (Skala bezwzględna [K] –  $0 \text{ K} = -273.15^\circ\text{C}$   
 $0^\circ\text{C} = +273.15 \text{ K}$ )

**CIŚNIENIE**, p, [Pa]  
 ( $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 1013.25 \text{ hPa} = 101.325 \text{ kPa}$ ,  
 przedrostek hekto =  $10^2$ , kilo =  $10^3$ )

**OBJĘTOŚĆ**, V, [ $\text{dm}^3$ ]  
 ( $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ ; 1 liter [l] =  $1 \text{ dm}^3$ )

**MOL**: (LICZNOŚĆ MATERII): ILOŚĆ SUBSTANCJI, KTÓRA ZAWIERA TYLKO ATOMÓW, JONÓW CZĄSTECZEK, itp. ILE JEST ZAWARTYCH ATOMÓW W 0.012 kg WĘGLA  $^{12}_6\text{C}$   
 n : LICZBA MOLI

**MASA MOŁOWA**, [g/mol]: masa jednego mola danego rodzaju materii

**FUNKCJE TERMODYNAMICZNE: zależności funkcyjne pomiędzy parametrami opisującymi układ w stanie równowagi**

**ENERGIA WEWNĘTRZNA – U [J]**

**ENTALPIA – H [J]**

**ENTROPIA – S [J]**

**ENERGIA SWOBODNA – F [J]**

**ENTALPIA SWOBODNA (potencjał termodynamiczny) – G [J]**

**ENERGIA WEWNĘTRZNA UKŁADU, U, energia zawarta w układzie składa się z:**

**energii ruchu (postępowego, obrotowego, drgającego) wykonywanego przez cząsteczki i atomy, z których układ jest zbudowany**

**energii elektronów, wiązań chemicznych i oddziaływań międzycząsteczkowych**

**energii oddziaływań pomiędzy cząsteczkami elementarnymi, z których są zbudowane atomy i cząsteczki stanowiące badany układ.**

**CAŁKOWITA ENERGIA UKŁADU, E, : suma energii kinetycznej i potencjalnej układu jako całości oraz jego energii wewnętrznej:**

$$E = E_k + E_p + U$$

**TERMOCHEMIA:** wyznaczanie zmian energii wewnętrznej układu związanych z reakcjami chemicznymi ≡

**WYZNACZANIE EFEKTÓW CIEPLNYCH REAKCJI CHEMICZNYCH**

**WARUNKI TYPOWYCH REAKCJI CHEMICZNYCH:**

**UKŁAD ZAMKNIĘTY** (układ wymienia energię z otoczeniem nie wymienia masy)

**STAŁE CIŚNIENIE:**  $p \text{ const.}$

**FUNKCJA TERMODYNAMICZNA OPISUJĄCA UKŁAD:**

**ENTALPIA: H**

**ENTALPIA**= def.:

$$H = U + pV$$

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

**WARUNKI IZOTERMICZNO - IZOBARCZNE:**

**TEMPERATURA STAŁA**

**CIŚNIENIE STAŁE**

$$\Delta H = Q_p$$

gdzie  $Q_p$  = ciepło reakcji

**CIEPŁO (ENTALPIA) REAKCJI**  $\equiv$  **CIEPŁO (H) TWORZENIA** def.:

Efekt cieplny towarzyszący powstawaniu 1 mola związku z pierwiastków w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury.

**STANDARDOWE CIEPŁO TWORZENIA**  $\equiv$  **STANDARDOWA ENTALPIA TWORZENIA**: EFEKT CIEPLNY TOWARZYSZĄCY POWSTAWANIU 1 MOLA ZWIĄZKU Z PIERWIASTKÓW W WARUNKACH STANDARDOWYCH.

**STANDARDOWE CIEPŁO (ENTALPIA) TWORZENIA PIERWIASTKÓW RÓWNA SIĘ ZERO !!!**

**WARUNKI STANDARDOWE**: temperatura: 25°C = 298 K  
ciśnienie: 101.3 kPa

**REAKCJA EGZOTERMICZNA**: reakcja w której ciepło jest odprowadzane z układu - ZNAK MINUS - bo układ traci energię – zyskuje otoczenie

**REAKCJA ENDOTERMICZNA**: reakcja w której ciepło jest przez układ pobierane - ZNAK PLUS - bo układ zyskuje energię – traci otoczenie

**CIEPŁO SPALANIA**: efekt cieplny towarzyszący spaleniu 1 mola substancji w tlenie

**STANDARDOWE CIEPŁO SPALANIA**: efekt cieplny towarzyszący spaleniu 1 mola substancji w tlenie w warunkach standardowych

## OBLICZENIA TERMOCHEMICZNE

**CEL:** Wyznaczanie efektów cieplnych reakcji, których bezpośrednio zmierzenie jest niemożliwe lub trudne

### PRAWO HESSA

Ciepło reakcji w warunkach izotermiczno – izobarycznych nie zależy od drogi, na jakiej dana reakcja została przeprowadzana, a zależy tylko od stanu początkowego i końcowego układu

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{prod.}} \cdot x \text{ n moli}_{\text{prod.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{substr.}} \cdot x \text{ n moli}_{\text{substr.}}$$

STANDARDOWA ENTALPIA REAKCJI RÓWNA SIĘ RÓŻNICY  
STANDARDOWYCH ENTALPII TWORZENIA PRODUKTÓW  
POMNOŻONYCH PRZEZ LICZBĘ ICH MOLI I STANDARDOWYCH  
ENTALPII SUBSTRATÓW POMNOŻONYCH PRZEZ LICZBĘ ICH  
MOLI.

Do obliczeń konieczna jest znajomość ilości (liczby moli) reagujących substancji (n), obok temperatury, ciśnienia albo objętości, i standardowych entalpii tworzenia substratów oraz produktów.

Dla ciał stałych:

$$n, [\text{mol}] = \frac{\text{masa, } m, [\text{g}]}{\text{masa molowa, } M, [\text{g/mol}]}$$

Dla gazów:

### PRAWO AVOGADRO

Objętość gazowych substancji (pierwiastków i związków chemicznych) w warunkach normalnych jest stała i wynosi 22.4 dm<sup>3</sup>.

Warunki normalne: temperatura: 0°C = 273 K  
ciśnienie: 101.3 kPa

**RÓWNANIE CLAPEYRONA** - sprowadzanie objętości gazów do warunków normalnych:

$$p_0 V_0 / T_0 = p_1 V_1 / T_1 = nR$$

R = 8.31 [J/mol K]

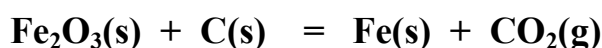
## PRZYKŁADY

### ZADANIE:

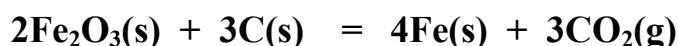
- I. Obliczyć w warunkach standardowych efekt cieplny (entalpię) reakcji redukcji tlenku żelaza(III) węglem do żelaza i tlenku węgla (II) wiedząc, że standardowe entalpie tworzenia tlenku żelaza(III) i tlenku węgla(IV) wynoszą odpowiednio : -822.2kJ/mol i -393.5 kJ/mol.

### ROZWIĄZANIE:

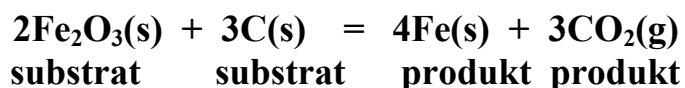
1. Zapisuję reakcję:



2. Uzgadniam współczynniki reakcji:



3. Określam, które z reagentów są substratami, a które produktami:



4. Przypominam sobie prawo Hessa:

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{prod.}} \cdot n \text{ moli}_{\text{prod.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{substr.}} \cdot n \text{ moli}_{\text{substr.}}$$

5. Podstawiam dane, pamiętając, że standardowe entalpie czystych pierwiastków są równe zero

$$\Delta H^{\circ}_r = \{(\Delta H^{\circ}_{\text{Fe}} \cdot 4 \text{ mole}_{\text{Fe}}) + (\Delta H^{\circ}_{\text{CO}_2} \cdot 3 \text{ mole}_{\text{CO}_2})\} - \{(\Delta H^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 2 \text{ mole}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) + (\Delta H^{\circ}_{\text{C}} \cdot 3 \text{ mole}_{\text{C}})\}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = \{(0 \cdot 4) + (-393.5 \text{ kJ/mol} \cdot 3 \text{ mole})\} - \{(-822.2 \text{ kJ/mol} \cdot 2 \text{ mole}) + (0 \cdot 3 \text{ mole})\}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = \{(0) + (-1180.5 \text{ kJ})\} - \{(-1644.4 \text{ kJ}) + (0)\} = (-1180.5 + 1644.5) \text{ kJ} = +463.9 \text{ kJ}$$

**ODPOWIEDŹ:** Ciepło reakcji redukcji tlenku żelaza(III) węglem w warunkach standardowych wynosi + 463.9kJ. Reakcja ta jest reakcją **endotermiczną** – przebiega z pochłanianiem energii z otoczenia

**ZADANIE:**

II. Obliczyć w warunkach standardowych efekt cieplny (entalpię) reakcji syntezy węglanu cynku(II) z tlenku cynku(II) i tlenku węgla(IV) wiedząc, że standardowe entalpie tworzenia reagentów wynoszą dla:

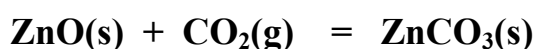
$$\Delta H^{\circ}_f \text{ tlenku cynku (II): } -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_f \text{ tlenku węgla(IV): } -393.5 \text{ kJ/mol.}$$

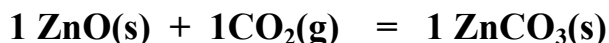
$$\Delta H^{\circ}_f \text{ węglanu cynku: } -812.5 \text{ kJ/mol}$$

**ROZWIĄZANIE:**

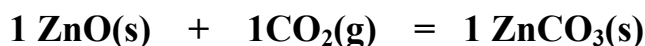
1. Zapisuję reakcję:



2. Uzgadniam współczynniki reakcji:



3. Określam, które z reagentów są substratami, a które produktami:



substrat            substrat            produkt

4. Przypominam sobie prawo Hessa:

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{prod.}} \cdot n \text{ moli}_{\text{prod.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{substr.}} \cdot n \text{ moli}_{\text{substr.}}$$

5. Podstawiam dane:

$$\Delta H^{\circ}_r = \{\Delta H^{\circ}_{\text{ZnCO}_3} \cdot 1 \text{ mol}\} - \{(\Delta H^{\circ}_{\text{Zn}} \cdot 1 \text{ mol}) + (\Delta H^{\circ}_{\text{CO}_2} \cdot 1 \text{ mol})\}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = \{(-812.5 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol})\} - \{(-348.0 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol}) + (-393.5 \cdot 1 \text{ mol})\}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = \{-812.5 \text{ kJ}\} - \{(-348.0 \text{ kJ}) + (-393.5 \text{ kJ})\} = (-812.5 + -393.5) \text{ kJ} = -71.0 \text{ kJ}$$

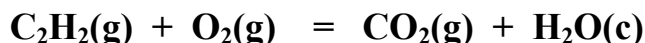
**ODPOWIEDŹ:** Ciepło reakcji syntezy węglanu cynku z tlenku cynku(II) i tlenku węgla(IV) w warunkach standartowych wynosi  $-71.0 \text{ kJ}$ . Reakcja jest reakcją egzotermiczną – przebiega z przekazywaniem energii do otoczenia.

**ZADANIE:**

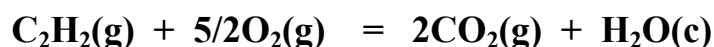
III. Obliczyć w warunkach standardowych efekt cieplny (entalpię) reakcji spalania 1 mola acetylenu w tlenie do tlenku węgla (IV) i ciekłej wody wiedząc, że standardowe entalpie tworzenia ciekłej wody i tlenku węgla(IV) wynoszą odpowiednio : -285.8 kJ/mol i -393.5 kJ/mol, a ciepło tworzenia acetylenu wynosi - 226.2 kJ

**ROZWIĄZANIE:**

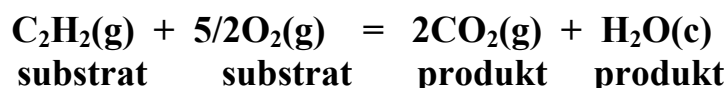
1. Zapisuję reakcję:



2. Uzgadniam współczynniki reakcji:



3. Określam, które z reagentów są substratami, a które produktami:



4. Przypominam sobie prawo Hessa:

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{prod.}} \cdot n \text{ moli}_{\text{prod.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{substr.}} \cdot n \text{ moli}_{\text{substr.}}$$

5. Podstawiam dane, pamiętając, że standardowe entalpie czystych pierwiastków są równe zero

$$\Delta H^{\circ}_r = \{(\Delta H^{\circ}_{\text{CO}_2} \cdot 2 \text{ mole}_{\text{CO}_2}) + (\Delta H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}})\} - \{(\Delta H^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot 1 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2}) + (\Delta H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 5/2 \text{ mola}_{\text{H}_2\text{O}})\}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = \{(-393.5 \text{ kJ/mol} \cdot 2 \text{ mole}) + (-285.8 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol})\} - \{(226.2 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol}) + (0 \text{ kJ/mol} \cdot 5/2 \text{ mola})\}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = \{(-787 \text{ kJ}) + (-285.8 \text{ kJ})\} - \{(226.2 \text{ kJ}) + (0 \text{ kJ})\} = (-1072.8 - 226.2) \text{ kJ} = -1299 \text{ kJ/mol}$$

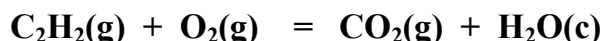
**ODPOWIEDŹ:** Ciepło spalania 1 mola acetylenu w warunkach standartowych wynosi - 1299 kJ. Reakcja jest reakcją egzotermiczną – przebiega z oddawaniem energii przez układ do otoczenia.

**ZADANIE:**

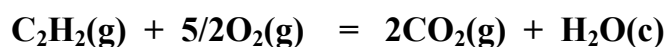
IV. Obliczyć w warunkach standardowych efekt cieplny (entalpię) reakcji spalania 100 kg acetyleny w tlenie do tlenku węgla (IV) i ciekłej wody wiedząc, że standardowe entalpie tworzenia ciekłej wody i tlenku węgla(IV) wynoszą odpowiednio : -285.8 kJ/mol i -393.5 kJ/mol, a ciepło tworzenia acetyleny wynosi - 226.2 kJ

**ROZWIĄZANIE:**

1. Zapisuję reakcję:



2. Uzgadnam współczynniki reakcji:



3. Określam, które z reagentów są substratami, a które produktami:



4. Przypominam sobie prawo Hessa:

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{prod.}} \cdot X \text{ n moli}_{\text{prod.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{substr.}} \cdot X \text{ n moli}_{\text{substr.}}$$

5. Podstawiam dane, pamiętając, że standardowe entalpie czystych pierwiastków są równe zero (patrz zadanie poprzednie)

$$\Delta H^{\circ}_r = \{(-787\text{kJ}) + (-285.8\text{kJ})\} - \{(226.2\text{kJ}) + (0\text{kJ})\} = (-1072.8 - 226.2)\text{kJ} = \underline{\underline{-1299\text{kJ dla 1 mola}}}$$

6. Obliczam liczbę moli, n, acetyleny zawartą w 100 kg tego związku:

$$\text{LICZBA MOLI (n)} = \frac{\text{CAŁKOWITA MASA (m)}}{\text{MASA 1 MOLA (M)}}$$

7. Masa molowa 1 mola acetyleny = 2 \* masa mola C + 2 \* masa mola H:

$$M_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2 * 12\text{g} + 2 * 1\text{g} = 26\text{g}$$

8. Obliczam liczbę moli układając proporcję:

$$\begin{array}{cc} 1\text{mol C}_2\text{H}_2 & 26\text{g} \\ X\text{moli} & 100000\text{g} \end{array}$$

$$\underline{X} = 100000/26 = 3846.15 \text{ moli}$$

**ODPOWIEDŹ:** Ciepło spalania 100kg acetyleny w warunkach standartowych wynosi - 1299 kJ \* 3846.15 moli i równa się 4996153.8 kJ = 4.996 MJ. (Mega = 10<sup>6</sup>)



**ZADANIE:**

- V. Obliczyć w warunkach standardowych efekt cieplny (entalpię) reakcji spalania 100 m<sup>3</sup> acetylenu w tlenie do tlenku węgla (IV) i ciekłej wody wiedząc, że standardowe entalpie tworzenia ciekłej wody i tlenku węgla(IV) wynoszą odpowiednio : -285.8 kJ/mol i -393.5 kJ/mol, a ciepło tworzenia acetylenu wynosi - 226.2 kJ

**ROZWIĄZANIE:**

1. W dwu poprzednich zadaniach wyznaczyłam standardowe ciepło (entalpię) spalania 1 mola acetylenu. Dla znalezienia efektu cieplnego spalania 100 m<sup>3</sup> muszę wyznaczyć liczbę moli acetylenu zawartych w tej objętości gazu.
2. Przypominam sobie wartości objętości i ciśnienia gazów w warunkach standardowych i normalnych:

$$p_s = 101.3 \text{ kPa}; \quad p_n = 101.3 \text{ kPa}$$

$$T_s = 25^\circ\text{C} \equiv 273.15 + 25 = 298.15 \text{ K}; \quad T_n = 273.15 \text{ K}$$

i prawo Avogadro: 1mol w warunkach normalnych ma objętość 22.4 dm<sup>3</sup>.

3. Sprowadzam objętość 100 m<sup>3</sup> do warunków normalnych korzystając z zależności pomiędzy p, V i T:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_n = V_s * T_n/T_s = 10^5 \text{ dm}^3 * 273.15 \text{ K}/298.15 \text{ K} = 91614.95 \text{ dm}^3$$

4. Układam proporcję:

1 mol	objętość 22.4 dm <sup>3</sup>
X moli	objętość 91614.95 dm <sup>3</sup>
<u>X</u> = 4098.9 moli	

5. Układam kolejną proporcję:

efekt cieplny spalania 1 mola	-1299kJ
efekt cieplny spalania 4098.9 moli	Y
<u>Y</u> = 5324471.1 kJ = 5.3 GJ	

**ODPOWIEDŹ:** Ciepło spalania 100 m<sup>3</sup> acetylenu w warunkach standardowych wynosi - 1299 kJ \* 4098.9 moli i równa się 5324471.1 kJ = 5.324 MJ. (Mega = 10<sup>6</sup>)

**ZADANIE V- DRUGI SPOSÓB**

1. Korzystam z równania Clapeyrona:

$$p_0 V_0 / T_0 = p_1 V_1 / T_1 = nR$$

$$R = 8.31 \text{ [J/mol K]}, \text{ [Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K]}$$

$$J = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$n = pV/RT$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 100 \text{ m}^3}{(8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K})(298)} = 4090.6 \text{ moli}$$

2. Układam proporcję:

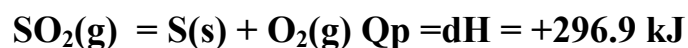
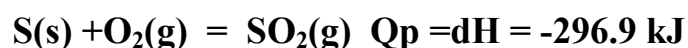
efekt cieplny spalania 1 mola	-1299kJ
efekt cieplny spalania 4090.6 moli	Y

$$\underline{Y} = 5313752.3 \text{ kJ} = 5.314 \text{ GJ}$$

**ODPOWIEDŹ:** Ciepło spalania 100 m<sup>3</sup> acetyleny w warunkach standardowych wynosi – 1299 kJ \* 4098.9 moli i równa się 5313752.3 kJ = 5.314 MJ. (Mega = 10<sup>6</sup>)

**PRAWO LAVOISSIERA i LAPLACE`A**

**MÓWI, ŻE CIEPŁO TWORZENIA MA ZNAK PRZECIWNY DO CIEPŁA REAKCJI ROZKŁADU.**



**Przy opracowaniu wykorzystano:**

**K. Gumiński: TERMODYNAMIKA, P.W.N., W-wa 1955**

**Grabczak, Z. Kluz, K. Łopata, M. Poźniczek: REPETYTORIUM Z CHEMII dla uczniów szkół średnich i kandydatów na wyższe uczelnie. „Zamiast korepetycji”, Kraków 1992.**

**H. Całus, PODSTAWY OBLICZEŃ CHEMICZNYCH, W.N.-T., 1987.**

**B. Jasińska: CHEMIA OGÓLNA, Wydawnictwa AGH, Kraków 1993.**

**A. Piotrowski; M. Klimek: ĆWICZENIA Z CHEMII DLA MECHANIKÓW, Wyd. AGH, Kraków 1987.**