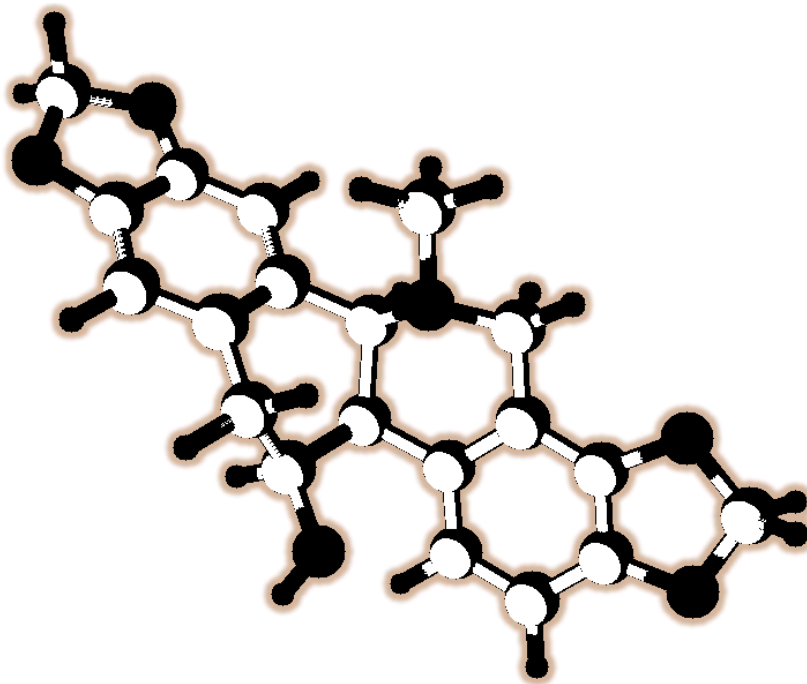


CHEMIA FIZYCZNA



TERMOCHEMIA

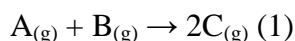
Etap 0. i 1.

ZADANIE 1.

Termodynamika przemian chemicznych

Dzięki termodynamicznemu opisowi przemian chemicznych możemy przewidzieć (na podstawie odpowiednich obliczeń), czy między rozważanymi przez nas substancjami może dojść do przemiany chemicznej w odpowiednie produkty. Wymaga to jednak prawidłowej interpretacji wyników obliczeń, którą przedstawimy na poniższym modelowym przykładzie.

Zakładamy, że mieszając tylko czyste substraty: $A_{(g)}$ i $B_{(g)}$ otrzymamy $C_{(g)}$, zgodnie z następującym równaniem:



Polecenia:

1. Na podstawie danych poniżej standardowych entalpii tworzenia ΔH_f^0 i standardowych entropii S^0 reagentów (w temp. 300 K) wykaż, czy powyższe założenie jest prawdziwe w warunkach izobaryczno-izotermicznych ($p, T = \text{const}$).

Reagent	ΔH_f^0 [kJ·mol ⁻¹]	S^0 [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
$A_{(g)}$	0	150
$B_{(g)}$	0	250
$C_{(g)}$	35	300

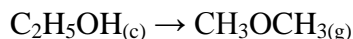
2. Niezależnie od przewidywanego kierunku przebiegu reakcji (1) oblicz jej stałą równowagi (K_p) w temp. 300 K oraz stopień przereagowania czystych substratów, pozostających początkowo w stosunku molowym 1:1.

ZADANIE 2.

Termodynamika hipotetycznej reakcji izomeryzacji etanolu

Reakcje izomeryzacji związków chemicznych mogą przebiegać bardzo powoli i z tak niewielkim efektem cieplnym, że nierzadko trudno jest wyznaczyć jego wartość na drodze bezpośredniego pomiaru kalorymetrycznego. Można wtedy, opierając się na prawie Hessa, skorzystać z dostępnych danych termodynamicznych i obliczyć zarówno poszukiwany efekt cieplny, jak i inne termodynamiczne parametry reakcji.

Rozważmy izomeryzację ciekłego etanolu do gazowego eteru dimetylowego:



Na podstawie zestawionych niżej danych oblicz standardową entalpię (ΔH^0), standardową entropię (ΔS^0), standardową entalpię swobodną (ΔG^0), stałą równowagi tej przemiany w temp. 298 K i równowagowe ciśnienie gazowego eteru nad ciekłym etanolem. Odpowiedz na pytanie – w stronę której substancji przesunięta byłaby równowaga tej reakcji, gdyby ustalała się ona z zauważalną prędkością w temp. 298 K?

substancja	ΔH_{spal}^0 [kJ·mol ⁻¹]	S^0 [J/(mol·K)]
$C_2H_5OH_{(c)}$	-1370	161
$CH_3OCH_3_{(g)}$	-1463	267

Uwaga: standardowe entalpie spalania (ΔH_{spal}^0) dotyczą spalania reagentów do gazowego CO_2 i ciekłej wody.

ZADANIE 3.**Efekt cieplny reakcji**

Etanol powstaje zwykle w toku odpowiedniej fermentacji, której substratem są węglowodany różnego pochodzenia. Wyobraźmy sobie jednak, że istnieją mikroorganizmy, które potrafią wytwarzać ciekły etanol na drodze syntezy z gazowego metanu i dwutlenku węgla.

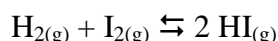
Polecenia:

1. Napisz równanie tej reakcji wiedząc, że etanol jest jej jedynym produktem
2. Oblicz jej efekt cieplny pod stałym ciśnieniem (entalpię) na podstawie następujących danych:

- entalpia tworzenia metanu: $\Delta H_1 = -75 \text{ kJ/mol}$
- entalpia spalania węgla (grafitu) do $\text{CO}_{(g)}$: $\Delta H_2 = -110 \text{ kJ/mol}$
- entalpia utleniania $\text{CO}_{(g)}$ do $\text{CO}_{2(g)}$: $\Delta H_3 = -283 \text{ kJ/mol}$
- entalpia spalania ciekłego etanolu do $\text{CO}_{2(g)}$ i ciekłej wody: $\Delta H_4 = -1367 \text{ kJ/mol}$
- entalpia spalania gazowego wodoru do ciekłej wody: $\Delta H_5 = -286 \text{ kJ/mol}$

ZADANIE 4.**Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji chemicznej**

Przedmiotem rozważań jest odwracalna reakcja syntezy jodowodoru:



Stwierdzono, że mieszanina reagentów w temperaturze $T = 600 \text{ K}$ zawiera H_2 , I_2 , HI , których ciśnienie cząstkowe ma wartość odpowiednio: 80, 40 i 400 hPa. Dane termodynamiczne dotyczące substratów i produktu tej reakcji zamieszczone są w tabeli:

Substancja	$\Delta H_{\text{tw}}^0 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$\Delta S_{\text{m}}^0 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
$\text{H}_{2(g)}$	0	0,131
$\text{I}_{2(g)}$	62,4	0,261
$\text{HI}_{(g)}$	26,5	0,207

Polecenia:

- a) Korzystając z powyższych danych oblicz wartość entalpii swobodnej reakcji ΔG_r dla $T = 600 \text{ K}$. Przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury. Entalpię swobodną reakcji obliczamy ze wzoru:

$$\Delta G_r = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

- b) Określ kierunek samorzutnego przebiegu reakcji dla podanych warunków – czy prowadzi ona do tworzenia czy rozkładu jodowodoru?
- c) Korzystając ze wzoru podanego w punkcie a, oblicz w jakiej temperaturze T_r mieszanina, której skład jest określony przez podane wyżej ciśnienia cząstkowe, będzie w stanie równowagi.

ZADANIE 5.

Cykl termodynamiczny

Wśród wielu zastosowań prawa Hessa można wymienić wyznaczanie molowej energii (lub entalpii) sieci kryształów jonowych, czyli energii (lub entalpii) jaka uwalniałaby się w (hipotetycznym) procesie tworzenia 1 mola kryształu z izolowanych jonów w fazie gazowej. Energia (lub entalpia) sieciowa definiowana jest często jako efekt energetyczny (lub entalpowy) tego procesu z przeciwnym znakiem i dlatego tak określona energia (entalpia) sieciowa jest wielkością dodatnią.

Polecenia:

- Zestaw cykl termodynamiczny (zwany cyklem Borna-Habera) pozwalający na obliczenie entalpii sieciowej 1 mola kryształów LiCl, jeśli dane są:
 - standardowa molowa entalpia tworzenia krystalicznego chlorku litu z metalicznego litu i gazowego chloru: $\Delta H_1 = -409$ kJ/mol,
 - entalpia jonizacji atomów litu: $\Delta H_2 = 520$ kJ/mol,
 - entalpia przyłączenia elektronu do atomu chloru (powinowactwo elektronowe chloru E z przeciwnym znakiem): $\Delta H_3 = -359$ kJ/mol,
 - entalpia sublimacji litu: $\Delta H_4 = 155$ kJ/mol,
 - entalpia dysocjacji gazowego chloru na atomy: $\Delta H_5 = 239$ kJ/mol Cl_2 .
- Oblicz molową entalpię sieci krystalicznej chlorku litu.

ZADANIE 6.

Energia i entalpia

Rozwiązując zadanie 5. dotyczące efektu energetycznego tworzenia jonowej sieci krystalicznej LiCl ograniczyłeś(-eś) się do entalpii tego procesu (ΔH). Efekt ten nie jest identyczny z efektem energetycznym (w sensie zmiany energii wewnętrznej układu ΔU).

Polecenia:

- Napisz relację między entalpią H i energią wewnętrzną U. Jaka z tego wynika zależność między efektem cieplnym procesu prowadzonego pod stałym ciśnieniem p i w stałej objętości V?
- Na podstawie wyznaczonego w zadaniu 4. entalpowego efektu cieplnego reakcji tworzenia kryształu jonowego wyznacz odpowiadającą mu zmianę energii wewnętrznej układu (dla $T = 298$ K).
- Szukając danych do obliczeń opartych na cyklu Borna-Habera znajdujemy zwykle w tablicach energię dysocjacji (oznaczaną często przez D) gazowych cząsteczek, ponieważ jej wartość jest zwykle otrzymywana z eksperymentu. Wyznacz zależność między energią i entalpią dysocjacji 1 mola n-atomowych cząsteczek gazu i – na podstawie danych z zadania 4 – oblicz molową energię dysocjacji cząsteczek chloru w temperaturze 298 K.
- Jaki procent efektu energetycznego stanowi różnica między efektem entalpowym i energetycznym tworzenia sieci jonowej LiCl? Jaki procent energii D stanowi różnica między energią i entalpią dysocjacji $\text{Cl}_{2(g)}$? Porównaj oba wyniki i wyciągnij wnioski.

ZADANIE 7.**Teoretyczna temperatura płomienia**

Przedmiotem rozważań jest proces spalania węglowodorów takich jak etan i acetylen w powietrzu. W celu zapewnienia całkowitego spalania korzystne jest użycie utleniacza w 2-krotnym nadmiarze. Na podstawie poniższych danych termochemicznych (entalpii tworzenia i pojemności cieplnych pod stałym ciśnieniem) należy obliczyć teoretyczną temperaturę płomienia T_k , tj. odpowiadającą procesowi ściśle adiabatycznemu i izobarycznemu ($p = 1 \text{ bar} = 1000 \text{ hPa}$). Temperatura początkowa $T_0 = 298 \text{ K}$. Dla uproszczenia można przyjąć, że powietrze jest mieszaniną azotu i tlenu w stosunku molowym 4:1. Dane dla temperatury 298 K:

	$\Delta H_{tw} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$c_p [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-85	—
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	227	—
$\text{N}_2(\text{g})$	0	29
$\text{O}_2(\text{g})$	0	29
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	37
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242	34

ZADANIE 8.**Równowaga reakcji w fazie gazowej**

Rozważ przebiegającą w fazie gazowej reakcję opisaną równaniem:



W naczyniu o objętości 2 dm^3 zmieszano po 0,1 mol reagentów A i B. Układ termostutowano w temperaturze $T = 500 \text{ K}$ do osiągnięcia stałej wartości ciśnienia $p = 3,326 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Ciśnienie standardowe wynosi $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$.

Przyjmując, że w podanych warunkach układ zachowuje się jak gaz doskonały, oblicz:

- skład mieszaniny wyrażony w ułamkach molowych.
- bezwymiarową stałą równowagi K .
- standardową entalpię swobodną reakcji G^0 .
- stopień przereagowania α substratu A.
- wartość α , jeśli początkowa ilość moli A nie ulegnie zmianie, a substrat B zostałby użyty:
 - w ilości stechiometrycznej;
 - w 2-krotnym nadmiarze.

Wyjaśnienie:

Bezwymiarową stałą równowagi definiujemy zastępując równowagowe stężenia reagentów c_i (ciśnienia cząstkowe p_i dla reakcji w fazie fazowej) ilorazami c_i/c^0 (p_i/p^0), c^0 – stężenie standardowe (p^0 – ciśnienie standardowe).

ZADANIE 9.**Kalorymetryczne wyznaczenie standardowej entalpii tworzenia**

W celu wyznaczenia entalpii tworzenia Al_2O_3 próbkę metalicznego Al poddano utlenieniu. Otrzymano 219,8 mg substancji zawierającej 45,9% tlenu. Następnie wprowadzono ją do kalorymetru zawierającego rozcieńczony kwas siarkowy. W wyniku rozpuszczenia próbki stwierdzono wzrost temperatury o $\Delta T = 0,68 \text{ K}$. Stała kalorymetru (ilość ciepła wydzielonego, której odpowiada wzrost temperatury kalorymetru o 1 K) wynosi $K_{\text{kal}} = 908,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Dodatkowe dane:

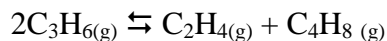
- entalpia roztwarzania Al w rozc. $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ z utworzeniem roztworu hydratowanych jonów Al^{3+} : $\Delta H_1 = -531,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- entalpia tworzenia ciekłej wody: $\Delta H_2 = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

W oparciu o powyższe dane rozwiąż kolejno następujące problemy:

1. Określ skład wagowy otrzymanej substancji przy założeniu, że glin tworzy z tlenem jedynie związek o składzie stechiometrycznym Al_2O_3 .
2. Oblicz molowe ciepło rozpuszczania Al_2O_3 w roztworze rozcieńzonego kwasu siarkowego. Należy przyjąć, że w takim roztworze glin występuje wyłącznie w postaci hydratowanych jonów Al^{3+} .
3. Zaproponuj odpowiedni cykl termochemiczny a następnie oblicz wartość standardowej entalpii tworzenia Al_2O_3 .

ZADANIE 10.**Stała równowagi reakcji chemicznej**

W temperaturze 402 K standardowa entalpia i standardowa entropia reakcji:



wynoszą odpowiednio: $\Delta H_r^0(402\text{K}) = +2,77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta S_r^0(402\text{K}) = -16,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Polecenia:

- a) Oblicz stałą równowagi tej reakcji w temperaturze 402 K.
- b) Do reaktora termostatowanego w temperaturze 402 K i zawierającego odpowiedni katalizator, wprowadzono 100 moli propenu. Reaktor jest tak skonstruowany, że mieszanina reakcyjna jest stale utrzymywana pod ciśnieniem 1000 hPa. Oblicz, ile moli etenu będzie w reaktorze, gdy reakcja osiągnie stan równowagi.

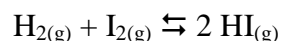
W obliczeniach przyjmij wartość stałej gazowej $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

ZADANIE 11.**Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji chemicznej**

Optymalizacja warunków prowadzenia reakcji chemicznych ma bardzo istotne znaczenie w codziennej praktyce laboratoryjnej i jest kluczowa dla projektowania syntez w skali przemysłowej.

Wstępną ocenę przeprowadza się korzystając z odpowiednich danych termodynamicznych (w tym także elektrochemicznych). Można dzięki nim określić m. in. kierunek samorzutnego przebiegu reakcji w określonych warunkach (np. dla wybranych wartości temperatury, ciśnień lub stężeń reagentów). Poniższy przykład ilustruje ten problem.

W naczyniu zamkniętym badano reakcję odwracalną syntezy jodowodoru:



Stwierdzono, że mieszanina reagentów w temperaturze $T = 500 \text{ K}$ zawiera H_2 , I_2 , HI , których ciśnienia cząstkowe wynoszą odpowiednio 100, 50, 300 hPa. Dane termodynamiczne dotyczące substratów i produktu tej reakcji zamieszczone są w tabeli:

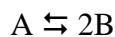
Substancja	ΔH_{tw}^0 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	ΔS_{m}^0 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	0,131
$\text{I}_{2(\text{g})}$	62,4	0,261
$\text{HI}_{(\text{g})}$	26,5	0,207

Polecenia:

- Korzystając z danych zawartych w tabeli, oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej ΔG_{r}^0 reakcji dla $T = 500 \text{ K}$. Przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury.
- Oblicz wartość stałej równowagi reakcji w temperaturze $T = 500 \text{ K}$. Ciśnienie standardowe $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$.
- Oblicz wartość ilorazu reakcji Q dla podanych warunków, a następnie określ kierunek jej samorzutnego przebiegu w tych warunkach (w stronę tworzenia, czy rozkładu jodowodoru). Iloraz reakcji Q to iloraz iloczynów stężeń lub ciśnień cząstkowych produktów i substratów podniesionych do potęg, których wykładniki są równe współczynnikom stechiometrycznym reagentów w równaniu reakcji.

ZADANIE 12.**Wyznaczanie stałej równowagi przez pomiar ciśnienia całkowitego**

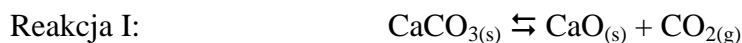
Badano równowagę reakcji przebiegającej w fazie gazowej wg równania:



Do kolby kwarcowej o objętości $V = 550 \text{ cm}^3$ wprowadzono próbkę substancji A o masie $m_{\text{A}} = 1,034 \text{ g}$ i masie molowej $M_{\text{A}} = 132 \text{ g/mol}$. Układ termostatowano w temp. $T = 423,15 \text{ K}$ aż do ustalenia się stanu równowagi. W stanie równowagi wartość ciśnienia wynosiła $p = 518 \text{ Tr}$. Zakładając, że w tych warunkach układ praktycznie spełnia równanie stanu gazu doskonałego, należy wyznaczyć stałą równowagi i entalpię swobodną reakcji w temp. $423,15 \text{ K}$.

ZADANIE 13.**Równowaga reakcji rozkładu**

Przedmiotem naszych rozważań jest rozkład termiczny węgla wapnia (kalcytu) w obecności grafitu. Przyjmujemy, że w tym układzie mogą przebiegać 2 reakcje odwracalne:



W naczyniu zamkniętym o pojemności 1200 cm³ umieszczono próbkę kalcytu o masie $m_1 = 7,02$ g i grafitu o masie $m_2 = 2,00$ g. Po usunięciu powietrza układ ogrzewano w temp. 800 °C do osiągnięcia stałej wartości ciśnienia.

Dla uproszczenia obliczeń przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury. Ponadto można zastosować równanie stanu gazu doskonałego i zaniedbać objętość fazy stałej. Ciśnienie standardowe $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Polecenia:

- Korzystając z danych termodynamicznych zawartych w poniższej tabeli, oblicz temperaturę rozkładu kalcytu (jest to temperatura, w której standardowa entalpia swobodna reakcji I osiąga wartość $\Delta G_1^0 = 0$ a ciśnienie równowagowe CO₂ wynosi 1 bar).
- Oblicz wartość stałej równowagi reakcji II w temperaturze $T = 800$ °C.
- Oszacuj masę nieprzereagowanego grafitu oraz stopień rozkładu kalcytu w temperaturze $T = 800$ °C.

T = 298 K

Substancja	ΔH_{tw}^0 [kJ·mol ⁻¹]	S [kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
C _(grafit)	0	0,0057
CO _(g)	-110,5	0,1977
CO _{2(g)}	-393,5	0,2137
CaO _(s)	-635,1	0,0398
CaCO _{3(kalcyt)}	-1206,9	0,0929

ZADANIE 14.**Analiza mieszaniny soli**

Rozpuszczaniu azotanu(V) wapnia w wodzie towarzyszą różne efekty cieplne w zależności od stopnia uwodnienia tej soli. Rozpuszczanie bezwodnego Ca(NO₃)₂ przebiega z wydzielaniem ciepła (entalpia rozpuszczania, $\Delta H_0 = -17,1$ kJ/mol), natomiast rozpuszczanie soli uwodnionych Ca(NO₃)₂·nH₂O (n = 2 – 4) jest procesem endotermicznym ($\Delta H_2 = 14,0$ kJ/mol dla n = 2; $\Delta H_3 = 18,1$ kJ/mol dla n = 3 i $\Delta H_4 = 34,0$ kJ/mol dla n = 4).

Próbka bezwodnego Ca(NO₃)₂ o masie 4,163 g wystawiona na działanie wilgotnego powietrza zwiększyła swoją masę o 0,578 g. Przy rozpuszczaniu częściowo uwodnionej próbki stwierdzono, że ciepło ani nie wydziela się, ani nie jest pochłaniane.

Polecenie: Przyjmując, że częściowo uwodniona próbka zawierała tylko formy o n = 0, 2 i 3, oblicz zawartość poszczególnych soli (różniących się stopniem uwodnienia), wyrażając wynik w ułamkach molowych. W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Ca – 40,1 g/mol

N – 14,0 g/mol

O – 16,0 g/mol

H – 1,01g/mol

ZADANIE 15.**Stosowalność pomiarów kalorymetrycznych w termodynamice**

Efekty cieplne reakcji chemicznych można wyznaczać eksperymentalnie (kalorymetrycznie) lub obliczać z dostępnych, stabilizowanych danych termodynamicznych (zwykle - entalpii tworzenia lub spalania reagentów). Aby pomiar kalorymetryczny prowadził do wartościowych wyników, muszą być spełnione pewne warunki, odnoszące się do przebiegu badanej reakcji.

Rozwiązując poniższy problem sprawdzisz, czy pomiar kalorymetryczny istotnie doprowadzi do wyznaczenia oczekiwanej wartości entalpii reakcji dla następującego procesu tworzenia acetalu:

Polecenia:

- Po zmieszaniu w kalorymetrze czystych bezwodnych substratów w stosunku: 30,67 g etanolu i 14,66 g aldehydu octowego i dodaniu odpowiedniej bezwodnej substancji zapewniającej obecność katalizujących reakcję (1) jonów wodorowych, zaobserwowano powolny wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej. Po skorygowaniu tej obserwacji na dodatkowe efekty cieplne związane z ciągłym mieszaniem roztworu i nieznacznym kontaktem termicznym układu kalorymetrycznego z otoczeniem okazało się, że maksymalny wzrost temperatury jaki można przypisać przebiegowi reakcji (1) wynosi 1,4 K. Pojemność cieplna układu kalorymetrycznego (kalorymetr + roztwór) wynosiła $C = 600 \text{ J/K}$. Na podstawie powyższych informacji oblicz entalpię reakcji przebiegającej w kalorymetrze.
- W tabeli poniżej zestawiono wartości standardowych entalpii tworzenia reagentów (ΔH_f^0) dla takich warunków (temperatury), aby wszystkie reagenty znajdowały się w fazie ciekłej, tak jak w eksperymencie. Na podstawie tych danych oblicz standardową entalpię reakcji przedstawioną równaniem (1).

Substancja	ΔH_f^0 [kJ/mol]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(c)}$	-278
$\text{CH}_3\text{CHO}_{(c)}$	-194
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2(c)}$	-503
$\text{H}_2\text{O}_{(c)}$	-286

- Oblicz teoretyczną zmianę temperatury mieszaniny reakcyjnej o składzie podanym w p.1, ale odpowiadającą entalpii reakcji obliczonej w p. 2.
- Porównaj eksperymentalną wartość zmiany temperatury układu z p.1 z obliczoną teoretycznie w p.3. Jeśli różnią się one o więcej niż 0,5 K, wymień wszystkie możliwe przyczyny tej różnicy.

Masy molowe: C – 12, O – 16, H – 1 g/mol.

ZADANIE 16.**Kaloryczność potraw**

Często używane określenie: „kaloryczność potraw” wiąże się z ilością energii, jaka może być uzyskana z potraw w procesie przemiany materii w organizmach żywych. Aczkolwiek mechanizmy metabolizmu cukrów, białek, tłuszczów itd. są bardzo złożone, to dla oszacowania wartości energetycznej konkretnej substancji można wykorzystać fakt, iż efekty cieplne reakcji chemicznych w pewnych warunkach nie zależą od ich drogi (a więc mechanizmu reakcji) i mogą być wyznaczone z laboratoryjnych pomiarów kalorymetrycznych.

Polecenia:

1. Napisz równania reakcji całkowitego spalania glukozy i etanolu w tlenie.
2. Na podstawie zestawionych w tabeli danych termodynamicznych wyznacz entalpie tych reakcji w przeliczeniu na 1 mol oraz na 1 g substratu organicznego. Która z reakcji jest w stanie teoretycznie dostarczyć więcej energii w reakcji spalania 1 g czystego związku?
3. Zakładając, że odpowiednie handlowe produkty zawierają cukry w ilości równoważnej 90% wag. glukozy (np. cukierki) i ok. 40% wag. etanolu, wyznacz ich maksymalną wartość energetyczną w kJ/g produktu. Które z rzeczywistych produktów: słodczyce czy alkohole mają zatem większą wartość energetyczną?
4. Niektóre organizmy, np. drożdże uzyskują energię na drodze przemiany glukozy w etanol bez udziału tlenu (co jest wykorzystywane np. przy produkcji wina). Napisz równanie tej reakcji i oblicz jej entalpię w:
 - a) kJ/mol glukozy.
 - b) kJ/g glukozy.

Który ze sposobów metabolizowania glukozy dostarcza więcej energii i ile razy?

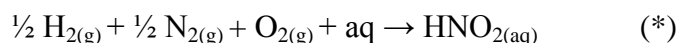
Substancja	Entalpia tworzenia [kJ/mol]
glukoza _(s)	$\Delta H_1 = -1260$
etanol _(c)	$\Delta H_2 = -278$
CO _{2(g)}	$\Delta H_3 = -394$
H ₂ O _(c)	$\Delta H_4 = -286$

Wielkości ΔH_i podane są w warunkach standardowych ($T = 298 \text{ K}$)

Masy molowe [g/mol]: C – 12, H – 1, O – 16

ZADANIE 17.**Wyznaczanie danych termodynamicznych**

Kwas azotowy(III) istnieje tylko w nietrwałym roztworze wodnym, a zatem trudno jest bezpośrednio zmierzyć jego właściwości termodynamiczne, pomocne w przewidywaniu przebiegu różnych reakcji z udziałem tej substancji. Dane takie wyznacza się wtedy na podstawie znanych efektów cieplnych innych reakcji. Przykładowo ilustruje to opisany niżej problem, polegający na wyznaczeniu entalpii tworzenia roztworu kwasu azotowego(III) z substancji termodynamicznie prostych (zwanymi także w niektórych nowych podręcznikach „pierwiastkami w stanie podstawowym”), zgodnie z równaniem reakcji:



W równaniu tym „aq” oznacza wodę wziętą w dużym nadmiarze w stosunku do pozostałych reagentów, a zatem obliczenia dotyczyć będą rozcieńczonego roztworu HNO_2 , takiego jak praktycznie możliwe do otrzymania w laboratorium.

Poniżej zestawione są dane termochemiczne m. in. dla procesów biegnących z udziałem substancji rozpuszczanej w dużym nadmiarze wody (jak w powyższym równaniu):

- entalpia rozkładu stałego NH_4NO_2 do gazowego azotu i ciekłej wody: $\Delta H_1 = -301 \text{ kJ/mol}$.
- entalpia tworzenia ciekłej wody (z substancji termodynamicznie prostych): $\Delta H_2 = -86 \text{ kJ/mol}$.
- entalpia tworzenia wodnego roztworu amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$ z substancji termodynamicznie prostych i nadmiaru wody: $\Delta H_3 = -85 \text{ kJ/mol}$.
- entalpia zobojętniania roztworu amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$ roztworem kwasu azotowego(III), $\text{HNO}_2(\text{aq})$, z wytworzeniem roztworu azotanu(III) amonu $\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{aq})$: $\Delta H_4 = -34 \text{ kJ/mol}$ soli.
- entalpia rozpuszczania stałego azotan(III) amonu w nadmiarze wody $\Delta H_5 = +20 \text{ kJ/mol}$ soli.

Polecenia:

- Napisz równania reakcji chemicznych, których dotyczą efekty cieplne podane w punktach a) – e)
- Wyznacz molową entalpię reakcji tworzenia $\text{HNO}_2(\text{aq})$ zgodnie z powyższym równaniem (*), pokazując tok postępowania.
- Reakcja (*), dla której prowadziłeś(-aś) obliczenia, nie jest jednak wykorzystywana w laboratorium do otrzymywania $\text{HNO}_2(\text{aq})$. Napisz równanie reakcji praktycznego sposobu otrzymywania wodnego roztworu kwasu azotowego(III) jako jedynej rozpuszczonej substancji.

ZADANIE 18.**Obliczenia termochemiczne i energia wiązań**

Specyficzne właściwości aromatycznych związków organicznych wynikają z delokalizacją elektronów wiązań π w obrębie ich cząsteczek. Różnica między energią elektronów dla teoretycznej struktury ze zlokalizowanymi wiązaniami podwójnymi i dla rzeczywistej struktury elektronowej związku aromatycznego nosi nazwę energii rezonansu. Bez wykonywania złożonych obliczeń kwantowo-chemicznych energię tę można wyznaczyć z danych termochemicznych, aby przekonać się, jak istotny jest efekt rezonansu dla trwałości cząsteczki.

Entalpia spalania ciekłego o-ksylenu (o-dimetylobenzenu) do gazowego CO_2 i ciekłej wody wynosi -4569 kJ/mol. Entalpia parowania o-ksylenu jest równa 37 kJ/mol. Entalpie innych procesów podane są w Tabeli 1.

Tabela 1.

Proces	ΔH [kJ/mol]
Spalanie $\text{C}_{(\text{grafit})}$ do $\text{CO}_{2(\text{g})}$	-394
Spalanie $\text{H}_{2(\text{g})}$ do $\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$	-286
Dysocjacja $\text{H}_{2(\text{g})}$ do gazowego atomowego wodoru	436
Sublimacja grafitu do gazowego atomowego węgla	715

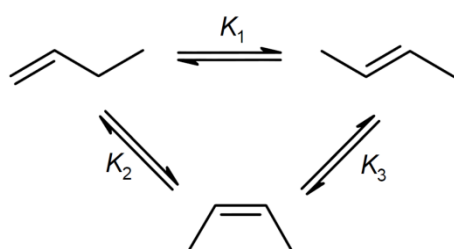
Z kolei na podstawie innych danych termochemicznych można wyznaczyć energie (entalpie) wiązań C–C, C=C oraz C–H, zestawione w Tabeli 2. Są to bezwzględne wartości entalpii uwolnionej przy tworzeniu danego wiązania ze swobodnych, izolowanych atomów w stanie gazowym.

Tabela 2.

Wiązanie	Entalpia [kJ/mol]
C–C	346
C=C	610
C–H	413

Polecenia:

1. Napisz równanie reakcji przejścia hipotetycznej przykładowej struktury Kekulégo o-ksylenu w rzeczywistą strukturę aromatyczną.
2. Oblicz molową entalpię powstawania gazowego o-ksylenu o rzeczywistej strukturze cząsteczki z gazowego atomowego węgla i gazowego atomowego wodoru (z dokładnością do 1 kJ/mol).
3. Oblicz molową entalpię powstawania hipotetycznego gazowego o-ksylenu o strukturze Kekulégo z tych samych substancji, które podane są w p. 2 (z dokładnością do 1 kJ/mol).
4. Oblicz entalpię rezonansu dla o-ksylenu i porównaj ją z danymi z Tabeli 1. Oceń, czy stabilizacja cząsteczki aromatycznej przez efekt rezonansowy jest znacząca.

ZADANIE 19.**Wpływ struktury izomerycznych alkenów na ich trwałość**

Na podstawie poniższych danych termodynamicznych: wartości standardowych ($T = 298 \text{ K}$) entalpii spalania $\Delta H_{\text{sp}}^{\circ}$ i entropii molowych S° substancji, zestawionych dla temperatury $T = 298 \text{ K}$:

Polecenia:

- Oszacuj entalpie izomeryzacji 1-buteny do *cis*- i *trans*-2-buteny. Naskicuj cykl termochemiczny dla jednego z tych izomerów.
- Wskaż, który z izomerów jest termodynamicznie najtrwalszy w temperaturze 298 K. Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.
- Oblicz wartości stałych równowagi K_1 , K_2 , K_3 .
- Zakładając niezależność entalpii i entropii reakcji od temperatury oszacuj, w jakiej temperaturze *cis*- i *trans*-2-buten stają się jednakowo trwałe.

l.p.	alken	$\Delta H_{\text{sp}}^{\circ} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$S^{\circ} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	1-buten	-2717	306
2	<i>cis</i> -2-buten	-2710	301
3	<i>trans</i> -2-buten	-2707	297

Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

ZADANIE 20.**Wodór - paliwo przyszłości?**

Bogatym źródłem wodoru jest metan – podstawowy składnik gazu ziemnego, możliwy do uzyskania także drogą przeróbki biomasy roślinnej. Wodór można otrzymać w katalitycznej reakcji metanu z drugim łatwo dostępnym surowcem, jakim jest para wodna.

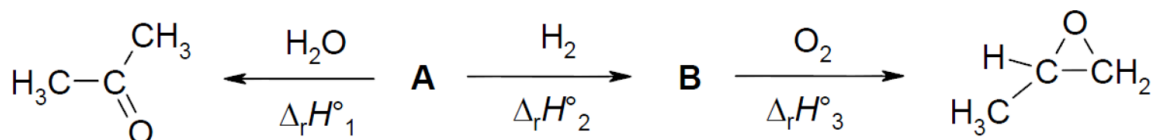
- Napisz równanie reakcji konwersji metanu para wodna (w stosunku molowym 1:1).
- Na podstawie podanych niżej wartości standardowych funkcji termodynamicznych oszacuj, dla jakich temperatur powstawanie wodoru jest uprzywilejowane ($K > 1$). Załóż niezależność $\Delta H_{\text{tw}}^{\circ}$ i $\Delta S_{\text{tw}}^{\circ}$ od temperatury.

Wzór związku	$T = 298 \text{ K}$	
	$\Delta H_{\text{tw}}^{\circ} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$\Delta S_{\text{tw}}^{\circ} [\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$
$\text{CH}_{4(\text{g})}$	-74,8	0,186
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241,8	0,189
$\text{CO}_{(\text{g})}$	-110,5	0,198
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	0,131
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393,7	—

- Porównaj efekt energetyczny spalania metanu i wodoru w przeliczeniu na jednostkę masy substancji. Załóż, że reakcje przebiegają całkowicie, a produkty występują w fazie gazowej.

ZADANIE 21.**Struktura a trwałość izomerów**

A. Propanon (aceton) i 1,2-epoksypropan, izomery o wzorze sumarycznym C_3H_6O , są substancjami o dużym znaczeniu technologicznym. Dogodnym substratem do syntezy obu związków (przy użyciu odpowiednich katalizatorów!) jest niezawierająca tlenu substancja **A**. Propanon otrzymuje się w procesie jednoetapowym natomiast synteza 1,2-epoksypropanu przebiega dwuetapowo. Przemiany te są przedstawione na poniższym schemacie:

Polecenia:

1. Uzupełnij schemat wpisując w miejsce symboli **A** i **B** wzory strukturalne odpowiednich substancji i dobrać współczynniki stechiometryczne reagentów. Podaj nazwy systematyczne związków **A** i **B**.
2. Korzystając z danych zamieszczonych w tabeli oblicz wartości standardowych entalpii poszczególnych reakcji oraz sumaryczną wartość standardowej entalpii syntezy 1,2-epoksypropanu z substratu **A**.
3. Oblicz wartość standardowej entalpii hipotetycznej reakcji izomeryzacji acetonu z utworzeniem 1,2-epoksypropanu.

Związek	Standardowa entalpia tworzenia ($T = 298 \text{ K}$) $\Delta H_{\text{tw}}^\circ [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
A _(g)	184,9
B _(g)	20,0
propanon _(c)	-248,4
1,2-epoksypropan _(c)	-123,0
H ₂ O _(c)	-285,8

B. Projektując syntezę chemiczną należy rozważyć, czy planowana reakcja w danych warunkach rzeczywiście zachodzi lub czy oczekiwany produkt jest wystarczająco trwały. Pewna funkcja termodynamiczna **X** jest znanym kryterium samorzutności przemian. Znając wartość zmiany funkcji **X** podczas jakiegoś procesu możemy stwierdzić, czy jest on termodynamicznie korzystny.

Polecenia:

1. Podaj symbol i nazwę funkcji **X** oraz przedstaw jej zależność od innych funkcji termodynamicznych. Wyjaśnij, w jaki sposób wartość zmiany tej funkcji wskazuje czy dany proces przebiega samorzutnie. Biorąc pod uwagę efekt entalpowy izomeryzacji acetonu oceń, czy przemiana ta jest termodynamicznie korzystna.
2. Podaj ogólną zależność łączącą zmianę funkcji **X** podczas reakcji, z jej stałą równowagi oraz wynikający z tej zależności wzór na stałą równowagi izomeryzacji acetonu. Wiedząc, że standardowe entropie molowe izomerów zwykle mało się różnią, zaproponuj takie uproszczenie tej zależności, które pozwoli Ci oszacować wartość stałej równowagi izomeryzacji acetonu na podstawie danych z tabeli. Podaj odpowiedni uproszczony wzór i oblicz przybliżoną wartość tej stałej równowagi w temperaturze 298 K.
3. Wyjaśnij krótko przyczynę różnicy trwałości propanonu i 1,2-epoksypropanu.

ZADANIE 22.**Rozpuszczalność soli w ujęciu termodynamicznym**

Rozpuszczaniu wielu soli w wodzie towarzyszy wyraźne pochłanianie energii na sposób ciepła (jest to proces endotermiczny). W taki sposób zachowuje się wiele soli amonowych i potasowych.

Ampułkę zawierającą próbkę bromku potasu o masie $m = 5,00$ g rozbito w izolowanym naczyniu zawierającym 500 g wody. Po osiągnięciu minimalnej temperatury włączono grzałkę (parametry prądu: $I = 0,8$ A, $U = 12$ V) na okres $t = 86$ s, do momentu osiągnięcia pierwotnej temperatury.

Polecenia:

1. Na podstawie tych danych oblicz ilość dostarczonego przez grzałkę ciepła, a następnie molową entalpię rozpuszczania KBr (w kJ/mol).
2. Jak można wyjaśnić, że proces rozpuszczania KBr przebiega samorzutnie? Uzasadnij to wykonując odpowiednie obliczenia na podstawie podanych wartości funkcji termodynamicznych standardowej entalpii tworzenia ΔH_{tw} i entropii molowej S_m .

$$T = 298 \text{ K}$$

	$\Delta H_{tw} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$S_m [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
$\text{K}^+_{(aq)}$	-252,4	102,5
$\text{Br}^-_{(aq)}$	-121,6	82,4
$\text{Ag}^+_{(aq)}$	105,6	72,7
$\text{KBr}_{(s)}$	-393,8	95,9
$\text{AgBr}_{(s)}$	-100,4	107,1

3. W analogiczny sposób przedyskutuj problem rozpuszczalności bromku srebra w wodzie.
4. Wykorzystując wynik obliczeń z p.3 oblicz przybliżoną wartość rozpuszczalności AgBr w wodzie. Uwaga: stałą równowagi rozpuszczania K_s można utożsamić z iloczynem rozpuszczalności I_s . Stała gazowa: $R = 8,31$ J/(mol·K).

ZADANIE 23.**Dysocjacja tetratlenku diazotu**

Do reaktora termostatowanego w temperaturze 298 K wprowadzono próbkę tetratlenku diazotu o masie $m = 0,4601$ g. Reaktor ten jest tak skonstruowany, że objętość mieszaniny reakcyjnej może ulegać zmianie, natomiast utrzymywane jest stałe ciśnienie $p = 1000$ hPa. W warunkach prowadzenia eksperymentu część tetratlenku diazotu ulega odwracalnej dysocjacji do tlenku azotu(IV). Gdy w reaktorze ustalił się stan równowagi zmierzono objętość mieszaniny reakcyjnej i otrzymano wartość $V = 0,1488$ dm³.

Polecenia:

- Napisz równanie reakcji dysocjacji tetratlenku diazotu.
- Oblicz stopień dysocjacji tetratlenku diazotu w stanie równowagi.
- Oblicz wartość stałej równowagi dysocjacji tetratlenku diazotu w temperaturze 298 K. (Pamiętaj, że stała równowagi reakcji jest bezwymiarowa).
- Oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej $\Delta G_r^0(298K)$ tej reakcji.
- Oblicz wartość standardowej entropii dysocjacji $\Delta S_r^0(298K)$ jednego mola tetratlenku diazotu w temperaturze 298 K wiedząc, że w tej temperaturze standardowa entalpia reakcji ma wartość $\Delta H_r^0(298K) = +57,2$ kJ·mol⁻¹.

Uwaga: Należy założyć, że tetratlenek diazotu oraz tlenek azotu(IV) zachowują się jak gazy doskonałe, oraz, że w reaktorze znajdują się tylko wyżej wspomniane substancje. W obliczeniach przyjmij wartość stałej gazowej $R = 8,314$ J/(mol·K) oraz następujące wartości mas molowych: $M_N = 14,01$ g·mol⁻¹ i $M_O = 16,00$ g·mol⁻¹.

ZADANIE 24.**Równowagowy stopień przemiany. Wpływ ciśnienia i rozcieńczenia gazem obojętnym.**

Wartość stałej równowagi reakcji rozkładu N₂O₄ w temperaturze 325 K wynosi $K = 1$. Poddano reakcji:

- czysty N₂O₄.
- mieszaninę N₂O₄ i gazu obojętnego (np. argonu) w stosunku molowym 1 : n .

Przyjmując, że układ ma charakter gazu doskonałego, oblicz równowagowy stopień α przemiany dla przypadku a) jako funkcję ciśnienia całkowitego w stanie równowagi i zilustruj odpowiednim wykresem $\alpha = f(p_c)$. W analogiczny sposób wykonaj obliczenia w punkcie b) dla różnych składów początkowych. Przedstaw wyniki graficznie w postaci zależności $\alpha = f(n)$. Przyjmij, że w stanie równowagi ciśnienie całkowite w obu przypadkach jest równe standardowemu, tj. wynosi $p_c = p^\circ = 1$ bar = 1000 hPa. Wyciągnij wnioski dotyczące wpływu ciśnienia i rozcieńczenia gazem obojętnym na skład równowagowy mieszaniny reakcyjnej.

ZADANIE 25.**Termodynamika syntezy związków azotu z wodorem**

Związki azotu z wodorem mają duże znaczenie technologiczne. Dotyczy to przede wszystkim amoniaku, który jest wytwarzany (a zarazem stosowany) na olbrzymią skalę przez przemysł nawozów sztucznych. Hydrazyna N_2H_4 znalazła z kolei zastosowanie m.in. jako paliwo raketowe. Pochodne azynu wodoru HN_3 – azydki metali ciężkich (np. ołowiu, rtęci, srebra) – mają właściwości wybuchowe, a azydki sodu jest głównym składnikiem detonującym samochodowe poduszki powietrzne

Polecenia:

1. Napisz równania reakcji syntezy amoniaku (reakcja I), hydrazyny N_2H_4 (reakcja II) i azydu wodoru HN_3 (reakcja III) z pierwiastków.
2. Korzystając z danych termodynamicznych zamieszczonych w tabeli (str. 4) oblicz wartości standardowych entalpii swobodnych tych reakcji w temperaturze 298 K. Wskaż, który z produktów jest związkiem termodynamicznie trwałym w tej temperaturze.
3. Oblicz wartość stałej równowagi reakcji I w temperaturach $T = 298$ K i 450 K. Dla uproszczenia obliczeń przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury.
4. W termostатовanym naczyniu (450 K) umieszczono diazot i diwodór w stosunku molowym 1 : 3, pod ciśnieniem 1 bar oraz pewną ilość stałego katalizatora. Przyjmując, że w układzie będzie wyłącznie reakcja I, oblicz równowagowy stopień przemiany oraz całkowite ciśnienie w układzie w stanie równowagi.
5. Biorąc pod uwagę temperaturową zależność stałej równowagi reakcji I, wyjaśnij, dlaczego konieczne jest stosowanie podwyższonych temperatur w przemysłowej syntezie amoniaku.

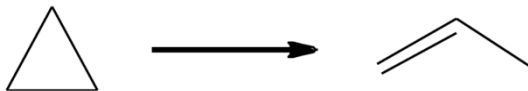
$T = 298$ K

Substancja	ΔH_{tw}^0 [kJ·mol ⁻¹]	S_m^0 [kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
$N_{2(g)}$	0	0,191
$H_{2(g)}$	0	0,131
$NH_{3(g)}$	-46,1	0,192
$N_2H_{4(c)}$	+50,6	0,121
$HN_{3(g)}$	+294,1	0,239

Ciśnienie standardowe $p^0 = 1$ bar = 10^5 Pa; $R = 8,314$ J·K⁻¹·mol⁻¹

ZADANIE 26.**Trwałość termodynamiczna a kinetyka izomeryzacji cyklopropanu**

Cyklopropan jest węglowodorem nasyconym, a więc związkiem stosunkowo niereaktywnym w normalnych warunkach, jednak w podwyższonych temperaturach ulega izomeryzacji z utworzeniem propenu:



Poniżej podano wartości standardowej entalpii tworzenia (ΔH_{tw}^0) oraz standardowej entropii (S_m^0) reagentów ($T = 298 \text{ K}$):

	ΔH_{tw}^0 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	S_m^0 [$\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]
cyklopropan _(g)	53,3	0,238
propen _(g)	20,4	0,267

Polecenia:

- Oblicz wartości standardowej entalpii swobodnej reakcji izomeryzacji w temperaturach 298 K i 760 K. Załóż niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury.
- Oceń, który ze związków jest trwalszy termodynamicznie. Wskaż możliwą przyczynę różnej trwałości izomerycznych węglowodorów.
- Oblicz wartości stałych równowagi, K , w podanych temperaturach. Określ, jaki jest wpływ temperatury na równowagę izomeryzacji cyklopropanu. Oceń, czy reakcja izomeryzacji jest praktycznie nieodwracalna ($K > 1000$) w obu temperaturach.
- Stwierdzono, że w temperaturze 760 K 15% próbki cyklopropanu uległo przemianie do propenu w czasie $t = 6,8 \text{ min}$. Wiedząc, że reakcja ta biegnie zgodnie z równaniem kinetycznym I rzędu, oblicz wartość stałej szybkości tej reakcji oraz czas połowicznego przereagowania.
- Zakładając, że stała szybkości zmienia się (zgodnie z empiryczną regułą) co najmniej dwukrotnie przy zmianie temperatury o 10 K, oblicz, jaki byłby minimalny czas połowicznego przereagowania próbki cyklopropanu w temperaturach 700, 500 i 300 K.

Stała gazowa: $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Etap 2.

ZADANIE 27.

Termodynamika syntezy fosgenu

Rozwiązując jedno z zadań pierwszego etapu zapoznałeś się z przykładem takiej reakcji chemicznej, dla której bezpośredni pomiar związanego z nią efektu cieplnego jest utrudniony przez to, że proces nie przebiega stechiometrycznie do końca, ale podąża ku pewnemu stanowi równowagi o nieznanym składzie ilościowym. Ponadto jeśli reakcja nie przebiega szybko, nawet powolne termiczne oddziaływanie kalorymetru z otoczeniem może poważnie zafałszować wynik pomiaru.

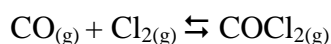
Wynika z tego, że dla reakcji biegnących powoli ku stanowi równowagi potrzebna jest inna metoda wyznaczania ciepła (entalpii) reakcji. Z jedną takich metod zapoznasz się, rozwiązując poniższe zadanie.

Metoda ta opiera się na następującej zależności stałej równowagi reakcji od temperatury:

$$2,303 \log K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$$

gdzie ΔH^0 oznacza entalpię całkowitej (stechiometrycznej) przemiany substratów w produkty, w temperaturze T i w warunkach standardowych, a K_p – ciśnieniową stałą równowagi.

W celu wyznaczenia efektu cieplnego reakcji syntezy fosgenu:



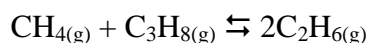
równomolową mieszaninę $\text{CO}_{(g)}$ i $\text{Cl}_{2(g)}$ umieszczono w szczelnym naczyniu, które utrzymywano w temp. 573 K i pod całkowitym stałym ciśnieniem $p = 1013 \text{ hPa}$ aż do ustalenia się stanu równowagi. Na podstawie analizy składu powstałej mieszaniny równowagowej stwierdzono, że stopień przereagowania substratów wyniósł 96,0 %. W następnym eksperymencie układ utrzymywano w temp. 773 K pod tym samym co poprzednio ciśnieniem i ustalono, że stopień przereagowania substratów wyniósł 45%.

Polecenia:

- Zapisz wyrażenie na ciśnieniową stałą równowagi syntezy fosgenu.
- Oblicz wartości tej stałej dla procesu syntezy fosgenu dla obu temperatur.
- Oblicz standardową entalpię stechiometrycznej przemiany $\text{CO}_{(g)}$ i $\text{Cl}_{2(g)}$ w fosgen, odpowiadającą badanemu zakresowi temperatur (ponieważ entalpia reakcji w pewnym stopniu zależy od temperatury, Twoje obliczenia prowadzą do obliczenia entalpii średniej dla podanego zakresu temperatur).

ZADANIE 28.**Termodynamiczna analiza przebiegu reakcji**

Zagadnieniem o istotnym znaczeniu praktycznym jest określanie składu mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi, osiąganym ze stanu początkowego o dowolnym składzie. Jako modelowy przykład rozwiązywania takiego problemu rozważ reakcję z udziałem metanu, etanu i propanu, prowadzoną pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze:

Polecenia:

1. Oblicz standardową entalpię (ΔH^0), standardową energię (ΔU^0) i standardową entropię (ΔS^0) tej reakcji.
2. Na podstawie otrzymanych w p. 1 wyników oblicz standardową entalpię swobodną (ΔG^0) tej reakcji dla 500 K i odpowiadającą tej temperaturze wartość stałej równowagi tego procesu wyrażonej poprzez:
 - a) ciśnienia cząstkowe (stała K_p).
 - b) ułamki molowe reagentów (stała K_x).
3. Oblicz równowagowy (w temp. 500 K) skład mieszaniny, która początkowo zawierała po 1 molu każdego z substratów i produktów. Na podstawie wyników tych obliczeń odpowiedz, w którą stronę (w lewo, w prawo) pobiegła reakcja z takiego stanu początkowego dla osiągnięcia stanu równowagi.
4. Zakładając, że obliczone w p. 2 wartości entalpii (ΔH^0) i entropii (ΔS^0) reakcji praktycznie nie zależą od temperatury, wyznacz teoretyczną temperaturę, dla której początkowy skład mieszaniny nie zmieni się (przyjmując, że w tej temperaturze reagenty nie ulegną chemicznemu rozkładowi lub zmianie stanu skupienia). Ze względu na założenie o niezmienności ΔH^0 i ΔS^0 z temperaturą, obliczenie to ma charakter oszacowania.

Uwaga: pokaż przebieg wszystkich obliczeń. Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.

Dane termodynamiczne:

Substancja	Entalpia tworzenia ΔH_f^0 [kJ/mol]	Entropia S^0 [J/(mol·K)]
$\text{CH}_{4(g)}$	$\Delta H_1 = -74,9$	186,2
$\text{C}_3\text{H}_{8(g)}$	$\Delta H_2 = -103,9$	269,9
$\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$	$\Delta H_3 = -84,7$	229,5

ZADANIE 29.**Uwodornienie węglowodorów aromatycznych. Energia rezonansu a reaktywność**

Energię rezonansu definiuje się jako różnicę energii rzeczywistych cząsteczek (występujących w fazie gazowej), w których występuje delokalizacja elektronów π i hipotetycznych cząsteczek zawierających izolowane wiązania podwójne i pojedyncze.

Należy rozwiązać następujące problemy, które pozwolą ocenić przydatność pojęcia energii rezonansu do oceny termodynamicznej trwałości i potencjalnej reaktywności węglowodorów aromatycznych na przykładzie reakcji uwodornienia.

Polecenia:

- Wykorzystując poniższe dane termodynamiczne (entalpie spalania ΔH_{sp} i entropie molowe S):
 - zaproponuj odpowiedni cykl termochemiczny (wystarczy jeden),
 - oblicz standardowe entalpie reakcji uwodornienia styrenu (winylobenzenu) do etylobenzenu (reakcja I), a następnie etylobenzenu do etylocykloheksanu (reakcja II). Porównaj wyniki zwracając uwagę na entalpię obu reakcji odniesioną do 1 mola wodoru i wyjaśnij ewentualną różnicę.

Tabela. Dane termodynamiczne reagentów dla $T = 298\text{ K}$

L.p.	Reagent	ΔH_{sp} [kJ mol ⁻¹]	$10^3 \cdot S$ [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
1	styren _(g)	-4441,8	345,1
2	etylobenzen _(g)	-4610,2	360,5
3	etylocykloheksan _(g)	-5269,2	382,6
4	H _{2(g)}	-286,0	130,7

- Przedstaw zależność entalpii swobodnych ΔG obu reakcji od temperatury, a następnie przedyskutuj wpływ temperatury na względną trwałość wymienionych wyżej węglowodorów, tzn. podaj, w jakich zakresach temperatur wymienione trzy węglowodory są najtrwalsze. Należy dla uproszczenia przyjąć niezależność entalpii i entropii reakcji od temperatury.
- Zaproponuj cykl termochemiczny (wystarczy narysować jeden) umożliwiający oszacowanie energii rezonansu styrenu i etylobenzenu na podstawie wartości entalpii uwodornienia prostych alkenów:
 - propenu: $\Delta H_{propen} = -124,3\text{ kJ mol}^{-1}$
 - cykloheksenu: $\Delta H_{cykloheksen} = -119,0\text{ kJ mol}^{-1}$.

Ponadto odpowiedz na następujące pytania:

- Jaki można wyciągnąć wniosek odnośnie do wpływu delokalizacji elektronów π w cząsteczkach rozpatrywanych związków na ich trwałość?
- Jaki można wyciągnąć wniosek odnośnie do delokalizacji elektronów π grupy winylowej?
- Jaki można wyciągnąć wniosek odnośnie do reaktywności grupy winylowej w reakcji uwodornienia, w porównaniu z reaktywnością (w tej samej reakcji) pierścienia aromatycznego?

ZADANIE 30.**Tlenek węgla i wodór w wielkiej syntezie chemicznej**

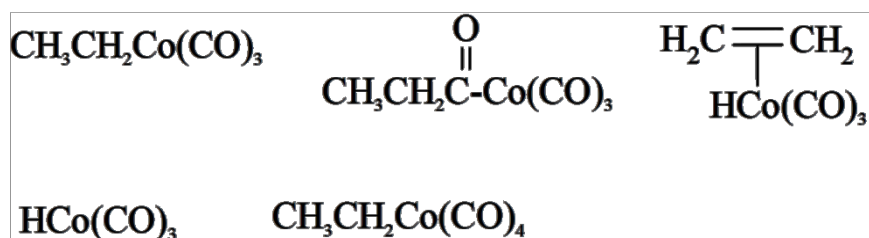
A. W reakcji konwersji metanu parą wodną otrzymuje się tlenek węgla(II) i wodór. W pewnej, dość wysokiej temperaturze, termostatowano równomolową mieszaninę metanu i pary wodnej, w obecności katalizatora heterogenicznego. Ciśnienie początkowe (p_{pocz}) w tym układzie wynosiło 150 hPa, a po osiągnięciu stanu równowagi ciśnienie końcowe (p_k) miało wartość 240 hPa.

Oblicz:

1. stopień konwersji metanu α .
2. równowagowe ciśnienie cząstkowe wodoru $p(H_2)$.
3. bezwymiarową stałą równowagi reakcji K .

Przyjmij wartość ciśnienia standardowego $p^0 = 1000$ hPa.

B. Mieszanina tlenku węgla i wodoru jest stosowana w wielu procesach nowoczesnej przemysłowej syntezy organicznej. Przykładem może być reakcja alkenów z wodorem i tlenkiem węgla (hydroformylowanie), prowadząca do utworzenia aldehydów. Stechiometria substratów jest prosta (1:1:1), ale przedstawiając mechanizm tego procesu trzeba uwzględnić udział katalizatora (zwykle homogenicznego). Stosowane są w tej roli różne związki kompleksowe metali przejściowych (najczęściej Co, Mn, Rh). Niżej podane są, w przypadkowej kolejności, wzory związków występujących w etapach pośrednich procesu hydroformylowania etenu, oraz wzór katalizatora.



Przedstawione tu związki są zaliczane do tzw. karbonylków, czyli połączeń metali z tlenkiem węgla. Występuje w nich wiązanie metal-węgiel $M-C\equiv O$.

Polecenia:

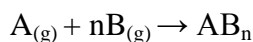
1. Napisz sumaryczne równanie reakcji hydroformylowania etenu.
2. Zaproponuj 5-etapowy mechanizm reakcji, w którym katalizator będzie jednym z substratów 1. etapu i jednym z produktów 5. etapu.

Etap 3.

ZADANIE 31.

Energia wiązań

Kiedy swobodne atomy A i B łączą się w cząsteczkę AB_n z utworzeniem wiązań chemicznych A–B:



uwalnia się pewna ilość energii, wynikająca z sumarycznej energii poszczególnych wiązań A–B. Chociaż wydzielanej z układu energii przypisuje się wartość ujemną, to jednak umówiono się, że energia wiązania podawana jest jako wielkość dodatnia, a więc jest to rzeczywisty efekt energetyczny tworzenia danego wiązania, wzięty z przeciwnym znakiem.

Energię (lub entalpię) pojedynczego wiązania można oszacować z danych termochemicznych, tworząc odpowiedni, zamknięty cykl przemian fizykochemicznych. W tego typu problemach, ze względu na różne upraszczające założenia, zwykle zakłada się praktyczną równość między entalpią i energią wiązania. Ze względu na sposób jej wyznaczania, przyjmuje się określenie termochemicznej energii wiązania.

Polecenia:

1. Napisz cykl termodynamiczny, który może służyć do wyznaczenia energii wiązań C–H w metanie na podstawie danych zawartych w załączonej tabeli.
2. Oblicz energię pojedynczego wiązania C–H w metanie (w kJ/mol).
3. Zakładając, że energia wiązania C–H jest jednakowa w metanie i innych węglowodorach, wyznacz energię wiązań:
 - a) C–C
 - b) C=C

W każdym przypadku podaj odpowiednie cykle termodynamiczne.

4. W wysokich temperaturach, w nieobecności tlenu (np. w gorących obiektach w kosmosie) mogą istnieć cząsteczki C_2 . Z rozważań teoretycznych wynika, że w takiej cząsteczce atomy węgla są powiązane podwójnym wiązaniem π , a wiązania σ nie ma! Zakładając, że energia wiązania π między atomami węgla pozostaje praktycznie jednakowa w różnych typach związków, oblicz energię wiązania podwójnego w cząsteczce C_2 .
5. Energia aktywacji dla izomeryzacji *cis-trans* alkenów wynosi ok. 250 kJ/mol. Wyjaśnij, czy wyniki Twoich obecnych obliczeń tłumaczą (lub nie) tę wartość i dlaczego.

Uwaga: obliczone energie wiązań zaokrąglaj do liczb całkowitych w kJ/mol !

Substancja	Dana termochemiczna	Wartość [kJ/mol]	Oznaczenie
metan _(g)	entalpia tworzenia	–75	ΔH_1
węgiel _(grafit)	entalpia sublimacji	715	ΔH_2
wodór H _{2(g)}	entalpia dysocjacji na atomy	436	ΔH_3
etan _(g)	entalpia tworzenia	–85	ΔH_4
etylen _(g)	entalpia tworzenia	52	ΔH_5

ZADANIE 32.**Synteza i rozkład karbonylku niklu**

A. Nikiel reaguje z CO w niezbyt wysokich temperaturach (około 50°C), tworząc karbonyłek o wzorze Ni(CO)₄. Jest to lotna i silnie trująca ciecz. Reakcja ta jest odwracalna: rozkład Ni(CO)₄ zachodzi w temperaturach powyżej 250°C i jest dogodną metodą otrzymywania czystego niklu. Korzystając z zamieszczonych niżej standardowych danych termodynamicznych, oblicz wartości:

1. standardowej entalpii tej reakcji;
2. standardowej entalpii dysocjacji wiązania nikiel-węgiel w oparciu o odpowiedni cykl termodynamiczny.

T = 298 K	
	ΔH_{tw}^0 [kJ·mol ⁻¹]
Ni _(s)	0
CO _(g)	-110
Ni(CO) _{4(c)}	-600

Standardowa entalpia parowania karbonylku: $\Delta H_{\text{par}}^0(\text{Ni(CO)}_4) = 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Standardowa entalpia sublimacji niklu: $\Delta H_{\text{sub}}^0(\text{Ni}) = 457 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

B. Próbkę Ni(CO)₄ o masie $m = 1,71 \text{ g}$ wprowadzono pod próżnią do naczynia o pojemności 0,250 dm³ i termostatowano w temperaturze 0°C, w której karbonyłek nie ulega chemicznemu rozkładowi. Po pewnym czasie ciśnienie osiągnęło stałą wartość $p_0 = 178 \text{ hPa}$. Następnie podniesiono temperaturę na pewien czas do około 300°C, po czym układ ponownie szybko schłodzono do 0°C (w celu zamrożenia uzyskanego w wyższej temperaturze stanu). Stwierdzono, iż w układzie ustaliło się ciśnienie wyższe od wartości p_0 .

Polecenia:

1. Podaj wyrażenie definiujące wydajność rozkładu karbonylku niklu poprzez ciśnienia cząstkowe CO.
2. W zależności od czasu utrzymywania układu w temperaturze 300°C stopień rozkładu karbonylku niklu może być różny. Wyprowadź zależności wiążące wydajność rozkładu tego związku (zachodzącego w 300°C) z całkowitym ciśnieniem panującym w układzie po ochłodzeniu do 0°C, rozważając dwa przypadki:
 - I. w układzie pozostał ciekły karbonyłek w równowadze ze swoją parą nasyconą;
 - II. w układzie pozostał karbonyłek wyłącznie w fazie gazowej.
3. Na podstawie wyprowadzonych zależności, wyznacz zakresy ciśnienia całkowitego i odpowiadające im zakresy wydajności rozkładu karbonylku, dla których można stosować każdą z powyższych zależności.

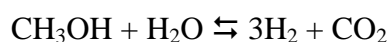
Załącz, że do opisu układu można stosować równanie stanu gazu doskonałego. Zaniedbaj rozpuszczalność CO w Ni(CO)₄ oraz objętość niegazowych składników układu. W obliczeniach przyjmij następujące wartości:

Masy molowe: C – 12,01 g/mol O – 16,00 g/mol Ni – 58,69 g/mol

Stała gazowa: R = 8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹

ZADANIE 33.**Wodór z metanolu i metanol z wodoru**

A. Znalezienie bezpiecznej, wydajnej i taniej metody magazynowania wodoru jest obecnie celem prac badawczych prowadzonych w wielu laboratoriach chemicznych na świecie. „Poręczne” magazyny mogą dostarczać wodoru na przykład, do zasilania wodorowych ogniw paliwowych wykorzystywanych w przyjaznych dla środowiska samochodach elektrycznych. Jednym z rozważanych rozwiązań jest „magazynowanie” wodoru w postaci metanolu, który można poddać następującej reakcji katalitycznej:



Gdy z 1,00 molem metanolu reaguje 1,00 mol wody, entalpia i entalpia swobodna reakcji wynoszą odpowiednio: $\Delta H_r^0(374\text{K}) = +53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta G_r^0(374\text{K}) = -17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Do reaktora termostatowanego w temperaturze 374 K i zawierającego odpowiedni katalizator wprowadzono 1,00 mol metanolu i 1,00 mol wody. Reaktor jest tak skonstruowany, że mieszanina reakcyjna jest stale utrzymywana pod ciśnieniem 1000 hPa.

Polecenia:

1. Oblicz stałą równowagi reakcji metanolu z parą wodną w temperaturze 374 K.
 2. Oblicz, jaki procent metanolu ulegnie przekształceniu do wodoru gdy reakcja osiągnie stan równowagi.
 3. W innym eksperymencie (w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury) do reaktora wprowadzono 1,00 mol metanolu, 1,00 mol wody i 20,00 moli azotu. Oblicz, jaki teraz procent metanolu ulegnie rozkładowi do wodoru, gdy reakcja osiągnie stan równowagi.
 4. Reakcja metanolu z wodą jest procesem endotermicznym. Oblicz, jaki procent utworzonego wodoru musi zostać utleniony do wody, aby efekt cieplny procesu otrzymywania wodoru był zerowy, wiedząc, że gdy z 1,00 molem tlenu reagują 2,00 mole wodoru ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$) entalpia i entalpia swobodna reakcji wynoszą odpowiednio: $\Delta H_r^0(374\text{K}) = -485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz $\Delta G_r^0(374\text{K}) = -450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- B.** W niektórych badaniach stosuje się związki podstawione izotopowo. Z mieszaniny CO_2 i wodoru wzbogaconego w cięższy izotop (deuter) zsyntetyzowano próbkę metanolu. Na podstawie pomiarów wykonanych za pomocą spektrometru mas stwierdzono, że w otrzymanej próbce liczba molekuł metanolu zawierających dokładnie 3 atomy deuteru i 1 atom protu jest 1,55 razy większa niż liczba molekuł metanolu zawierających dokładnie 2 atomy deuteru i 2 atomy protu.

Polecenie:

1. Oblicz procentową zawartość deuteru (w procentach atomowych) w próbce wodoru.
- W obliczeniach przyjmij wartość stałej gazowej $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

5. Porównaj oba diagramy i określ, które z reakcji równoległych bardziej różnią się wartościami energii aktywacji. Oceń, czy jest to zgodne z danymi doświadczalnymi dotyczącymi selektywności reakcji chlorowania i bromowania propanu.
6. Dla porównania, oszacuj różnice energii aktywacji rozpatrywanych wyżej reakcji równoległych ($\Delta E_{a(I,II)}$ i $\Delta E_{a(III,IV)}$) korzystając z równania Arrheniusa oraz wyników obliczeń uzyskanych w punkcie a. Przyjmij, że czynniki przedwykładnicze mają dla tych reakcji taką samą wartość i że temperatura wynosi 298 K.