

## PODSTAWY OBLICZEŃ CHEMICZNYCH DLA MECHANIKÓW

Opracowanie: dr inż. Krystyna Moskwa, dr Wojciech Solarski

### 1. 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:  $T = 298\text{K}$ ,  $p = 101325\text{ Pa}$ . 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  $1^{\circ}$ .

**Ciepło molowe** danej substancji jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 mola substancji o  $1^{\circ}$ .

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

**Wartość opałowa** gazu jest to efekt cieplny powstający w wyniku spalania  $1\text{m}^3$  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:  $C_p - C_v = R = 8,31\text{ J/mol.K}$  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

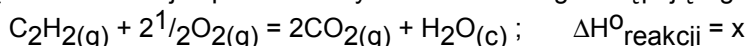
$\Delta H^{\circ}$  - standardowe entalpie tworzenia substratów i produktów.

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.

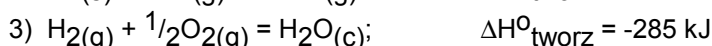
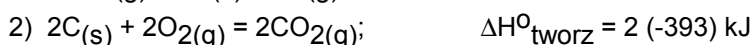
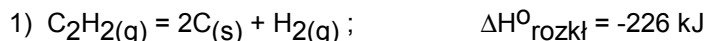
#### 1.1. Przykłady obliczeń termochemicznych.

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

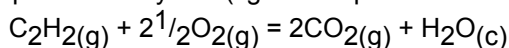
**Rozwiązanie:** Reakcja spalania acetyleny zachodzi wg następującego równania:



**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).



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

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

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

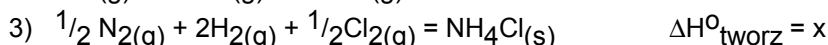
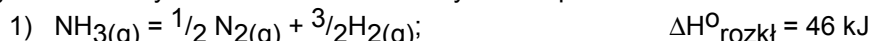
$$\Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = (-2 \cdot 393 - 285) \text{ kJ} - 227 \text{ kJ} = -1298 \text{ kJ}$$

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

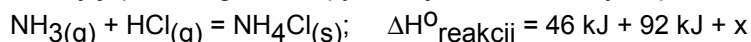
**Przykład 2.** Obliczyć standardową entalpię tworzenia się chlorku amonu opierając się na równaniu:  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -177 \text{ kJ}$

**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:

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

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

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

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

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

**Przykład 3.** Obliczyć wartość opałową gazu ziemnego składającego się z 90% obj. metanu  $\text{CH}_4$ , 5% obj. etanu  $\text{C}_2\text{H}_6$  i 5% obj. azotu.

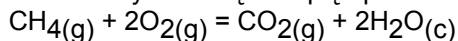
**Rozwiązanie:** Obliczając wartość opałową gazu, efekt cieplny reakcji spalania odnosimy do  $1\text{m}^3 = 1000\text{dm}^3$  gazu zmierzonego w warunkach normalnych. Należy obliczyć ilość moli składników gazu wiedząc, że objętość 1 mola każdego gazu w warunkach normalnych wynosi  $22,4 \text{ dm}^3$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

$$90\% \text{ CH}_4: \quad 900 \text{ dm}^3 / 22,4 \text{ dm}^3 = 40,1 \text{ mola}$$

$$5\% \text{ C}_2\text{H}_6: \quad 50 \text{ dm}^3 / 22,4 \text{ dm}^3 = 2,2 \text{ mola}$$

5%  $\text{N}_2$ : azot jako gaz niepalny pomijamy w obliczeniach.

**1 etap:** Obliczamy molową entalpię spalania metanu wg reakcji:

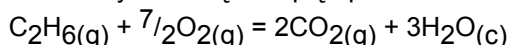


Zgodnie z prawem Hessa:

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

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

**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 MJ.

Tab. I.1.

Standardowe entalpie tworzenia  $\Delta H^\circ$  niektórych związków chemicznych.

Substancje nieorganiczne:

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

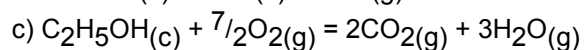
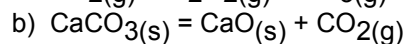
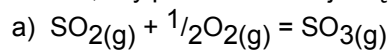
Substancje organiczne:

Nazwa	Wzór	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	Nazwa	wzór	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]
Acetylen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	227	n-Heksan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (g)	-167
Aldehyd oct.	CH <sub>3</sub> CHO(g)	-166	Izobutan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-132
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	83	Kw.mrówkow	HCOOH(c)	-377
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (c)	49	Kwas octowy	CH <sub>3</sub> COOH(c)	-165
n-Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-125	Metan	CH <sub>4</sub> (g)	-75
Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-85	Metanol	CH <sub>3</sub> OH(c)	-239
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(c)	-228	n-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g)	-146
Etylen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52	Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-104
Formaldehyd	HCHO(g)	-116			

## 1.2. Zadania kontrolne

- Podczas spalania 1,6 g siarki w tlenie powstało 14,8 kJ ciepła. Obliczyć standardową entalpię tworzenia  $\text{SO}_2$ .
- Jaki będzie efekt cieplny spalania 1 kg węgla do  $\text{CO}_2$ .
- Ile ciepła powstanie przy spaleniu 1 dm<sup>3</sup> wodoru (zmierzonego w warunkach normalnych), jeżeli produktem reakcji jest para wodna.
- Obliczyć efekt cieplny reakcji redukcji 3 kg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tlenkiem węgla, przebiegającej zgodnie z równaniem:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
- Obliczyć efekt cieplny reakcji spalania 200 g siarki w  $\text{N}_2\text{O}$ , przebiegającej zgodnie z równaniem:  $\text{S}(\text{s}) + 2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{N}_2(\text{g})$
- Obliczyć efekt cieplny reakcji rozkładu 2 kg  $\text{CaCO}_3$  przebiegającej zgodnie z równaniem:  
$$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
- Znając entalpię tworzenia  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz entalpię reakcji:  
$$4\text{FeO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -584 \text{ kJ}$$
Obliczyć standardową entalpię tworzenia  $\text{FeO}$ .
- Obliczyć standardową entalpię tworzenia produktów reakcji mając dane standardowe entalpie tworzenia substratów reakcji oraz reakcje:
  - $2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{SO}_2(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -1750 \text{ kJ}$
  - $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{g}); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -451 \text{ kJ}$
  - $4\text{KOH}(\text{s}) + \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{c}) = 4\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{s}); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -1020 \text{ kJ}$
- Obliczyć standardową entalpię tworzenia substratów reakcji mając dane standardowe entalpie tworzenia produktów reakcji oraz reakcje:
  - $4\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{s}) = 3\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{s}); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -176 \text{ kJ}$
  - $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4(\text{s}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -89 \text{ kJ}$
  - $4\text{KClO}_4(\text{s}) = 2\text{KClO}_3(\text{s}) + 2\text{KCl}(\text{s}) + 5\text{O}_2(\text{g}); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = 60 \text{ kJ}$
  - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{c}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}); \quad \Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = -1875 \text{ kJ}$
- Obliczyć standardowe entalpie reakcji:
  - $3\text{C}(\text{s}) + 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
  - $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$
  - $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{c})$
  - $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
  - $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) = 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 9\text{Fe}(\text{s})$
- Obliczyć standardowe entalpie reakcji spalania:
  - acetyleny  $\text{C}_2\text{H}_2$
  - metanolu  $\text{CH}_3\text{OH}$
  - benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$
  - pentanu  $\text{C}_5\text{H}_{12}$
- Obliczyć ciepło przemiany grafitu w diament, jeżeli znane są standardowe entalpie spalania: grafitu  $\Delta H^\circ = -393 \text{ kJ/mol}$  oraz diamentu  $\Delta H^\circ = -391 \text{ kJ/mol}$ .
- Ile ciepła powstanie przy spaleniu następujących objętości gazów:
  - 100 dm<sup>3</sup> tlenku węgla  $\text{CO}$
  - 120 dm<sup>3</sup> butanu  $\text{C}_4\text{H}_{10}$
  - 2m<sup>3</sup> etanu  $\text{C}_2\text{H}_6$
  - 600 dm<sup>3</sup> heksanu  $\text{C}_6\text{H}_{14}$Objętości gazów zmierzone są w warunkach normalnych, a powstała w czasie reakcji woda jest w stanie pary.
- Ile ciepła powstanie podczas wybuchu 11,2 dm<sup>3</sup> gazu piorunującego (zmierzonego w warunkach normalnych), jeżeli powstała woda będzie w stanie pary?
- Obliczyć wartość opałową gazów o składzie:
  - 40% obj. propanu  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 60% obj. butanu  $\text{C}_4\text{H}_{10}$
  - 55% obj.  $\text{H}_2$ , 5% obj.  $\text{N}_2$ , 40% obj. metanu  $\text{CH}_4$
  - 40% obj.  $\text{H}_2$ , 7% obj.  $\text{CO}$ , 3% obj.  $\text{CO}_2$ , 50% obj. etanu  $\text{C}_2\text{H}_6$Poszczególne wartości opałowe gazów odnieść do spalania 1m<sup>3</sup> gazów zmierzonych w warunkach normalnych.
- Obliczyć, jaką objętość gazów
  - metanu  $\text{CH}_4$
  - acetyleny  $\text{C}_2\text{H}_2$zmierzoną w warunkach normalnych trzeba spalić, aby uzyskać 1 MJ energii.

17. Ustalić, czy poniższe reakcje są egzo- czy endotermiczne:



#### Odpowiedzi do zadań - termochemia

1. -296 kJ/mol

2. -32,7 MJ

3. -10,8 kJ

4. -525 kJ

5. -2862,5 kJ

6. 3560 kJ

7. -264 kJ/mol

8. a) -3438 kJ/mol, b) -1179 kJ/mol

c) -1568,5 kJ/mol

9. a) -1090,25 kJ/mol, b) -1284,5 kJ/mol,

c) -430 kJ/mol, d) -268 kJ/mol

10. a) 463 kJ, b) -99 kJ, c) -632 kJ,  
d) -42 kJ, e) -3349 kJ

11. a) -1254 kJ/mol, b) -636 kJ/mol,  
c) -3130 kJ/mol, d) -3265 kJ/mol

12. -2 kJ

13. a) -1263 kJ, b) -14,17 MJ

c) -127,1 MJ, d) -103,8 MJ

14. -80 kJ

15. a) -107,4 MJ, b) -20,1 MJ, c) -36,9 MJ

16. a)  $28 \text{ dm}^3$ , b)  $17,86 \text{ dm}^3$

17. a) i c) egzotermiczne, b) endotermiczne