

CHEMIA FIZYCZNA
ZESTAW 3
PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI
TERMOCHEMIA.

Nauka o przepływie energii w formie ciepła podczas reakcji chemicznych nazywana jest termochemią. Termochemia jest działem termodynamiki, ponieważ naczynie reakcyjne i jego zawartość stanowią układ, a w wyniku reakcji chemicznych następuje wymiana energii pomiędzy układem a otoczeniem. Możemy więc wykorzystać kalorymetrię do obliczenia energii dostarczonej lub pochłoniętej w formie ciepła przez reakcję i obliczyć ciepło q jako zmianę energii wewnętrznej, jeżeli reakcja zachodzi w stałej objętości, lub jako zmianę entalpii, jeżeli reakcja zachodzi pod stałym ciśnieniem. I na odwrót, jeżeli znamy ΔU lub ΔH reakcji, możemy przewidzieć wartość ciepła wydzielonego podczas reakcji.

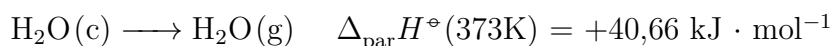
Zmiany entalpii standardowej

Zmiany entalpii zwykle podaje się dla procesów przebiegających w warunkach standardowych. W większości rozważań będziemy stosowali pojęcie zmiany entalpii standardowej, $\Delta H^\ominus$, czyli zmianę entalpii w procesie, w którym początkowe i końcowe substancje znajdują się w stanie standardowym: [Stan standardowy substancji w danej temperaturze do czysta substancja pod ciśnieniem 1 bar.](#)

Na przykład, stan standardowy ciekłego etanolu w temperaturze 298 K to czysty ciekły etanol w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 1 bar. Stan standardowy stałego żelaza w temperaturze 500 K to czyste stałe żelazo w temperaturze 500 K i pod ciśnieniem 1 bar. Zmiana standardowej entalpii reakcji lub procesu fizycznego jest różnicą entalpii produktów w ich stanach standardowych i entalpii substratów w ich stanach standardowych, w tej

samej zadanej temperaturze.

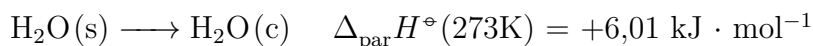
Przykładem zmiany entalpii standardowej jest standardowa entalpia parowania, $\Delta_{\text{par}}H^\circ$, która jest zmianą entalpii, zachodzącą gdy jeden mol cząsteczek czystej cieczy pod ciśnieniem 1 bar ulega odparowaniu i przechodzi do fazy gazowej pod ciśnieniem 1 bar, jak w przypadku wody:



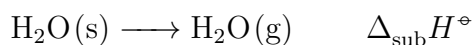
Jak wynika z podanych przykładów, entalpie standardowe mogą być podawane dla dowolnej temperatury. Jednakże temperaturą, dla której podaje się dane termodynamiczne, jest zwyczajowo 298,15 K.

Entalpie przemian fizycznych

Zmiana entalpii standardowej towarzysząca zmianie stanu fizycznego nazywana jest standardową entalpią przemiany fazowej i oznaczana symbolem $\Delta_{\text{pf}}H^\circ$. Przykładem takiej wielkości jest standardowa entalpia parowania, $\Delta_{\text{par}}H^\circ$. Innym przykładem jest standardowa entalpia topnienia, $\Delta_{\text{top}}H^\circ$, czyli zmiana entalpii standardowej towarzysząca przemianie ciała stałego w ciecz, np.:



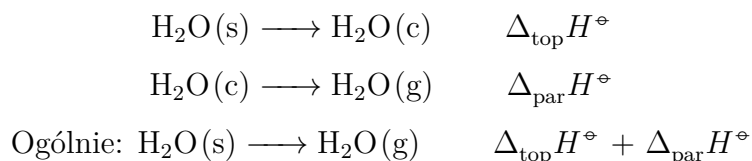
Entalpia jest funkcją stanu, dlatego wartość jej zmiany jest niezależna od drogi przebytej przez układ pomiędzy dwoma stanami. Ta jej cecha jest bardzo ważna, ponieważ wynika z niej, że bez względu na to, w jaki sposób zaszła przemiana pomiędzy określonymi stanem początkowym i stanem końcowym, wynikiem obliczeń będzie zawsze ta sama wartość ΔH° . Na przykład możemy przedstawić przemianę ciała stałego w gaz albo jako sublimację (przemiana bezpośrednia):



Tablica 1: Entalpie przemian

Przemiana	Proces	Symbol
Przemiana	faza $\alpha \longrightarrow$ faza β	$\Delta_{\text{pf}}H^\ominus$
Topnienie	$s \longrightarrow c$	$\Delta_{\text{top}}H^\ominus$
Parowanie	$c \longrightarrow g$	$\Delta_{\text{par}}H^\ominus$
Sublimacja	$s \longrightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus$
Mieszanie	substancje czyste $\longrightarrow$ mieszanina	$\Delta_{\text{miesz.}}H^\ominus$
Rozpuszczanie	substancja rozpuszczana $\longrightarrow$ roztwór	$\Delta_{\text{rozp.}}H^\ominus$
Hydratacja	$X^\pm(g) \longrightarrow X^\pm(\text{aq})$	$\Delta_{\text{hydr}}H^\ominus$
Atomizacja	cząsteczki(s, c, g) $\longrightarrow$ atomy(g)	$\Delta_{\text{atom}}H^\ominus$
Jonizacja	$X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^-$	$\Delta_{\text{jon}}H^\ominus$
Przyłączanie e^-	$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{pe}}H^\ominus$
Reakcja	substraty $\longrightarrow$ produkty	$\Delta_{\text{r}}H^\ominus$
Spalanie	związki(s, c, g) + $\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g)$	$\Delta_{\text{spal}}H^\ominus$
Tworzenie	pierwiastki $\longrightarrow$ związek	$\Delta_{\text{tw}}H^\ominus$

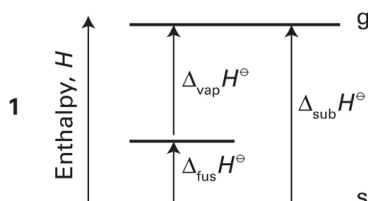
albo jako proces dwuetapowy, w którym najpierw następuje topnienie ciała stałego a później parowanie cieczy:



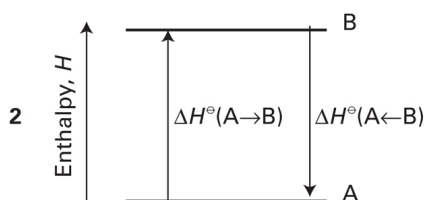
Końcowy wynik uzyskany na drodze pośredniej jest taki sam, jak otrzymany na drodze bezpośredniej, dlatego całkowita zmiana entalpii jest taka sama w obu przypadkach (1). Możemy więc wnioskować, że w przypadku procesów zachodzących w tej samej temperaturze

$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = \Delta_{\text{top}}H^\ominus + \Delta_{\text{par}}H^\ominus \quad (1)$$

Ponieważ entalpie topnienia są zawsze dodatnie, można bezpośrednio wnioskować, że w danej temperaturze entalpia sublimacji danej substancji jest większa niż jej entalpia parowania.



Kolejną konsekwencją faktu, że H jest funkcją stanu, jest to, że zmiany entalpii standardowej danego procesu i procesu odwrotnego mają przeciwne znaki (2):



Na przykład entalpia parowania wody wynosi $+44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ w temperaturze 298 K, a zatem entalpia jej skraplania w tej temperaturze wynosi $-44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Entalpia sieci, ΔH_L , jest zmianą standardowej molowej entalpii tego procesu. Entalpia sieci jest równa energii wewnętrznej sieci w temperaturze $T = 0$. W temperaturach zbliżonych do pokojowej entalpia i energia różni się zaledwie o kilka kilodżuli na mol, dlatego też różnica ta jest zwykle zaniedbywana.

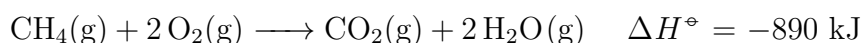
Eksperymentalne wartości entalpii sieci otrzymuje się przez zastosowanie cyklu Borna-Habera. Jest to zamknięta sekwencja procesów, zaczynająca się i kończąca tym samym stanem, w której jednym z etapów jest powstawanie stałego związku z odseparowanych od siebie (nieoddziałujących ze sobą)

jonów w fazie gazowej.

Przykład zastosowania cyklu Borna-Habera na osobnym pliku.

Entalpie przemian chemicznych

Rozważmy teraz zmiany entalpii, które towarzyszą reakcjom chemicznym. Istnieją dwie metody przedstawiania zmiany entalpii towarzyszącej reakcji chemicznej. Jedną z nich jest równanie termochemiczne, które jest połączeniem równania reakcji i wartości odpowiedniej zmiany entalpii standardowej:

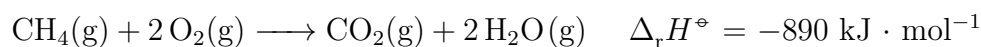


ΔH° jest zmianą entalpii, następującą w wyniku przemiany substratów, znajdujących się w stanie standardowym, w produkty, również znajdujące się w stanie standardowym:

czyste, oddzielone od siebie substraty w stanie standardowym $\longrightarrow$ czyste, oddzielone od siebie produkty w stanie standardowym

Z wyjątkiem reakcji jonowych w roztworze zmiany entalpii towarzyszące mieszaniu i rozdzielaniu są nieznaczne w porównaniu ze zmianą entalpii, która następuje w wyniku samej reakcji. W przypadku spalania metanu wartość standardowej entalpii odnosi się do reakcji przebiegającej w temperaturze 298,15 K, w której 1 mol CH_4 , w postaci czystego gazowego metanu pod ciśnieniem 1 bar reaguje całkowicie z 2 molami O_2 w postaci czystego tlenu i powstaje 1 mol CO_2 w postaci czystego gazowego dwutlenku węgla pod ciśnieniem 1 bar oraz 2 mole H_2O w postaci czystej ciekłej wody pod ciśnieniem 1 bar.

Drugą metodą jest zapisanie reakcji chemicznej, a następnie podanie standardowej entalpii reakcji, $\Delta_r H^\circ$, na przykład dla reakcji spalania metanu:



Dla reakcji w postaci: $2A + B \longrightarrow 3C + D$ $\Delta_r H^\circ$ wynosi:

$$\Delta_r H^\circ = [3H_m^\circ(C) + H_m^\circ(D)] - [2H_m^\circ(A) + H_m^\circ(B)]$$

gdzie $H_m^\circ(J)$ jest standardową molową entalpią substancji J w danej temperaturze. Należy zwrócić uwagę, że obecność jednostki mol w wartości $\Delta_r H^\circ$ wynika bezpośrednio z faktu, że w równaniu tym występują entalpie molowe. Wartość $\Delta_r H^\circ$ przeliczona „na mol” jest otrzymywana przez uwzględnienie współczynników stechiometrycznych w równaniu chemicznym. W tym przypadku przeliczenie $\Delta_r H^\circ$ „na mol” oznacza „na 2 mole A”, „na mol B”, „na 3 mole C” i „na mol D”. W ogólnym przypadku:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{substraty}} \nu H_m^\circ \quad (2)$$

W tym równaniu molowa entalpia każdego z reagentów pomnożona jest przez jego bezwymiarowy i dodatni współczynnik stechiometryczny, ν . Ta formalna definicja jest niestety mało praktyczna, ponieważ bezwzględne wartości standardowych molowych entalpii nie są znane.

Prawo Hessa

Wartości standardowych entalpii jednych reakcji można wykorzystać do obliczenia nieznanej wartości entalpii innej reakcji. Wyrażona w ten sposób pierwsza zasada termodynamiki nosi nazwę **prawa Hessa**:

Standardowa entalpia danej reakcji jest sumą algebraiczną standardowych entalpii pojedynczych reakcji, na które można tę reakcję podzielić.

Poszczególne reakcje niekoniecznie muszą być możliwe do zrealizowania w praktyce, mogą to być reakcje hipotetyczne. Jedynym wymogiem, jaki muszą spełniać, jest to, by ich równania odpowiednio się bilansowały. Termodynamiczną podstawą tego prawa jest niezależność wartości $\Delta_r H^\circ$ od drogi.

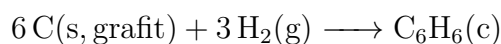
Wynika z niej, że wychodząc z określonych substratów i poddając je dowolnej sekwencji reakcji (w tym również jedynie hipotetycznych) w celu otrzymania określonych produktów, otrzymujemy tę samą zmianę entalpii. Znaczenie prawa Hessa polega na tym, że pozwala ono otrzymać dane dotyczące interesującej nas reakcji, które mogą być trudne do uzyskania bezpośrednio na drodze eksperymentu, przez wykorzystanie danych dotyczących innych reakcji.

Standardowe entalpie tworzenia

Standardowa entalpia tworzenia substancji, $\Delta_f H^\circ$, jest standardową entalpią reakcji tworzenia tego związku z pierwiastków znajdujących się w odpowiednich dla nich stanach odniesienia.

Stanem odniesienia pierwiastka jest jego stan najbardziej stabilny w danej temperaturze i pod ciśnieniem 1 bar.

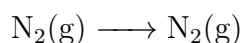
Na przykład w temperaturze 298 K stanem odniesienia dla azotu jest gazowy azot, dla rtęci jest nim ciekła rtęć, dla węgla jest to grafit, a dla cyny jest jej biała (metaliczna) odmiana. Istnieje jeden wyjątek od zasady dotyczącej stanów odniesienia, mianowicie w przypadku fosforu stanem odniesienia jest fosfor biały - odmiana alotropowa tego pierwiastka, która nie jest najbardziej stabilna, natomiast jest ona najłatwiej odtwarzalną jego postacią. Standardowe entalpie tworzenia są wyrażane w przeliczeniu na mol cząsteczek lub, w przypadku substancji jonowych, mol jednostek formalnych występujących we wzorze chemicznym związku. Na przykład standardowa entalpia tworzenia ciekłego benzenu w temperaturze 298 K dotyczy reakcji:



i wynosi $+49,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Standardowe entalpie tworzenia pierwiastków w ich stanach odniesienia wynoszą zero we wszystkich temperaturach, ponieważ można je uważać za entalpie wirtualnych reakcji

Na przykład:



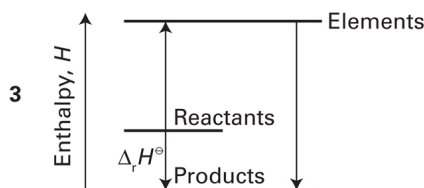
Definicja standardowej entalpii tworzenia jonów w roztworze sprawia pewien problem, ponieważ nie jest możliwe otrzymanie roztworu zawierającego wyłącznie kationy albo wyłącznie aniony.

Problem ten rozwiązano, ustalając, że jeden z jonów, zgodnie z konwencją jest nim jon wodorowy, ma zerową standardową entalpię tworzenia:

$$\Delta_{\text{tw}}H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

Entalpia reakcji wyrażona przez entalpię tworzenia

Hipotetycznie możemy uważać reakcję za proces, który przebiega najpierw przez rozkład substratów na pierwiastki, po którym następuje powstawanie produktów z tych pierwiastków. Wartość $\Delta_{\text{r}}H^\ominus$ sumarycznej reakcji jest sumą entalpii tych reakcji rozkładu i tworzenia. Ponieważ rozkład jest procesem odwrotnym do tworzenia, entalpia etapu rozkładu ma znak przeciwny do znaku entalpii tworzenia (3).



Znajomość entalpii tworzenia odpowiednich substancji jest zatem wystarczająca, by obliczyć entalpię dowolnej reakcji zgodnie z równaniem

$$\Delta_{\text{r}}H^\ominus = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_{\text{tw}}H^\ominus - \sum_{\text{substraty}} \nu \Delta_{\text{tw}}H^\ominus \quad (3)$$

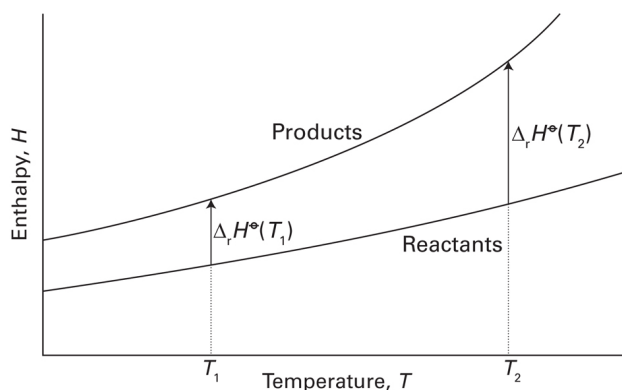
w którym entalpie tworzenia wszystkich substancji pomnożone są przez ich współczynniki stechiometryczne. To równanie jest praktyczną wersją formalnej definicji entalpii reakcji danej równaniem (2). Bardziej skomplikowana wersja tego wyrażenia zawiera liczby stechiometryczne ν_J , które należy odróżnić od współczynników stechiometrycznych. Liczby stechiometryczne są dodatnie dla produktów i ujemne dla substratów. Możemy więc napisać:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_{\text{tw}} H^\ominus(J) \quad (4)$$

Liczby stechiometryczne, które mają znak dodatni lub ujemny, są oznaczane jako ν_J lub $v(J)$. Współczynniki stechiometryczne, które są zawsze dodatnie, są oznaczane po prostu jako ν (bez indeksu dolnego).

Zależność entalpii reakcji od temperatury

Standardowe entalpie wielu ważnych reakcji zostały zmierzone w różnych temperaturach. Jednakże nawet nie znając entalpii reakcji w danej temperaturze, można ją obliczyć, znając pojemności cieplne i entalpię reakcji w jakiejś innej temperaturze (rys. 1). W wielu przypadkach pojemności cieplne są wyznaczone z większą dokładnością niż entalpie reakcji, dlatego metoda, którą teraz opiszę, jest bardziej dokładna niż bezpośredni pomiar entalpii reakcji w podwyższonej temperaturze, o ile dysponujemy odpowiednimi danymi.



Rysunek 1: Jeśli temperatura wzrasta, entalpia zarówno substratów jak i produktów zwiększa się, ale niekoniecznie w takim samym stopniu. W obu przypadkach zmiana entalpii zależy od pojemności cieplnych tych substancji. Zmiana entalpii reakcji odzwierciedla różnicę w zmianach ich entalpii

Z równania (??) ($dH = C_p dT$) wynika, że gdy temperatura substancji rośnie od T_1 , do T_2 , jej entalpia zmienia się od $H(T_1)$ do

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (5)$$

przy założeniu, że w tym zakresie temperatur nie zachodzi żadna przemiana fazowa. Ponieważ równanie to odnosi się do każdej substancji biorącej udział

w reakcji, standardowa entalpia reakcji zmienia się z $\Delta_r H^\ominus(T_1)$ do

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT \quad (6)$$

W powyższym równaniu $\Delta_r C_p^\ominus$ jest różnicą molowych pojemności cieplnych produktów i substratów w warunkach standardowych z wagami równymi współczynnikom stechiometrycznym występującym w równaniu reakcji:

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_{\text{produkty}} \nu_{p,m} C^\ominus - \sum_{\text{substraty}} \nu_{p,m} C^\ominus \quad (7)$$

lub w notacji zastosowanej w równaniu (4):

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_J \nu_J C_{p,m}^\ominus(J) \quad (8)$$

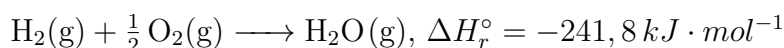
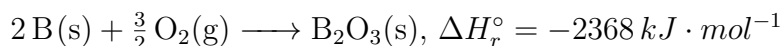
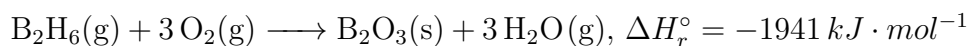
Równanie (6) jest znane jako prawo Kirchhoffa. Zwykle założenie, że $\Delta_r C_p^\ominus$ jest niezależne od temperatury, jest dobrym przybliżeniem, przynajmniej w odpowiednio wąskim zakresie temperatury. Chociaż poszczególne pojemności cieplne mogą się zmieniać, ich różnica zmienia się w mniejszym stopniu. W niektórych przypadkach uwzględnić można zależność temperaturową pojemności cieplnych, stosując równ. (??).

Zadania:

2C.1(b) Dla etanolu $\Delta H_{par}^\circ = 43,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Oblicz q , w , ΔH i ΔU , gdy 1,75 mola $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(c)$ zostaje odparowane w temp. 260 K pod ciśnieniem 1 bar.

2C.2(b) Standardowa entalpia tworzenia fenolu wynosi $-165,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Oblicz jego standardową entalpię spalania.

2C.3(b) Na podstawie następujących danych oblicz ΔH_{tw}° diboranu, $\text{B}_2\text{H}_6(g)$, w temp. 298 K:

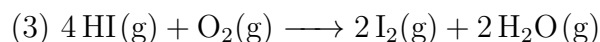
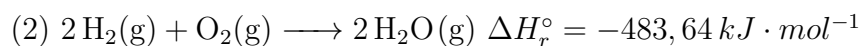
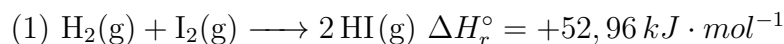


2C.4(b) Wiedząc, że standardowa entalpia tworzenia $\text{HI}(aq)$ wynosi $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, oblicz wartość $\Delta H_{tw}^\circ(I^-, aq)$.

2C.5(b) Wskutek spalenia 225 mg antracenu, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(s)$, w bombie kalorymetrycznej temperatura wzrosła o 1,75 K. Oblicz stałą kalorymetru. O ile stopni wzrośnie temperatura, jeśli 125 mg fenolu, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(s)$, zostanie spalone w kalorymetrze w takich samych warunkach?

$$\Delta H_{spal}^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{10}, s) = -7061 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2C.6(b) Mając dane reakcje (1) i (2), oblicz (i) ΔU_r° i ΔH_r° reakcji (3), ΔH_{tw}° $\text{HI}(g)$ i $\text{H}_2\text{O}(g)$ w temp. 298 K.



2C.7(b) Dla reakcji $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}) + 15\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 14\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\Delta U_r^\circ = -772,7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ w temp. 298 K. Oblicz ΔH_r° .

2C.8(b) Oblicz ΔH_r° i ΔU_r° w temp. 298 K i ΔH_r° w temp. 427 K dla uwodornienia etynu (acetyleny) do etenu (etyleny) na podstawie entalpii spalania i pojemności cieplnych podanych w tablicach termodynamicznych (osobny plik na stronie).

2C.9(b) Oblicz ΔH_r° w temp. 750 K dla reakcji:

$\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$, korzystając z tablicowej wartości entalpii tworzenia $\text{NH}_3(\text{g})$ w temp. 298K i danych dotyczących temperaturowej zależności pojemności cieplnych zebranych w tablicach termodynamicznych (osobny plik).

2C.10(b) Zaproponuj cykl termodynamiczny, pozwalający obliczyć entalpię hydratacji jonów Ca^{2+} , korzystając z następujących danych:

entalpia sublimacji $\text{Ca}(\text{s})$: $+178,2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

entalpia pierwszej i drugiej jonizacji $\text{Ca}(\text{g})$:

$589,7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ i $1145\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

entalpia parowania bromu: $+30,91\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

entalpia dysocjacji $\text{Br}_2(\text{g})$: $+192,9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

entalpia przyłączenia elektronu przez $\text{Br}(\text{g})$: $-331,0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

entalpia rozpuszczania $\text{CaBr}_2(\text{s})$: $-103,1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

entalpia hydratacji $\text{Br}(\text{g})$: $-289\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.