



MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ



Maria Norek

Określanie warunków prowadzenia procesów chemicznych 311[31].Z1.01

Poradnik dla ucznia

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2006

Recenzenci:

mgr inż. Beata Misiek-Wachowska

mgr inż. Andrzej Wachowski

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z1.01 „Określanie warunków prowadzenia procesów chemicznych” zawartego w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej 311[31].

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	3
2. Wymagania wstępne	5
3. Cele kształcenia	6
4. Materiał nauczania	7
4.1. Klasyfikacja reakcji chemicznych ze względu na stan skupienia reagentów	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	8
4.1.3. Ćwiczenia	8
4.1.4. Sprawdzian postępów	10
4.2. Szybkość reakcji chemicznej, kataliza	11
4.2.1. Materiał nauczania	11
4.2.2. Pytania sprawdzające	15
4.2.3. Ćwiczenia	16
4.2.4. Sprawdzian postępów	19
4.3. Równowaga chemiczna	20
4.3.1. Materiał nauczania	20
4.3.2. Pytania sprawdzające	23
4.3.3. Ćwiczenia	23
4.3.4. Sprawdzian postępów	24
4.4. Efekty energetyczne przemian chemicznych. Funkcje termodynamiczne	25
4.4.1. Materiał nauczania	25
4.4.2. Pytania sprawdzające	30
4.4.3. Ćwiczenia	30
4.4.4. Sprawdzian postępów	32
5. Sprawdzian osiągnięć	33
6. Literatura	38

1. WPROWADZENIE

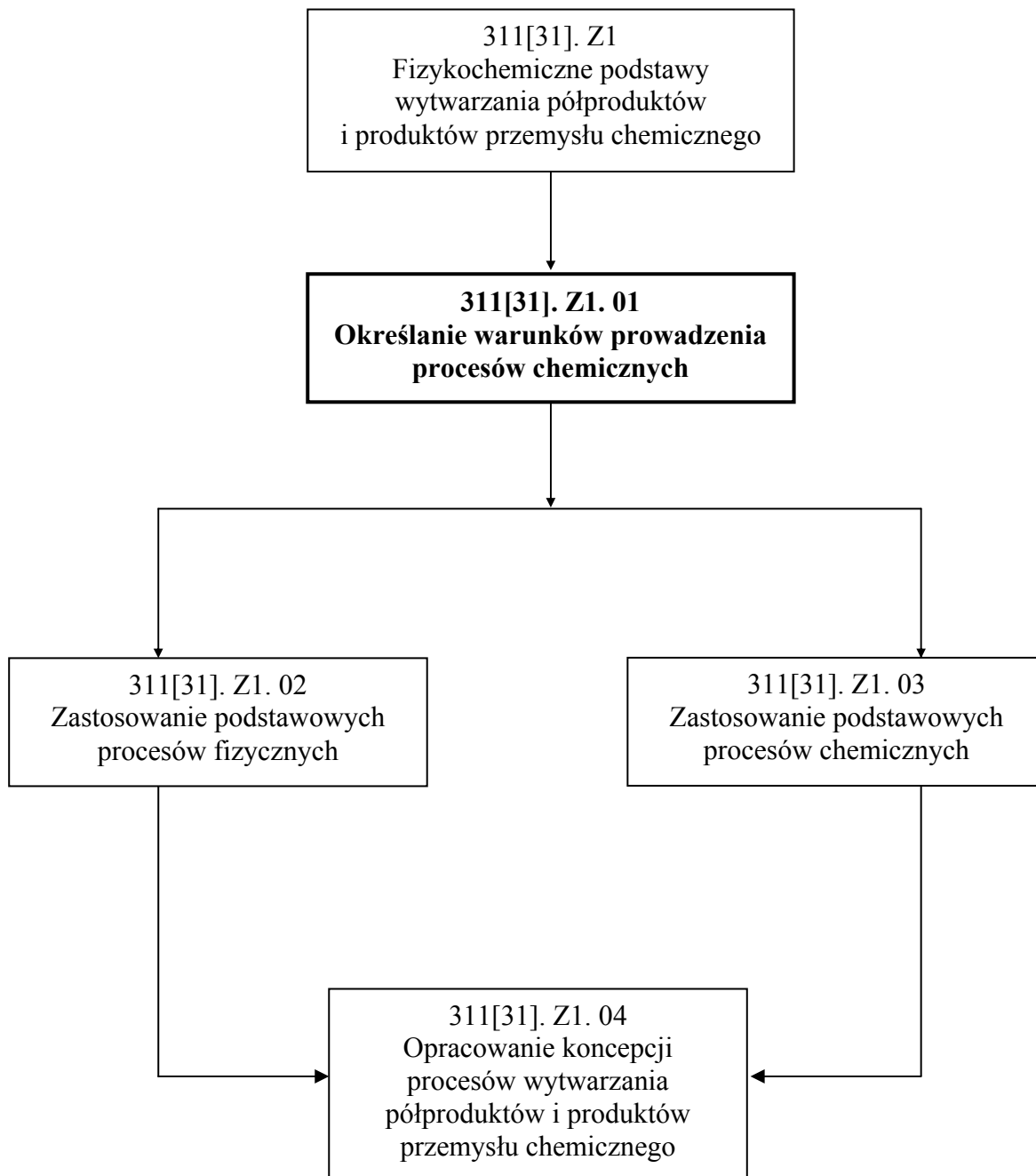
Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o zastosowaniu podstawowych procesów chemicznych i określaniu warunków ich prowadzenia, a także ułatwi Ci wykonanie ćwiczeń i interpretację wyników oraz obliczeń stechiometrycznych i efektów energetycznych procesów chemicznych.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej;
- cele kształcenia, jakie powinieneś opanować w wyniku procesu kształcenia, materiał nauczania, który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. Obejmuje on wiadomości, dotyczące opisu wpływu czynników na stan równowagi i szybkość reakcji chemicznej, efektów energetycznych, termodynamicznej interpretacji przemian fizycznych i chemicznych, pytania sprawdzające wiedzę potrzebną do wykonania ćwiczeń, tematy ćwiczeń, sposoby wykonania ćwiczeń, wyposażenie stanowisk pracy oraz sprawdzian postępów;
- sprawdzian osiągnięć, umożliwiający sprawdzenie Twoich umiejętności ukształtowanych podczas realizacji tej jednostki modułowej. Zaliczenie sprawdzianu potwierdzi osiągnięcie celów kształcenia;
- literaturę.

Bezpieczeństwo i higiena pracy

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznasz podczas trwania nauki.



Schemat układu jednostek modułowych

2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji,
- posługiwać się poprawną nomenklaturą i symboliką chemiczną,
- posługiwać się pojęciami: szybkość reakcji chemicznej, katalizator, stan i stała równowagi chemicznej, reakcje egzo- i endotermiczne,
- zapisywać wyrażenie na stężeniową stałą równowagi dowolnej reakcji odwracalnej na podstawie jej równania stechiometrycznego,
- określić jakościowo skład mieszaniny reakcyjnej,
- interpretować schematyczne wykresy zmian energii układu w reakcjach egzo- i endotermicznych, stosując pojęcie energii aktywacji,
- rozpoznawać podstawowy sprzęt laboratoryjny,
- przestrzegać przepisów bhp w pracowni chemicznej.

3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- scharakteryzować podstawowe procesy chemiczne,
- określić warunki prowadzenia podstawowych reakcji chemicznych,
- wykonać obliczenia stechiometryczne dla podstawowych przemian chemicznych zachodzących w warunkach rzeczywistych,
- obliczyć efekty energetyczne przemian chemicznych,
- określić wpływ zmian temperatury, ciśnienia i stężenia na szybkość reakcji chemicznej,
- określić wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznej,
- określić wpływ zmian temperatury, ciśnienia i stężenia na stan równowagi chemicznej,
- zinterpretować wyniki badań laboratoryjnych,
- zastosować przepisy bhp oraz ochrony przeciwpożarowej podczas wykonywania prac laboratoryjnych.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

4.1. Klasyfikacja reakcji chemicznych ze względu na stan skupienia reagentów

4.1.1. Materiał nauczania

Podczas każdej reakcji chemicznej zachodzi zmiana substancji, która zawsze zachodzi ze zmianą właściwości fizycznych. Przemiany fizyczne mogą zachodzić niezależnie od przemian chemicznych, ale przemianom chemicznym zawsze towarzyszą przemiany fizyczne. Zmiana właściwości fizycznych reagentów jest objawem zachodzącej reakcji chemicznej.

Różnorodność procesów chemicznych zachodzących w przyrodzie jest ogromna. Klasyfikując je można stosować różne kryteria.

Podział reakcji chemicznych oparty na liczbie faz występujących w układzie reagującym: jednofazowe (homogeniczne) i wielofazowe (heterogeniczne).

Możliwość zajścia reakcji jest uzależniona od następujących czynników:

- swobody ruchu cząsteczek w układzie,
- stanu energetycznego cząsteczek,
- wielkości sił przyciągających między cząsteczkami jako funkcji wzajemnej odległości cząsteczek,
- czynników przestrzennych.

Swoboda ruchu cząsteczek w układzie powoduje, że reakcje ze stosunkowo największą łatwością i szybkością zachodzą w układach gazowych, trudniej w cieczach, najtrudniej w ciałach stałych.

Przebieg niektórych reakcji tłumaczy mechanizm, polegający na spotkaniu się cząsteczek substratów, przegrupowaniu atomów i elektronów w chwili zderzenia oraz oddaleniu się od siebie utworzonych cząsteczek produktów. Inny model zakłada, że reakcja obejmuje szereg etapów, z których każdy polega na prostych przemieszczeniach atomów lub elektronów.

Przyjmując, że reakcja zachodzi etapami, zakłada się występowanie produktów przejściowych, utworzonych przez substraty w pierwszym etapie reakcji i przekształcających się w wyniku dalszej reakcji w produkty ostateczne. Zależnie od postulowanego teoretycznie lub znalezionej doświadczalnie typu produktu przejściowego można podzielić reakcje na rodnikowe oraz jonowe, czyli polarne.

Reakcje w fazie gazowej przebiegają na ogół z udziałem wolnych rodników. Według tego mechanizmu zachodzą również niektóre ważne reakcje w rozpuszczalnikach niepolarnych, np. większość reakcji inicjowanych przez światło, tzw. reakcji fotochemicznych. Charakterystyczne dla tych reakcji jest fakt, że produkty pośrednie, jak również substraty i produkty są elektrycznie obojętne, oraz że niektóre produkty pośrednie zawierają niesparowany elektron, stanowią więc wolne rodniki.

W reakcjach jonowych prawie każde albo prawie każde zderzenie lub zbliżenie się dwóch jonów o przeciwnych ładunkach może powodować reakcję, natomiast w przypadku cząstek obojętnych tylko niektóre zderzenia wywołują reakcję chemiczną.

Do reakcji jonowych należy natomiast większość reakcji, zarówno związków nieorganicznych, jak i organicznych zachodzących w roztworze. W reakcjach takich produkty pośrednie stanowią naładowane cząstki jonowe. Mogą one być po prostu jonami występującymi w roztworach wodnych, choć wielu z takich cząstek nie obserwuje się bezpośrednio.

Gdy reagują ze sobą substancje tworzące różne fazy, reakcja zachodzi na granicy faz. Szybkość takich reakcji zależy więc nie tylko od rodzaju substancji lecz również od wielkości powierzchni rozdziału faz oraz szybkości doprowadzania substratów do granicy faz i odprowadzania od niej produktów. Mieszanie przyspiesza reakcję w układach wielofazowych, takich jak np. roztwarzanie ciał stałych w kwasach. W licznych reakcjach wielofazowych gromadzący się przy granicy faz produkt zmniejsza szybkość reakcji, więc mieszanie jest czynnikiem przyspieszającym.

4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jak dzieli się reakcje ze względu na liczbę faz reagentów?
2. W jakich układach mogą najszybciej zachodzić reakcje ze względu na swobodę ruchu cząstek?
3. Jak dzieli się reakcje ze względu na charakter produktu przejściowego?
4. Jak wpływa mieszanie na szybkość reakcji w układach wielofazowych?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oblicz składy mieszanin gazowych w procentach masowych i objętościowych.

Zadania do rozwiązania.

- Mieszanina zawiera 70% masowych wodoru i 30% masowych tlenu. Oblicz procentowy skład objętościowy.
- Oblicz procentowy skład masowy mieszaniny zawierającej 25% objętościowych tlenku siarki(IV) oraz tlen.
- Mieszanina zawiera 2 mole tlenku węgla(II) i 3 mole tlenku węgla(IV). Oblicz zawartość procentową tlenku węgla(II) w procentach masowych i objętościowych.
- Jaki warunek muszą spełniać masy molowe gazów w mieszaninie dwuskładnikowej, aby stosunek masowy był równy stosunkowi objętościowemu?

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zapisać wzory na zawartość procentową (masową i objętościową) składnika w mieszaninie,
- 2) podać wartość objętości molowej gazów w warunkach normalnych,
- 3) zapisać wzór na objętość molową gazu (warunki normalne),
- 4) zapisać wzory pozwalające na przeliczenie składu molowego mieszaniny gazowej na jej masę i objętość,
- 5) wykonać obliczenia,
- 6) sprawdzić poprawność wykonania ćwiczenia.

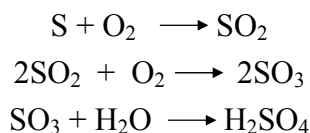
Wyposażenie stanowiska pracy:

- układ okresowy pierwiastków chemicznych,
- kalkulator,
- materiał nauczania z punktu 4.1.1.,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 2

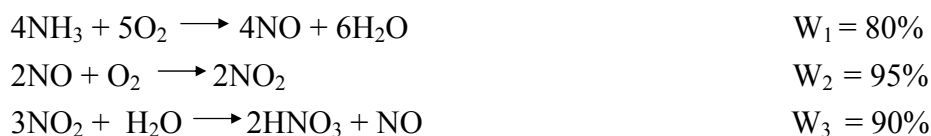
Oblicz niezbędną ilość surowców z uwzględnieniem wydajności reakcji chemicznej.
Zadania do rozwiązania.

- Oblicz, ile kg amoniaku należy użyć do otrzymania 100 m³ NO (warunki normalne). Wydajność reakcji utleniania NH₃ do NO wynosi 90%.
- Kwas siarkowy (VI) powstaje w wyniku następujących reakcji:



Oblicz całkowitą wydajność reakcji otrzymywania kwasu siarkowego (VI), jeżeli wiadomo, że z 20 kg siarki powstają 42 kg kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 96%.

- Kwas azotowy (V) powstaje w wyniku trzech następujących po sobie reakcji o podanych obok wydajnościach:



Oblicz, ile kg NH₃ należy użyć w celu otrzymania 1 t 65% HNO₃.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zapisać wzór na wydajność reakcji,
- 2) zapisać wzór na wydajność reakcji przebiegających przez szereg etapów o różnych wydajnościach,
- 3) wykonać obliczenia,
- 4) sprawdzić poprawność wykonania ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- układ okresowy pierwiastków chemicznych,
- kalkulator,
- materiał nauczania z punktu 4.1.1.,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 3

Oblicz niezbędną ilość surowców z uwzględnieniem ich czystości.

Zadania do rozwiązania.

- Oblicz masę wapienia, zawierającego 75% węglanu wapnia, który należy wyprażyć w celu otrzymania 29 kg tlenku wapnia.
- Ile kg żelaza można otrzymać z 500 kg magnetytu (Fe₃O₄) zawierającego 10% zanieczyszczeń.
- 10 g stali spalono w strumieniu tlenu i otrzymano 0,2 g CO₂. Ile procent węgla zawierała stal.
- Oblicz ilość koksu, zawierającego 90% węgla, z którego w reakcji z parą wodną można otrzymać 1500 m³ wodoru. Produktami reakcji zgazowania węgla są CO i H₂.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zapisać równania reakcji,
- 2) wykonać obliczenia uwzględniając czystość surowców,
- 3) sprawdzić poprawność wykonania ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- układ okresowy pierwiastków chemicznych,
- kalkulator,
- materiał nauczania z punktu 4.1.1.,
- literatura z rozdziału 6.

4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) podzielić reakcje ze względu na liczbę faz reagentów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wyjaśnić w jakich układach mogą najszybciej zachodzić reakcje ze względu na swobodę ruchu cząstek?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) podzielić reakcje ze względu na charakter produktu przejściowego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) wyjaśnić jak wpływa mieszanie na szybkość reakcji w układach wielofazowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) obliczyć wydajność reakcji na podstawie ilości reagentów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) obliczyć niezbędną ilość surowców z uwzględnieniem wydajności reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) obliczyć niezbędną ilość surowców z uwzględnieniem ich czystości?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) obliczyć skład mieszaniny gazowej w procentach masowych i objętościowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.2. Szybkość reakcji chemicznej, kataliza

4.2.1. Materiał nauczania

Reakcje chemiczne przeprowadzane w określonych warunkach cechują się różną szybkością. Przykładem reakcji przebiegających bardzo szybko są reakcje wytrącania osadów, zobojętnienia lub reakcje spalania. Przebieg innych reakcji jest natomiast wolniejszy, można w nich śledzić stopniowe gromadzenie się produktu. W ten sposób zachodzą reakcje większości związków organicznych, na przykład reakcja estryfikacji, w której zapach estru staje się wyczuwalny dopiero po kilku minutach od rozpoczęcia reakcji. Natomiast do bardzo wolnych reakcji należą między innymi procesy utleniania, jak rdzewienie wyrobów żelaznych lub tworzenie patyny na miedzi, które w warunkach normalnych trwają kilka, kilkanaście lub nawet kilkadziesiąt lat.

Badaniem szybkości przebiegu reakcji chemicznych oraz określaniem wpływu różnych czynników na szybkość reakcji zajmuje się kinetyka chemiczna.

Szybkość reakcji chemicznej jest to stosunek zmiany stężenia reagentów do czasu, w który ta zmiana zachodzi:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Znak (-) odnosi się do sytuacji, kiedy szybkość reakcji jest mierzona ubytkiem stężenia substratów, a znak (+) – kiedy szybkość reakcji jest mierzona przyrostem stężenia produktów. Jeżeli stężenia reagentów wyrazi się w mol/dm³, a czas w sekundach, to jednostką szybkości reakcji jest mol · dm⁻³ · s⁻¹.

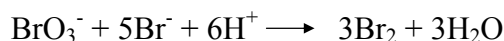
Często okazuje się, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia substratów w odpowiednich potęgach. Na przykład szybkość może być proporcjonalna do stężeń dwóch reagentów A i B, wówczas:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

gdzie każde stężenie jest podniesione do pierwszej potęgi. Współczynnik k nosi nazwę stałej szybkości reakcji. Stała ta jest niezależna od stężeń, natomiast zależy od temperatury. Doświadczalnie wyznaczone równanie tego typu nosi nazwę równania kinetycznego reakcji. Bardziej formalnie równanie kinetyczne jest równaniem, które wyraża szybkość reakcji chemicznej jako funkcję stężenia wszystkich reagentów występujących w stechiometrycznym zapisie reakcji chemicznej:

$$v = f([A], [B], \dots)$$

Równanie kinetyczne wyznacza się doświadczalnie i w ogólności nie można go zapisać na podstawie równania stechiometrycznego reakcji chemicznej. Na przykład dla reakcji:



równanie ma postać:

$$v = k \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{H}^+]$$

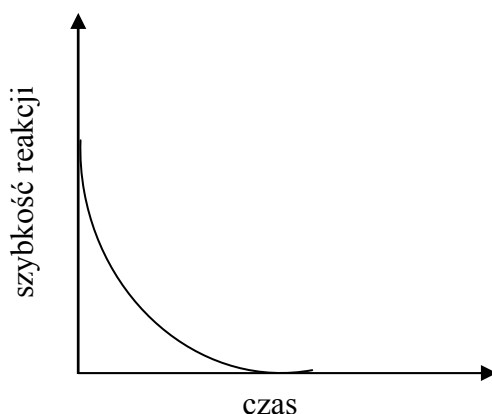
W niektórych przypadkach równanie kinetyczne odzwierciedla stechiometrię reakcji, lecz ta zbieżność jest albo przypadkowa, albo też przedstawia szczególną cechę reakcji.

Praktyczne znaczenie równania kinetycznego polega na tym, że jeśli raz się je wyznaczy oraz określi wartość stałej szybkości, znając skład mieszaniny reakcyjnej, można przewidywać szybkość reakcji. Ponadto można określić skład mieszaniny reakcyjnej w końcowej fazie przebiegu reakcji.

Szybkość reakcji zależy od szeregu różnorodnych czynników, przede wszystkim zaś od rodzaju reagujących składników, ich stężenia (lub ciśnienia), temperatury, obecności katalizatora oraz cech środowiska reakcji, np. rodzaju rozpuszczalnika.

Wpływ zmian stężenia na szybkość reakcji chemicznych

Możliwość spotkania się dwóch reagujących cząsteczek w ośrodku gazowym lub ciekłym jest tym większa, im więcej tych cząsteczek znajduje się w jednostce objętości. W miarę przebiegu reakcji liczba cząsteczek, które jeszcze nie przereagowały, coraz bardziej się zmniejsza, a tym samym szybkość reakcji stopniowo maleje według krzywej, dążącej do zera.



Rys. 1. Ogólna zależność szybkości reakcji chemicznej od czasu [źródło własne]

W praktyce zwykle, po pewnym czasie przebiegu reakcji stężenie substratów osiąga taką wartość, że szybkość dalszych przemian można uznać za równą zero.

Wzrost stężenia substratów (lub ich ciśnienia cząstkowych, gdy reakcje zachodzą w fazie gazowej) powoduje zwiększenie szybkości reakcji chemicznej.

W wypadku użycia do reakcji substancji stałych nie można zwiększyć ich stężenia, można natomiast je bardziej rozdrobnić. Prowadzi to do zwiększenia powierzchni, którą stały reagent kontaktuje się z pozostałymi substratami, a tym samym do przyspieszenia przebiegu reakcji. Największą szybkością charakteryzują się zwykle reakcje między substratami znajdującymi się w tej samej fazie (np. w roztworze albo w fazie gazowej).

Wpływ zmian temperatury na szybkość reakcji chemicznych

Prawie wszystkie reakcje chemiczne wykazują znaczny wzrost szybkości ze wzrostem temperatury.

Z pomiarów eksperymentalnych wynika, że szybkość reakcji wzrasta przy podwyższeniu temperatury i maleje przy obniżeniu temperatury. Ponieważ stężenia molowe tylko nieznacznie się zmieniają z temperaturą, przyczyną zmiany szybkości jest zmiana stałej szybkości, która zmienia się pod wpływem temperatury. Zasada ta została sformułowana przez van't Hoffa:

przy podwyższeniu o 10 stopni temperatury układu reagującego stała szybkości reakcji wzrasta 2-4 razy. Obniżenie temperatury układu o 10 stopni powoduje zmniejszenie stałej szybkości reakcji w takiej samej proporcji.

Zależność ta nie jest liniowa, w wyższych temperaturach wzrost stałej jest mniejszy (szczególnie dla reakcji egzoenergetycznych).

Reguła van't Hoffa jest jedynie przybliżoną relacją i nie obowiązuje w przypadku reakcji wybuchowych lub przebiegających w obecności katalizatorów stałych.

Kataliza, autokataliza, katalizator ujemny i dodatni

Kataliza jest to zjawisko polegające na zmianie szybkości reakcji chemicznej pod wpływem pewnych substancji, które – mimo, że nie występują w równaniu stechiometrycznym jednak biorą udział w etapach pośrednich reakcji.

Autokataliza to zjawisko polegające na przyspieszaniu reakcji przez produkty. Na przykład dla reakcji $A \rightarrow P$ równanie kinetyczne może przybierać postać:

$$v = k [A][P]$$

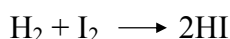
Zatem szybkość reakcji rośnie wraz z powstawaniem produktów.

Znaczenie przemysłowe procesów autokatalitycznych (stosowanych w wielu reakcjach, takich jak utlenianie) polega na tym, że przez optymalny dobór i utrzymanie stężeń substratów i produktów można zapewnić przebieg reakcji z maksymalną szybkością.

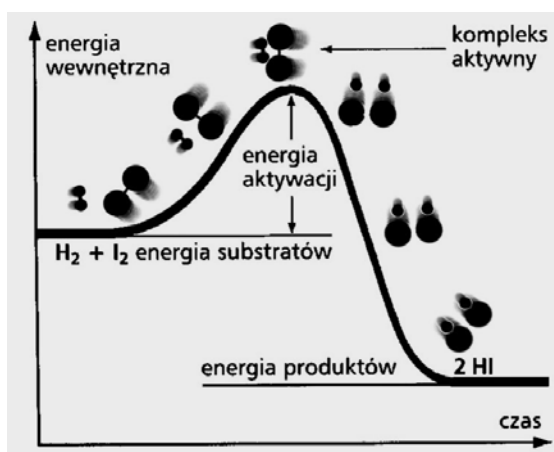
Szybkością niektórych reakcji można sterować, dodając do mieszaniny reakcyjnej katalizator lub inhibitor. Katalizatorem nazywa się substancję zwiększającą szybkość reakcji (katalizator dodatni), inhibitorem – substancję obniżającą szybkość reakcji (katalizator ujemny). Zarówno katalizator dodatni jak i ujemny nie ulegają zużyciu podczas reakcji – po jej zakończeniu pozostają w takiej samej ilości i formie chemicznej jak przed rozpoczęciem procesu. Nie oznacza to jednak, że nie biorą udziału w reakcji chemicznej – katalizatory wchodziły w reakcję z substratami, ale potem ulegają odtworzeniu.

Do zajścia reakcji chemicznej niezbędne jest zderzenie się cząsteczek substratów obdarzonych odpowiednio wysoką energią, czyli musi dojść do tzw. zderzenia efektywnego. Energia, jaką muszą mieć cząsteczki substratów, aby ich zderzenie było efektywne, jest nazywana energią aktywacji.

Z atomów zderzających się cząsteczek powstaje tzw. kompleks aktywny, czyli twór, w którym część wiązań ulega rozluźnieniu, natomiast inne zaczynają się kształtować. Kompleks aktywny jest nietrwałym połączeniem atomów, powstającym podczas przemiany cząsteczek substratów w produkty. Etapy przebiegu reakcji w fazie gazowej:



obrazuje rysunek 2.

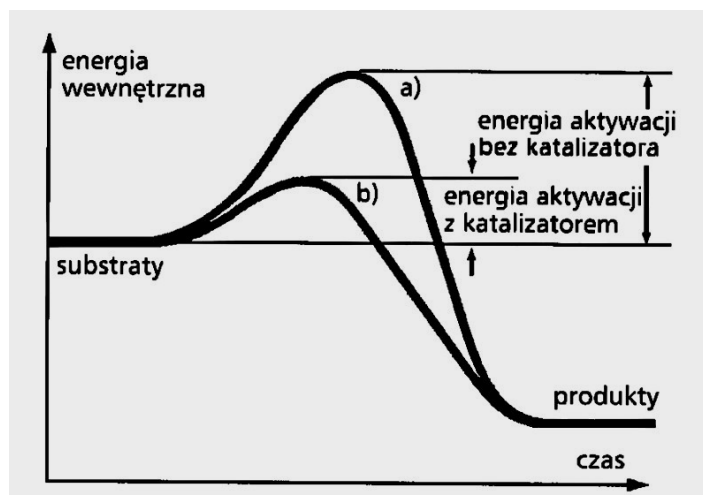


Rys. 2. Zmiany energii wewnętrznej podczas przebiegu w fazie gazowej reakcji $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ [3]

Katalizator obniża energię aktywacji procesu. Łączy się on z substratami, tworząc kompleks aktywny całkiem odmienny od tego, jaki powstaje pod nieobecność katalizatora.

Wytworzenie takiego kompleksu jest łatwiejsze i wymaga mniejszej energii niż wytworzenie kompleksu aktywnego z samych substratów, rysunek 3.

Mechanizmy działania katalizatorów ujemnych (inhibitorów) są znacznie bardziej skomplikowane. W niektórych reakcjach katalizatorem ujemnym jest substancja, która usuwa z mieszaniny reakcyjnej minimalne ilości naturalnych katalizatorów, spowalniając w ten sposób proces. Dzieje się tak na przykład po dodaniu ortofosforanu(V) sodu do wody utlenionej – Na_3PO_4 tworzy nierozpuszczalną sól z obecnymi w roztworze jonami żelaza, katalizującymi proces rozkładu H_2O_2 .



Rys. 3. Zmiany energii wewnętrznej podczas przebiegu reakcji: a) bez udziału katalizatora; b) z udziałem katalizatora [3]

Kataliza ma ogromne znaczenie praktyczne, gdyż jest wykorzystywana w większości procesów przemysłowych, np. nowoczesnej syntezy organicznej i nieorganicznej.

Enzymatyczna kataliza biochemiczna jest niezmiernie ważna w procesach życiowych. Enzymy są katalizatorami, które zwiększają szybkość reakcji nawet do 10^7 razy. Reakcje katalizowane przez enzymy zazwyczaj przebiegają we względnie łagodnych warunkach (temp. poniżej 100°C , ciśnienie atmosferyczne i obojętne pH) – w porównaniu z warunkami odpowiednich niekatalizowanych reakcji chemicznych. Enzymy są wysoce specyficzne względem substratów, na które działają, i produktów, które tworzą. Poza tym aktywność enzymatyczna może być regulowana zmieniając się w zależności od stężenia substratów lub innych cząsteczek. Prawie wszystkie enzymy są białkami, chociaż zidentyfikowano też kilka rodzajów cząsteczek RNA aktywnych katalitycznie.

Enzymy dzieli się na sześć głównych grup według katalizowanych przez nie reakcji. Każdy enzym ma charakterystyczny numer klasyfikacyjny składający się z symbolu EC (Enzyme Commission) i 4 liczb, np. trypsyna ma numer (EC) 3.4.21.4.

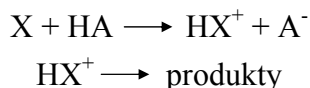
Enzymy są wytwarzane w organizmach żywych, katalizują wiele cykli biochemicznych zachodzących w organizmach, np. ureaza jest enzymem katalizującym hydrolizę mocznika. Kataliza enzymatyczna jest również szeroko wykorzystywana w przemyśle farmaceutycznym.

Kataliza w układzie jednorodnym i niejednorodnym

Gdy katalizator znajduje się w jednej fazie z mieszaniną reakcyjną (np. kwas dodany do wodnego roztworu), wówczas nosi on nazwę katalizatora homogenicznego. Natomiast katalizator heterogeniczny znajduje się w odrębnej fazie (np. katalizator w fazie stałej dla reakcji w fazie gazowej).

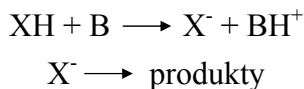
Przykładami katalizy homogenicznej są: kataliza kwasowa i zasadowa.

W katalizie kwasowej kluczowy etap polega na przeniesieniu protonu do substratu:



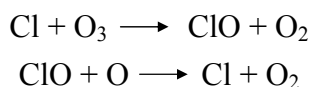
Reakcja ta stanowi pierwszy etap w procesie solwolizy estrów, np. hydrolizy estrów.

Kataliza zasadowa polega na przeniesieniu protonu z substratu do zasady:



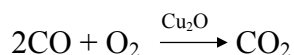
Reakcja ta stanowi pierwszy etap w procesie izomeryzacji i halogenowania związków organicznych.

Homogeniczne cykle katalityczne odgrywają pewną rolę w chemii atmosfery. Na przykład atomy chloru powstając w wyniku fotolizy chlorofluorowęgli (freonów) mogą brać udział w rozkładzie stratosferycznego ozonu.

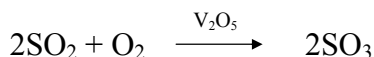


Kataliza heterogeniczna, zwana inaczej wielofazową, kontaktową, to proces biegnący na granicy faz gazu lub cieczy z ciałem stałym, którego powierzchnia powinna być jak największa. Proces jest skuteczny, jeśli jeden lub więcej reagentów ulega adsorpcji chemicznej na powierzchni, co może powodować obniżenie energii aktywacji, niekiedy bardzo duże.

Tlenki metali często skutecznie katalizują reakcje utleniania, np. utlenianie tlenku węgla(II):



tlenku siarki (IV):



Taka kataliza jest na ogół bardzo wybiórcza, selektywna; katalizator skuteczny w jednej reakcji może nie mieć żadnego wpływu na inną. Często niewielkie ilości (5-10%) tzw. promotorów podnoszą aktywność katalizatora, np. dodatek tlenków (lub soli) potasu, wapnia, glinu, krzemu, magnezu, wanadu do żelaza w syntezie amoniaku. Inne dodatki działają jak trucizny, np. H_2S , CS_2 , CO , niektóre metale (Hg, Pb). W katalizatorach samochodowych nie wolno używać benzyny ołowiowej właśnie z tego powodu.

4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie czynniki wpływają na szybkość reakcji chemicznej?
2. Jaki jest wzór na szybkość reakcji chemicznej?
3. Jaki jest mechanizm działania katalizatora?
4. Na czym polega kataliza w układzie jednorodnym i niejednorodnym?
5. Na czym polega autokataliza?

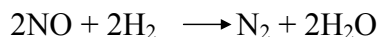
4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oblicz zmiany szybkości reakcji chemicznych wywołanych zmianami stężenia i temperatury.

Zadania do rozwiązania.

1. Jak zmieni się szybkość reakcji

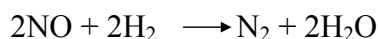


przebiegającej w fazie gazowej, według równania kinetycznego:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

jeżeli zwiększy się dwukrotnie stężenia obu substratów?

2. Do dwóch identycznych naczyń wprowadzono: do pierwszego – 1 kg substancji A i 1 kg substancji B, do drugiego – 0,5 kg substancji A i 0,5 kg substancji B. Reakcja przebiega według równania: $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$ w fazie gazowej, z szybkością $v = k [\text{A}][\text{B}]$. Czy w obu naczyniach szybkość reakcji w momencie jej rozpoczęcia będzie jednakowa?
3. Jak zmieni się szybkość reakcji po obniżeniu temperatury o 20° ?
4. Jak zmieni się szybkość reakcji przebiegającej w fazie gazowej,



według równania kinetycznego:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

jeżeli zmniejszy się trzykrotnie objętość przestrzeni reakcyjnej?

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) oznaczyć stężenia substratów przed ich zwiększeniem, np. $[\text{NO}]=x$, $[\text{H}_2]=y$,
- 2) obliczyć stężenia substratów po ich dwukrotnym zwiększeniu,
- 3) wyznaczyć szybkości reakcji dla stężeń początkowych i dwukrotnie zwiększonych,
- 4) porównać v_1 i v_2 ,
- 5) udzielić odpowiedzi,
- 6) sprawdzić poprawność wykonania ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator,
- materiał nauczania z punktu 4.2.1.,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 2

Zbadaj wpływ zmian temperatury na szybkość reakcji chemicznej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować sprzęt laboratoryjny: 4 zlewki o poj. 250 cm³, 4 probówki, termometr do 150⁰C,
- 3) przygotować odczynniki: roztwór KMnO₄ o stężeniu $c=0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, roztwór H₂C₂O₄ o stężeniu $c=0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, roztwór H₂SO₄ o stężeniu $c=1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
- 4) do zlewek wlać po ok. 200 cm³ wody i ogrzać w łaźni wodnej do temperatury: pierwszą – 20⁰C, drugą – 50⁰C, trzecią – 70⁰C, czwartą – 90⁰C,
- 5) do probówek wlać po 2 cm³ roztworów KMnO₄ i H₂C₂O₄ oraz po 1 cm³ roztworu H₂SO₄,
- 6) zanurzyć probówki jednocześnie każdą w innej zlewce z wodą, o podanych wyżej temperaturach,
- 7) obserwować, po jakim czasie nastąpi odbarwienie roztworu w każdej probówce,
- 8) zapisać czas reakcji przebiegających w probówkach, w różnych temperaturach,
- 9) zapisać wnioski dotyczące wpływu temperatury na szybkość reakcji,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny,
- odczynniki chemiczne,
- stół laboratoryjny,
- łaźnia wodna.

Ćwiczenie 3

Zbadaj wpływ rozdrobnienia i stanu powierzchni ciała stałego na szybkość reakcji chemicznej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować sprzęt laboratoryjny: 3 zlewki o poj. 100 cm³, cylinder miarowy o poj. 50 cm³,
- 3) przygotować odczynniki: wstążka magnezowa, roztwór kwasu solnego o stężeniu $c=1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
- 4) uciąć trzy odcinki wstążki magnezowej o długości 3 cm,
- 5) jeden kawałek wstążki magnezowej pozostawić w całości – próbka nr 1,
- 6) drugi kawałek wstążki magnezowej podzielić na cztery części – próbka nr 2,
- 7) trzeci kawałek wstążki magnezowej podzielić na dziesięć części – próbka nr 3,
- 8) zlewki oznaczyć numerami 1, 2, 3 i wlać do nich po ok. 30 cm³ roztworu HCl,
- 9) przygotowane próbki magnezu wrzucić do oznaczonych zlewek z roztworem HCl,
- 10) obserwować intensywność wydzielania się gazu w poszczególnych zlewkach,
- 11) zapisać wnioski dotyczące wpływu rozdrobnienia i stanu powierzchni ciała stałego na szybkość reakcji,
- 12) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny,
- odczynniki chemiczne,
- stół laboratoryjny,
- nożyczki.

Ćwiczenie 4

Wyznacz wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować sprzęt laboratoryjny: 4 kolby stożkowe o poj. 100 cm³, 2 kolby stożkowe o poj. 100 cm³ z korkiem, 3 pipety (2 cm³, 5 cm³, 10 cm³),
- 3) przygotować odczynniki: octan etylu, roztwór HCl o stężeniu $c=1,5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, mianowany roztwór NaOH o stężeniu $c=0,1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
- 4) do dwóch kolb z korkami wlać: 50 cm³ roztworu HCl i 50 cm³ wody destylowanej,
- 5) do kolby zawierającej wodę dodać 2 cm³ octanu etylu, zanotować czas rozpoczęcia reakcji,
- 6) po upływie ok. 10 minut dodać 2cm³ octanu etylu do drugiej kolby zawierającej roztwór HCl, zanotować czas rozpoczęcia reakcji,
- 7) po 20 minutach od chwili rozpoczęcia reakcji w kolbie pierwszej pobrać z niej 2 cm³ roztworu, przenieść do pustej kolby, rozcieńczyć wodą do obj. 10 cm³ i zmiareczkować roztworem NaOH o stężeniu $c=0,1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, używając fenoloftaleiny jako wskaźnika,
- 8) zanotować objętość zużytego roztworu NaOH (V_{1t}),
- 9) przeprowadzić czynności analogiczne dla roztworu w drugiej kolbie, zawierającego HCl, zanotować objętość zużytego roztworu NaOH (V_{2t}), której wartość pozwala wyznaczyć łączną zawartość kwasu solnego i kwasu octowego w danej chwili,
- 10) wykonać podobne oznaczenia po ok. 60 minutach,
- 11) oznaczyć objętość NaOH (V_0) potrzebną do zobojętnienia kwasu solnego obecnego w roztworze i pełniącego rolę katalizatora: do kolby wlać 50 cm³ roztworu HCl, dodać 2cm³ wody, wymieszać, pobrać 2 cm³ roztworu, rozcieńczyć wodą do 10 cm³ i zmiareczkować roztworem NaOH,
- 12) zanotować wartości objętości roztworu NaOH (V_0),
- 13) zapisać równanie reakcji hydrolizy estru,
- 14) wyniki przedstawić w tabeli:

Badane roztwory	Czas [min]	Objętość NaOH [cm ³]	$V_{t\text{NaOH}} - V_{0\text{NaOH}}$ [cm ³]	Zawartość kwasu octowego [mol]
Octan etylu i woda (kolba nr 1)	$t_0 = 0$ $t_1 = 20$ $t_2 = 90$	V_0 V_{1t} V_{2t}		
Octan etylu i kwas solny (kolba nr 2)	$t_0 = 0$ $t_1 = 20$ $t_2 = 90$	V_0 V_{1t} V_{2t}		

- 15) podać wnioski,
- 16) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny,
- odczynniki chemiczne,
- stół laboratoryjny.

4.2.4. Sprawdzian postępów

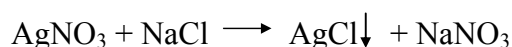
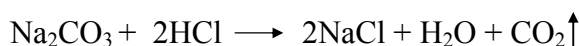
Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: katalizator dodatni i ujemny, autokataliza, szybkość reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) scharakteryzować katalizę w układzie jednorodnym i niejednorodnym?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wymienić czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) zbadać wpływ rozdrobnienia i stanu powierzchni ciała stałego na szybkość reakcji chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) zbadać wpływ temperatury i obecności katalizatora na szybkość reakcji chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) obliczyć zmiany szybkości reakcji chemicznych wywołane zmianami stężenia i temperatury?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.3. Równowaga chemiczna

4.3.1. Materiał nauczania

Reakcje nieodwracalne i odwracalne

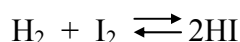
Reakcje chemiczne w otaczającym nas świecie oraz w organizmach żywych przebiegają w bardzo różnorodny sposób. W wielu przypadkach do zajścia reakcji niezbędne jest, aby wszystkie składniki znajdowały się odpowiednio blisko siebie np. w roztworze, gdy reakcja zachodzi w środowisku ciekłym. Zdarza się jednak, że jeden z produktów ma postać gazu lub trudno rozpuszczalnego osadu, co sprawia, że opuszcza on środowisko reakcji zachodzącej w roztworze:



W pierwszej z powyższych reakcji roztwór opuszcza gazowy tlenek węgla (IV), w drugiej zaś – osad chlorku srebra (I). Gdy zabraknie jednego ze składników przemiany, nie może się ona cofnąć, wrócić do stanu początkowego, stanu sprzed reakcji.

Reakcja, po której przynajmniej jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji (w postaci gazu, trudno rozpuszczalnego osadu itp.), jest nazywana reakcją nieodwracalną.

W reakcjach odwracalnych następuje natomiast jednoczesne wytwarzanie cząsteczek produktów i odtwarzanie cząsteczek substratów. Równania takich reakcji zapisuje się z podwójną strzałką, np. reakcja syntezy jodowodoru:



W praktyce trudno byłoby wskazać przykład reakcji, która nie jest odwracalna, jeśli tylko przebiega w zamkniętym naczyniu. Jednak w sytuacji, gdy reakcja pomiędzy cząsteczkami produktów przebiega w zdecydowanie mniejszym stopniu niż reakcja między substratami, dla uproszczenia traktuje się cały proces jako nieodwracalny. Przykładem jest reakcja zobojętniania kwasu solnego zasadą sodową, której odwracalność może być pominięta:



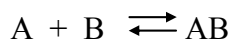
Równania zdecydowanej większości procesów zapisuje się z pojedynczą strzałką pozostawiając zapis z podwójną strzałką wyłącznie dla reakcji, których odwracalność jest szczególnie istotna.

Stan równowagi chemicznej, prawo działania mas

Reakcja odwracalna nigdy nie przebiega do końca, a jedynie do osiągnięcia stanu równowagi, w którym obok produktów w układzie istnieje określona ilość nieprzereagowanych substratów.

Stanem równowagi dynamicznej nazywa się sytuację, w której stan układu nie zmienia się (dzięki temu, że zachodzące w nim procesy są sobie dokładnie przeciwne i zachodzą z jednakową szybkością).

Dla reakcji odwracalnej substancji A z substancją B, w wyniku której powstaje związek AB, odpowiednie równanie ma postać:



Szybkość reakcji przebiegającej w prawo można zapisać:

$$v_1 = k_1 [\text{A}][\text{B}]$$

Szybkość reakcji przebiegającej w lewo można zapisać:

$$v_2 = k_2 [AB]$$

gdzie k_1 i k_2 są to stałe szybkości tych reakcji.

W momencie ustalenia się stanu równowagi chemicznej szybkości obu reakcji zrównają się, zatem:

$$v_1 = v_2, \quad \text{a więc} \quad k_1 [A][B] = k_2 [AB]$$

stąd:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

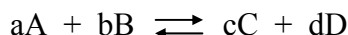
Ten stosunek stałych szybkości obu reakcji stanowi tzw. stałą równowagi K powyższej reakcji:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

Stężenia reagentów zmierzone w stanie równowagi spełniają zależność nazywaną prawem działania mas.

Prawo działania mas można uogólnić na dowolną reakcję odwracalną.

Dla reakcji:



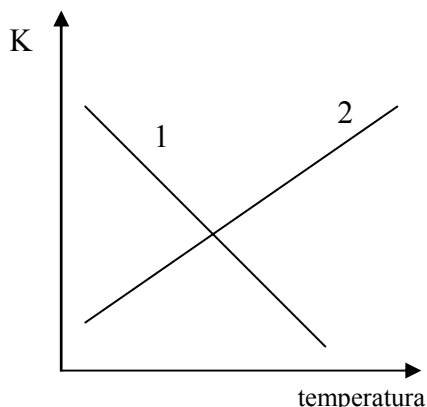
iloczyn stężeń molowych produktów reakcji podzielony przez iloczyn stężeń molowych substratów zmierzonych w stanie równowagi, podniesionych do odpowiednich potęg równych współczynnikom w równaniu reakcji, jest stały w danej temperaturze i nie zależy od początkowych stężeń reagentów:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Wartości stałych równowagi różnych reakcji przebiegających w określonej temperaturze, które można odszukać w tablicach, pozwalają ocenić, czy położenie równowagi danej reakcji jest przesunięte w stronę substratów, czy produktów. W reakcjach o dużych wartościach stałych równowagi substraty są zużywane prawie całkowicie.

Dla stałej równowagi nie podaje się jednostki.

Stała równowagi zależy od temperatury. Dla reakcji egzotermicznych ze wzrostem temperatury stała równowagi maleje, dla endotermicznych – rośnie, rys. 4.



Rys. 4. Zależność stałej równowagi reakcji od temperatury dla reakcji: 1–egzotermicznej, 2–endotermicznej [źródło własne]

Reguła Le Chateliera-Brauna

Wpływ zmian stężenia, temperatury i ciśnienia na stan równowagi chemicznej

Z faktu, że podczas reakcji odwracalnej układ dąży do stanu równowagi, charakteryzowanego niezmienną w danej temperaturze wartością stałej równowagi, wynikają pewne konsekwencje.

Jeśli na układ znajdujący się w stanie równowagi podziała bodziec zewnętrzny, to w układzie tym zajdą przemiany prowadzące do zminimalizowania działania bodźca.

Jest to tzw. reguła przekory, którą sformułował w 1884r. Henry Louis Le Chatelier, a teoretycznie uzasadnił 3 lata później Karl Ferdinand Braun.

Wpływ zmian stężenia na stan równowagi chemicznej

Zmiana stężeń reagentów (dodanie lub usunięcie któregoś z reagentów) powoduje przesunięcie położenia równowagi.

Dodanie do układu reakcyjnego znajdującego się w stanie równowagi któregoś z substratów przesuwa położenie równowagi w prawo, natomiast dodanie produktu – w lewo.

Odwrotnie, po usunięciu części substratu położenie równowagi reakcji przesuwa się w lewo, natomiast po usunięciu części produktu – w prawo. Można powiedzieć, że układ reaguje „na przekór” przeciwnie do bodźca zewnętrznego.

Wpływ zmian temperatury na stan równowagi chemicznej

Na przesuwanie się położenia równowagi reakcji wpływa także zmiana temperatury układu reakcyjnego.

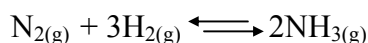
Dla reakcji egzotermicznej dostarczenie ciepła powoduje przesunięcie położenia równowagi w lewo, zaś ochłodzenie układu-w prawo.

Dla reakcji endotermicznej dostarczenie ciepła powoduje przesunięcie położenia równowagi w prawo, zaś ochłodzenie układu-w lewo.

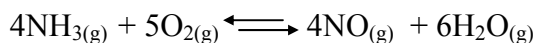
Wpływ zmian ciśnienia na stan równowagi chemicznej

Zmiana ciśnienia powoduje przesunięcie położenia równowagi w reakcjach, w których zmienia się liczba cząsteczek reagentów gazowych.

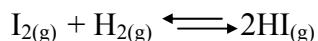
W reakcjach z udziałem cząsteczek gazowych, gdy maleje liczba cząsteczek gazu, czyli łączna liczba cząsteczek produktów jest mniejsza niż substratów zwiększenie ciśnienia powoduje przesunięcie położenia równowagi w prawo, zaś zmniejszenie ciśnienia - w lewo, np.



W reakcjach z udziałem cząsteczek gazowych, gdy rośnie liczba cząsteczek gazu, czyli łączna liczba cząsteczek produktów jest większa niż substratów zwiększenie ciśnienia powoduje przesunięcie położenia równowagi w lewo, zaś zmniejszenie ciśnienia – w prawo, np.



W reakcjach z udziałem cząsteczek gazowych, gdy liczba cząsteczek gazu się nie zmienia, czyli łączna liczba cząsteczek produktów jest równa łącznej liczbie cząsteczek substratów zmiana ciśnienia nie powoduje przesunięcia położenia równowagi ciśnienia, np.



Na położenie stanu równowagi nie ma wpływu katalizator.

4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

- 1) Jakie reakcje nazywamy odwracalnymi i nieodwracalnymi?
- 2) Jak zapisuje się równania reakcji odwracalnych?
- 3) Jaka wielkość charakteryzuje stan równowagi chemicznej?
- 4) Od czego zależy stała równowagi?
- 5) Jak reguła przekory Le Chateliera-Brauna pozwala określić wpływ zmian stężenia, ciśnienia i temperatury na stan równowagi chemicznej?

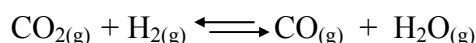
4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oblicz skład mieszaniny gazowej w stanie równowagi.

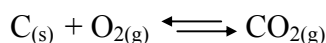
Zadania do rozwiązania

1. W zamkniętym naczyniu umieszczono 2 mole CO_2 i 8 moli H_2 . Po ogrzaniu do temperatury 1100K ustaliła się równowaga:



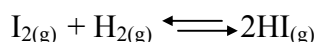
W tych warunkach $K=1$. Oblicz liczbę moli każdego gazu w stanie równowagi.

2. Dwutlenek węgla ulega w wysokiej temperaturze dysocjacji termicznej na CO i O_2 . Oblicz procentowy skład objętościowy mieszaniny gazów w stanie równowagi, jeżeli 20% CO_2 uległo rozkładowi.
3. Oblicz skład mieszaniny reagentów gazowych (w % objętościowych) w stanie równowagi reakcji:



w temperaturze ok. 1500K, jeżeli stała K wynosi 0,298.

4. Równowaga reakcji:



ustaliła się przy następujących stężeniach: $[\text{H}_2]=0,25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{I}_2]=0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{HI}]=0,9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Oblicz wyjściowe stężenia substratów.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zapisać wyrażenie na stałą równowagi reakcji,
- 2) ułożyć bilans materiałowy reagentów, uwzględniając liczby moli reagentów: początkowe, które przereagowały i w stanie równowagi,
- 3) wykonać obliczenia,
- 4) sprawdzić poprawność wykonania ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator,
- materiał nauczania z punktu 4.3.1.,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 2

Określ wpływ zmian temperatury i ciśnienia na stan równowagi chemicznej.

Zadania do rozwiązania

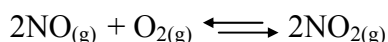
1. Określ, w którą stronę przesunie się stan równowagi reakcji:



jeśli nastąpi:

- wzrost temperatury,
- ochłodzenie układu,
- wzrost ciśnienia.

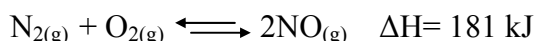
2. Zakładając, że reakcja przedstawiona równaniem:



jest egzoenergetyczna oraz, że przebiega jednoetapowo, określ:

- jaki wpływ na położenie stanu równowagi ma ogrzewanie całego układu?
- jaki wpływ na położenie stanu równowagi będzie miał katalizator?
- jak wpłynie na stan równowagi wzrost ciśnienia?

3. Podaj co najmniej dwa sposoby, które można zastosować, aby przesunąć w prawo równowagę reakcji podanej poniżej:



Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- zapisać wyrażenie na stałą równowagi reakcji,
- określić wpływ ciśnienia i temperatury na stan równowagi reakcji korzystając z reguły przekory,
- sprawdzić poprawność wykonania ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania z punktu 4.3.1.,
- literatura z rozdziału 6.

4.3.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

- | | Tak | Nie |
|--|--------------------------|--------------------------|
| 1) wyjaśnić pojęcia: reakcje odwracalne i nieodwracalne, stan i stała równowagi? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 2) podać prawo działania mas? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 3) zapisać wyrażenie na stałą równowagi dowolnej reakcji odwracalnej na podstawie jej równanie stechiometrycznego? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 4) podać regułę Le Chateliera-Brauna? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 5) określić wpływ zmian stężenia, ciśnienia, temperatury i obecności katalizatora na stan równowagi chemicznej? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 6) określić skład mieszaniny reakcyjnej reagentów gazowych? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 7) obliczyć stężenia początkowe i równowagowe reagentów gazowych? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

4.4. Efekty energetyczne przemian chemicznych

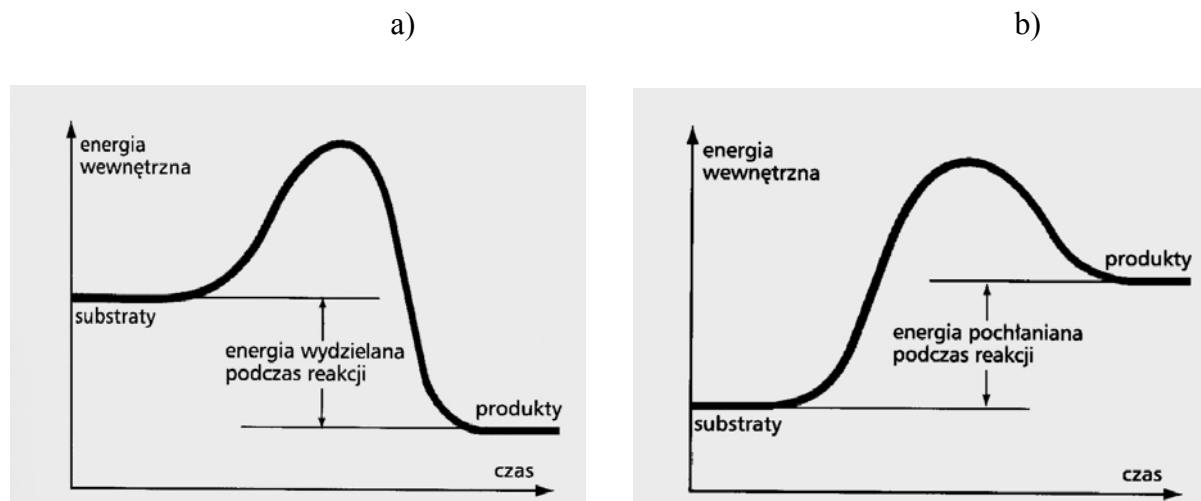
Funkcje termodynamiczne

4.4.1. Materiał nauczania

Efekty energetyczne przemian chemicznych

Przebieg zdecydowanej większości reakcji wiąże się z wydzieleniem lub pochłonięciem przez reagenty pewnej ilości energii. Energia ta może mieć postać ciepła, pracy mechanicznej lub elektrycznej czy światła.

Reakcje chemiczne dzieli się na takie, w których produkty są uboższe energetycznie od substratów, oraz takie, w których przewyższają je energią. W pierwszym przypadku, gdy energia produktów jest niższa od energii substratów, przebieg reakcji wiąże się z wydzieleniem nadmiaru energii na zewnątrz układu reakcyjnego. Taką reakcją nazywa się egzoenergetyczną. Jeśli natomiast produkty mają wyższą energię niż substraty, wówczas różnica energii musi zostać pochłonięta przez układ reakcyjny z otoczenia. Mówi się wtedy o reakcji endoenergetycznej. Zmianę energii reagentów w obu rodzajach procesów przedstawia rysunek 5.



Rys. 5. Wykres zmian energii wewnętrznej podczas przebiegu reakcji: a) egzoenergetycznej, b) endoenergetycznej [3]

Zmiana energii wewnętrznej układu w reakcji egzoenergetycznej jest ujemna, w reakcji endoenergetycznej – dodatnia. Energia pobierana, czy oddawana przez układ ma najczęściej postać ciepła – mówi się wtedy o tzw. reakcji egzo- lub endotermicznej.

Dla każdej reakcji można zmierzyć ilość ciepła pobieranego od otoczenia lub do niego oddawanego. Jeśli taka ilość ciepła została zmierzona pod stałym ciśnieniem, to nazywa się ją zmianą entalpii reakcji (ΔH). Dla reakcji egzotermicznej ΔH ma wartość ujemną, a dla reakcji endotermicznej – dodatnią.

Zmiany energetyczne układów, w których zachodzą reakcje są ilościowo, opisane są przez funkcje stanu m.in. energię wewnętrzną U i entalpię H . Przez energię wewnętrzną rozumie się energię wynikającą z ruchów i oddziaływań cząsteczek, a także energię oddziaływań elektronów i jąder zawartych w tych cząsteczkach.

Zmiana energii wewnętrznej układu ΔU dotyczy przemiany izochorycznej ($V = \text{const.}$), np. w bombie kalorymetrycznej, w autoklawie lub w zatopionej rurze szklanej.

Zmiana entalpii układu (ΔH) dotyczy przemiany izobarycznej ($p = \text{const.}$), np. w kalorymetrze lub w odkrytym naczyniu laboratoryjnym.

Zarówno zmiany energii wewnętrznej jak i zmiany entalpii określa I zasada termodynamiki, którą można sformułować:

Zmiana energii wewnętrznej układu ΔU jest sumą ilości energii wymienianej z otoczeniem w postaci ciepła Q i pracy W :

$$\Delta U = Q + W$$

W układach chemicznych wymiana energii w postaci pracy dotyczy głównie pracy związanej ze zmianą objętości:

$$W_{\text{obj.}} = -p \cdot \Delta V$$

(znak minus, ponieważ układ traci energię wewnętrzną),
zatem:

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V$$

Wykonanie pracy objętościowej przez układ jest równoznaczne z wyrównaniem zachodzących w nim zmian ciśnienia, reakcja chemiczna przebiega wtedy pod stałym ciśnieniem. Dla takich układów można zdefiniować funkcję stanu zwaną entalpią H :

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

Entalpia jest funkcją stanu definiowaną jako suma energii wewnętrznej układu i iloczynu jego ciśnienia i objętości.

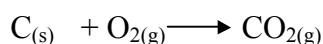
Przy stałym ciśnieniu zmiana entalpii jest równa energii wymienionej przez układ jako ciepło.

Prawo Hessa

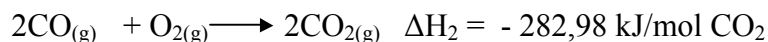
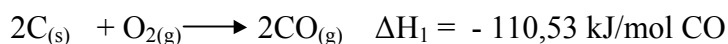
W przypadku reakcji chemicznej I zasada termodynamiki przyjmuje formę prawa Hessa:

Efekt energetyczny danego procesu nie zależy od drogi, jaką on przebiega (z ilu i jakich etapów się składa), ale tylko od stanu początkowego i końcowego.

Określenia entalpii danej reakcji można dokonać mierząc dokładnie ciepło wydzielone lub pochłonięte w tej reakcji i odnosząc je do 1 mola któregoś z reagentów. Jest to jednak metoda pracochłonna. Łatwiej jest obliczyć entalpię reakcji, posługując się wartościami entalpii reakcji pokrewnych. Na przykład można obliczyć efekt energetyczny reakcji spalania węgla do tlenku węgla(IV):



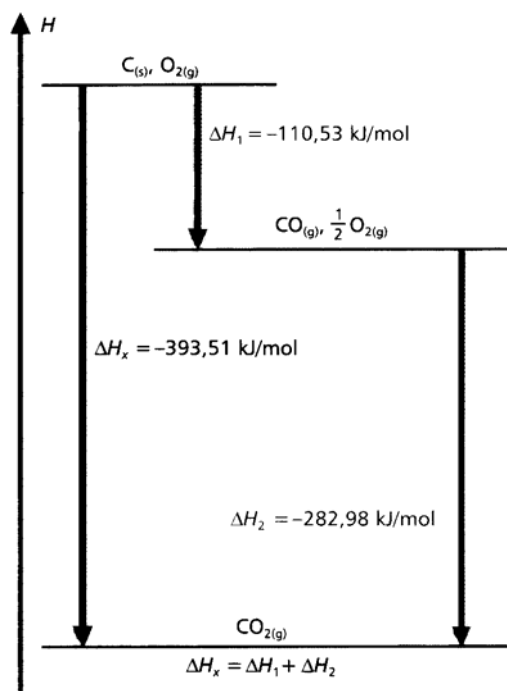
znając wartości entalpii reakcji spalania węgla do tlenku węgla (II) oraz utleniania tego tlenku do tlenku węgla (IV).



Użycie niecałkowitych współczynników stechiometrycznych pozwala tak zapisać równania, by prowadziły do otrzymania 1 mola CO lub CO_2 , ponieważ wartości entalpii są odniesione do 1 mola CO lub CO_2 .

Efekt energetyczny przemiany C i O_2 w CO_2 jest zawsze taki sam, niezależnie od tego, czy przechodzi się od substratów do produktu na drodze jednej przemiany, czy kilku, zgodnie z prawem Hessa.

Ilustracją tego prawa jest rysunek 6.

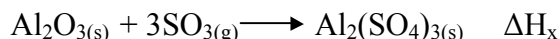


Rys. 6. Entalpia reakcji sumarycznej jest sumą entalpii reakcji składowych [3]

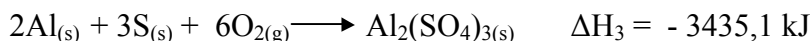
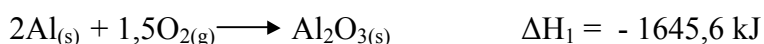
Entalpię reakcji można obliczyć posługując się wartościami entalpii reakcji pokrewnych stosując metody:

- cyklu termochemicznego,
- sumowania równań reakcji.

Przykład obliczenia entalpii reakcji:

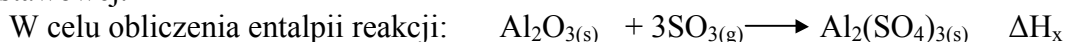


na podstawie entalpii następujących reakcji:

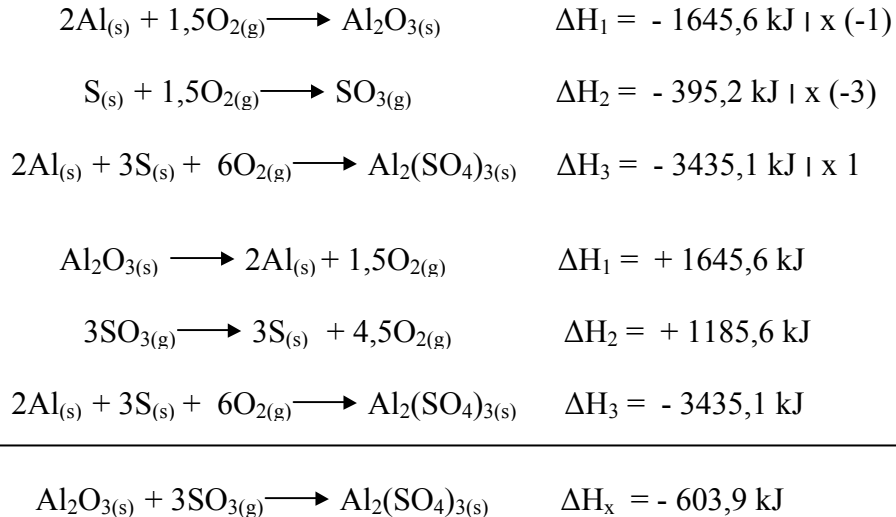


Przy obliczeniach należy zastosować prawo Hessa, jak również prawo Lavoisiera-Laplace'a, z którego wynika, że entalpia reakcji przebiegającej w jednym kierunku jest równa entalpii reakcji odwrotnej z przeciwnym znakiem.

W celu obliczenia entalpii danej reakcji należy równania reakcji, w których występują interesujące nas reagenty, dodać lub odjąć stronami, tak aby otrzymać równanie reakcji podstawowej.



należy potroić liczbę moli reagentów i wartość entalpii w równaniu 2, a następnie od równania 3 odjąć równania 1 i 2. Odjąć równanie, tzn. napisać je w odwrotnym kierunku, a entalpię reakcji podać ze znakiem przeciwnym.



Standardowa entalpia tworzenia związku chemicznego ΔH_{tw}^0 jest to teoretyczny efekt energetyczny izobarycznego tworzenia jednego mola związku za standardowych form pierwiastków – są to najbardziej trwałe w warunkach standardowych ($T=298 \text{ K}$, $p=1013 \text{ hPa}$) odmiany alotropowe pierwiastków.

Efekt energetyczny reakcji chemicznej można obliczyć, korzystając z wartości entalpii tworzenia reagentów:

$$\Delta H_{\text{reak.}}^0 = \sum \Delta H_{\text{tw}}^0 (\text{prod.}) - \sum \Delta H_{\text{tw}}^0 (\text{subst.})$$

z entalpii reakcji spalania reagentów:

$$\Delta H_{\text{reak.}}^0 = \sum \Delta H_{\text{spal.}}^0 (\text{subst.}) - \sum \Delta H_{\text{spal.}}^0 (\text{prod.})$$

oraz z wartości energii wiązań chemicznych zawartych w reagentach:

$$\Delta H_{\text{reak.}}^0 = \sum n\varepsilon_i (\text{subst.}) - \sum \varepsilon n_i (\text{prod.})$$

gdzie: ε_i – to energia każdego odrębnego wiązania chemicznego w cząsteczkach reagentów,
 n – liczba tych wiązań.

Entropia

W przyrodzie nieożywionej zasadą bardziej ogólną od egzoenergetyczności jest zwiększenie stopnia nieuporządkowania. W celu umożliwienia ścisłego badania tych procesów wprowadzono pojęcie entropii.

Entropia S jest miarą nieuporządkowania układu. Pośrednio charakteryzuje strukturę układu.

Ciała krystaliczne (stałe) w temperaturze zera bezwzględnego mają zerową entropię. W miarę wzrostu temperatury idealna struktura kryształu ulega coraz większym zaburzeniom – maleje stopień uporządkowania kryształu i rośnie jego entropia, Przemiany fazowe (topnienie, parowanie) powodują skokowy spadek uporządkowania i wzrost entropii. Im większy nieład w układzie, tym większa jest jego entropia.

Ilościowo zmianę entropii definiuje się jako stosunek ciepła Q wymienionego odwracalnie przez układ z otoczeniem do temperatury bezwzględnej T , w której następuje przemiana:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Iloczyn $T \cdot \Delta S$ określa część energii układu związanej z rozmieszczeniem jego cząstek, ich ruchem energią kinetyczną.

W procesach odwracalnych ciepło wymienione z otoczeniem jest równe temu iloczynowi: $T \cdot \Delta S = Q$, a w procesach nieodwracalnych ciepło to jest zawsze mniejsze $T \cdot \Delta S > Q$.

W związku z tym II zasadę termodynamiki można przedstawić:

W układach izolowanych (czyli o stałej energii) procesy samorzutne są nieodwracalne i związane ze wzrostem entropii.

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Układ izolowany nie wymienia ciepła z otoczeniem $Q = 0$, zatem warunkiem zajścia jakiegokolwiek procesu w tym układzie jest wzrost entropii układu.

$$\Delta S > 0$$

Entalpia swobodna

Połączenie członu energetycznego i entropowego daje nową funkcję termodynamiczną, która jest funkcją stanu – jest to entalpia swobodna (G):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Znak zmiany entalpii swobodnej procesu pozwala wnioskować o możliwościach zajścia przemiany. Wartość ujemna odpowiada procesowi samorzutnemu, a wartość zerowa – układowi w stanie równowagi. Dodatnia wartość odpowiada natomiast procesowi niemożliwemu w danych warunkach. Proces ten może jednak zajść w innych warunkach np. po zwiększeniu ciśnienia, czy zmianie temperatury.

Reakcje samorzutne i wymuszone

Czynnik entropowy, czyli zmiana entropii następująca w wyniku danego procesu, decyduje o tym, czy proces ten może zajść samorzutnie. Przy przemianach egzoenergetycznych rola czynnika entropowego jest ukryta, ponieważ energia układu maleje. Jest to wystarczającym warunkiem, by zaszła przemiana. Natomiast w wypadku przemian endoenergetycznych sytuacja jest odmienna: energia układu rośnie, ponieważ pobiera on energię z otoczenia. Żeby do tego doszło musi istnieć dodatkowy czynnik – jest nim wzrost entropii. Układ tylko wtedy może samorzutnie pobrać energię z otoczenia, gdy zwiększy to jego entropię.

W procesach izobarycznych zarówno zmiany entropii ΔS , jaki i zmiany entalpii ΔH mogą być dodatnie lub ujemne. Prawdopodobieństwo przebiegu określonej przemiany zależy zatem od sumy zmiany entalpii i zmiany entropii w danej temperaturze. Ponieważ w procesach samorzutnych zmiany ΔH i ΔS mają przeciwny kierunek, dlatego należy obliczyć ich różnicę, czyli zmianę entalpii swobodnej ΔG . Zmiana entalpii swobodnej jest miarą samorzutności procesów chemicznych.

Reakcje samorzutne należą do procesów, dla których entalpia swobodna przyjmuje wartości ujemne.

Jeśli dla reakcji opisanej równaniem: $A + B \longrightarrow AB$

$\Delta G < 0$, to proces jest samorzutny, czyli przebiega reakcja: $A + B \longrightarrow AB$

$\Delta G > 0$, to proces samorzutny przebiega w kierunku przeciwnym: $AB \longrightarrow A + B$

$\Delta G = 0$, to reakcja znajduje się w stanie równowagi, czyli procesy zachodzą w obu kierunkach: $A + B \rightleftharpoons AB$

Wartość $\Delta G < 0$ oznacza potencjalną możliwość samorzutnego zachodzenia reakcji, a nie jej rzeczywiste samorzutne zachodzenie w dowolnych warunkach. O samorzutności reakcji decydują również inne czynniki, jak: wartość energii aktywacji, temperatura, obecność w środowisku katalizatorów i inhibitorów reakcji, odpowiedni rozpuszczalnik itd. Wszystkie te uwarunkowania, będące zależnościami pozatermodynamicznymi, mogą utrudniać przebieg procesów, jaki i je wymuszać.

Przeciwieństwem reakcji samorzutnych są reakcje wymuszone. Na przykład rozładowanie akumulatora jest procesem samorzutnym, natomiast jego ładowanie – procesem wymuszonym.

Termodynamiczna interpretacja przemian fizycznych i chemicznych

Efekty energetyczne towarzyszą wszystkim przemianom fizycznym i chemicznym. Obliczona wartość efektów, np. zmiany entalpii reakcji, zmiany entropii i zmiany entalpii swobodnej, pozwala przewidzieć, ile i jakiego rodzaju energii ulegnie wydzieleniu podczas danego zjawiska i da się zużytkować do wykonania pracy, np. dźwigania ciężarów, poruszania maszyn, środków komunikacji itp.

Aby móc zrealizować proces w skali przemysłowej, należy ocenić, ile energii należy wprowadzić do układu lub z niego odebrać w celu otrzymania określonej ilościżądanego produktu.

Znajomość efektu energetycznego pozwala zorientować się, czy dane substancje mogą w określonych warunkach samorzutnie przereagować, dając żądane produkty.

4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie reakcje nazywane są egzo- i endoenergetycznymi?
2. Jakie jest zastosowanie prawa Hessa?
3. Jakie funkcje termodynamiczne pozwalają przewidzieć możliwość zajścia procesu?
4. Jakie reakcje nazywamy samorzutnymi i wymuszonymi?

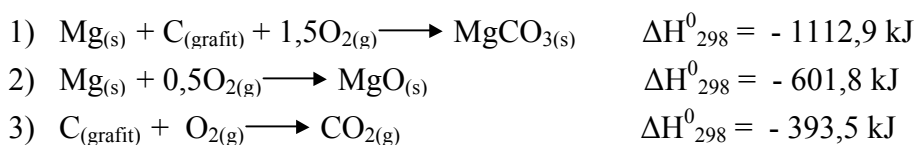
4.4.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

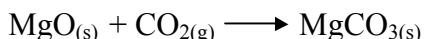
Oblicz entalpie reakcji.

Zadania do rozwiązania

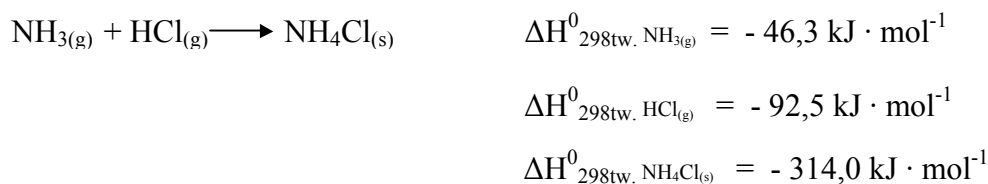
1. Na podstawie entalpii następujących reakcji:



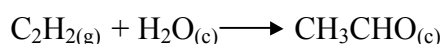
oblicz entalpię reakcji:



2. Wykorzystując poniżej podane entalpie tworzenia reagentów, oblicz entalpię reakcji:



3. Wykorzystując poniżej podane entalpie spalania reagentów, oblicz entalpię reakcji:
Sposób wykonania ćwiczenia



$$\Delta H_{298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{c}) = 0$$

$$\Delta H_{298\text{tw.}}^0 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = -1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298\text{tw.}}^0 \text{CH}_3\text{CHO}(\text{c}) = -1199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zastosować prawo Hessa i prawo Lavoisiera-Laplace'a,
- 2) zastosować metodę sumowania równań reakcji (zadanie 1),
- 3) zapisać wzór, na podstawie którego można obliczyć entalpię reakcji, korzystając z entalpii tworzenia reagentów (zadanie 2),
- 4) zapisać wzór, na podstawie którego można obliczyć entalpię reakcji, korzystając z entalpii spalania reagentów (zadanie 3),
- 5) wykonać obliczenia,
- 6) sprawdzić poprawność wykonania ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator,
- materiał nauczania z punktu 4.4.1.,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 2

Wyznacz efekt energetyczny reakcji zobojętniania.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować odczynniki: roztwór NaOH o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, roztwór HCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- 3) przygotować sprzęt: kolba miarowa o poj. 1000 cm^3 , cylinder o poj. 100 cm^3 , kalorymetr ze zlewką o poj. 1500 cm^3 i termometrem do 50°C , mieszadło, pipeta – 10 cm^3 ,
- 4) odmierzyć cylindrem 100 cm^3 roztworu NaOH, wlać do kolby miarowej, uzupełnić wodą destylowaną,
- 5) schłodzić kolbę strumieniem zimnej wody i przelać roztwór do suchej zlewki kalorymetru,
- 6) zanurzyć mieszadło, zamknąć kalorymetr przykrywką, wstawić termometr i przy włączonym mieszadle wykonać 10 odczytów temperatury w odstępach półminutowych,
- 7) dodać szybko pipetą 10 cm^3 roztworu HCl przez otwór w przykrywce i wykonać co najmniej 20 dalszych odczytów w odstępach półminutowych,
- 8) wyniki pomiarów zapisać w tabeli:

Kolejny odczyt – n								
Temperatura T [$^\circ\text{C}$]								

- 9) wykonać takie same pomiary umieszczając w kalorymetrze 1 dm³ wody destylowanej w miejsce roztworu NaOH, w celu wyznaczenia poprawki na ciepło rozcieńczania kwasu solnego, wyniki zapisać w tabeli:

Kolejny odczyt – n								
Temperatura T [°C]								

- 10) sporządzić wykresy zmian temperatury w zależności od n dla obydwu doświadczeń,
 11) zapisać równanie reakcji zobojętniania w formie cząsteczkowej i jonowej skróconej,
 12) obliczyć liczbę moli wody powstającej w wyniku reakcji zobojętniania,
 13) obliczyć molowe ciepło reakcji zobojętniania Q_p , przy czym wzrost temperatury spowodowany wyłącznie efektem cieplnym reakcji wynosi $(\Delta T - \Delta T')$, gdzie ΔT – wzrost temperatury układu wynikający z reakcji zobojętniania i rozcieńczania kwasu, $\Delta T'$ - wzrost temperatury wynikający z rozcieńczenia kwasu, $Q_p = K \cdot n \cdot (\Delta T - \Delta T')$
 K – stała kalorymetru [$\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$], n – liczba moli produktu (wody),
 14) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt laboratoryjny,
- kalorymetr,
- odczynniki,
- stoper.

4.4.4. Sprawdzenie postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: reakcje egzo- i endoenergetyczne, samorzutne i wymuszone, entalpia, entropia, entalpia swobodna ?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wyjaśnić znaczenie zapisów: $\Delta H > 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta G > 0$, $\Delta G < 0$?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) zastosować prawo Hessa do obliczeń efektów energetycznych przemian?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) obliczyć entalpię reakcji na podstawie standardowych entalpii tworzenia reagentów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) przewidzieć potencjalną możliwość samorzutnego zachodzenia reakcji na podstawie zmian funkcji termodynamicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) wyznaczyć efekt energetyczny reakcji zobojętniania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem pytań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań dotyczących określania warunków prowadzenia procesów chemicznych. Są to zadania wielokrotnego wyboru i tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi. Prawidłową odpowiedź zaznacz X (w przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową).
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas. Trudności mogą przysporzyć Ci zadania: 5, 6, 8, 10, 17, 19 gdyż są one na poziomie trudniejszym niż pozostałe.
8. Na rozwiązanie testu masz 60 min.

Powodzenia!!!

ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

- Czynnikiem wpływającym na szybkość reakcji, jest:
 - barwa
 - zapach
 - smak
 - stężenie
- Jeśli w układzie zamkniętym w miarę gromadzenia produktów reakcji, mogą one reagować ze sobą i odtwarzać substraty, z których powstały, to mamy do czynienia z reakcją:
 - następczą
 - współbieżną
 - odwracalną
 - nieodwracalną
- Energię aktywacji reakcji chemicznej można określić jako:
 - liczbę zderzeń w jednostce czasu
 - czas potrzebny, by zaszła reakcja chemiczna
 - energię, jaką muszą posiadać cząsteczki substratów, by zaszła reakcja chemiczna
 - energię, jaka się wydzieli lub zostanie pochłonięta podczas przebiegu reakcji chemicznej
- Układ osiągnie stan równowagi dynamicznej, jeśli:
 - szybkość reakcji będzie proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów
 - szybkość reakcji biegnącej „w prawo” zrówna się z szybkością reakcji biegnącej „w lewo”
 - szybkość reakcji biegnącej „w prawo” będzie większa niż szybkość reakcji biegnącej „w lewo”
 - szybkość reakcji biegnącej „w prawo” będzie mniejsza niż szybkość reakcji biegnącej „w lewo”
- Równanie wyrażające prawo działania mas dla reakcji: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ma postać:
 - $K = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]}{[\text{NH}_3]}$
 - $K = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2][\text{H}_2]}$
 - $K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$
 - $K = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$
- Reakcja $2\text{NO}_{(g)} + \text{H}_2_{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym: $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$. Jeśli ciśnienie w zbiorniku reakcyjnym zmaleje 3 razy, to szybkość:
 - zmaleje 3 razy
 - zmaleje 27 razy
 - wzrośnie 3 razy
 - wzrośnie 81 razy

7. Spadek ciśnienia powoduje przesunięcie położenia stanu równowagi reakcji
- $$\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$$
- w lewo
 - w prawo
 - położenie stanu równowagi nie zmieni się
 - nie można przewidzieć, jak przesunie się położenie stanu równowagi
8. Aby zwiększyć wydajność reakcji $\text{N}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{g})}$ $\Delta H = 181 \text{ kJ}$, należy:
- obniżyć ciśnienie
 - zwiększyć ciśnienie
 - obniżyć temperaturę
 - zwiększyć temperaturę
9. Procentowy skład objętościowy mieszaniny zawierającej 36% masowych wodoru i 64% masowych tlenu wynosi:
- 10 % obj. H_2 i 90 % obj. O_2
 - 90 % obj. H_2 i 10 % obj. O_2
 - 18 % obj. H_2 i 82 % obj. O_2
 - 91 % obj. H_2 i 9 % obj. O_2
10. Wydajność reakcji utlenienia SO_2 do SO_3 wynosi 80 %. Do otrzymania 224 m³ tlenu siarki (VI) należy użyć:
- 260 m³ SO_2
 - 448 m³ SO_2
 - 224 m³ SO_2
 - 280 m³ SO_2
11. Pewien proces przemysłowy przebiega w trzech etapach o wydajności odpowiednio 99%, 80% i 90%. Wydajność całego procesu wynosi:
- 71,28%
 - 80,00%
 - 89,67%
 - 99,00%
12. Wydajność syntezy jodowodoru z pierwiastków wynosi w danych warunkach ciśnienia i temperatury 78%. Ilość jodu potrzebnego do otrzymania 500 g jodowodoru wynosi:
- 318 g
 - 496 g
 - 636 g
 - 718 g
13. Katalizator dodatni to substancja, która:
- podwyższa energię aktywacji reakcji
 - obniża energię aktywacji reakcji
 - nie wpływa na szybkość reakcji
 - zwiększa wydajność reakcji
14. Autokataliza to zjawisko polegające na:
- przyspieszaniu reakcji przez produkty
 - przyspieszaniu reakcji przez ogrzanie układu
 - przyspieszaniu reakcji przez jeden z substratów
 - przyspieszaniu reakcji przez dodanie katalizatora
15. Na stałą równowagi ma wpływ:
- rozdrobnienie reagentów
 - obecność katalizatora
 - stężenie reagentów
 - temperatura

16. Prawo Hessa dotyczy:

- a) stanu równowagi reakcji
- b) zmian szybkości reakcji
- c) efektu cieplnego reakcji
- d) samorzutności reakcji

17. Obliczona na podstawie entalpii następujących reakcji



entalpia reakcji $\text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \longrightarrow \text{MgCO}_{3(s)}$ wynosi:

- a) -117,6 kJ
- b) 117,6 kJ
- c) 393,5 kJ
- d) -393,5 kJ

18. Proces, który wiąże się ze spadkiem entropii układu to:

- a) wrzenie wody
- b) sublimacja jodu
- c) zamarzanie wody
- d) rozpuszczanie chlorku sodu w dużej ilości wody

19. Entalpia reakcji $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$ obliczona na podstawie standardowych entalpii tworzenia reagentów: $\Delta H^0_{298} \text{SO}_{2(g)} = -296,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^0_{298} \text{O}_{2(g)} = 0$, $\Delta H^0_{298} \text{SO}_{3(g)} = -437,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, jest równa:

- a) 141 kJ
- b) -141 kJ
- c) -282 kJ
- d) 282 kJ

20. Warunkiem samorzutności reakcji jest:

- a) $\Delta G \geq 0$
- b) $\Delta G > 0$
- c) $\Delta G = 0$
- d) $\Delta G < 0$

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

Określanie warunków prowadzenia procesów chemicznych

Zakreśl poprawną odpowiedź.

Nr zadania	Odpowiedź				Punktacja
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
Razem:					

5. LITERATURA

1. Atkins P. W.: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 2002
2. Hassa R., Mrzigod A., Mrzigod J., Sułkowska W.: Chemia 1. Wydawnictwo M. Rożak Gdańsk 2002
3. Hejwowska S., Marcinkowski R., Staluszka J.: Chemia 3. WP OPERON, Gdynia 2004
4. Hejwowska S., Marcinkowski R., Staluszka J.: Zbiór zadań 3. WP OPERON, Gdynia 2004
5. Kufelnicki A.: Ćwiczenia z chemii fizycznej. Akademia Medyczna w Łodzi, Łódź 1994
6. Kupis B., Zewald W.: Chemia – matura 2005. WS OMEGA, Kraków 2004
7. Marcinkowski R., Hejwowska S., Sygniewicz J.: Zbiór zadań z chemii. Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1998
8. Pazdro K.: Zbiór zadań z chemii. WE, Warszawa 1992
9. Praca zbiorowa: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej. WUŁ, Łódź 2005