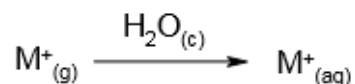


KINETYKA CHEMICZNA

ZADANIE 1

Entalpia hydratacji jonów

Entalpia hydratacji jonu ΔH_{hydr} jest zdefiniowana jako entalpia związana z procesem przeniesienia jonu (a ściślej 1 mola jonów) w fazie gazowej do wody ciekłej (rozpuszczalnika), tak aby powstał bardzo rozcieńczony roztwór. Można to wyrazić poniższym równaniem



Wartość entalpii hydratacji pozwala ocenić siłę oddziaływań między danym jonem a cząsteczkami wody. Ze względu na strukturę cząsteczki H_2O oddziaływania te mają charakter wiązań koordynacyjnych i/lub wodorowych. Do obliczenia wartości ΔH_{hydr} można wykorzystać prawo Hessa, dysponując charakterystyką energetyczną procesów, które można powiązać w odpowiedni cykl termochemiczny.

Dane termochemiczne do obliczeń ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$):

$\Delta H_{\text{tw}}^{\circ}$ - standardowa entalpia tworzenia; ΔH_{rozp} - entalpia rozpuszczania związku; ΔH_{sub} - entalpia sublimacji; ΔH_{dys} - entalpia dysocjacji (homolitycznej) wiązania; ΔH_{par} - entalpia parowania; ΔH_{pe} - entalpia przyłączenia elektronu do atomu (lub jonu) w fazie gazowej; ΔH_{j} - entalpia jonizacji.

proces	entalpia procesu
$\text{CaCl}_{2(\text{s})}$	$\Delta H_{\text{tw}} = -796$
$\text{CaCl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$	$\Delta H_{\text{rozp}} = -120$
$\text{Ca}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{g})}$	$\Delta H_{\text{sub}} = 178$
$\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Cl}_{(\text{g})}$	$\Delta H_{\text{dys}} = 242$
$\text{Cl}_{(\text{g})} + \text{e} \rightarrow \text{Cl}^{-}_{(\text{g})}$	$\Delta H_{\text{pe}} = -349$
$\text{Cl}^{-}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$	$\Delta H_{\text{hydr}} = -384$
$\text{Ca}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Ca}^{+}_{(\text{g})} + \text{e}$	$\Delta H_{\text{j1}} = 590$
$\text{Ca}^{+}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{g})} + \text{e}$	$\Delta H_{\text{j2}} = 1145$

proces	entalpia procesu
$\text{MgBr}_{2(s)}$	$\Delta H_{\text{tw}} = -524$
$\text{MgBr}_{2(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Br}^{-}_{(aq)}$	$\Delta H_{\text{rozp}} = -186$
$\text{Mg}_{(s)} \rightarrow \text{Mg}_{(g)}$	$\Delta H_{\text{sub}} = 167$
$\text{Br}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Br}_{(g)}$	$\Delta H_{\text{dys}} = 193$
$\text{Br}_{2(c)} \rightarrow \text{Br}_{2(g)}$	$\Delta H_{\text{par}} = 31$
$\text{Br}_{(g)} + e \rightarrow \text{Br}^{-}_{(g)}$	$\Delta H_{\text{pe}} = -325$
$\text{Br}^{-}_{(g)} \rightarrow \text{Br}^{-}_{(aq)}$	$\Delta H_{\text{hydr}} = -337$
$\text{Mg}_{(g)} \rightarrow \text{Mg}^{+}_{(g)} + e$	$\Delta H_{j1} = 738$
$\text{Mg}^{+}_{(g)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(g)} + e$	$\Delta H_{j2} = 1450$

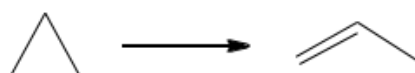
Polecenia:

- (8 pkt.) Naszkicuj cykl termochemiczny pozwalający na wyznaczenie wartości ΔH_{hydr} dla kationu wapnia(II) Ca^{2+} i zapisz odpowiednie równanie wykorzystując prawo Hessa.
- (2 pkt.) Oblicz wartość ΔH_{hydr} dla kationu Ca^{2+} .
- (4 pkt.) W analogiczny sposób zapisz równanie i wykonaj obliczenia ΔH_{hydr} dla kationu Mg^{2+} .
- (4 pkt.) Porównaj obliczone wartości ΔH_{hydr} . Wyjaśnij różnicę pomiędzy otrzymanymi wynikami. Oceń, jak powinna zmieniać się entalpia hydratacji w szeregu od kationu Be^{2+} do Ba^{2+} .
- (2 pkt.) Oceń, jak powinna zmieniać się entalpia hydratacji anionów halogenkowych w szeregu od F^{-} do I^{-} . Uzasadnij odpowiedź.

ZADANIE 2

Trwałość termodynamiczna a kinetyka izomeryzacji cyklopropanu

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



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

	$\Delta H_{\text{tw}}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{\text{m}}^0 / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
cyklopropan (g)	53,3	0,238
propen (g)	20,4	0,267

Polecenia:

- (3 pkt.) Oblicz wartości standardowej entalpii swobodnej reakcji izomeryzacji w temperaturach 298 K i 760 K. Załóż niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury.
- (3 pkt.) Oceń, który ze związków jest trwalszy termodynamicznie. Wskaż możliwą przyczynę różnej trwałości izomerycznych węglowodorów.
- (6 pkt.) Oblicz wartości stałych równowagi, K , w podanych temperaturach. Określ, jaki jest wpływ temperatury na równowagę izomeryzacji cyklopropanu. Oceń, czy reakcja izomeryzacji jest praktycznie nieodwracalna ($K > 1000$) w obu temperaturach.

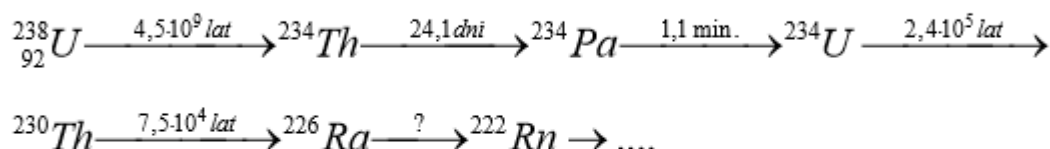
- d. (4 pkt.) Stwierdzono, że w temperaturze 760 K 15% próbki cyklopropanu uległo przemianom do propenu w czasie $t = 6,8$ min. Wiedząc, że reakcja ta biegnie zgodnie z równaniem kinetycznym I rzędu, oblicz wartość stałej szybkości tej reakcji oraz czas połowicznego przereagowania.
- e. (4 pkt.) Zakładając, że stała szybkości zmienia się (zgodnie z empiryczną regułą) co najmniej dwukrotnie przy zmianie temperatury o 10 K, oblicz, jaki byłby minimalny czas połowicznego przereagowania próbki cyklopropanu w temperaturach 700, 500 i 300 K.

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

ZADANIE 3

Kinetyka chemiczna, rozpad promieniotwórczy

Do badań radiochemicznych pobrano próbkę pewnego bardzo starego minerału zawierającego promieniotwórczy uran i produkty jego rozpadu. Pierwiastki te tworzą szereg uranowo – radowy, którego fragment przedstawiony jest poniżej. W schemacie tym podano czasy półtrwania kolejnych radioizotopów.



Niektóre z następujących po sobie rozpadów promieniotwórczych α lub β w szeregu uranowo – radowym znacznie różnią się szybkościami (stałymi rozpadu, czasami półtrwania). Z punktu widzenia kinetyki chemicznej rozpad toru do radu i radu do radonu, to dwie następcze reakcje elementarne. Wiadomo, że czas półtrwania izotopu radu (${}^{226}\text{Ra}$) jest o kilka rzędów wielkości krótszy od czasu półtrwania izotopu toru ${}^{230}\text{Th}$, którego rozpad promieniotwórczy prowadzi do powstania tego izotopu radu. W takiej sytuacji można zastosować przybliżenie stanu stacjonarnego, które zakłada, że w trakcie zasadniczego przebiegu reakcji zmiany stężeń produktów pośrednich,

są zanedbywalnie małe. Oznacza to, że w badanej próbce po milionach lat ustalił się stan równowagi promieniotwórczej (stan stacjonarny), w którym szybkość powstawania radu ${}^{226}\text{Ra}$ równa jest szybkości jego rozpadu. Ilość radu w próbce jest więc stała i praktycznie niezależna od czasu.

Z próbki badanego minerału o masie 93,4 g wydzielono cały zawarty w niej radioizotop ${}^{230}\text{Th}$. Stwierdzono, że z tej ilości toru (${}^{230}\text{Th}$) powstaje $2,31 \cdot 10^{-11}$ g radu ${}^{226}\text{Ra}$ na dobę, a ilość tego izotopu radu w 1 g materiału wyjściowego wynosiła $2,20 \cdot 10^{-7}$ g.

Polecenia:

- a. (5 pkt.) Napisz schematy kolejnych rozpadów promieniotwórczych od izotopu ${}^{234}\text{Th}$ do ${}^{222}\text{Rn}$.
- b. (4 pkt.) Narysuj wykres zależności liczby atomów izotopu ${}^{234}\text{Th}$ od czasu w zakresie obejmującym 4 okresy półtrwania;
- c. (3 pkt.) Uzasadnij, że za pomocą prawa rozpadu promieniotwórczego można opisywać nie tylko zmiany liczby atomów radioizotopu, ale również zmiany jego masy.
- d. (5 pkt.) Oblicz stałą rozpadu promieniotwórczego izotopu radu ${}^{226}\text{Ra}$.
- e. (3 pkt.) Oblicz okres półtrwania izotopu radu ${}^{226}\text{Ra}$.

ZADANIE 4

Termodynamika syntezy związków azotu z wodorem

Związki azotu z wodorem mają duże znaczenie technologiczne. Dotyczy to przede wszystkim amoniaku, który jest wytwarzany (a zarazem stosowany) na olbrzymią skalę przez przemysł nawozów sztucznych. Hydrazyna N_2H_4 znalazła z kolei zastosowanie m.in. jako paliwo rakietowe. Pochodne azynu wodoru HN_3 – azynki metali ciężkich (np. ołowiu, rtęci, srebra) – mają właściwości wybuchowe, a azynek sodu NaN_3 jest głównym składnikiem detonującym samochodowe poduszki powietrzne.

Polecenia:

- (1,5 pkt.) Napisz równania reakcji syntezy amoniaku (reakcja I), hydrazyny N_2H_4 (reakcja II) i azynu wodoru HN_3 (reakcja III) z pierwiastków.
- (4 pkt.) Korzystając z danych termodynamicznych zamieszczonych w tabeli (str. 4) oblicz wartości standardowych entalpii swobodnych tych reakcji w temperaturze 298 K. Wskaż, który z produktów jest związkiem termodynamicznie trwałym w tej temperaturze.
- (4 pkt.) Oblicz wartość stałej równowagi reakcji I w temperaturach $T = 298$ K i 450 K. Dla uproszczenia obliczeń przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury.
- (8,5 pkt.) W termostатовanym naczyniu (450 K) umieszczono diazot i diwodór w stosunku molowym 1 : 3, pod ciśnieniem 1 bar oraz pewną ilość stałego katalizatora. Przyjmując, że w układzie będzie wyłącznie reakcja I, oblicz równowagowy stopień przemiany oraz całkowite ciśnienie w układzie w stanie równowagi.
- (2 pkt.) Biorąc pod uwagę temperaturową zależność stałej równowagi reakcji I, wyjaśnij, dlaczego konieczne jest stosowanie podwyższonych temperatur w przemysłowej syntezie amoniaku.

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

Substancja	$\Delta H_{tw}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
N_2 (g)	0	0,191
H_2 (g)	0	0,131
NH_3 (g)	-46,1	0,192
N_2H_4 (c)	+50,6	0,121
HN_3 (g)	+294,1	0,239

$$\text{Ciśnienie standardowe } p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa, } R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

ZADANIE 5

Rozkład tlenku azotu(V)

W temperaturze 298 K tlenek azotu(V) ulega całkowitemu, nieodwracalnemu rozkładowi do tlenku azotu(IV) i tlenu. Z dobrym przybliżeniem proces ten można opisać za pomocą równania kinetycznego reakcji pierwszego rzędu.

W celu wyznaczenia wartości stałej szybkości k tej reakcji przeprowadzono następujący eksperyment: Do odpompowanego reaktora (praktycznie nie zawierającego wewnątrz żadnego gazu), który był termostатовany w temperaturze 298 K, szybko wprowadzono pewną ilość czystego tlenku azotu(V). Po upływie $1,00 \cdot 10^4$ s od momentu wprowadzenia tlenku azotu(V) zmierzono ciśnienie gazów w reaktorze i otrzymano wartość 68,9 Pa. Pomiar ciśnienia przeprowadzono po upływie $3,00 \cdot 10^4$ s od momentu wprowadzenia tlenku azotu(V) dał wynik 94,2 Pa, a po upływie jednego tygodnia ciśnienie wynosiło 120,3 Pa. Dalsza obserwacja układu pokazała, że ciśnienie w reaktorze praktycznie już nie rośnie.

Polecenia:

- a. Napisz równanie reakcji rozkładu tlenku azotu(V);
 - b. Oblicz ciśnienie cząstkowe tlenku azotu(V) po upływie $1,00 \cdot 10^4$ s oraz $3,00 \cdot 10^4$ s od momentu wprowadzenia tego gazu do reaktora;
 - c. Oblicz stałą szybkości k reakcji rozkładu tlenku azotu(V) w temperaturze 298 K oraz ciśnienie cząstkowe tlenku azotu(V) po upływie $1,00 \cdot 10^3$ s od rozpoczęcia tej reakcji.
- Przyjmij, że w warunkach prowadzenia procesu można pominąć dimeryzację tlenku azotu(IV).

Uwaga: W celu obliczenia wartości logarytmu o podstawie e ($\ln x$), można skorzystać z zależności: $\ln x \approx 2,303 \cdot \log x$

ZADANIE 6

Wodór – paliwo przyszłości?

Wodór jest substancją o dużym znaczeniu w przemyśle i technice. Jego szerokie zastosowanie jako paliwa jest jednak wciąż nieopłacalne, choć byłoby korzystne m.in. ze względu na ochronę środowiska. Wraz z wyczerpywaniem się złóż ropy naftowej i wzrostem cen produkowanych z niej paliw, sytuacja ta może się odwrócić. Dlatego celowe jest opracowanie optymalnych metod otrzymywania większych niż obecnie ilości wodoru.

a) Jedną z wielu metod otrzymywania wodoru jest elektroliza wodnych roztworów różnych substancji (np. kwasów lub soli).

a.1. Wskaż, które ze związków o podanych niżej wzorach, mogą być stosowane w tym procesie.

- MgCl_2
- H_3PO_4
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

a.2. Uzasadnij swój wybór, pisząc równania reakcji, jakie mogą przebiegać na obu elektrodach platynowych, podczas elektrolizy roztworów wodnych tych trzech związków.

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

b.1. Napisz równanie reakcji konwersji metanu parą wodną (w stosunku molowym 1:1).

b.2. Na podstawie podanych niżej wartości standardowych funkcji termodynamicznych oszacuj, dla jakich temperatur powstawanie wodoru jest uprzywilejowane ($K > 1$). Załóż niezależność $\Delta_{\text{tw}} H^\circ$ i $\Delta_{\text{tw}} S^\circ$ od temperatury.

$T=298 \text{ K}$		
Wzór związku	$\Delta_{\text{tw}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{tw}} S^\circ / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4 (\text{g})$	-74,8	0,186
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-241,8	0,189
$\text{CO} (\text{g})$	-110,5	0,198
$\text{H}_2 (\text{g})$	0	0,131
$\text{CO}_2 (\text{g})$	-393,7	-

b.3. Porównaj efekt energetyczny spalania metanu i wodoru w przeliczeniu na jednostkę masy substancji. Załóż, że reakcje przebiegają całkowicie, a produkty występują w fazie gazowej.
