

Restin af kafla 5

Undirkaflar 5.6 og 5.7

5.6 - Lögmál Hess

- ▶ Rifjum upp hvernig ΔH virkar
 - ▶ ΔH kallast vermisbreytingin og er hitaflæðið í efnaferlum.
 - ▶ $H = E + PV$ (innri orkan E plús PV vinnan sem hvarfið/efnaferlið er að vinna/fá á sig)
 - ▶ $\Delta H = q_p$ (sem er varminn þegar þrýstingurinn er fasti)
- ▶ Það gilda 3 reglur um ΔH :
 - ▶ 1. ΔH er magnbundin stærð og háð fjölda móla og því oftast skráð í kJ/mól
 - ▶ 2. ΔH virkar í báðar áttir og því ef við snúum hvarfi við þá breytist formerkið á ΔH
 - ▶ Þetta er auðvelt að átta sig á með því að skoða orku díagröm þar sem það er jafn langt á milli pallanna hvort sem við förum upp eða niður.
 - ▶ 3. ΔH er mismunandi eftir ástandi efna. Til dæmis er vatn sem gufa mun orkumeiri en vatn sem vökvi.

Setjum reglurnar í samhengi

- ▶ Rifjum upp ástandsstærðir.
- ▶ Ástandsstærð var t.d 10 km útihlaup.
 - ▶ Einn hleypur það auðveldlega
 - ▶ Annar rétt lifir það af og skríður í mark
 - ▶ Þriðji svindlar og er búinn að fela reiðhjól einhversstaðar á miðri leið.
 - ▶ En allir fóru þeir jafn marka kílómetra!
- ▶ ΔH er ástandsstærð
 - ▶ Það þýðir að það skiptir ekki máli hvernig við fengum gildið á ΔH bara að það sé það sem það er.
 - ▶ Sem þýðir að leiðin að gildinu skiptir ekki máli. Bara hvert gildið er !

ΔH efnahvarfa

- ▶ Hvert efnahvarf hefur einstakt ΔH gildi.
- ▶ Þar sem ΔH er ástandsstærð þá skiptir það okkur ekki máli hvort að :
 - ▶ Hvarfið gerist hratt eða hægt
 - ▶ Hvarfið gerist í einu skrefi eða fleirum
 - ▶ Eða hreinlega hvort hægt sé að framkvæma hvarfið raunverulega!
- ▶ Sem leiðir okkur að Lögmáli Hess :

Ef að hvarf gerist í mörgum skrefum þá er ΔH hvarfsins summan af ΔH allra skrefanna

Skoðum eitt hvarf

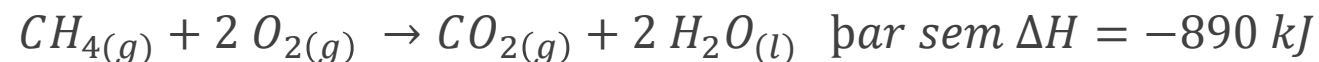
- ▶ Metan brennur í súrefni samkvæmt :



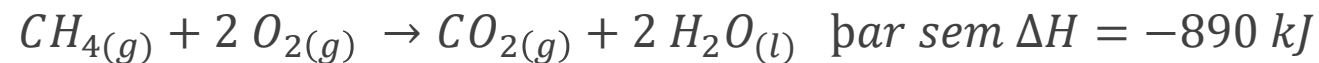
- ▶ Vatnið sem myndast er vatnsgufa en varminn sem hvarfið gefur frá sér er ekki nægilega hár til að halda því ástandi og vatnið byrjar að þéttast í vökva :



- ▶ Heildarhvarfið er því :



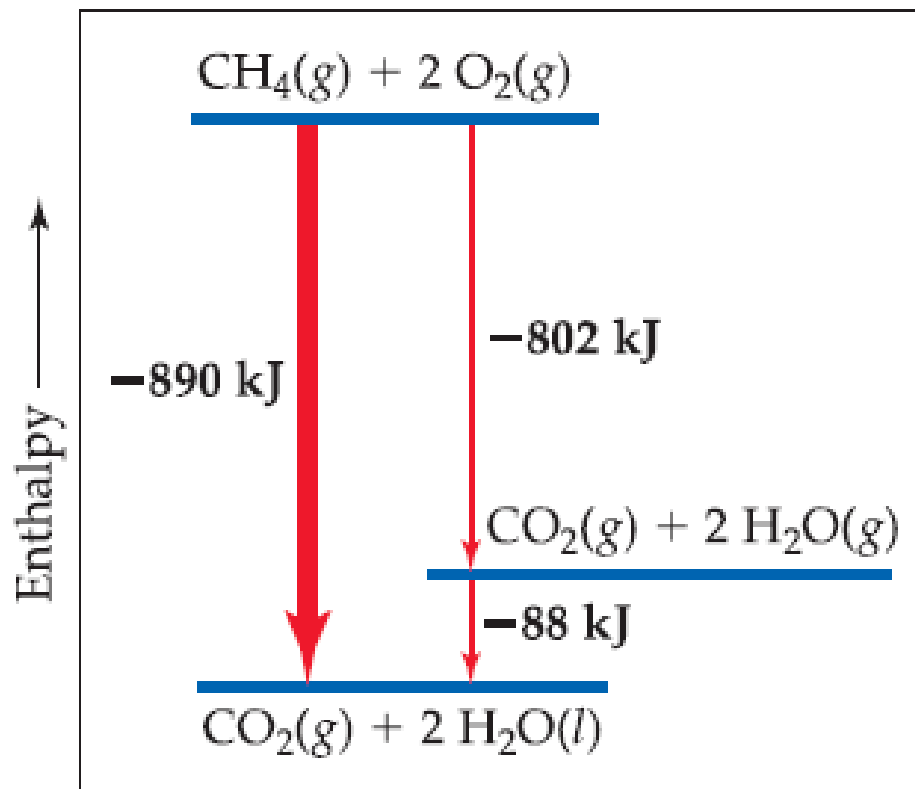
Skoðum hvarfið nánar



- ▶ Alveg eins og í algebru þá nállast út þeir sem eru eins beggja megin við jafnaðarmerkið sem í okkar tilfelli er örin í efnahvarfinu →
- ▶ Lögmál Hess segir okkur síðan að plúsa saman ΔH gildin !

Skoðum Orku- díagram

- ▶ Sjáum að hvarfið gerist í tveimur skrefum en hefur sömu orku eins og það hefði gerst í einu skrefi!
- ▶ Það er af því að ΔH er ástandsstærð.
- ▶ Það skiptir ΔH ekki máli hversu oft var stoppað og haldið áfram
- ▶ Alveg eins og í fjallgöngu og í öllum sigrum. Það sér enginn vinnuna, bara niðurstöðuna.



Samantekt

- ▶ Ef að það skiptir ekki máli upp á ΔH í hversu mörgum skrefum eitthvað hvarf gerist þá þýðir það að :
 - ▶ Við getum púslað saman hvörfum sem ómögulegt er að framkvæma eða dýrt/hættulegt og reiknað ΔH gildið þeirra!
 - ▶ Eina sem verður að vera er að hvert skref í átt að hvarfinu okkar verður að hafa þekkt ΔH gildi sem við getum notað.
- ▶ Setjum upp lögmál Hess stærðfræðilega :

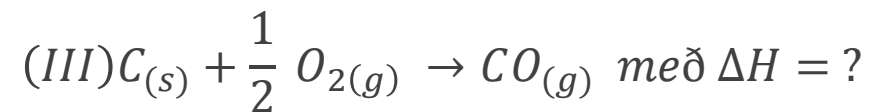
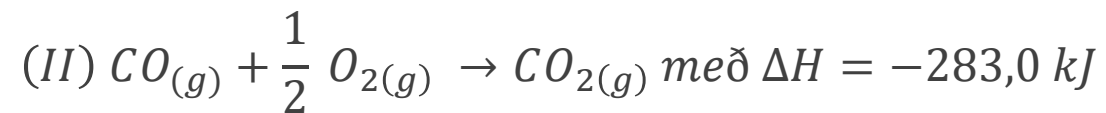
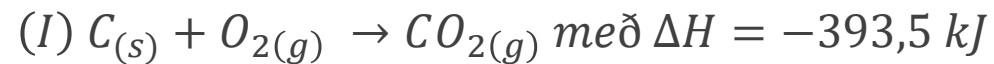
$$\Delta H = \sum_1^n \Delta H$$

- ▶ Eða mun einfaldari framsetning :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots$$

Sýnidæmi 5.8

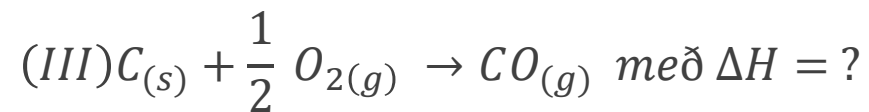
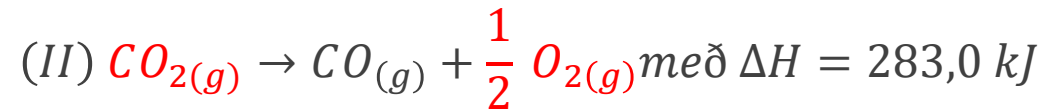
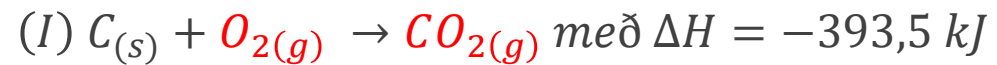
- Með því að nota efnajöfnur I og II, hver er vermisbreyting hvarfs III ?



Sýnidæmi 5.8 - lausn 1/2

- ▶ Notum jöfnur I og II til að púsla saman hvarfi III.
 - ▶ Skoðum hvað við þurfum úr hvörfunum og breytum þeim eftir því.
- ▶ Sjáum að hvarf I er með $C_{(s)}$ á réttum stað svo við breytum því hvarfi ekkert.
 - ▶ $\Delta H_1 = -393,5 \text{ kJ}$
- ▶ Sjáum að hvarf II inniheldur CO en það er röngu megin svo við snúum því hvarfi við :
 - ▶ $CO_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ og ΔH er þá 283 kJ
- ▶ Plúsum saman hvörfin á næstu glæru :
 - ▶ Efnasambönd sitthvoru megin við örina styttast út eins og í algebru!

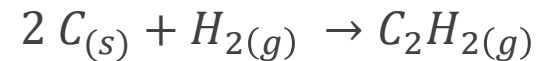
Sýnidæmi 5.8 - lausn 2/2



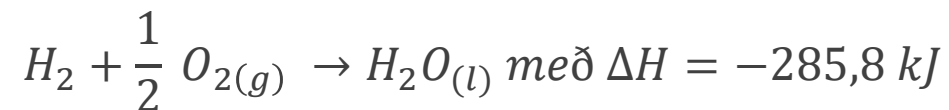
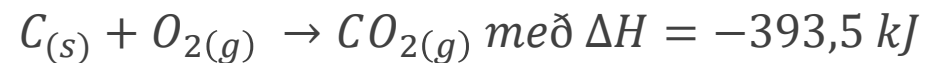
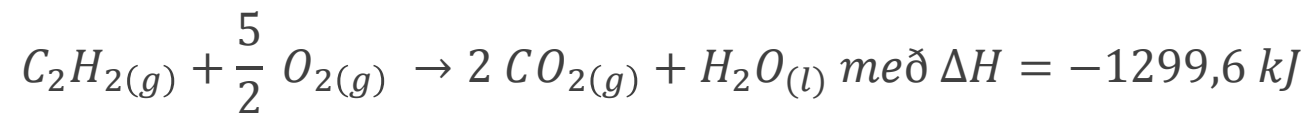
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -393,5 + 283,0 = -110,5 \text{ kJ}$$

Sýnidæmi 5.9

- ▶ Reiknið ΔH fyrir hvarfið :

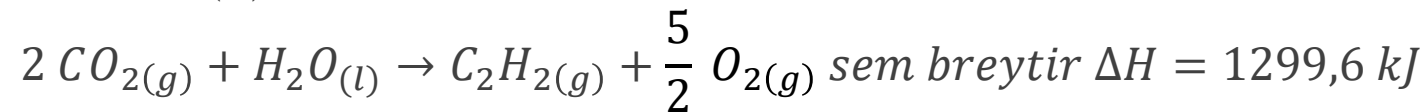


- ▶ Gefin eru hvörfin :

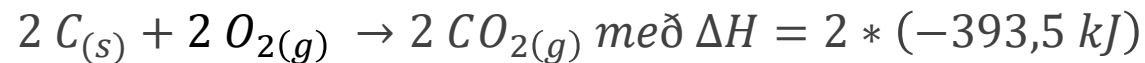


Sýnidæmi 5.9 - lausn 1/2

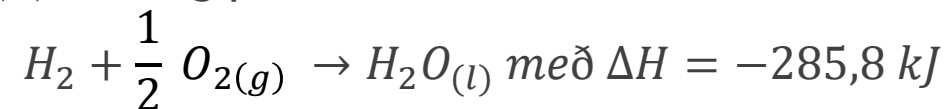
- ▶ Snúum hvarfi (1) við



- ▶ Margföldum hvarf (2) með 2

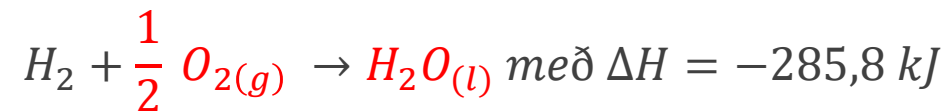
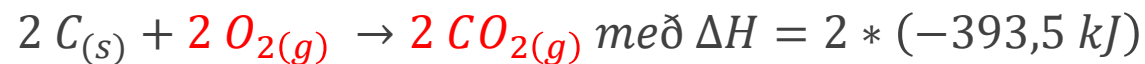
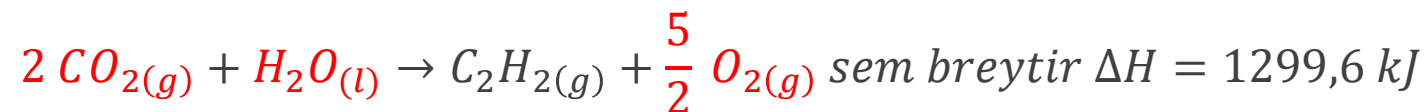


- ▶ Höldum hvarfi (3) eins og það er



Sýnidæmi 5.9 -lausn 2/2

- Styttum út og reiknum ΔH fyrir hvarfið:



- Lögmál Hess segir þá :

$$\Delta H_{\text{hvarf}} = 1299,6 \text{ kJ} + (2 * -393,5) + (-285,8) = 226,8 \text{ kJ}$$

5.7 - Myndunarvermi

- ▶ Lögmál Hess er afar gagnlegt til að reikna hin ýmsu vermisbreytingar
 - ▶ Vermisbreytingu uppgufunar $\Delta H_{\text{vaporization}}$
 - ▶ Vermisbreyting bráðnunar fastra efna ΔH_{fusion}
 - ▶ Vermisbreyting brunahvarfa $\Delta H_{\text{combustion}}$
- ▶ Gallinn við Hess er hinsvegar að til þess að reikna vermisbreytingu hvarfs í nokkrum skrefum þá þarf að þekkja ΔH gildin fyrir hvert skref!
 - ▶ Væri gagnlegt að þekkja ΔH fyrir hvert efnasamband
- ▶ Sem er gert með því að skoða myndunarvermið $\Delta H_{\text{formation}}$
 - ▶ Skrifað sem ΔH_f
 - ▶ Skilgreint sem: **vermisbreytingin þegar efnasamband er gert úr frumefnunum sínum.**

Staðallinn í staðalmyndunarvermi

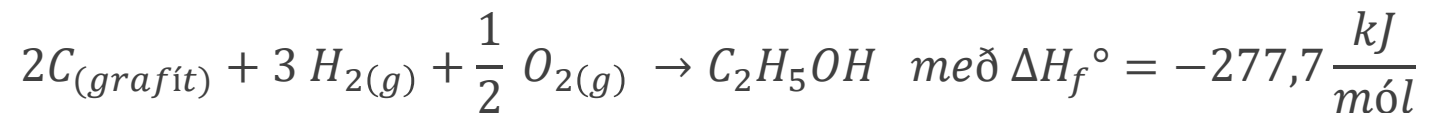
- ▶ Rifjum upp hvað vermi er:
 - ▶ Vermið H er $H = E + PV$
 - ▶ Það þýðir að vermi er háð hitastigi, þrýstingi og ástandi efna (gas, fast efni eða vökvi)
- ▶ Svo til þess að þess að geta gert marktæka útreikninga þá verðum við að skilgreina hverjar aðstæðurnar eru.
- ▶ Skilgreinum staðalástand.
 - ▶ Staðalástand efna er við 25°C og 1 bar
 - ▶ Ekki það sama og staðalaðstæður sem voru fyrir gastegundir og var 0K og 1 atm.
 - ▶ Ef við erum að skoða vermi við staðalástand er það merkt sem ΔH° með auka $^{\circ}$

Samantekt

- ▶ ΔH = vermisbreytingin
- ▶ ΔH° = vermisbreytingin þegar gert er ráð fyrir að allt sé við staðalástandið 25°C og 1 bar þrýsting.
- ▶ ΔH_f = myndunarvermið sem er vermisbreyting efnasambands þegar það er gert úr frumefnunum sínum.
- ▶ ΔH_f° = staðalmyndunarvermið sem er vermisbreytingin þegar 1 mól af efnasambandi er gert úr frumefnunum sínum við staðalástand !
 - ▶ Þetta er það sem við ætlum að skoða í þessum kafla og er mikið notað.

Staðalmyndunarvermi etanóls

- ▶ Skoðum etanól C_2H_5OH og gerum það úr frumefnum sínum



- ▶ Sjáum að þarna er O_2 valið sem frumefnið sem etanól er gert úr því að súrefnissgas O_2 er stöðugasta form súrefnis við $25^\circ C$ og 1 bar
 - ▶ Ekki O_3 eða stakt súrefnisatóm O
- ▶ Sama gildir um vetni og kolefnið, en kolefni finnst sem grafít við staðalástand.
- ▶ 1 mól myndast af etanóli og það þarf 277,7 kJ til þess !

Meira um staðalmyndunarvermi

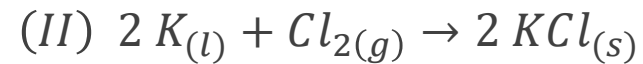
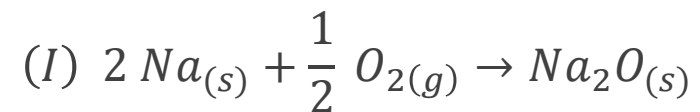
- ▶ Staðalmyndunarvermið er reiknað fyrir hvert efnasamband með því að nota lögmál Hess.
- ▶ Hvert efnasamband hefur sitt eigið staðalmyndunarvermi
 - ▶ Sjáum töflu á næstu glæru og verður á jöfnublaðinu ykkar !
 - ▶ Appendix C í bókinni hefur mun fleiri gildi.
- ▶ En við skulum muna að staðalmyndunarvermi frumefnis, tvíatóma sameinda og stöðugasta forms frumefnis er 0
- ▶ Dæmi : $C_{(\text{grafít})}$ H_2 , O_2 , N_2 , He,

TABLE 5.3 ■ Standard Enthalpies of Formation, ΔH_f° , at 298 K

Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetylene	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.7	Hydrogen chloride	$\text{HCl}(\text{g})$	-92.30
Ammonia	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.19	Hydrogen fluoride	$\text{HF}(\text{g})$	-268.60
Benzene	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49.0	Hydrogen iodide	$\text{HI}(\text{g})$	25.9
Calcium carbonate	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207.1	Methane	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.80
Calcium oxide	$\text{CaO}(\text{s})$	-635.5	Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.6
Carbon dioxide	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	Propane	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103.85
Carbon monoxide	$\text{CO}(\text{g})$	-110.5	Silver chloride	$\text{AgCl}(\text{s})$	-127.0
Diamond	$\text{C}(\text{s})$	1.88	Sodium bicarbonate	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	-947.7
Ethane	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.68	Sodium carbonate	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1130.9
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277.7	Sodium chloride	$\text{NaCl}(\text{s})$	-410.9
Ethylene	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52.30	Sucrose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	-2221
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1273	Water	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8
Hydrogen bromide	$\text{HBr}(\text{g})$	-36.23	Water vapor	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8

Sýnidæmi 5.10

- ▶ Sýna eftirfarandi hvörf staðalmyndunarvermi myndefnanna ?
- ▶ Munum að staðalmyndunarvermi ΔH_f° er við 25°C og 1 bar.



Sýnidæmi 5.10 - lausn $\frac{1}{2}$

▶ Skoðum hvarf I

- ▶ Við erum með myndefni á föstu formi og jafnan er stillt.
- ▶ Na er á föstu formi og O₂ er gas eins og það ætti að vera við 25°C og 1 bar
- ▶ Hvarfið er í góðu lagi !

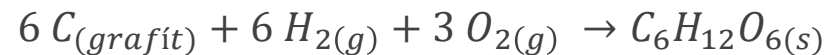
▶ Skoðum hvarf II

- ▶ K er gefið sem vökvi.. K er málmur og myndi því ekki vera vökvi við 25°C og 1 bar.
- ▶ Síðan erum við með 2 mól af myndefninu en staðalmyndunarvermi miðast alltaf við 1 mól.
- ▶ Hvarfið er ekki í lagi og sýnir ekki staðalmyndunarvermi KCl

Sýnidæmi 5.10 - lausn 2/2

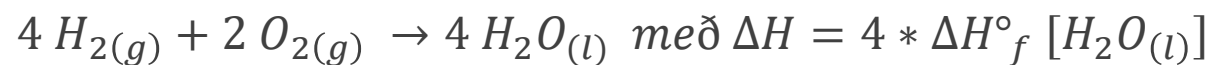
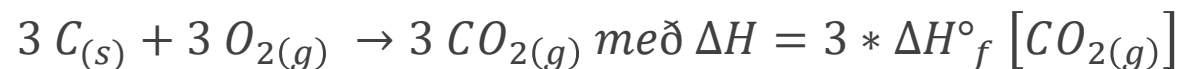
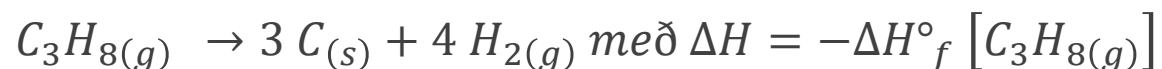
► Skoðum hvarf III

- Hvarfið er ekki myndunarhvarf fyrir það fyrsta. Það er sameind að brotna niður í frumefnin sín og getur því ómögulega verið myndunarhvarf !
- Síðan er kolefni gefið sem demantur sem er engan veginn stöðugasta form kolefnis og alls ekki þannig sem kolefni finnst við 25 °C og 1 bar.
- Rétt hvarf væri :

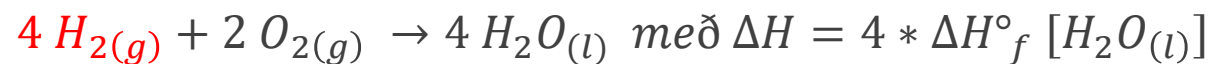
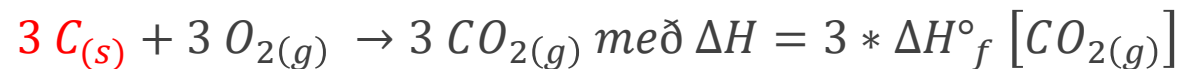
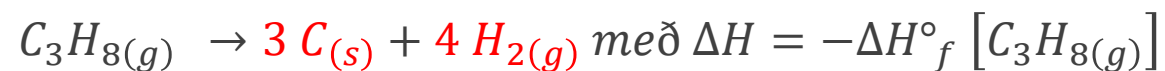


Notkun staðalmyndarvermis

- ▶ Við getum notað lögmál Hess og staðalmyndunarvermi til að reikna ΔH° fyrir hvaða hvarf sem er.
 - ▶ Svo lengi sem við vitum ΔH_f° gildin fyrir öll myndefnin og hvarfefnin
- ▶ Skoðum hvarfið : $C_3H_{8(g)} + 5 O_{2(g)} \rightarrow 3 CO_{2(g)} + 4 H_2O_{(l)}$
- ▶ Við getum skipt því upp í myndunarhvörf fyrir öll efnin (nema súrefni)



Setjum hvörfin saman.



- Og samkvæmt lögmáli Hess þá er :

$$\Delta H_{hvarf} = (-\Delta H^\circ_f [C_3H_{8(g)}]) + (3 * \Delta H^\circ_f [CO_{2(g)}]) + (4 * \Delta H^\circ_f [H_2O_{(l)}])$$

Flettum upp gildunum

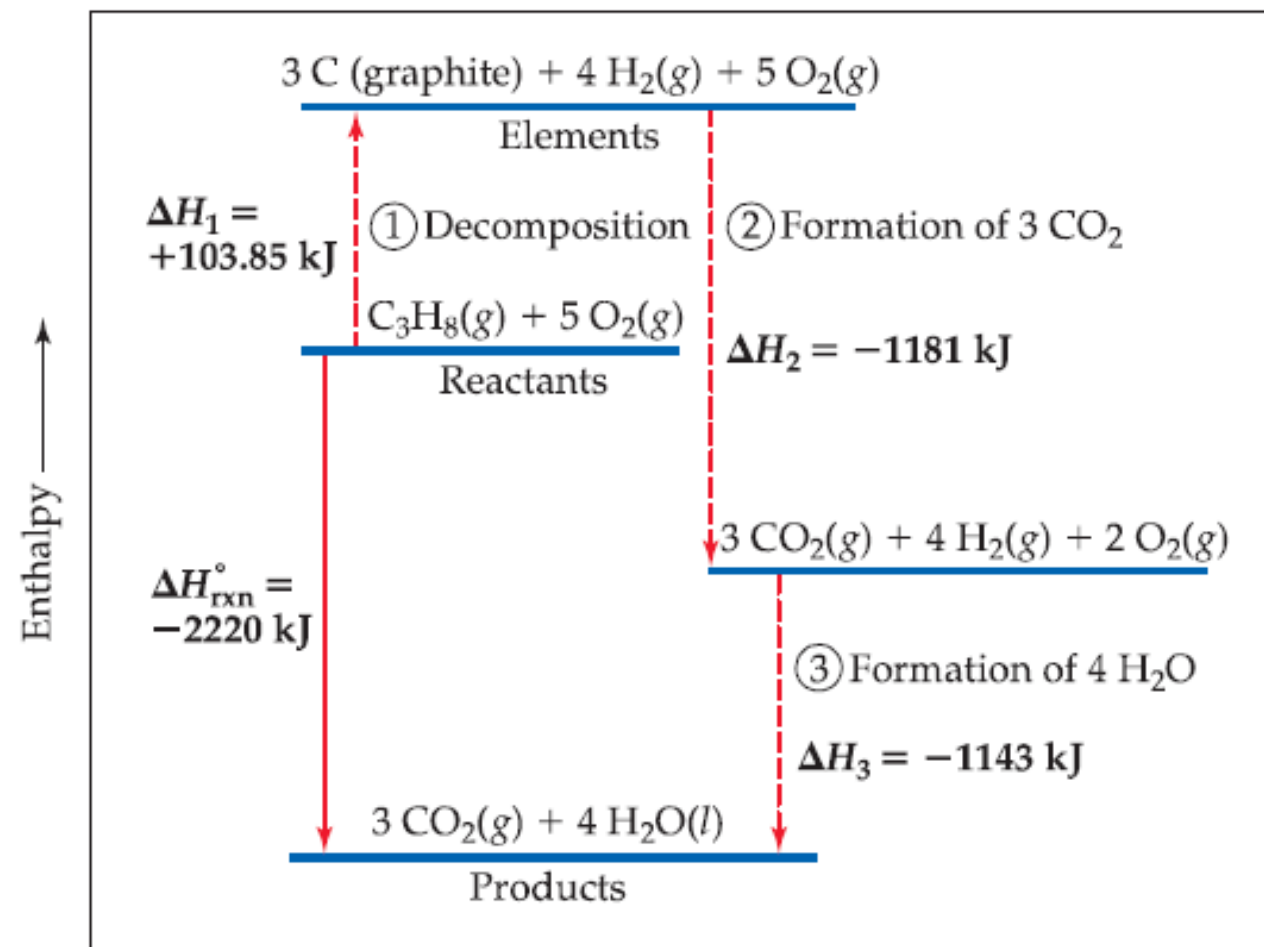
- ▶ Tökum jöfnuna af glærunni á undan :

$$\Delta H_{hvarf} = (-\Delta H^\circ_f [C_3H_{8(g)}]) + (3 * \Delta H^\circ_f [CO_{2(g)}]) + (4 * \Delta H^\circ_f [H_2O_{(l)}])$$

- ▶ Flettum upp gildunum og setjum inn :

$$\Delta H_{hvarf} = -(-10,3,85 \text{ kJ}) + 3 * (-393,5 \text{ kJ}) + 4 * (-258,8 \text{ kJ}) = -2220 \text{ kJ}$$

- ▶ Skoðum þetta myndrænt :



Staðalmyndunarvermi jafnan

- ▶ Þetta getum við gert fyrir öll hvörf !
 - ▶ Þeas brotið hvörfin niður í frumefnin á hverju efnasambandi og síðan Hess-að þau saman.
- ▶ Það er hinsvegar mikil vinna og við förum mun styttri leið.
- ▶ Setjum upp nýja jöfnu til að læra :

$$\Delta H^{\circ}_{hvarf} = \sum n * \Delta H^{\circ}_f(myndefnin) - \sum m * \Delta H^{\circ}_f(hvarfefnin)$$

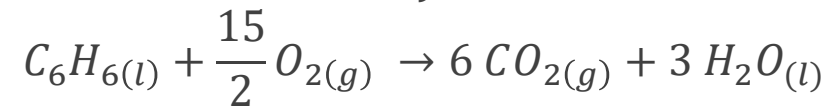
- ▶ Þar sem táknið Σ stendur fyrir summu og n,m eru stuðlarnir í efnajöfnunni (hversu mörg mól eru)

Sýnidæmi 5.11

- ▶ A) Reiknaðu staðalmyndunarvermið þegar 1 mól af $\text{C}_6\text{H}_{6(l)}$ brennur í súrefni.
- ▶ B) Hversu mikill varmi losnar þegar 1g af benseni brennur?

Sýnidæmi 5.11 - lausn 1/2

- ▶ A) Byrjum á því að skrifa brunahvarfið fyrir bensen



- ▶ Setjum síðan upp staðalvermisjöfnuna :

$$\Delta H^\circ_{hvarf} = \left(6 * \Delta H^\circ_f(CO_2) + 3 * \Delta H^\circ_f(H_2O_{(l)}) \right) - \left(\Delta H^\circ_f(C_6H_{6(l)}) + \frac{15}{2} * \Delta H^\circ_f(O_{2(g)}) \right)$$

- ▶ Setjum inn gildin :

$$\Delta H^\circ_{hvarf} = \left(6 * (-393,5 \text{ kJ}) + 3 * (-285,5 \text{ kJ}) \right) - \left(49 \text{ kJ} + \frac{15}{2} * 0 \text{ kJ} \right) = -3267 \text{ kJ}$$

Sýnidæmi 5.11 - lausn 2/2

- ▶ B)
- ▶ Skoðum hversu mikill hiti losnar þegar 1g brennur.
- ▶ Við vitum núna að -3267 kJ losna þegar 1 mól brennur svo við reiknum bara mólmassann :

$$M_{C_6H_6} = 6 * 12,01 \frac{g}{mól} + 6 * 1,008 \frac{g}{mól} = 78,11 \frac{g}{mól}$$

- ▶ Þá er :

$$\Delta H = q_p = \frac{\left(-3267 \frac{kJ}{mól}\right)}{78,11 \frac{g}{mól}} = -41,8 \frac{kJ}{g}$$

Sýnidæmi 5.12

- ▶ Staðalvermisbreytingin $\Delta H^\circ_{\text{hvarf}}$ fyrir hvarfið:



- ▶ Er $\Delta H^\circ_{\text{hvarf}} = 178,1 \text{ kJ}$.
- ▶ Hvert er myndunarvermið ΔH°_f fyrir CaCO_3 ?

Sýnidæmi 5.12 - lausn

- ▶ Setjum upp staðalmyndunarvermið :

$$\Delta H^\circ_{hvarf} = \left(\Delta H^\circ_f(\text{CaO}_{(s)}) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) \right) - \Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_{3(s)})$$

- ▶ Setjum inn og flettum upp gildunum :

$$178,1 \text{ kJ} = (-635,5 \text{ kJ} - 393,5 \text{ kJ}) - \Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_{3(s)})$$

- ▶ Sem gerir :

$$\Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_{3(s)}) = 178,1 - (-635,5 \text{ kJ} - 393,5 \text{ kJ}) = -1207,1 \text{ kJ}$$