

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
ИНСТИТУТ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

И.В. Апыхтина
Е.А. Новикова

Методическое пособие
по подготовке к олимпиадам
школьников инженерной
направленности

Физико-химическое направление
«ФИЗИКА, ХИМИЯ.
1. Химическая термодинамика»

9–11-й классы



Москва 2017

УДК 544
А76

Апыхтина И.В.

А76 Методическое пособие по подготовке к олимпиадам школьников инженерной направленности : Физико-химическое направление «Физика и химия. 1. Химическая термодинамика» : 9–11-й классы / И.В. Апыхтина, Е.А. Новикова. – М. : Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2017. – 69 с.

Цель пособия – помочь школьникам эффективно подготовиться к олимпиадам физико-химического направления.

Часть 1 пособия посвящена разделам физической химии – химической термодинамике, химическому и фазовому равновесию.

Пособие содержит примеры олимпиадных заданий с разбором и анализом их выполнения, а также справочные материалы.

Предназначено для школьников 9–11 классов и учителей физики, химии, математики. Материалы пособия могут быть использованы для подготовки к различным олимпиадам, а также на уроках естественных дисциплин.

УДК 544

© И.В. Апыхтина,
Е.А. Новикова, 2017
© НИТУ «МИСиС», 2017

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химическая термодинамика. Закон термодинамики	4
2. Энтальпия. Закон Гесса.....	17
3. Энтропия. Энергия Гиббса	29
4. Закон действующих масс. Химическое равновесие	43
5. Фазовое равновесие. Агрегатное состояние вещества.....	59
Библиографический список.....	67
Приложение.....	68

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика – раздел физической химии, который изучает равновесные химические системы, тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции, взаимные превращения теплоты и энергии термин. «Термодинамика» переводится как «тепловая сила». Термодинамика рассматривает систему и ее поведение в окружающей среде, равновесное состояние системы. Система – тот объект, который можно выделить из окружающей среды. Системы по взаимодействию с окружающей средой подразделяются на открытые, закрытые и изолированные. Открытые системы взаимодействуют с окружающей средой, обмениваясь энергией и массой, изолированные не обмениваются ничем, а закрытые обмениваются только энергией. Состояние равновесия можно охарактеризовать как наиболее устойчивое, длительно сохраняющееся во времени. Изолированные системы с течением времени приходят к состоянию равновесия и самопроизвольно из него выйти не могут.

Говоря о системах, необходимо точно выделить те, о которых может идти речь в рамках курса физической химии, которые рассматриваются в физической химии. Мы не будем рассматривать микросистемы с малым числом частиц, в них то и дело самопроизвольно возникают так называемые флуктуации, которые выводят систему из равновесия. Относительное значение флуктуаций термодинамических величин имеет порядок $1/\sqrt{N}$, где N – число частиц. Обнаружить можно флуктуации, относительное значение которых – не менее 10^{-9} , следовательно, число частиц не может быть меньше 10^{18} . Также не рассматриваем системы галактического размера, которые не приходят самопроизвольно в состояние равновесия. Таким образом, рассматриваем макросистемы, в которых действуют три закона термодинамики.

Приведем одну из формулировок I закона термодинамики: тепло, подводимое к системе, может быть израсходовано на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы, т.е.

$$Q = \Delta U + W, \quad (1.1)$$

где Q – теплота, которая может как приходиться в систему (тогда ей присваивается знак «плюс»), если реакция требует подвода тепла, то она называется эндотермической), так и покидать ее (теплота в этом

случае имеет знак «минус», реакция, идущая с выделением тепла, называется экзотермической). Количество полученного или отданного системой тепла зависит от пути процесса.

Теплоемкостью системы называется величина

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\Delta T}. \quad (1.2)$$

Эта величина позволяет рассчитать тепловой эффект процессов нагрева или охлаждения системы. Теплоемкость одного моля вещества называется молярной теплоемкостью, теплоемкость одного грамма – удельной теплоемкостью. Можно определить теплоемкость при постоянном объеме C_v или при постоянном давлении C_p .

ΔU – изменение внутренней энергии системы – *функция состояния*. Функция состояния зависит только от состояния системы, от параметров системы, но не зависит от того, каким образом система пришла к этому состоянию.

W – работа против внешних сил давления, которую может совершать сама система (в этом случае работа считается положительной) или которую совершают над системой (работа отрицательная). Для элементарного (бесконечно малого) процесса работа расширения описывается уравнением

$$\delta W_{\text{расш}} = p dV. \quad (1.3)$$

Для конечного процесса работа расширения

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1.4)$$

Обращаем внимание на обозначение работы W (в физике эту величину принято обозначать A). Работу системы часто разбивают на две части: работу расширения (работу против внешнего давления) и все остальные виды работы (например, работу по перемещению заряда в электрическом поле). Все виды работы, кроме работы расширения, называют полезной работой, единственная совершаемая работа – это работа расширения. Совершаемая работа зависит от пути процесса, работа как и теплота, не является функцией состояния и зависит от пути процесса. Для бесконечно малого процесса функции пути используется обозначение δ , в отличие от функции состояния, где применяется обозначение d , так как функция состояния обладает полным дифференциалом. Расчет работы зависит от вида процесса.

Получим выражения для работы идеального газа при различных процессах, вспомним уравнение состояния идеального газа – уравнение Менделеева – Клапейрона: $pV = nRT$, где n – число молей; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314510(70)$ Дж/(моль·К)).

Рассмотрим изохорный процесс, при котором $V = \text{const}$, следовательно, работа равна нулю, все тепло идет на изменение внутренней энергии системы $Q_v = \Delta U$. Для бесконечно малого процесса $\delta Q_v = dU$ (все тепло идет на изменение внутренней энергии системы).

При изохорном процессе теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.5)$$

Зная C_V , можно найти изменение внутренней энергии при изохорном нагреве:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (1.6)$$

При изобарном процессе ($p = \text{const}$) расширения идеального газа от объема V_1 к объему V_2 работу можно рассчитать по уравнению $W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$, при этом с учетом уравнения Менделеева – Клапейрона, работа газа $W = p\Delta V = nR\Delta T$ или для химической реакции $W = \Delta nRT$, где Δn – разность числа молей газообразных продуктов реакции и числа молей газообразных исходных веществ. В этом случае $\delta Q = dU + pdV = d(U + pV)$.

Величина $H = U + pV$ называется энтальпией системы. Поскольку она зависит только от внутренней энергии и параметров состояния, энтальпия является функцией состояния. При изобарном процессе все подводимое к системе тепло идет на приращение ее энтальпии: $Q_p = \Delta H$.

Изобарная теплоемкость

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.7)$$

Изменение энтальпии при изобарном нагреве вещества

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.8)$$

Молярные теплоемкости идеального газа при постоянном давлении и при постоянном объеме связаны уравнением $C_p = C_V + R$.

Теплоемкости реальных веществ зависят от температуры, приведем общее уравнение зависимости:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (1.9)$$

где a, b, c, d – постоянные, зависящие от природы вещества.

В уравнении реального вещества, как правило, отсутствует либо третье, либо четвертое слагаемое.

При изотермическом процессе ($T = \text{const}$) работа

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.10)$$

При изотермическом процессе $dU = 0$, следовательно, $\delta Q = \delta W$, т.е. все подведенное к газу тепло расходуется на производство работы.

При адиабатном процессе ($\delta Q = 0$) вся работа совершается за счет убыли внутренней энергии: $\delta W = -dU$. Справедливо уравнение адиабаты: $pV^\gamma = \text{const}$, где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

Для вычисления работы процесса можно воспользоваться следующими формулами:

Для вычисления работы процесса можно воспользоваться следующими формулами:

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}; \quad (1.11)$$

$$W = -\Delta U = -n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (1.12)$$

Напомним, что C_V для одноатомного идеального газа $C_V = \frac{3}{2}R$,

для двухатомного газа $C_V = \frac{5}{2}R$, для многоатомного $C_V = 3R$. Часто

используют внесистемные единицы, поэтому важно помнить значения некоторых физико-химических констант и перевод в несистемных единиц измерения:

Калория, 1 кал = 4,184 Дж.

Атмосфера стандартная, 1 атм = 1,01325·10⁵ Па;

1 атм = 760 мм рт. ст.

Универсальная газовая постоянная $R = 8,314510(70)$ Дж/(моль·К);

$$R = 1,987 \text{ кал/(моль·К)}$$

Постоянная Авогадро $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Атмосфера стандартная, 1 атм = 101 325 Па = 760 мм рт. ст. = 1,01325 бар.

Бар, 1 бар = 10⁵ Па = 750 мм рт. ст.

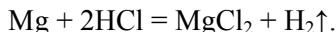
Типовые задачи с решениями

Задача 1.1

12 грамм магния растворили в соляной кислоте при 27 °С в сосуде с поршнем, давление над которым 1 атм. Определите работу процесса.

Решение. Переведем 27 °С в К: $27 + 273 = 300$ К. Универсальная газовая постоянная $R = 8,3145$ Дж/(моль·К). Молекулярная масса Mg равна 24,305 г/моль.

Что происходит при взаимодействии магния с соляной кислотой? Запишем уравнение химической реакции:



При растворении происходит выделение водорода. Согласно реакции число молей магния равно числу молей образующегося водорода. Для расчета числа молей водорода определим число молей Mg: $n_{\text{Mg}} = n_{\text{H}_2} = 12/24,305 = 0,494$ моль.

$$W = p\Delta V = \Delta nRT = 0,494 \cdot 8,3145 \cdot 300 = 1232 \text{ Дж.}$$

Ответ: 1232 Дж.

Задача 1.2

Какое количество работы будет совершено 1 кг CO₂ при повышении его температуры на 200 °С при постоянном давлении. Как изменится его внутренняя энергия, чему равна теплота?

Решение. Определим число молей CO₂: $n_{\text{CO}_2} = 1000/44,009 = 22,723$.

Работа будет равна

$$W = p\Delta V = nR\Delta T = 22,723 \cdot 8,3145 \cdot 200 = 37\,786 \text{ Дж} = 37,8 \text{ кДж.}$$

$$\Delta U = nC_v\Delta T = 22,723 \cdot (3/2) \cdot 8,3145 \cdot 200 = 56\,679 \text{ Дж} = 56,7 \text{ кДж.}$$

$$Q = \Delta U + W = 94\,465 \text{ Дж} = 94,5 \text{ кДж.}$$

Ответ: 37,8 кДж, 56,7 кДж, 94,5 кДж.

Задача 1.3

1 моль гелия подвергают адиабатическому сжатию от $V_1 = 1$ л и $p_1 = 10$ атм до $V_2 = 0,5$ л. Определите p_2 , T_2 , изменение внутренней энергии и совершенную работу.

Решение: Гелий – газ одноатомный, $C_v = 3/2 R = (3/2) \cdot 8,31 = 12,465$ Дж/(моль·К), $\gamma = C_p/C_v = 5/3 = 1,67$

Уравнение адиабаты $pV^\gamma = \text{const}$, следовательно, $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$, отсюда

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 10 \left(\frac{1}{0,5} \right)^{1,67} = 31,82 \text{ атм};$$

определим $T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{10 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 8,31} = 121,5 \text{ К}$.

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1};$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 121,5 \left(\frac{1}{0,5} \right)^{0,67} = 193,3 \text{ К};$$

$W = -\Delta U = -nC_v(T_2 - T_1) = -1,2,465 (193,3 - 121,5) = -895$ Дж. Работа отрицательна – над системой совершена работа.

Ответ: 31,82 атм; 193,3 К; 895 Дж; –895 Дж.

Задача 1.4

Вычислите работу, теплоту и изменение внутренней энергии процесса испарения 72 гр. воды при давлении 76 мм рт. ст. и температуре 46 °С, если теплота испарения при этой температуре равна 43 кДж/моль. Плотность воды 0,98981 г/см³

Решение. Определим число молей воды $n = 72/18,0148 = 3,997$ переведем давление в Па: 76 мм рт. ст = 0,1 атм = 1,013 · 10⁴ Па. $T = 46 + 273 = 319$ К.

$$Q = \Delta H = \Delta H_{\text{исп}} n = 43 \cdot 3,997 = 172 \text{ кДж}, V_{\text{пара}} = nRT/p.$$

Работа испарения

$$W_{\text{исп}} = p\Delta V = p(V_{\text{пара}} - V_{\text{ж}}) = 1,013 \cdot 10^4 (4 \cdot 8,314 \cdot 319 / (1,013 \cdot 10^4) - 72 \cdot 10^{-3} / (0,98981 \cdot 10^3)) = 1,013 \cdot 10^4 (1,047 - 0,000073) = 10 605 \text{ Дж} = 10,6 \text{ кДж}.$$

$$\Delta U = Q - W = 172 - 10,6 = 161,4 \text{ кДж}.$$

Ответ: 10,6 кДж; 172 кДж; 161,4 кДж.

Задача 1.5

Двухатомному газу сообщили 2 кДж тепла при постоянном давлении. Какую работу совершил газ?

Решение. Для двухатомного газа $C_v = 5/2 R$, $C_p = C_v + R = 7/2 R$.

$$Q_p = nC_p (T_2 - T_1); \Delta U = nC_v (T_2 - T_1); \Delta U/Q_p = C_v/C_p = 5/7; \Delta U = 5/7 \cdot 2 = 1,429 \text{ кДж}.$$

$$W = Q - \Delta U = 2 - 1,429 = 0,571 \text{ кДж.}$$

Ответ: 0,571 кДж.

Задача 1.6

Плотность газообразного гелия равна 0,17847 г/л при нормальных условиях (температура 273,15 К, давление 101,33 кПа). 1. Вычислите молярные объемы гелия и идеального газа при нормальных условиях. (Универсальная газовая постоянная $R = 8,31451 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.) 2. Различие между реальным и идеальным молярными объемами гелия вызвано тем, что в модели идеального газа частицы считаются точками, а атомы гелия имеют конечный размер (межатомным взаимодействием в гелии можно пренебречь). Исходя из этого различия оцените объем и радиус атомов гелия, считая, что они имеют шарообразную форму (постоянная Авогадро $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

Решение. 1. Молярный объем идеального газа

$$V_{m(\text{ид})} = \frac{RT}{p} = \frac{8,31451 \cdot 273,15}{101,325} = 22,414 \text{ л/моль.}$$

Молярный объем гелия

$$V_{m(\text{He})} = \frac{M(\text{He})}{\rho(\text{He})} = \frac{4,0026}{0,17847} = 22,427 = 22,427 \text{ л/моль.}$$

2. Разница между реальным и идеальным молярными объемами есть оценка собственного объема атомов гелия V :

$$V_{m(\text{He})} - V_{m(\text{ид})} = VN_A,$$

откуда

$$V = \frac{22427 - 22414}{6,0221 \cdot 10^{23}} = 2,159 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 = 2,159 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^3.$$

Радиус атома

$$r = (3V/4\pi)^{1/3} = 0,1727 \text{ нм.}$$

Табличное значение радиуса атома равно 0,0930 нм.

Ответ: 1. $V_{m(\text{ид})} = 22,414 \text{ л/моль}$; $V_{m(\text{He})} = 22,427 \text{ л/моль}$. 2. $V(\text{He}) = 2,159 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^3$; $r(\text{He}) = 0,1727 \text{ нм}$.

Задача 1.7

Для оценки среднего расстояния d между молекулами или атомами в веществе можно использовать простую модель, согласно которой каждая молекула (атом) занимает кубический объем с ребром d . Найдите значение d при нормальных условиях:

- для молекул идеального газа;
- молекул воды;
- атомов титана.

Необходимые для расчетов значения плотности веществ возьмите из справочной литературы.

Решение. В рамках этой модели одна молекула (атом) занимает объем d^3 , а моль молекул (атомов) – объем $V_m = N_A d^3$, где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Молярный объем можно найти по молярной массе и плотности: $V_m = M/\rho$. Отсюда находим окончательное выражение для d :

$$d = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_A}} \text{ или } d = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}}.$$

а) для идеального газа при нормальных условиях $V_m = 22,4$ л/моль = $224\,000$ см 3 /моль:

$$d = \sqrt[3]{\frac{22400}{6,02 \cdot 10^{23}}} = 33,4 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3,34 \text{ нм};$$

б) для воды при нормальных условиях $M = 18$ г/моль, $\rho = 1,00$ г/см 3 :

$$d = \sqrt[3]{\frac{18}{1,00 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 3,10 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,310 \text{ нм};$$

в) для титана при нормальных условиях $M = 47,9$ г/моль, $\rho = 5,51$ г/см 3 (α -модификация).

$$d = \sqrt[3]{\frac{47,9}{4,51 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 2,60 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,260 \text{ нм}.$$

Из этих оценок видно, что расстояние между молекулами (атомами) в газовой фазе примерно на порядок больше, чем в жидкой или твердой фазах.

Ответ: а) $d = 3,34$ нм; б) $d = 0,310$ нм; в) $d = 0,260$ нм.

Задача 1.8

Молярная теплоемкость алюминия кварца (SiO_2) выражается уравнением

$$C_p = 46,94 + 34,36 \cdot 10^{-3} T + 11,3 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Найдите уравнение для вычисления теплоты, расходуемой на нагревание 1 кг кварца от T_1 до T_2 .

Решение

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \frac{1000}{60,084} \int_{T_1}^{T_2} (46,94 + 34,36 \cdot 10^{-3} T + 11,3 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = \\ &= 16,643 \left[46,94(T_2 - T_1) + \frac{34,36}{2} 10^{-3} (T_2^2 - T_1^2) - 11,3 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = \end{aligned}$$

$$= 781,2(T_2 - T_1) + 28,58 \cdot 10^{-2}(T_2^2 - T_1^2) - 188 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Ответ: $\Delta H = Q_p = 781,2(T_2 - T_1) + 28,58 \cdot 10^{-2}(T_2^2 - T_1^2) - 188 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. Кусочек «сухого льда» (CO_2) массой 11 гр испаряется при 27°C в сосуде с поршнем, давление над которым 1 атм. Начальный объем 1 л. Определите работу при обратимом изотермическом расширении системы.

Ответ: 624 Дж.

2. Рассчитайте количество тепла, выделившегося при замерзании 1 кг воды при 1 атм и (-10°C) , если теплота плавления воды при 273,15 К равна 1440 кал/моль, $C_p(\text{воды}) = 1$ кал/г·К, $C_p(\text{льда}) = 0,49$ кал/(г·К).

Ответ: 356 060 Дж.

3. 1 моль азота подвергают адиабатическому сжатию от $V_1 = 1$ л и $p_1 = 1$ атм до $V_2 = 0,5$ л. Определите p_2, T_2 , изменение внутренней энергии и совершенную работу.

Ответ: 26,39 атм; 16,1 К; 800 Дж, -800 Дж.

4. Для гелия $C_p = 20,79$ Дж/моль·К. Сколько тепла потребуется для повышения температуры 1 моля гелия на 10 градус, если он находится в сосуде при постоянном объеме и давлении 10 атм. Какая работа сопровождает процесс и чему равно изменение внутренней энергии гелия? Каков объем сосуда, в котором находится гелий, если начальная температура 293 К?

Ответ: 124,76 Дж, 2,436 л.

5. 100 литров водяного пара, взятого при 100°C и давлении 0,5 атм сжимаются изотермически и обратимо до 1 атм, а затем до объема 10 л. Определите затраченную работу и количество выделившегося тепла. Теплота испарения воды при температуре кипения 2255 Дж/г.

Ответ: -7465 Дж; -52361 Дж.

6. В резервуаре объемом $V_1 = 0,5$ л находится азот при $T_1 = 200$ К и $p_1 = 0,5$ атм. Какое количество тепла необходимо сообщить для увеличения давления до $p_2 = 2$ атм? Чему равна температура T_2 ?

Ответ: 187,5 Дж; 800 К.

7. 2 г воздуха нагревают от 0°C при $p = 1$ атм. Плотность воздуха при нормальных условиях равна $0,00129$ г/см³. Вычислите работу расширения, выразив ее в калориях.

Ответ: 0,137 кал.

8. Температура аммиака в результате адиабатического расширения понизилась с 27 °С до –3 °С. Чему равно конечное давление, если начальное было равно 1 атм? Ср аммиака равна 37,2 Дж/(моль·К).

Ответ: 0,624 атм.

9. Гремучий газ заключен в цилиндр с поршнем весом 5 кг. После взрыва поршень поднялся на 12 м и выделилось 334,7 Дж тепла. Определите изменение внутренней энергии.

Ответ: –923 Дж.

10. 5 л идеального одноатомного газа, взятого при нормальных условиях, нагревают до 600 °С при постоянном объеме. Каково конечное давление и количество затраченного тепла?

Ответ: $3,24 \cdot 10^5$ Па, 402 кал.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Молярная теплоемкость оксида кальция выражается уравнением $C_p = 48,83 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 5,27 \cdot 10^{-5}T^2$

Определите количество тепла, необходимое для нагрева 10 кг CaO в интервале температур 0...900 °С.

Ответ: 8037 кДж.

2. Сколько теплоты требуется для повышения температуры 1 моля гелия на 10 °С, если он находится при постоянном объеме? Какая работа сопровождает процесс и чему равно изменение внутренней энергии гелия?

Ответ: 124,65 Дж; 0 Дж; 124,65 Дж.

3. При 20 °С 4/5 10-литрового баллона заполнены жидким хлором ($\rho = 0,573$ г/см³) и 1/5 сжатым воздухом под давлением 20,66 атм. Давление насыщенных паров хлора при указанной температуре равно 6,686 атм. Считая, что воздух не растворим в жидком хлоре, определите, какой объем газообразного хлора уйдет из баллона в атмосферу ($p = 1$ атм) вместе с воздухом при понижении давления в баллоне до 6,686 атм и сколько молей хлора перейдет из жидкого состояния в газообразное.

Ответ: 1,0545 моль; $V = 0,026$ м³.

4. Даны результаты двух опытов по определению молярных масс газов: 1) 0,25 г оксида азота, содержащего 30,4 % масс. азота, занимают объем 80,3 мл при температуре 25 °С и давлении 740 мм рт. ст.; 2) 1,00 оксида серы, содержащего 40 % масс. серы, при нагревании в кварцевой ампуле объемом 20 мл создает давление 37,9 атм при температуре

400 °С. Найдите молярные массы обоих газов при описанных условиях. Из каких молекул состоят эти газы в условиях экспериментов?

Ответ: 1) $M = 78,1$ г/моль (смесь NO_2 и N_2O_4); 2) $M = 72,8$ г/моль (смесь SO_3 , SO_2 и O_2).

5. 450 г водяного пар конденсируется при 100 °С. Теплота испарения воды 2255 Дж/г. Вычислите W , Q , ΔU .

Ответ: – 77 530 Дж; – 1 014 750 Дж. – 937 200 Дж.

6. Найдите изменение внутренней энергии при испарении 20 г этилового спирта при температуре кипения, если известно, что удельная теплота испарения спирта равна 858 Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения – 607 см³/г. Объемом жидкости пренебречь.

Ответ: 15 930 Дж.

7. Газ расширяется по закону $pV^{1,2} = \text{const}$. Найдите работу, которую совершает газ, занимавший 1 л под давлением 10 атм и увеличивший свой объем до 10 л.

Ответ: 1845 Дж.

8. Определите количество тепла, которое выделяется при замерзании 1 кг воды при давлении 1 атм и температуре –10 °С, если теплота плавления льда при 273,15 К равна 6025 Дж/моль, $C_p(\text{ж}) = 4,184$ Дж/(г·К), $C_p(\text{льда}) = 2,05$ Дж/(г·К).

Ответ: 356 060 Дж.

9. В сосуде объемом 5 л находится азот при температуре 300 К и давлении 0,5 атм. Какое количество тепла необходимо сообщить для увеличения давления до 2 атм.

Ответ: 1250 Дж.

10. 8 г кислорода при температуре 27 °С и давлении 10 атм расширяются адиабатически до давления 1 атм. Найдите конечную температуру и работу, совершенную газом.

Ответ: 751,8 Дж.

Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. Какое количество гелия (грамм) потребуется для наполнения оболочки стратостата емкостью 1 м³ при 27 °С и нормальном давлении? Как изменится объем этого газа на некоторой высоте, когда давление станет равным 13320 н/м², а температура – 50 °С? Чему равна эта высота?

Ответ: 162,6 г. 0565 м³; 95,83 м.

2. Найдите температуру горения газа, содержащего 80 % объемн. CO и 20 % объемн. азота, если избыток воздуха составляет 100 %. Газ и воздух предварительно нагреты от 0 до 800 °C соответственно. Теплота сгорания CO равна 282 989 Дж/моль. Состав воздуха: 20,8 % объемн. кислорода и 79,2 % объемн. азота. Молярные теплоемкости газов: $C_p(\text{CO}) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T$; $C_p(\text{O}_2) = 36,16 + 0,845 \cdot 10^{-3}T$; $C_p(\text{CO}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T$; $C_p(\text{N}_2) = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3}T$.

Ответ: 2977 К.

3. Сколько грамм сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) надо окислить, чтобы получить количество теплоты, равное работе, которую затрачивает человек при подъеме на гору высотой 1,690 км. Теплота сгорания сахара 5731 кДж/моль. Вес человека 72 кг, в полезную работу превращается только 25 % энергии, содержащейся в пище.

Ответ: 285 г.

4. Каждый из двух сферических сосудов объемом 22, 711 л заполнили 1 молем азота при температуре 0 °C и давлении 1 атм. Сосуды соединили тонкой трубкой, объемом которой можно пренебречь. Шары поместили в термостаты, первый в термостат при температуре 100 °C, второй при 0 °C. Определите конечное давление и количество молей азота в каждом шаре.

Ответ: 1,154 атм; 1,155 моль; 0,845 моль.

5. 150 см³ 0,4 М HCl нейтрализуют в калориметре NH₄OH. Повышение температуры составляет 2,36 °C. Найдите теплоту нейтрализации, если теплоемкость системы 315 кал/К.

Ответ: 12 390 кал/моль.

6. В калориметре смешаны 50 г льда при 0 °C и 150 г воды при 50 °C. Определите конечную температуру, если удельная теплота плавления льда 334,7 Дж/г, удельная теплоемкость воды 1 кал/(г·К).

Ответ: 17,5 °C.

7. Количество тепла, расходуемого на нагревание 1 кг оксида железа от 0 до T , °C, выражается уравнением $\Delta H = 770,7T + 0,226T^2$. Найдите зависимость молярной теплоемкости оксида железа от температуры.

Ответ: $C_p = 123,14 + 72,17 \cdot 10^{-3}T$.

8. Определите температуру горения водорода в сухом воздухе, если при сгорании 1 м³ водорода выделяется 10933 Дж, газы поступают в горелку при 0 °C. Состав воздуха, объемн.: 20,8 O₂. 79,2 N₂. Средние теплоемкости 1 м³ водяного пара и азота в пределах от 0 до T , °C, выражаются уравнениями: $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,42 + 6,3 \cdot 10^{-3}T$; $c_{\text{N}_2} = 1,268 + 0,113 \cdot 10^{-3}T$.

Ответ: 1986 °C.

9. 1,52 г органического вещества сгорает в калориметре, теплоемкость системы 10 460 Дж/К. Температура повышается на 1,845 °С. Определите теплоту сгорания взятого вещества.

Ответ: 3034,5 кал/г.

10. При сжигании 1 моля вещества X образуется только газ Y объемом 1,344 л при н.у. ($\rho = 1,96$ г/л). Определите вещество X . Что вы знаете об этом веществе?

Ответ: C_{60} – аллотропная форма углерода, бакминстерфуллерен. Условию задачи формально удовлетворяют соединения с общей формулой $C_{60}O_n$, где $n < 120$.

2. ЭНТАЛЬПИЯ. ЗАКОН ГЕССА

Уравнения $Q_v = \Delta U$ и $Q_p = \Delta H$ являются следствием из первого закона термодинамики и лежат в основе термодинамических расчетов. Теплота изохорного или изобарного процесса равняется изменению функции состояния. Экспериментально этот факт был обнаружен до формулирования первого закона термодинамики Г.И. Гессом.

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием реагирующих веществ и продуктов реакции и не зависит от того, по какому пути протекает реакция и какие промежуточные вещества при этом образуются.

Все вещества можно разделить на две группы: простые и сложные; они могут находиться в различных формах (разные структуры, агрегатные состояния). Любую химическую реакцию с участием сложных веществ можно представить как совокупность реакций образования этих сложных веществ.

В термодинамических таблицах приводятся значения стандартных энтальпий образования вещества ($\Delta_f H_{298}^0$), т.е. теплового эффекта образования 1 моля вещества из простых веществ, взятых в наиболее устойчивой форме при $T = 298,15$ К и давлении $P = 10^5$ Па. Для простых веществ, взятых в наиболее устойчивой форме, $\Delta_f H_{298}^0 = 0$. Например, для углерода в виде графита $\Delta_f H_{298}^0 (C_{\text{(графит)}}) = 0$, а для алмаза $\Delta_f H_{298}^0 (C_{\text{(алмаз)}}) = 1,83$ кДж/моль. Индекс «*f*» означает образование (formation), «298» – стандартную температуру, а «0» – стандартное состояние при давлении, равном 1 атм.

Для неорганических соединений, как правило, $\Delta_f H_{298}^0 < 0$ (т.е. они образуются из простых веществ с выделением тепла), но есть неорганические соединения и с положительной энтальпией образования, например NO. Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i\text{-продукты}} \nu_i \Delta_f H_{298}^0(i) - \sum_{j\text{-исходные вещества}} \nu_j \Delta_f H_{298}^0(j), \quad (2.1)$$

где $\nu_{i,j}$ – стехиометрические коэффициенты.

Тепловой эффект при произвольной температуре рассчитывают по уравнениям Кирхгоффа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (2.2)$$

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_v dT, \quad (2.3)$$

где $\Delta C_p = \sum_{i\text{-продукты}} \nu_i C_p(i) - \sum_{j\text{-исходные вещества}} \nu_j C_p(j)$, здесь $C_p(i,j)$ – теплоем-

кость участников реакции.

Для агрегатных превращений, для испарения или возгонки используются аналогичное уравнение:

$$\lambda_2 = \lambda_1 + \int_{T_1}^{T_2} [C_{p(\text{пар})} - C_{p(\text{ж})}] dT. \quad (2.4)$$

Тепловой эффект реакций, проходящих при постоянном объеме, рассчитывается как

$$\Delta U_T^0 = \Delta H_T^0 - \nu_{\text{газ}} RT, \quad (2.5)$$

где $\Delta \nu_{\text{газ}}$ – разность стехиометрических коэффициентов участников реакции, находящихся в газовой фазе.

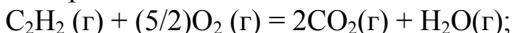
Например, для реакции $C_{\text{графит}} + 2H_2 = CH_4$ $\Delta \nu_{\text{газ}} = -1$, тогда $\Delta U_T^0 = \Delta H_T^0 + RT$.

Типовые задачи с решениями

Задача 2.1

При сгорании одного моля ацетилена в кислороде выделилось 1300 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования ацетилена, если стандартные энтальпии образования $CO_2(g)$ и $H_2O(g)$ соответственно равны $-393,5$ и -286 кДж/моль.

Решение. Из условия задачи следует, что изменение энтальпии реакции сгорания 1 моля ацетилена в кислороде $[\Delta H^0 \text{ (реакции)}]$ равно -1300 кДж. Рассчитаем стандартную энтальпию образования ацетилена по реакции

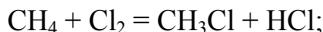


$$\Delta H^0_{298}(\text{реакции}) = 2\Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2) + \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) - (5/2)\Delta_f H^0_{298}(\text{O}_2) - \Delta_f H^0_{298}(\text{C}_2\text{H}_2), \text{ отсюда находим}$$

$$\Delta_f H^0_{298}(\text{C}_2\text{H}_2) = 227 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 2.2

С помощью следующих данных определите тепловой эффект реакции:



(1) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$,	$\Delta H^0_1 = -212,79 \text{ ккал};$
(2) $\text{CH}_3\text{Cl} + (3/2)\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{HCl}$,	$\Delta H^0_2 = -164 \text{ ккал};$
(3) $\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$,	$\Delta H^0_3 = -68,314 \text{ ккал};$
(4) $(1/2)\text{H}_2 + (1/2)\text{Cl}_2 = \text{HCl}$,	$\Delta H^0_4 = -22,046 \text{ ккал.}$

Решение. Перед нами термодинамические уравнения. Как получить из 4 уравнений искомую реакцию? Химические реакции можно складывать и вычитать как алгебраические уравнения. Произведем следующие действия: от первой реакции отнимем вторую, отнимем третью и прибавим четвертую, предварительно умножив ее на 2:

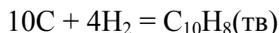
$$(1) - (2) + 2 \cdot (4) - (3), \text{ тогда получим реакцию } \text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}.$$

С тепловыми эффектами производим те же действия, тогда тепловой эффект искомой реакции будет равен $\Delta H^0 = -212,79 + 164 - 2 \cdot 22,046 + 68,314 = -24,568 \text{ ккал} = -102,98 \text{ кДж}$.

Ответ: $-102,98 \text{ кДж}$.

Задача 2.3

На основании приведенных данных определите ΔH^0_{291} и ΔU^0_{291} нафталина:



при постоянном давлении и температуре 18°C :

(1) $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{тв}) + 12\text{O}_2 = 10\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$,	$\Delta U^0_1 = -5162 \text{ кДж/моль};$
(2) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$,	$\Delta H^0_2 = -394 \text{ кДж/моль};$
(3) $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$,	$\Delta H^0_3 = -285 \text{ кДж/моль.}$

Решение. Найдем для первой реакции разность стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов и исходных веществ: $\Delta v = 10 - 12 = -2$, $T = 18 + 273 = 291 \text{ K}$;

$$\Delta H^0_1 = \Delta U^0_1 + \Delta vRT = -5162 \cdot 10^3 - 2 \cdot 8,3145 \cdot 291 = -5166839 \text{ Дж} = -5166,84 \text{ кДж};$$

$$\Delta H^0 = 10 \cdot (2) - (1) + 4 \cdot (3) = 10 \cdot (-394) + 5166,839 + 4 \cdot (-285) = 86,839 \text{ кДж/моль.}$$

Определим Δv реакции образования нафталина, $\Delta v = -4$, тогда $\Delta U^0 = \Delta H_1^0 - \Delta v RT = 86839 + 4 \cdot 8,3145 \cdot 291 = 96\,517$ Дж/моль = $= 96,517$ кДж/моль.

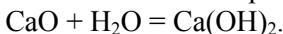
Ответ: 86,839 кДж/моль, 96,517 кДж/моль.

Задача 2.4

Определите количество тепла, выделяющегося при гашении 500 кг извести водой, если известно, что:



Решение. Запишем реакцию взаимодействия извести с водой:



Теплота реакции, согласно следствию из закона Гесса, равна разности энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0(\text{Ca(OH)}_2) - \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{CaO}) = -988,0 + 285 + 636,9 = -66,1 \text{ кДж}.$$

По реакции реагирует 1 моль CaO, или 56,079 г CaO. Определим количество тепла, выделяющегося при взаимодействии 500 кг извести с водой, составим пропорцию:

$$\left. \begin{array}{l} \{ 56,079 \text{ г} - (66,1 \text{ кДж}) \} \\ \{ 500\,000 \text{ г} - \Delta H^0 \} \end{array} \right\}.$$

Отсюда $\Delta H^0 = -589\,347$ кДж.

Ответ: $-589\,347$ кДж.

Задача 2.5

На основании следующих данных рассчитайте энтальпию образования и теплоту сгорания этилена (C_2H_4):



Решение. Пронумеруем реакции и запишем энтальпии этих реакций, учитывая, что реакции (3) и (4) – реакции образования CO_2 и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Рассмотрим реакцию (2), тепловой эффект ее может быть рассчитан согласно следствию из закона Гесса: тепловой эффект равен разности суммы энтальпий образования продуктов реакции и суммы энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H_2^0 = 3\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + 2\Delta H^0(\text{CO}_2) - \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_6);$$

$$-372,81 = 2(-94,052) + 3(-68,317) - \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_6), \text{ отсюда } \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_6) = -20,245 \text{ ккал} = -84,71 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота реакции (1) по аналогии будет равна: $\Delta H_1^0 = \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_4)$

$$-32,732 = -20,245 - \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_4),$$

$$\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 12,487 \text{ ккал} = 52,25 \text{ кДж/моль.}$$

Определим теплоту сгорания этилена, для этого запишем реакцию сгорания этилена:



Рассчитаем теплоту этой реакции $\Delta H_{\text{сгор}}^0 = 2\Delta H^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_4)$;

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0 = 2(-94,052) + 2(-68,317) - 12,487 = -337,225 \text{ ккал} = -1410,95 \text{ кДж/моль.}$$

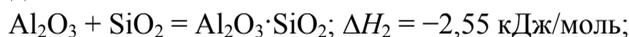
Ответ: 52,25 кДж/моль; -1410,95 кДж/моль.

Задача 2.6

При обжиге фарфора синтезируется вторичный муллит:



Муллитобразование может происходить через промежуточное соединение силлиманит:



Найдите энтальпию образования муллита по первому и второму пути и энтальпию образования силлиманита. Энтальпии образования Al_2O_3 и SiO_2 соответственно равны

$$-1676,8 \text{ кДж/моль и } -911,55 \text{ кДж/моль.}$$

Решение. 1) $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 29 \text{ кДж/моль;}$

$$\Delta_f H^0(\text{реакции}) = \Delta_f H^0(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) - 3\Delta_f H^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2\Delta_f H^0(\text{SiO}_2);$$

$$-29 = \Delta_f H^0(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) - 3(-1676,8) - 2(-911,55);$$

$$\Delta_f H^0(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) = (-29 - 5030,4 - 1823,1) = -6882,5 \text{ кДж/моль;}$$

$$2) \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2,55 \text{ кДж/моль;}$$



Энтальпия образования силлиманита: $\Delta H_2 = -2,55 \text{ кДж/моль}$

$$-2,55 = \Delta_f H^0(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) - (-1676,8) - (-911,55);$$

$$\Delta_f H^0(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) = -2,55 - 1676,8 - 911,55 = -2590,9 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпия образования муллита

$$\Delta H_3 = -26,45 \text{ кДж/моль;}$$

$$-31,55 = \Delta_f H^0(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) - 2\Delta_f H^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_f H^0(\text{SiO}_2) - \Delta_f H^0(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2);$$

$$-31,55 = \Delta_f H^0(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) - 2(-1676,8) - (-911,55) - (-2590,9);$$

$$\Delta_f H^0(3Al_2O_3 \cdot SiO_2) = -26,45 - 3353,6 - 911,55 - 2590,9 = -6882,5 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $-6882,5$ кДж/моль; $-2590,9$ кДж/моль.

Задача 2.7

Энергия образования кристаллической решетки может быть найдена из цикла Борна – Хабера.

Для кристаллов галогенидов щелочных металлов процесс образования решетки сводится к следующей реакции: $M^+(г) + X^-(г) = MX(\text{кристалл})$, где M – металл, X – галоген.

Суммарный процесс складывается из следующей последовательности промежуточных стадий:

а) нейтрализация иона металла путем присоединения к нему электрона: $M^+ + e \rightarrow M(г) + \Delta H^0_1$;

б) нейтрализация галогенида путем отрыва электрона: $X^-(г) \rightarrow X(г) + e + \Delta H^0_2$;

в) конденсация паров металла: $M(г) \rightarrow M(т) + \Delta H^0_3$;

г) рекомбинация атомов галогена с образованием молекулы: $X(г) \rightarrow 1/2X_2(г) + \Delta H^0_4$;

д) газообразный галоген конденсируется: $1/2X_2 \rightarrow 1/2X_2(\text{т или ж}) + \Delta H^0_5$;

е) химическая реакция: $M(т) + 1/2X_2(\text{т или ж}) \rightarrow MX(т) + \Delta H^0_6$.

Соответствующие значения энтальпий образования для галогенидов серебра приведены в таблице:

ΔH^0 , ккал/моль	AgF	AgCl	AgBr	AgI
ΔH_1^0	-173,96	-173,96	-173,96	-173,96
ΔH_2^0	82,10	86,60	80,90	73,2
ΔH_3^0	-66,10	-66,10	-66,10	-66,10
ΔH_4^0	-18,86	-28,97	-22,74	-18,05
ΔH_5^0	0	0,00	-3,76	-7,42
ΔH_6^0	-48,7	-30,30	-23,82	-14,94

Рассчитайте энергию образования решеток галогенидов серебра.

Решение. Энергию образования решеток галогенидов серебра можно подсчитать суммированием тепловых эффектов по каждому галогениду.

Ответ: $-943,5$ кДж/моль.

Задача 2.8

Найдите тепловой эффект реакции $CuS + O_2 = Cu + SO_2$ при 727°C и $p = 1$ атм на основании следующих данных: теплота образования CuS и SO_2 при стандартных условиях соответственно равна $-48\,500$ и

-296 900 Дж/моль. Мольная теплоемкость взаимодействующих веществ приведена ниже, размерность Дж/(моль·К):

$$C_p(\text{CuS}) = 44,35 + 11,05 \cdot 10^{-3} T; C_p(\text{O}_2) = 27,2 + 7,272 \cdot 10^{-3} T; C_p(\text{Cu}) = 22,72 + 5,9 \cdot 10^{-3} T; C_p(\text{SO}_2) = 47,7 + 7,171 \cdot 10^{-3} T.$$

Решение. Определим тепловой эффект реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^0 = -296\,900 - (-48\,500) = -248\,400 \text{ Дж.}$$

Определим

$$\Delta C_p = C_p(\text{Cu}) + C_p(\text{SO}_2) - C_p(\text{O}_2) - C_p(\text{CuS});$$

$$\Delta C_p = 22,72 + 5,9 \cdot 10^{-3} T + 47,7 + 7,171 \cdot 10^{-3} T - (27,2 + 7,272 \cdot 10^{-3} T) - (44,35 + 11,05 \cdot 10^{-3} T) = -1,13 - 5,251 \cdot 10^{-3} T;$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT;$$

$$\Delta H_{1000}^0 = -248\,400 + \int_{298}^{1000} (-1,13 - 5,251 \cdot 10^{-3} T) dT;$$

$$\Delta H_{1000}^0 = -248\,400 - 1,13(1000 - 298) - 2,6255 \cdot 10^{-3}(1000^2 - 298^2) = -248\,400 - 793,26 - 2392,35 = -251\,586 \text{ Дж.}$$

Ответ: -251 586 Дж.

Задача 2.9

Для полного разложения дихромата калия потребовалось 99,5 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом кислорода. Энтальпии образования $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , Cr_2O_3 соответственно равны -2068, -1398, -1141 кДж/моль.

Решение. Уравнение реакции разложения дихромата калия имеет вид $4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 4\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$.

Согласно следствию из закона Гесса

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 4\Delta_f H^0(\text{K}_2\text{CrO}_4) - 4\Delta_f H^0(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2(-1141) + 4(-1398) - 4(-2068) = 398 \text{ кДж.}$$

Реакция эндотермическая, затраченное тепло позволяет получить 3 моля кислорода или $3 \cdot 31,998 = 95,994$ г кислорода. Составим порцию:

$$\text{порцию: } \begin{cases} 95,994 \text{ г} & -398 \text{ кДж} \\ x \text{ г} & -99,5 \text{ кДж} \end{cases}$$

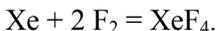
$$x = 95,994 \cdot 99,5 / 398 = 23,999 \text{ г O}_2.$$

Ответ: 23,999 г O₂.

Задача 2.10

Определить энтальпию образования XeF_4 , если известно, что энергия связи Xe-F в этом соединении равна 130 кДж/моль, энергия связи F-F в молекуле F_2 равна 158 кДж/моль.

Решение. Запишем реакцию образования фторида ксенона (IV):



При образовании фторида ксенона разрываются связи F-F в 2 молях F_2 и образуются 4 м связи Xe-F , тогда

$$\Delta_f H^0 = 2E_{\text{с.в. F-F}} - 4E_{\text{с.в. Xe-F}} = 2 \cdot 158 - 4 \cdot 130 = -204 \text{ кДж}.$$

Ответ: = -204 кДж.

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. Вычислите теплоту образования NH_4Cl , если известно, что при взаимодействии 1 моля HCl с 1 молем NH_3 выделяется 176 887 Дж, а теплота образования NH_3 и HCl соответственно равны -46 191 и -92 312 Дж/моль.

Ответ: -315 390 Дж/моль;

2. Теплота растворения безводного сульфата меди равна -66 107 Дж/моль, теплота растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна 11 506 Дж/моль. Определите теплоту реакции $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: -77613 кДж.

3. Безводный Na_2CO_3 растворяется в большом избытке воды с выделением 23 012 Дж на 1 моль соли, теплота образования Na_2CO_3 равна -1 133 948 Дж/моль. Определите теплоту образования разбавленного раствора Na_2CO_3 в калориях на 1 моль соли.

Ответ: -276 520 кал/моль.

4. При 18 °С теплота растворения MgSO_4 равна -84 935 Дж/моль, теплота растворения $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ равна -17 740 Дж/моль. Удельная теплота испарения воды при 18 °С равна 2456 Дж/г. Определить тепловой эффект реакции $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 244 028 Дж.

5. Теплота образования ионов калия и хлора в бесконечно разбавленном растворе соответственно равна -251 207 и -167 456 Дж/моль. Теплота растворения хлорида калия равна -17 238 Дж/моль. Определите теплоту образования твердого KCl .

Ответ: -435 902 Дж/моль.

6. Молярная теплота испарения этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 15 °С равна 27 614 Дж/моль. Средние удельные теплоемкости жидкого спирта и его паров соответственно равны 2,218 и 1,506 Дж/(г·К). Определите количество тепла, необходимое для испарения 500 г спирта при 60 °С.

Ответ: 284 156 Дж.

7. Найдите молярную теплоту испарения воды при 120 °С. Удельная теплота испарения воды при 100 °С равна 539 кал/г. Удельные теплоемкости жидкой воды и пара соответственно равны 1,0 и 0,45 кал/(г·К).

Ответ: 9504 кал/моль.

8. Средняя удельная теплоемкость бензола в пределах от 0 до 80 °С равна 1,72 Дж/(г·К). Молярная теплоемкость ацетилена равна 43,64 Дж/(моль·К). Тепловой эффект реакции $3C_2H_2 = C_6H_6$ при постоянном давлении и 25 °С равен –631156 Дж. Найдите тепловой эффект этой реакции при 75 °С и постоянном давлении.

Ответ: –631 010 Дж.

9. Определите молярную энтальпию образования карбида вольфрама в Дж/моль на основе следующих данных:

$C_{\text{графит}} + O_2 = CO_2$, выделяется 94 ккал;

$2WC + 5O_2 = 2WO_3 + 2CO_2$, выделяется 572 ккал;

$W + (3/2)O_2 = WO_3$, выделяется 200 ккал.

Ответ: –8 ккал.

10. Один моль свинца нагревают от 300 до 700 К. Теплота плавления свинца при температуре плавления 327 °С составляет $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 4,8$ кДж/моль, а теплоемкости твердого и жидкого свинца соответственно равны 26,5 и 31,5 Дж/(моль·К). Определите изменение энтальпии процесса.

Ответ: 15 900 Дж.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Найдите $\Delta H^0 = \varphi(T)$ образования хлорида алюминия из элементов для интервала температур 298...500 К, если теплоемкости, Дж/(моль·К), $AlCl_3$, Al и Cl_2 соответственно равны:

$C_p(AlCl_3) = 55,44 + 117,2 \cdot 10^{-3}T$;

$C_p(Al) = 20,08 + 13,47 \cdot 10^{-3}T$;

$C_p(Cl_2) = 36,69 + 1,5 \cdot 10^{-3}T - 2,523 \cdot 10^5 T^{-2}$;

$\Delta H_{298}^0 = -693,4$ кДж/моль, температура плавления $AlCl_3$ равна 465,5 К;

$\Delta H_{\text{пл}}^0 = 35,48$ кДж/моль, $C_p(AlCl_{3(\text{ж})}) = 130,54$ Дж/моль·К. Рассчитайте ΔH_{400}^0 и ΔH_{500}^0 .

Ответ: –691 431 Дж; –666 420 Дж.

2. Энтальпии образования ацетилена (C_2H_2), углекислого газа и воды соответственно равны 226,75; –393,51 и –241,81 кДж/моль. Определите количество тепла, выделившегося при сгорании 39 г ацетилена при 25 °С.

Ответ: –1883,37 кДж.

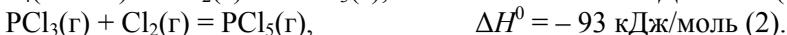
3. В результате реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ образуется 16,8 г Fe. Сколько выделится тепла при 25 °С и 1 атм, если теплоты образования Fe_2O_3 и Al_2O_3 равна соответственно $-196,5$ и -399 ккал/моль?

Ответ: -127 кДж.

4. Энтальпии образования ацетилена (C_2H_2), углекислого газа и воды соответственно равны 226,75; $-393,51$ и $-241,81$ кДж/моль. Определите количество тепла, выделившегося при сгорании 39 г ацетилена при 25 °С.

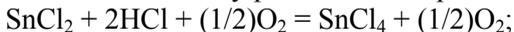
Ответ: $-1880,66$ кДж.

5. Вычислите стандартную энтальпию образования хлорида фосфора (V) по следующим значениям энтальпий реакций:



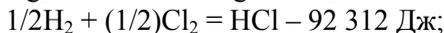
Ответ: -399 кДж/моль.

6. Найдите теплоту разложения перекиси водорода, если:



Ответ: $-96\,722$ Дж/моль.

7. Найдите теплоту образования AgCl на основании следующих данных:



Ответ: $-127\,035$ Дж/моль.

8. Определите теплоту образования оксида углерода, если его теплота сгорания равна $(-282\,989)$ Дж/моль, а теплота образования CO_2 равна $-393\,514$ Дж/моль.

Ответ: $-110\,525$ Дж/моль.

9. Определите теплоту образования метана, если его теплота сгорания равна $-890\,343$ Дж/моль, а теплота сгорания водорода и углерода соответственно равна $-285\,838$ и $-393\,514$ Дж/моль.

Ответ: $-74\,848$ Дж/моль.

10. Тепловой эффект реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ равен $-177\,812$ Дж, теплоты образования CaO и CO_2 соответственно равна $-635\,550$ и $-393\,514$ Дж/моль. Найдите теплоту образования CaCO_3 .

Ответ: $-1\,206\,875$ Дж/моль.

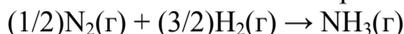
Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. Определите количество тепла, выделяющегося при гашении 500 г извести водой, если известно, что



Ответ: $-589,35 \text{ кДж}$.

2. Рассчитайте энтальпию реакции синтеза аммиака



при температуре 1000 К, если энтальпия образования аммиака при стандартных условиях составляет $-45,94 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а теплоемкости (C_p , $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^{-1})$) участников реакции выражаются уравнениями:

$$C_p(\text{NH}_3) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(\text{N}_2) = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 33,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Ответ: $-55,69 \text{ кДж}$.

2. Найдите уравнение $\Delta H^0 = \varphi(T)$ и вычислить ΔH^0_{1000} для реакции: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO} + 4\text{H}_2$, если $\Delta H^0_{298} = 164 \text{ 987 Дж}$ и теплоемкости $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^{-1})$:

$$C_p(\text{CH}_4) = 23,64 + 47,86 \cdot 10^{-3}T - 1,92 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}) = 30,0 + 10,79 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,5 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Рассчитайте ΔH^0_{1000} , используя:

а) точное уравнение $\Delta H^0 = \varphi(T)$;

б) средние значения C_p в интервале $T = 273 - 1000 \text{ К}$;

в) значениями C_{p298} .

Газ	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	H ₂
C_{p298}	8,536	8,025	8,834	6,892

Ответ: 191 041 Дж; 190 205 Дж; 199 786 Дж.

4. Зависимость теплового эффекта реакции $\text{CH}_4 + (1/2)\text{O}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}$ от температуры выражается уравнением $\Delta H^0 = -223 \text{ 258} + 5,243T - 6,075 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж}$. Определите ΔC_p при 2000 К.

Ответ: $\Delta C_p = 5,219 \text{ Дж/К}$.

5. Оцените тепловой эффект реакции взаимодействия одного моля S_2 с двумя молями CO по реакции $2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$, если израсходовано 70 % объёмн. S_2 . Энтальпии образования CO , S_2 и COS соответственно равны $-110,5$; $129,1$ и $-137,2 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: $-127,75 \text{ кДж}$.

6. Найдите удельную теплоту испарения H_2O при 120°C , если $\Delta H_{373} = 2,255$ кДж/г, $C(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}) = 1,88$ Дж/(г · К), $C(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = 4,18$ Дж/(г · К).

Ответ: 2,209 кДж/г

7. 1 моль кремния нагревают при 1 атм от 25°C до температуры плавления 1412°C . Рассчитайте ΔH процесса, если молярная теплоемкость кремния выражается уравнением $C_p(\text{Si}_{\text{тв}}) = 23,9 + 2,5 \cdot 10^{-3}T$, Дж/(моль · К), а $\Delta H_{\text{пл}} = 50,5$ кДж/моль.

Ответ: 87 087 кДж/моль

8. Вычислите изменение энтальпии при нагревании 1 моля твердого брома от температуры плавления $-7,32^\circ\text{C}$ до 100°C , если удельная теплота плавления равна $67,78$ Дж/г, удельная теплота испарения $188,5$ Дж/г, температура кипения 59°C , $C_p(\text{Br}_{\text{ж}}) = 75,71$ Дж/(моль · К).

Ответ: 26 694,6 Дж/моль.

9. Зависимость теплового эффекта реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ от температуры выражается уравнением $\Delta H = 181669 - 0,17T + 0,0209 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,59 \cdot 10^5 T^{-1}$. Определите ΔC_p при 2000 К.

Ответ: $-0,0045$ Дж/К.

10. 100 г льда, взятого при 0°C , в результате нагревания переводят в воду с температурой 80°C . Найдите изменение энтальпии, если молярная теплота плавления льда 6 кДж/моль, а удельная теплоемкость воды $4,2$ кДж/(кг · К).

Ответ: 66 906 Дж.

3. ЭНТРОПИЯ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

С помощью химической термодинамики можно не только рассчитывать тепловые эффекты химических реакций, но и определять возможность самопроизвольного (т.е. идущего без внешнего воздействия) протекания химических процессов. Уменьшение энтальпии изолированной системы способствует самопроизвольному протеканию процесса ($\Delta H_T^0 < 0$), но если бы это было единственным фактором, самопроизвольно могли бы протекать только экзотермические реакции, на самом деле это не так. Значит, существует другой фактор, который способствует самопроизвольному протеканию реакции. Таким фактором является самопроизвольное стремление изолированной системы к увеличению «беспорядка». Мерой разупорядоченности системы является термодинамическая функция состояния системы, называемая энтропией (S). Изменение энтропии равно приведенному теплу для процесса, который может вернуть в исходное состояние и систему и окружающую среду; такой процесс называется обратимым. Количество приведенного тепла обратимого процесса не зависит от пути, по которому он протекает, т.е. $\int \frac{\delta Q}{T}$, где $\frac{\delta Q}{T}$ – элементарное приведенное тепло.

Для необратимых процессов $\Delta S = S_2 - S_1 > \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$;

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (3.1)$$

Второй закон термодинамики. Формулировка Клаузиуса: «Невозможен самопроизвольный переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому». Математическая запись второго закона термодинамики для бесконечно малого процесса: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, причем знак равенства ставится для обратимых процессов, а знак неравенства – для необратимых. Интегральный вид урвнения:

$$\Delta S \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (3.2)$$

Для адиабатно изолированной системы $\delta Q = 0$, и $dS \geq 0$, т.е. энтропия остается неизменной в случае обратимых процессов и всегда возрастает при необратимых процессах, достигая максимума в состоянии равновесия.

В адиабатно изолированной системе самопроизвольные процессы идут в сторону возрастания энтропии (закон возрастания энтропии).

Рассмотрим изменение энтропии при различных процессах.

Энтропия имеет размерность Дж/(моль·К). Самопроизвольному протеканию реакции способствует увеличение неупорядоченности системы, т.е. увеличение энтропии ($\Delta S_T^0 > 0$). Энтропия системы увеличивается в следующих случаях:

- 1) при плавлении и испарении, т.е. $S(\text{тв}) < S(\text{ж}) < S(\text{г})$;
- 2) увеличении сложности кристаллической решетки, например $S(\text{С(графит)}) > S(\text{С(алмаз)})$;
- 3) повышении температуры;
- 4) понижении давления;
- 5) усложнении молекулы вещества, например $S(\text{O}_3) > S(\text{O}_2)$.

Из первого и второго законов термодинамики следует, что

$$TdS \geq dU + \delta W. \quad (3.3)$$

Для обратимых процессов $TdS = dU + \delta W$.

Если единственной совершаемой работой является работа расширения, то для обратимых процессов $TdS = dU + pdV$.

При изохорном нагреве ($TdS = dU = C_V dT$):

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT. \quad (3.4)$$

При изобарном нагреве ($TdS = dH = C_p dT$):

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (3.5)$$

При изотермическом процессе $\left(\Delta S_T = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q \right) ::$

$$\Delta S_T = \frac{Q}{T}. \quad (3.6).$$

Например, для изобарных фазовых переходов

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}. \quad (3.7)$$

При изотермическом расширении идеального газа ($dU = 0$; $TdS = pdV = \frac{nRT}{V}dV$);

$$\Delta S_T = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3.8)$$

Изотермическое смешение двух идеальных газов при постоянном давлении рассчитывается так:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right] = -nR [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2], \quad (3.9)$$

где x_i – мольная доля i -го газа в смеси.

Третий закон термодинамики. Третий закон термодинамики состоит из двух теорем. Согласно первой теореме Нернста, – при приближении к абсолютному нулю теплоемкости всех тел стремятся к нулю. Вторая теорема – теорема Планка – говорит о том, что при приближении к абсолютному нулю энтропии простых кристаллических тел равны нулю. Третий закон термодинамики позволяет рассчитать абсолютные значения энтропии:

$$S_{T_F} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_F} \frac{C_p}{T} dT. \quad (3.10)$$

В справочниках обычно приводят значения энтропий веществ S_{298}^0 при температуре $T = 298$ К и давлении $p = 1$ атм. Перед обозначением энтропии при этом (в отличие от приводимых в справочниках значений энтальпий) не стоит знак Δ , так как это абсолютное значение.

Рассмотрим реакцию



Изменение энтропии в результате реакции при стандартных условиях будет определяться так:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{H}_2\text{S}) - S_{298}^0(\text{H}_2) - (1/2) S_{298}^0(\text{S}_2).$$

Для любой температуры

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3.11)$$

Энтропия определяет направление самопроизвольных процессов только в адиабатно изолированной системе. Если же система обменивается теплом с окружающей средой, нужны другие критерии.

О возможности самопроизвольного протекания процесса в неизолированной системе можно судить по знаку изменения в ходе процесса функции состояния – энергии Гиббса (G). При постоянных T и p $dG \leq 0$, т.е. самопроизвольно могут протекать только такие процессы, при которых энергия Гиббса убывает. Для идеальных газов

$$G_T^{p_2} = G_T^{p_1} + \int_{p_1}^{p_2} V dp = G_T^{p_1} + nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = G_T^{p_1} + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (3.12)$$

Зависимость энергии Гиббса 1 моля идеального газа от давления, если p_1 равно

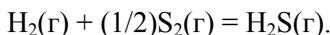
1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па), может быть записана как

$$G_T = G_T^0 + nRT \ln p, \quad (3.13)$$

где G_T^0 - энергия Гиббса при температуре T и давлении 10^5 Па, значение G_T^0 зависит только от температуры.

Для конденсированных фаз можно считать, что $G_T = G_T^0$.

Рассмотрим химическую реакцию, в которой участвуют только газы:



Вещества, которые находятся справа от знака равенства, называются продуктами реакции (H_2S), слева – исходными веществами (H_2 и S_2).

Так как энергия Гиббса – функция состояния, то изменение энергии Гиббса этой реакции

$$\Delta G_T = G_T(\text{H}_2\text{S}) - G_T(\text{H}_2) - (1/2)G_T(\text{S}_2).$$

При $\Delta G_T < 0$ реакция протекает в прямом направлении, при $\Delta G_T > 0$ реакция протекает в обратном направлении, т.е. в сторону образования исходных веществ. При $\Delta G_T = 0$ реакция находится в равновесии, т.е. $\Sigma G_T(\text{продукты}) = \Sigma G_T(\text{исходные вещества})$. Таким образом, на-

правление реакции определяется знаком *изменения энергии Гиббса* реакции.

Определим зависимость направления реакции от температуры и давления:

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= G_{T(\text{H}_2\text{S})}^0 + RT \ln p_{(\text{H}_2\text{S})} - G_{T(\text{H}_2)}^0 - RT \ln p_{(\text{H}_2)} - (1/2)G_{T(\text{S}_2)}^0 - \\ &\quad - (1/2)RT \ln p_{(\text{S}_2)} = G_{T(\text{H}_2\text{S})}^0 - G_{T(\text{H}_2)}^0 - (1/2)G_{T(\text{S}_2)}^0 + \\ &\quad - (1/2)RT \ln p_{(\text{S}_2)} = \underbrace{G_{T(\text{H}_2\text{S})}^0 - G_{T(\text{H}_2)}^0 - (1/2)G_{T(\text{S}_2)}^0}_{f(T)} + \\ &\quad + RT \ln \frac{p_{(\text{H}_2\text{S})}^{\text{исх}}}{p_{(\text{H}_2)}^{\text{исх}} \cdot p_{(\text{S}_2)}^{\text{исх}} \frac{1}{2}} = \Delta G_T^0 + RT \Delta \ln p_i. \end{aligned} \quad (3.14)$$

$\prod p_i$ - исходные давления

Сгруппировав отдельно члены, зависящие от температуры и от давления, получим выражение, которое называется *изотермой Вант-Гоффа* (1901 г.). Оно позволяет определить направление протекания реакции. Парциальное давление в это уравнение следует подставлять в атмосферах. Для гетерогенных реакций, конденсированные фазы не учитываются при расчетах. В изотерму Вант-Гоффа и в выражение для константы равновесия войдут только парциальные давления газовых участников реакции.

Еще раз подчеркнем, что направление протекания химической реакции определяется знаком ΔG_T , а не ΔG_T^0 . На рис. 3.1 изображены две температурные зависимости: $\Delta G_T = f(T)$ и $\Delta G_T^0 = f(T)$.

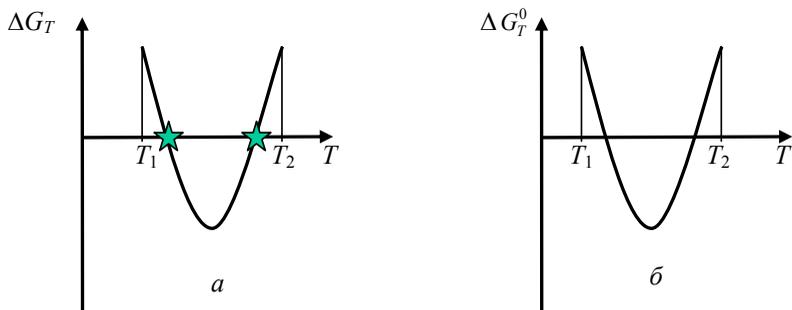


Рис. 3.1

По графику представленному на рис. 3.1 всегда можно определить направление протекания реакции: от T_1 до звездочки $\Delta G_T > 0$ и реакции протекает в сторону образования исходных веществ, между звездочками $\Delta G_T < 0$, и направление реакции – прямое. От звездочки до T_2 ΔG_T снова больше нуля и направление реакции меняется на противоположное. Напротив, по графику, представленному на рис. 3.1, *a*, в общем случае нельзя определить направление реакции.

Стандартное изменение энергии Гиббса ΔG_T^0 для химической реакции зависит только от температуры и вычисляется по таблицам стандартных термодинамических величин по следующим уравнениям:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0; \quad (3.15)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (3.16)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (3.17)$$

Приведем уравнение Гиббса–Гельмгольца, которое связывает ΔG и ΔH :

$$\left[\frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

Зная температурную зависимость изменения энергии Гиббса, можно найти температурную зависимость изменения энтальпии реакции.

Типовые задачи с решениями

Задача 3.1

Вычислите изменение свободной энергии при стандартных условиях в реакции разложения: $\text{N}_2\text{O}_5(\text{т}) = 2\text{NO}_2(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г})$.

Справочные данные:

Формула вещества	ΔH^0_{f298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)
$\text{NO}_2(\text{г})$	33,8	240,2
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{т})$	-42,68	178,24
$\text{O}_2(\text{г})$	0,00	205

Решение

$$\Delta H^0_{298} = 2\Delta H^0_{298}(\text{NO}_2) + 0,5\Delta H^0_{298}(\text{O}_2) - \Delta H^0_{298}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \cdot 33,8 + 0 - (-42,68) = 110,28 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0_{298} = 2S^0_{298}(\text{NO}_2) + 0,5S^0_{298}(\text{O}_2) - S^0_{298}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \cdot 240,2 + 0,5 \cdot 205 - 178,24 = 404,66 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta G^0_{298} = 110,28 - 298 \cdot 0,40466 = -10,309 \text{ кДж}.$$

Ответ: -10,309 кДж.

Задача 3.2

Химический процесс может характеризоваться знаками термодинамических величин ΔH^0_T и ΔS^0_T , как это показано ниже.

Процесс	ΔH^0_T	ΔS^0_T
а	-	+
б	+	-
в	-	-
г	+	+

Какой из четырех процессов (а, б, в, г) может быть самопроизвольным:

- при любой температуре;
- в ограниченном интервале температур;
- не может быть самопроизвольным ни при каких температурах.

Решение. Самопроизвольному протеканию реакции способствует отрицательное значение изменения энтальпии и положительное изменение энтропии реакции.

Следовательно, самопроизвольно будут протекать процессы:

- при любой температуре – в случае а;
- в ограниченном интервале температур – в случаях в и г.
- не может быть самопроизвольным ни при каких температурах – в случае б.

Задача 3.3

Вычислите изменение энергии Гиббса, сопровождающее сжатие 7 г азота при 27 °С от 0,5 до 3 атм.

Решение. Тзмнение энергии Гиббса вычисляется по уравнению $\Delta G = nRT \ln(p_2/p_1) = (7/28) \cdot 8,3145 \cdot 300 \cdot \ln(3/0,5) = 11\,117,4$ Дж.

Ответ: 11 117,4 Дж.

Задача 3.4

При образовании 1 моля $\text{AgCl}(т)$ $\Delta G^0_{298} = -109\,721$ Дж/моль. Определите ΔG_{298} , если хлор взят под давлением 100 мм рт. ст.

Решение. Запишем реакцию образования $\text{AgCl}(т)$:

$\text{Ag}(т) + 0,5 \text{Cl}_2 = \text{AgCl}(т)$, ΔG_{298} для реакции:

$\Delta G_{298} = \Delta G_{298}(\text{AgCl}) - \Delta G_{298}(\text{Ag}) - 0,5 \Delta G_{298}(\text{Cl}_2)$;

$\Delta G_{298} = \Delta G^0_{298} - \Delta G^0_{298} - 0,5 \Delta G^0_{298} - 0,5 RT \ln p_{\text{Cl}_2} = \Delta G^0_{298}(\text{реакции}) - 0,5 RT \ln p_{\text{Cl}_2} = -109\,721 - 0,5 \cdot 8,3145 \cdot 298 \ln 0,132 = -107\,208$ Дж.

Ответ: -107 208 Дж

Задача 3.5

Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моля кадмия от 25 до 727°С, если температура плавления кадмия 321 °С, а теплота его плавления равна 6109 Дж/моль. Зависимость теплоемкости твердого кадмия от температуры выражается уравнением $C_p(\text{Cd}_т) = 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} \cdot T$, Дж/(моль·К), а теплоемкость жидкого кадмия $C_p(\text{Cd}_ж) = 29,83$ Дж/моль·К.

Решение

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{пл}} \frac{C_p(\text{Cd}_т)}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_2} \frac{C_p(\text{Cd}_ж)}{T} dT = \int_{298}^{594} \left(\frac{22,22 + 12,3 \cdot 10^{-3} T}{T} \right) dT + \frac{6109}{594} + \int_{594}^{1000} \left(\frac{29,83}{T} \right) dT = 79,47 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 79,47 Дж/(моль·К).

Задача 3.6

Найдите изменение энтропии при превращении 100 г воды, взятой при 0 °С, в пар при 120 °С. Удельная теплота испарения воды при 100 °С равна 2255 Дж/г. Удельная теплоемкость воды 1 кал/(г·К). Удельная теплоемкость пара 1,912 Дж/(г·К).

Решение. Изменение энтропии равно сумме трех изменений энтропий.

1) при нагревании 100 г воды от 0 °С до температуры кипения:

$$\Delta S_1 = 100 \int_{273}^{373} \frac{1}{T} dT = 100 \ln \frac{373}{273} = 31,165 \text{ кал/К} = 130,394 \text{ Дж/К};$$

2) при испарении при температуре кипения:

$$\Delta S_2 = \frac{2255 \cdot 100}{373} = 604,556 \text{ Дж/К};$$

3) при нагревании пара от 100 °С до 120 °С:

$$\Delta S_3 = 100 \int_{373}^{393} \frac{1,912}{T} dT = 100 \cdot 1,912 \ln \frac{393}{373} = 9,987 \text{ Дж/К}.$$

Общее изменение энтропии

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 130,394 + 604,556 + 9,987 = 744,936 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: 744,936 Дж/К.

Задача 3.7

Определить ΔG^0_{298} для реакции образования N_2O_4 на основании следующих данных:

$$(1) 0,5N_2 + 0,5O_2 = NO, \quad \Delta G^0_{298} = 90\,374 \text{ Дж};$$

$$(2) NO + 0,5O_2 = NO_2, \quad \Delta G^0_{298} = -38\,535 \text{ Дж};$$

$$(3) 2NO_2 = N_2O_4, \quad \Delta G^0_{298} = -5397 \text{ Дж}.$$

Реакция образования N_2O_4 – получение данного вещества из простых веществ – из азота и кислорода: $N_2 + 2O_2 = N_2O_4$. Данная реакция может быть получена как $2(1) + 2(2) + (3)$, отсюда

$$\Delta G^0_{298} (N_2O_4) = 2 \cdot 90374 + 2(-38535) + (-5397) = 98\,281 \text{ Дж}.$$

Ответ: 98 281 Дж.

Задача 3.8

Вычислите изменение энтропии при нагревании 10 г азота от 0 до 100 °С при постоянном давлении.

Решение. Будем рассматривать азот как идеальный газ, тогда $C_p = 7/2 \cdot R$, изменение энтропии

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \frac{10}{28} \int_{273}^{373} \frac{7}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{10,7 \cdot 8,3145}{28,2} \ln \frac{373}{273} = 3,244 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: 3,244 Дж/К.

Задача 3.9

Рассчитайте изменение энтропии при замерзании 1 кг воды при температуре -5°C . Теплота плавления льда при 0°C 6008 Дж/моль , теплоемкости льда и воды соответственно $34,7$ и $75,3\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

Решение. Необратимый процесс замерзания воды при -5°C можно представить в виде обратимых процессов; а. нагрев воды до 0°C , б. замерзание воды при 0°C , в. охлаждение воды до -5°C . Рассчитываем изменения энтропии при нагреве воды и охлаждении льда:

$$\Delta S_a = n \int_{268}^{273} \frac{C_{p\text{ воды}}}{T} dT = \frac{1000}{18,0148} \int_{268}^{273} 75,3 \frac{dT}{T} = 4179,9 \ln \frac{273}{268} = 77,25\text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_b = n \int_{273}^{268} \frac{C_{p\text{ льда}}}{T} dT = \frac{1000}{18,0148} \int_{273}^{268} 34,7 \frac{dT}{T} = 1926,19 \ln \frac{268}{273} = -35,61\text{ Дж/К}.$$

Расчет энтропии при замерзании воды при 273 K проводим так:

$$\Delta S_6 = n \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{1000}{18,0148} \frac{(-6008)}{273} = -1221,62\text{ Дж/К}.$$

Общее изменение энтропии составит: $\Delta S^0 = \Delta S_a^0 + \Delta S_b^0 + \Delta S_6^0 = 77,25 - 35,61 - 1221,62 = -1179,98\text{ Дж/К}$

Ответ: $-1179,98\text{ Дж/К}$.

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. 100 г льда, взятого при 0°C , нагревают до 80°C . Найдите изменение энтропии, если молярная теплота плавления льда 6 кДж/моль , а удельная теплоемкость воды $4,2\text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$.

Ответ: $229,9\text{ Дж/К}$.

2. 1 моль льда с температурой 0°C при нагревании превращается в воду с температурой 50°C . Найдите изменение энтропии, если удельная теплота плавления льда 334 Дж/г , а теплоемкость воды $1\text{ кал/(г}\cdot\text{K)}$.

Ответ: $6030,83\text{ Дж/К}$.

3. Молярная теплоемкость азота выражается уравнением $C_p(\text{N}_2) = 27,87 + 4,2710^{-3}T$, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$. Вычислите энтропию одного моля азота при 148 K , если $S_{298}^0 = 191,5\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$.

Ответ: $171,35\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

4. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное $38,28\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$, если 1 моль идеального газа, занимающий в данных условиях $0,2\text{ м}^3$, изотермически расширяется?

Ответ: 19,98 Дж/моль·К.

5. Вычислите изменение энергии Гиббса, сопровождающее изотермическое сжатие 5 л кислорода, взятого при 0 °С и 0,1 атм, до давления 3 атм.

Ответ: 116,44 Дж.

6. Пользуясь справочными данными, определите стандартное изменение энтропии для реакции $\text{H}_2(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при 25 °С и 300 °С.

Ответ: -44,4 Дж/моль·К; -51,2 Дж/моль·К.

7. Найдите стандартное изменение энергии Гиббса при образовании аммиака. $\Delta_r G^0_{298}(\text{NH}_3)$ при 298 и 400 К, используя следующие данные: $\Delta_r H^0_{298}(\text{NH}_3) = -46,2$ кДж/моль;

Вещество	N_2	H_2	NH_3
$C_{p,298}$, Дж/моль·К	29,1	28,8	35,7
S^0_{298} , Дж/моль·К	191,5	130,6	192,5

Теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

Ответ: -16,7 кДж/моль; -6,19 кДж/моль.

8. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0$ для реакции $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ при 298 и 600 К, воспользовавшись данными, приведенными в таблице:

Вещество	CO	H_2	CH_3OH
$\Delta_r H^0_{298}$, кДж/моль	-110,5	0	-210,0
$C_{p,298}$, Дж/моль·К	29,1	28,8	44,2
S^0_{298} , Дж/моль·К	197,7	130,7	240,0

Ответ: -34,2 кДж/моль; 19,1 кДж/моль.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м³ воздуха из азота и кислорода (20 объемн. %) при температуре 25 °С и давлении 1 атм.

Ответ: 170 Дж/К.

2. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80 °С и 10 кг при 20 °С. Удельная теплоемкость воды $C_p = 4,184$ Дж/г·К.

Ответ: 246,8 Дж/К.

3. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при 0 °С, к 200 г воды при 90 °С. Теплота плавления льда 6 кДж/моль.

Ответ: 37,1 Дж/К.

4. Стандартная энтропия алмаза S^0_{298} равна 2,38 Дж/моль·К. При нагревании до 167 °С энтропия увеличивается вдвое. До какой темпера-

туры надо нагреть алмаз, чтобы энтропия увеличилась в три раза? Теплоемкость в данном интервале температур остается неизменной.

Ответ: 649,7 К.

5. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагреве 200 г воды от 25 °С до температуры кипения и полного испарения. Теплоемкость жидкой воды 75,3 Дж/моль·К, удельная теплота испарения 2260 Дж/г. Давление нормальное.

Ответ: $\Delta U = 480,3$ кДж; $\Delta H = 514,8$ кДж; $\Delta S = 1,4$ Дж/К.

6. До какой температуры от 0 °С надо нагреть 1 кг меди, чтобы изменение энтропии составило 150 Дж/К? Принять теплоемкость меди равной 24 Дж/(моль·К) в интервале от 0 °С до искомой температуры.

Ответ: 407 К.

7. При 25 °С энтропия ромбической серы равна 31,88 Дж/(моль·К), а энтропия моноклинной равна 32,55 Дж/(моль·К). Теплоты сгорания соответственно равна -296 813 и -297 148 Дж/моль. Найдите ΔG^0 для процесса $S(\text{ром.б}) \rightarrow S(\text{монокл.л})$.

В первом приближении пренебречь различием плотности ромбической и моноклинной серы. Определить, какая форма будет устойчивой.

Ответ: -534,7 Дж/моль.

8. Найдите изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля аммиака при 25 °С под давлением 0,5 атм из водорода, взятого под давлением 5 атм, и азота, взятого под давлением 10 атм, если $\Delta G^0_{298} = -16\,636$ Дж/моль.

Ответ: -27 175 Дж.

9. При образовании жидкой воды $\Delta G^0_{298} = -237\,191$ Дж/моль. Найдите ΔG_{298} , если водород взят под давлением 10^{-3} атм, кислород $0,25 \cdot 10^{-3}$ атм.

Ответ: -224 082 Дж.

10. Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 моля твердого брома от температуры плавления -7,32 °С до 50 °С, если удельная теплота плавления равна 67,78 Дж/г, $C_p(\text{Br}_{ж}) = 75,71$ Дж/моль·К.

Ответ: 5430,7 Дж/К.

Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. Определите стандартное изменение энергии Гиббса при 25 °С для реакции

$\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$ на основании следующих данных:

Вещество	ZnO	CO	Zn	CO ₂
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-347 983	-110 525	0	-393 514

S_{298}^0 , Дж/моль·К	43,93	197,907	41,63	213,64
-------------------------	-------	---------	-------	--------

Ответ: 60 994 Дж.

2. Для реакции $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$

$$\Delta G_T^0 = 73\,626 + 126,02T - 48,28T \ln T + 48,426 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,862 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Определите ΔH_{500}^0 .

Ответ: 88 002 Дж.

3. Молярная теплоемкость газообразного метана выражается уравнением $C_p(\text{CH}_4) = 17,518 + 60,69 \cdot 10^{-3}T$, Дж/(моль·К). Стандартная энтропия метана при 298 К равна 186,9 Дж/моль. Определите энтропию 1 моля метана при 800 К и 1 атм.

Ответ: 234,7 Дж/(моль·К).

4. Рассчитайте изменение энтропии при переходе 1 моля бензола из жидкого состояния при 25 °С в пар при 100 °С, если теплота испарения бензола 393,3 Дж/г, температура кипения 80,2 °С, молярная теплоемкость жидкого бензола равна 136,1 Дж/(моль·К), а молярная теплоемкость паров C_6H_6 выражается уравнением $C_p(\text{г}) = -33,90 + 471,87 \cdot 10^{-3}T$, Дж/(моль·К).

Ответ: 117,63 Дж/(К·моль).

5. Найдите изменение энергии Гиббса ΔG_{298} для реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{CO}_2$, если метан взят под давлением 10 бар, кислород под давлением 5 бар и CO_2 под давлением 20 бар. Для решения воспользуйтесь данными приложения.

Ответ: -824 219 Дж.

6. Определите стандартное изменение энергии Гиббса при стандартной температуре для реакции $\text{ZnS} + \text{H}_2 = \text{Zn} + \text{H}_2\text{S}$. Для решения воспользуйтесь данными приложения.

Ответ: 151,825 кДж.

7. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для реакций $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ и $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$. Для решения воспользуйтесь данными приложения.

Ответ: 614 230 Дж; -101 692 Дж.

8. Для процесса возгонки золота $\text{Au}(\text{т}) \rightarrow \text{Au}(\text{г})$ $\Delta H_{298}^0 = 378\,652$ Дж/моль, $\Delta G_{298}^0 = 338\,904$ Дж/моль, $C_p\text{Au}(\text{г}) = 20,92$ Дж/(моль·К), $C_p\text{Au}(\text{т}) = 23,68 + 5,19 \cdot 10^{-3}T$, Дж/(моль·К). Найдите зависимость ΔG_T^0 от температуры.

Ответ: $\Delta G_T^0 = 379\,706 + 6,351T \ln T + 2,59 \cdot 10^{-3}T^2 - 153,43T$.

9. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для реакций $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ и $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$. Для решения воспользуйтесь данными приложения.

Ответ: -2594 Дж; $-28\,962$ Дж.

10. Найдите изменение энтропии при превращении 100 г воды, взятой при 273 К, в пар при 390 К. Удельная теплота испарения воды при 373 К равна $2263,8$ Дж/г. Удельная теплоемкость жидкой воды $4,2$ Дж/(г·К), удельная теплоемкость пара воды 2 Дж/(г·К).

Ответ: $746,91$ Дж/К.

4. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Равновесие в химической реакции достигается, когда $\Delta G_T = 0$. Из уравнения изотермы Вант-Гоффа

$$RT \ln \frac{p^{\text{равн.}}_{(H_2S)}}{p^{\text{равн.}}_{(H_2)} \cdot p^{\text{равн.}}_{(S_2)}^{\frac{1}{2}}} = -\Delta G_T^0. \quad (4.1)$$

Так как правая часть уравнения (4.1) зависит только от температуры, то и стоящее под логарифмом отношение равновесных парциальных давлений в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, зависит только от температуры и природы участников реакции. Эта величина называется **константой равновесия** химической реакции:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^0}{RT}\right) = \frac{p^{\text{равн.}}_{(H_2S)}}{p^{\text{равн.}}_{(H_2)} \cdot p^{\text{равн.}}_{(S_2)}^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.2)$$

Уравнение для K_p (4.2) называется **законом действующих масс** (получено Гильдбергом и Вааге в 1867 г.). Константу равновесия можно выразить через равновесные концентрации газообразных веществ:

$$K_c = \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2} \cdot C_{S_2}^{\frac{1}{2}}}.$$

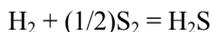
Учитывая, что $C_i = \frac{n_i}{V}$, и применяя уравнение состояния идеального газа $p_i = C_i RT$, а также подставляя полученное выражение в уравнение (4.2), получаем:

$$K_p = \frac{C_{H_2S} \cdot RT}{C_{H_2} \cdot RT \cdot C_{S_2}^{\frac{1}{2}} \cdot (RT)^{\frac{1}{2}}}.$$

Сравнивая выражения для K_p и K_c , можно получить уравнение связи между ними:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

Значения константы равновесия химической реакции (определяется при заданной температуре по таблицам стандартных термодинамических величин), общего давления и исходный состав газовой фазы позволяют рассчитать равновесный состав газовой фазы. Рассмотрим газовую фазу, состоящую из 2 молей сероводорода, 4 молей водорода и такого же количества серы. Взаимодействие указанных веществ осуществляется по реакции $\text{H}_2 + (1/2)\text{S}_2 = \text{H}_2\text{S}$. Запишем исходные и равновесные числа молей всех веществ:



$$\begin{array}{l} \text{исходные числа молей} \quad 4 \quad 4 \quad 2 \\ \text{равновесные числа молей} \quad 4 - z \quad 4 - (1/2)z \quad 2 + z \quad \sum n_i = 10 - (1/2)z \end{array}$$

Считая, что прореагировало z молей водорода, и учитывая стехиометрию реакции, получаем равновесные числа молей. Выбор прореагировавшего вещества является произвольным: во второй строчке написаны равновесные числа молей, если прореагировало z молей серы, а в третьей – z молей сероводорода. При этом суммарное равновесное число молей веществ в газовой фазе $\sum n_i$ будет различным, но равновесный состав не изменится.

Так как мольная доля – это отношение числа молей данного компонента к общему числу молей компонентов, уравнение для константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{1}{p_0^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{(2+z) \cdot \left(10 - \frac{z}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{(4-z) \cdot \left(4 - \frac{z}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

Определим область значений, которые может принимать величина z . Все равновесные числа молей должны быть физическими величинами, т.е. больше нуля. Таким образом, $-2 < z < 4$.

По таблицам стандартных термодинамических величин рассчитывается значение константы равновесия указанной реакции, которое составляет при 1550°C $K_p = 1$, а при 1050°C $K_p = 10$, после чего при заданном общем давлении определяется z . При $p_0 = 1$ атм рассчитанное значение z для 1550°C составит 0,3, а при 1050°C – 3,1. Оба значения выбраны так, чтобы удовлетворять области определения z . Най-

денные при двух температурах решения являются единственными. Остальные возможные решения не входят в область определения z .

По найденным значениям z проводится расчет равновесного состава газовой фазы для обеих температур. В мольных долях он составит для 1550 °С $x_{\text{H}_2} = 0,38$; $x_{\text{S}_2} = 0,39$; $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,23$, а для 1050 °С - $x_{\text{H}_2} = 0,011$; $x_{\text{S}_2} = 0,29$; $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,60$.

Для ответа на вопрос о том, насколько полно протекает реакция, вводится понятие **выхода реакции**. Обычно под выходом реакции по данному веществу понимают отношение мольной доли (или мольного процента) продукта реакции при равновесии к максимально возможной его мольной доле (т.е. при условии, что реакция прошла до конца). Таким образом, понятие «увеличение выхода реакции» означает, что реакция смещается *вправо*.

Выход химической реакции зависит от температуры, давления (не всегда) и исходного состава (не всегда). Рассмотрим влияние каждого параметра на выход реакции.

Зависимость выхода реакции от температуры. Найдем зависимость константы равновесия реакции от температуры. Для этого воспользуемся уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}.$$

Для изменения энергии Гиббса в ходе реакции при стандартных условиях уравнение Гиббса – Гельмгольца будет иметь вид

$$\frac{d(\Delta G_T^0 / T)}{dT} = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2}.$$

Подставляя в это уравнение $RT \ln K_p = -\Delta G_T^0$, получаем

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

Это уравнение называется изобарой Вант-Гоффа. Оно позволяет определять тепловой эффект реакции по температурной зависимости константы равновесия или значение константы равновесия при какой-либо температуре по тепловому эффекту и значению константы равновесия при другой температуре. Для того чтобы определить тепловой эффект, необходимо преобразовать уравнение изобары Вант-Гоффа следующим образом:

$$\frac{d \ln K_p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_T^0}{R}.$$

Отсюда следует, что достаточно построить график $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и по тангенсу угла наклона этого графика определить тепловой эффект реакции.

Уравнение изобары Вант-Гоффа позволяет ответить на поставленный вопрос. Очевидно, что чем больше значение константы равновесия, тем выше доля продуктов реакции и, соответственно, выход реакции. Анализ изобары Вант-Гоффа показывает, что для эндотермических реакций ($\Delta H^0 > 0$) с ростом температуры константа равновесия возрастает и выход реакции увеличивается. Напротив, для экзотермических реакций ($\Delta H^0 < 0$) с увеличением температуры константа равновесия убывает и выход реакции уменьшается.

Зависимость выхода реакции от давления. Напишем выражение для константы равновесия рассмотренной реакции:

$$K_p = \frac{x_{\text{H}_2\text{S}}}{p_0^{\frac{1}{2}} \cdot x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}}}.$$

При повышении давления увеличивается значение знаменателя дроби. Но так как константа равновесия реакции не зависит от давления и при данной температуре постоянна, то также должен возрастать и числитель, т.е. мольная доля продуктов реакции. Таким образом, если общее давление в выражении для константы равновесия стоит в числителе, то при повышении давления выход реакции уменьшается, если в знаменателе, то увеличивается.

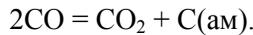
Этот же результат можно получить при анализе уравнения химической реакции. Если Δn (разность суммы чисел молей газообразных продуктов и исходных веществ) меньше нуля, то с увеличением давления выход реакции увеличивается, если больше нуля, то уменьшается. В том случае, когда $\Delta n = 0$, выход реакции не зависит от давления.

Зависимость выхода реакции от числа молей газообразных веществ. Максимальный выход реакции будет наблюдаться, если исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении, а продукты реакции отсутствуют. Если в газовую фазу, находящуюся в

равновесии, добавить продукты реакции, то реакция сместится влево, если исходные вещества, то вправо.

Химическое равновесие в гетерогенных системах, содержащих, кроме газов, конденсированные вещества постоянного состава. Химические реакции, участники которых находятся в разных фазах, называются *гетерогенными*. Рассмотрим особенности таких реакций с участием *только чистых конденсированных веществ* (т.е. без растворов) и газов.

В качестве примера возьмем реакцию образования сажи (аморфного углерода) в дымовой трубе:



Учитывая, что $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ и объемом конденсированных фаз по сравнению с объемом газов можно пренебречь, получаем для конденсированных чистых веществ $G_T = \Delta G_T^0$. Для этой реакции ΔG_T будет определяться выражением

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= G_{T(\text{CO}_2)}^0 + RT \ln p_{(\text{CO}_2)} + G_{T(\text{Cам})}^0 - 2G_{T(\text{CO})}^0 - 2RT \ln p_{(\text{CO})} = \\ &= \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_{(\text{CO}_2)}}{p_{(\text{CO})}^2}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где $\Delta G_T^0 = G_{T(\text{CO}_2)}^0 + G_{T(\text{Cам})}^0 - 2G_{T(\text{CO})}^0$, при равновесии $\Delta G_T = 0$,

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{p_{(\text{CO}_2)}}{p_{(\text{CO})}^2}$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\ln \frac{p_{(\text{CO}_2)}}{p_{(\text{CO})}^2}, K_p = \frac{p_{(\text{CO}_2)}}{p_{(\text{CO})}^2}, \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \text{ тогда уравнение}$$

изотермы можно переписать в виде

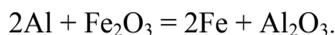
$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2}. \quad (4.4)$$

В константу равновесия входят парциальные давления в момент равновесия, второе же слагаемое состоит из давлений в начальный исходный момент. Эти выражения позволяют: а) теоретически рассчи-

тат равновесный состав смеси; б) зная ΔG_T^0 или K_p , и начальные парциальные давления по знаку ΔG_T определить направление процесса.

Изменение энергии Гиббса при стандартных условиях ΔG_T^0 в этом случае рассчитывается так же, как в случае газовых реакций, а в изотерму Вант-Гоффа и выражение для константы равновесия войдут только парциальные давления газовых участников реакции.

Если в гетерогенной реакции между чистыми веществами не участвуют газы, то закон действующих масс и константа равновесия реакции теряют смысл. В этом случае в зависимости от знака ΔG_T^0 при определенной температуре будут устойчивы либо исходные вещества, либо продукты реакции. Примером такой реакции является алюмотермия (восстановление железа с помощью алюминия):



Уравнение для энергии Гиббса этой реакции (при $\Delta C_p = 0$) имеет вид $\Delta G_T^0 = -853\,000 + 38,9T$. Таким образом, при температурах ниже 22 000 К реакция должна протекать до конца в прямом направлении, выше этой температуры – в обратном.

Типовые задачи с решениями

Задача 4.1

1. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, если начальные концентрации водорода и йода равны 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI составила 0,03 моль/л. Определите равновесные концентрации исходных веществ.

Решение. Согласно уравнению химической реакции для получения 0,03 моль/л HI было израсходовано по 0,015 моль/л водорода и йода, тогда равновесная концентрация исходных веществ составит $0,02 - 0,015 = 0,005$ моль/л.

$$\text{Найдем константу равновесия: } K_c = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}} = \frac{0,03^2}{0,005 \cdot 0,005} = 36$$

Ответ: 36; 0,005 моль/л.

Задача 4.2

Для проведения обратимой реакции $A + B = C + D$ взяли по одному молю всех веществ. После достижения равновесия в смеси обнаружено 1,5 моля вещества C. Найдите константу равновесия.

Решение. Если обнаружено 1,5 моля вещества C, то и вещества D тоже будет 1,5 моля;

$$K_c = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A C_B} = \frac{1,5^2}{0,5^2} = 9.$$

Задача 4.3

В реакционный сосуд объемом 2 л поместили 0,8 моля SO_2F_2 , 0,2 моля SO_2 и 0,2 моль F_2 . Через некоторое время в сосуде установилось равновесие: $\text{SO}_2\text{F}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г})$.

Константа равновесия при условиях опыта равна 4. Вычислите равновесные концентрации реагентов.

Решение. Обратим внимание на условие задачи, а именно на объем реакционного сосуда, который составляет 2 л, и рассчитаем исходные концентрации реагентов: $C_{(\text{SO}_2\text{F}_2)} = 0,8 / 2 = 0,4$ моль/л; $C_{(\text{SO}_2)} = C_{(\text{F}_2)} = 0,2/2 = 0,1$ моль/л. Пусть к моменту равновесия разложилось z моль / л SO_2F_2 . Тогда образовалось z молей фтора и оксида серы:

	$\text{SO}_2\text{F}_2 = \text{SO}_2 + \text{F}_2$
исходные числа молей, моль/л	0,4 0,1 0,1
прореагировало, моль/л	-z z z
равновесные числа молей, моль/л	0,4 - z 0,1 + z 0,1 + z

тогда

$$K_c = \frac{C_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{F}_2}}{C_{\text{SO}_2\text{F}_2}} = \frac{(0,1 + z) \cdot (0,1 + z)}{(0,4 - z)} = 4.$$

Решая квадратное уравнение

$$z^2 + 1,2z - 0,39 = 0,$$

получаем

$$1,2 z = -0,6 \pm 0,36 + 0,39 = -0,6 \pm 0,866;$$

$$z_1 = 0,266, z_2 = -1,466.$$

Отрицательный корень уравнения отбрасываем, так как число молей при равновесии может быть только положительной величиной:

$$z = 0,27 \text{ моль / л.}$$

Отсюда $C_{(\text{SO}_2\text{F}_2)} = 0,4 - 0,27 = 0,13$ моль / л; $C_{(\text{SO}_2)} = C_{(\text{F}_2)} = 0,1 + 0,27 = 0,37$ моль / л.

Ответ: 0,13 моль / л; 0,37 моль / л; 0,37 моль / л.

Задача 4.4

При температуре 230 °С константа равновесия гомогенной реакции, где все вещества находятся в газовой фазе, $C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl$, равна 0,128. Определите состав равновесной смеси в объемных процентах, полученной из 2 молей этилена и 1 моля соляной кислоты. Общее давление 10,13 атм.

Решение. Перед нами гомогенная реакция, где все вещества нахо-

дятся в газовой фазе, следовательно, $K_p = \frac{P_{C_2H_5Cl}}{P_{C_2H_4} \cdot P_{HCl}}$, парциальные

давления, согласно закону Дальтона, равны $p_i = p_o X_i$, где – общее давление, X_i – мольная доля i вещества.

Запишем равновесное число молей для каждого реагента:

	$C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl$		
исходное число молей, моль	2	1	0
прореагировало, моль	-z	-z	z
равновесные числа молей, моль	2 - z	1 - z	z

Подсчитаем общее число молей при равновесии:

$$n = 2 - z + 1 - z + z = 3 - z.$$

Запишем мольные доли

каждого из веществ $\frac{(2-z)}{(3-z)} \quad \frac{(1-z)}{(3-z)} \quad \frac{z}{(3-z)}$

и парциальные давления $p_o \frac{(2-x)}{(3-x)} \quad p_o \frac{(1-x)}{(3-x)} \quad p_o \frac{z}{(3-z)}$;

$$K_p = \frac{P_{C_2H_5Cl}}{P_{C_2H_4} \cdot P_{HCl}} = \frac{p_o X_{C_2H_5Cl}}{p_o X_{C_2H_4} \cdot p_o X_{HCl}} = \frac{z(3-z)}{p_o(2-z)(1-z)} = 0,128.$$

Решая квадратное уравнение $2,32z^2 - 6,9z + 2,64 = 0$ получаем два корня: $z_1 = 0,44$; $z_2 = 2,55$; x_2 является искомым корнем, так как число молей исходных веществ при равновесии становятся отрицательным числом, что не имеет смысла. Итак, корень уравнения $x_1 = 0,44$

При равновесии в газовой смеси содержится 1,56 моля C_2H_4 , 0,56 моля HCl , 0,44 моля C_2H_5Cl . Состав смеси, % объемн.:

$$C_2H_4 = (1,56/2,56) \cdot 100 \% = 60,94 \%;$$

$$HCl = (0,56/2,56) \cdot 100 \% = 21,88 \%;$$

$$C_2H_5Cl = (0,44/2,56) \cdot 100 \% = 17,18 \%.$$

Ответ: 60,94 % объемн.; 21,88 % объемн.; 17,18 % объемн.

молярным долям; так как общее давление составляет 1 атм., состав равновесной смеси, выраженный в % объемн., равен 65,8 NO₂ и 34,2 N₂O₄. При изменении общего давления константа равновесия не изменится и составит 1,27.

Решив квадратное уравнение, $K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{10 - p_{\text{NO}_2}}$ получим

$p_{\text{NO}_2} = 2,98$ атм и $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 7,02$ атм. Мольные доли будут равны $X_{\text{NO}_2} = 0,298$ и $X_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,702$, в равновесной смеси содержится 29,8 % объемн. NO₂ и 70,2 % объемн. N₂O₄.

Ответ: 65,8% объемн. NO₂; 34,2 % объемн. N₂O₄; 29,8 % объемн. NO₂; 70,2 % объемн. N₂O₄.

Задача 4.7

Константа равновесия K_p реакции $\text{C}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ при 677 °С равна 2. При каком внешнем давлении содержание CO в равновесной газовой фазе при этой температуре составит 45 % объемн., если реагирует стехиометрическая смесь исходных веществ? Как зависит выход CO от давления?

Решение. По условию задачи молярная доля CO равна 0,45, тогда, учитывая стехиометрические коэффициенты, молярная доля H₂ также равна 0,45. Сумма молярных долей всех газообразных веществ равна 1. Молярная доля H₂O будет равна 0,1 (1 – 0,45 – 0,45 = 0,1). Запишем выражение для константы равновесия реакции $\text{C}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_0 X_{\text{CO}} X_{\text{H}_2}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_0 0,45 \cdot 0,45}{0,1},$$

подставив значение константы равновесия, рассчитаем $p_0 = 0,988$ атм. При увеличении давления выход реакции будет уменьшаться.

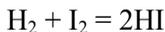
Ответ: 0,988 атм.

Задача 4.8

Смесь, состоящую из 1,2 моля водорода и 0,7 моля йода, выдержали до установления равновесия. Изменение энтальпии реакции составило 8,4 кДж. Определите константу равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, если энтальпия образования HI равна 7 кДж/моль.

Решение. Изменение энтальпии реакции равно двум энтальпиям образования HI, энтальпии образования водорода и йода равны нулю.

При образовании 2 молей HI изменение энтальпии реакции составит 14 кДж. По условию задачи изменение энтальпии равно 8,4 кДж, составив пропорцию найдем, что число молей HI при равновесии $n(\text{HI}) = 2 \cdot 8,4/14 = 1,2$:



исходное число молей, моль	1,2	0,7	0
равновесные числа молей, моль	$1,2 - z$	$0,7 - z$	$2z$

$$2z = 1,2, \text{ отсюда } z = 0,6.$$

Найдем число молей водорода и йода при равновесии: $n(\text{H}_2) = 1,2 - 0,6 = 0,6$; $n(\text{I}_2) = 0,7 - 0,6 = 0,1$.

Запишем выражение для константы равновесия:

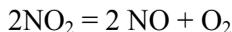
$$K_p = \frac{X_{\text{HI}}^2}{X_{\text{H}_2} X_{\text{I}_2}} = \frac{1,2^2}{0,1 \cdot 0,6} = 24.$$

Ответ: 24.

Задача 4.9

При 390 °C и давлении 1 атм NO_2 частично диссоциирует на NO и O_2 . Определите константу равновесия для реакции $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$, если степень диссоциации NO_2 равна 0,34.

Решение. Запишем равновесное число молей для каждого участника реакции, выразив через степень диссоциации α . Степень диссоциации это отношение числа продиссоциированных молекул δ к общему числу молекул n , т.е. $\alpha = \delta/n$, тогда число распавшихся молекул будет равно $\delta = \alpha \cdot n$.



Исходное число молей, моль	n	0	0
равновесные числа молей, моль	$n - \alpha n$	αn	$0,5\alpha n$

$$K_p = \frac{X_{\text{NO}}^2 X_{\text{O}_2} p_0}{X_{\text{NO}_2}^2} = \frac{0,5\alpha n \cdot (\alpha n)^2 p_0}{(n - \alpha n)^2 (n + 0,5\alpha n)} = \frac{0,5 \cdot \alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (1 + 0,5\alpha)} = 0,0386.$$

Ответ: 0,0386.

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. Константа равновесия K_p реакции $\text{Zn}(\text{г}) + \text{CO}_2 = \text{ZnO}(\text{г}) + \text{CO}$ при 1316 °C равна 1. При каком внешнем давлении содержание CO в равновесной газовой фазе при этой температуре составит 50 % объ-

емн., если реагирует стехиометрическая смесь исходных веществ? Как зависит выход CO от давления?

Ответ: 8 атм.

2. Константа равновесия K_p реакции $2\text{H}_2 + \text{S}_2 = 2\text{H}_2\text{S}$ при 1690°C равна 0,5. При каком внешнем давлении содержание H_2S в равновесной газовой фазе при этой температуре составит 40 % объемн., если реагирует стехиометрическая смесь исходных веществ? Как зависит выход H_2S от давления?

Ответ: 10 атм.

3. Найдите константу равновесия K_p реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если реагирует стехиометрическая смесь всех веществ. Число молей CO при равновесии равно 0,16.

Ответ: 132,25.

4. Константа равновесия K_p реакции диссоциации $4\text{CO}_2 + \text{S}_2 = 4\text{CO} + 2\text{SO}_2$ при 1900°C равна 4,36. При каком внешнем давлении содержание SO_2 в равновесной газовой фазе при этой температуре составит 20 % объемн., если реагирует стехиометрическая смесь исходных веществ? Как зависит выход SO_2 от давления?

Ответ: 3,57 атм, при уменьшении общего давления выход SO_2 увеличивается.

5. Константа равновесия K_p реакции диссоциации $\text{CO}_2 = \text{CO} + 0,5\text{O}_2$ при 2000 К равна $1,36 \cdot 10^{-3}$. При каком внешнем давлении содержание кислорода в равновесной газовой фазе при этой температуре составит 5 % объемн.? Как зависит выход O_2 от давления?

Ответ: 0,227 атм, при уменьшении общего давления выход кислорода увеличивается.

6. В каком направлении пойдет реакция $3\text{C}(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO} + \text{CH}_4$ при 1000 К, если константа равновесия K_p при этой температуре равна 0,592, общее давление составляет 2 атм, а в начальный момент в смеси было 3 моля углерода, 5 молей H_2O , 7 молей CO и 4 моля CH_4 ?

Ответ: 4190 Дж, реакция пойдет в сторону исходных веществ.

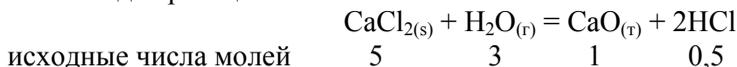
7. При 1000 К и 1 атм из исходной смеси, содержащей 1 моль SO_2 и 0,6 моль O_2 при достижении равновесия образовалось 0,22 моля SO_3 . Определите константу равновесия реакции $\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3$.

Ответ: 0,24.

8. При 200°C константа равновесия реакции дегидрирования изопропилового спирта до ацетона $\text{CH}_3\text{CHONCH}_3 = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$ равна 6,92. Вычислите степень диссоциации спирта при давлении 9,7 атм.

Ответ: 0,645.

9. Напишите равновесное число молей всех веществ и константу равновесия для реакции



Какое уравнение связывает K_p и K_c этой реакции?

Ответ: $K_p = K_c RT$.

10. Стандартное изменение энергии Гиббса реакции $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$ определяется уравнением $\Delta G^0_T = 57\,210 - 63,71T$, Дж. В каком направлении пойдет реакция при 800 К и давлении 0,3 атм, если смешать 4 моля H_2 и 2 моля H_2O ?

Ответ: -2979 Дж, реакция пойдет в прямом направлении.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Константа равновесия K_p реакции диссоциации $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ при 400 К равна 0,01. При каком внешнем давлении содержание азота в равновесной газовой фазе при этой температуре составит 16,67 % объемн.. Как зависит выход азота от давления?

Ответ: 0,23 атм.

2. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси $\text{CO}_2 + \text{C}(r) = 2\text{CO}$ содержится 17 % по объему CO_2 . Сколько CO_2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм.? При каком давлении в газе будет содержаться 25 % объемн. CO_2 ?

Ответ: 12,5%; 54 атм.

3. Константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 500 °С равна 5,5. Смесь, состоящую из 1 моля CO и 5 молей H_2O нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю H_2O в равновесной смеси.

Ответ: 0,674.

4. При стандартной температуре $\Delta_f G^0(\text{NH}_3) = -16,5$ кДж/моль. Рассчитайте $\Delta_f G(\text{NH}_3)$ при парциальных давлениях азота, водорода и аммиака, равных 3, 1 и 4 атм соответственно. В какую сторону будет идти реакция самопроизвольно при этих условиях?

Ответ: -14,4 кДж/моль.

5. Используя приведенные ниже данные, покажите, что константа равновесия реакции $\text{CO}_2(r) + \text{C}(r) = 2\text{CO}(r)$ при стандартных условиях меньше единицы.

$\text{CO}_2(r)$ $\Delta_f H^0 = -393,51$ кДж/моль, $S^0 = 213,59$ Дж/моль·К;

$\text{CO}(r)$ $\Delta_f H^0 = -110,53$ кДж/моль, $S^0 = 197,66$ Дж/моль·К;

$\text{C}(r)$ $S^0 = 5,74$ Дж/моль·К.

Вычислите температуру, при которой реакция имеет константу равновесия, равную единице, считайте стандартные термодинамические величины не зависящими от температуры.

Ответ: 980 К.

6. Некоторое вещество A вступает в параллельные обратимые реакции $A = B$ и $A = C$. Константы равновесия реакций K_1 и K_2 соответственно. Определите равновесные концентрации веществ, если исходная концентрация вещества A равна α моль/л, а вещества B и C до реакции отсутствовали.

Ответ: $C_A = \frac{\alpha}{1 + K_1 + K_2}$; $C_B = \frac{\alpha K_1}{1 + K_1 + K_2}$; $C_C = \frac{\alpha K_2}{1 + K_1 + K_2}$.

7. Константа равновесия K_p реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ при 1000 К равна 0,0134. При каком внешнем давлении содержание NO_2 в равновесной газовой фазе при этой температуре составит 25 % объемн., если реагирует стехиометрическая смесь исходных веществ? Как зависит выход NO_2 от давления?

Ответ: 74,63 атм, при увеличении давления выход NO_2 растет.

8. Константа равновесия реакции $\text{C(т)} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ при 800 °С и давлении 1 атм равна 6,7. Вычислите равновесный выход CO .

Ответ: 0,88.

9. При 300 °С для реакции $\text{C(т)} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ константа равновесия равна 153. Определите содержание метана, % объемн., в равновесной смеси, если давление 10,13 атм.

Ответ: 97,5 % объемн.

10. В каком направлении пойдет реакция $2\text{C(т)} + \text{CO}_2 + \text{S}_2 = 2\text{CO} + \text{CS}_2$ при 820 К, если константа равновесия K_p при этой температуре равна 0,183, общее давление составляет 5 атм, а в начальный момент в смеси было 3 моля C , 5 молей CO_2 , 6 молей S_2 , 3 моля CO и 2 моля CS_2 ?

Ответ: 166 Дж, реакция пойдет в сторону исходных веществ.

Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. В газовой смеси при равновесии и некоторой температуре содержится 6,0 моля HI , 3,0 моля H_2 , 0,8 моля I_2 . При охлаждении константа равновесия реакции

$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ увеличилась в 2 раза. Рассчитайте количество каждого вещества в новой равновесной смеси.

Ответ: 6,6 моля HI ; 2,7 моля H_2 ; 0,5 моля I_2 .

2. Один моль сероводорода поместили в сосуд объемом 30 л и нагрели до 800 °С. Давление в сосуде достигло 420 кПа. Определите

степень разложения сероводорода и константу равновесия реакции $\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{S}$.

Ответ: $\alpha = 0,41$; $K_p = 0,85$.

3. Используя приведенные ниже данные покажите, что константа равновесия реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{т}) = 2\text{CO}(\text{г})$ при стандартных условиях меньше единицы.

$\text{CO}_2(\text{г}) \quad \Delta_f H^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}, S^0 = 213,59 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$

$\text{CO}(\text{г}) \quad \Delta_f H^0 = -110,53 \text{ кДж/моль}, S^0 = 197,66 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$

$\text{C}(\text{т}) \quad S^0 = 5,74 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$

Приведенная реакция проводится в реакторе при 800°C и общем давлении $5,0$ бар. Константа равновесия K_p при этих условиях равна 10 . Рассчитайте парциальное давление CO в равновесной смеси.

Ответ: $3,7$ бар.

4. Константа равновесия реакции $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ при 500 К равна $6,09 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте общее давление метанола, обеспечивающее 90% -ный выход реакции, если CO и H_2 взяты в соотношении $1 : 2$.

Ответ: 231 бар.

5. В каком направлении пойдет реакция $\text{CH}_4 + 2\text{CO} = 3\text{C}(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O}$ при 1000 К , если константа равновесия K_p при этой температуре равна $1,689$, общее давление составляет 2 атм, а в начальный момент в смеси было 2 моля CH_4 , 4 моля CO , 3 моля C и 5 молей H_2O ?

Ответ: $\Delta G = 7,8 \text{ кДж}$, реакция идет в сторону исходных веществ.

6. При исследовании гомогенной реакции, когда все вещества находятся в газовой фазе, $2A + B \rightarrow 3C + 2D$, обнаружили, что если смешать 1 моль A , 2 моль B и 1 моль D , то в равновесной смеси при 25°C и общем давлении 1 бар будет находиться $0,9$ моля вещества C . Рассчитайте мольные доли каждого из веществ при равновесии, константу равновесия и ΔG^0 .

Ответ: $X_A = 0,087$; $X_B = 0,370$; $X_C = 0,195$; $X_D = 0,348$; $K_p = 0,324$; $\Delta G^0 = 2,80 \text{ кДж/моль}$.

7. При 676 К константа равновесия реакции $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ равна 1 , $\Delta H^0_{298} = 117\,604 \text{ Дж}$, $\Delta C_p = 8,83 - 41,42 \cdot 10^{-3}T + 2,68 \cdot 10^{-5}T^2$. Найдите уравнение зависимости $\ln p_{\text{CO}_2}$.

Ответ: $\ln p_{\text{CO}_2} = -\frac{14157}{T} + 1,062 \ln T - 2,49 \cdot 10^{-3}T + \frac{16,12 \cdot 10^3}{T^2} + 15,67$.

8. Определите константу равновесия реакции $\text{PbSO}_4 = \text{PbO} + \text{SO}_3$ при $T = 400 \text{ К}$. Для решения воспользуйтесь данными приложения.

Ответ: $K_p = 4,66 \cdot 10^{-31}$.

9. Определите изменение энергии Гиббса при превращении 1 моля CO , взятого под давлением 2 атм, и 1 моля Cl_2 под давлением 3 атм в 1 моля COCl_2 под давлением 0,5 атм, если температура равна 600°C , константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ 0,766.

Ответ: $-16\ 102$ Дж.

10. В каком направлении пойдет реакция $2\text{C(т)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ при 2400 K , если константа равновесия K_p при этой температуре равна 1,023, общее давление составляет 3 атм, а в начальный момент в смеси было 3 моля углерода, 5 молей H_2O , 10 молей CO_2 и 4 моля CH_4 ?

Ответ: 8925 Дж, реакция идет в обратном направлении.

5. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях. Например, хорошо известны агрегатные состояния H_2O : лед, вода и пар; углерод может находиться в виде графита, алмаза, сажи (аморфный углерод), в жидком виде, газообразном и т.д. При определенных условиях могут одновременно сосуществовать разные агрегатные состояния вещества. При каких условиях будут устойчивы те или иные модификации и агрегатные состояния веществ? Введем некоторые определения.

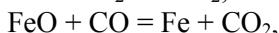
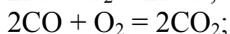
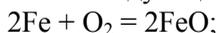
Фазой называется однородная часть неоднородной системы, представляющая собой совокупность телесных объектов, имеющая определенные химический состав и термодинамические свойства, отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Фаза может быть, в принципе, извлечена из системы каким-либо механическим способом.

Число компонентов (K) называется число индивидуальных веществ, из которых состоит система, за вычетом числа независимых уравнений химических реакций, связывающих эти вещества.

Пример: рассмотрим систему, состоящую из CO , CO_2 , O_2 , Fe и FeO .

При невысоких температурах в этой системе три фазы: газовая (состоящая из CO , CO_2 , O_2) и две конденсированные (Fe и FeO).

Число индивидуальных веществ здесь равно 5. Они связаны между собой следующими химическими уравнениями%



причем последнее может быть получено из первых двух их сложением. Таким образом, число независимых уравнений – 2 и, соответственно, число компонентов равно 3.

Число степеней свободы (C) называется число независимых параметров, задание которых полностью определяет состояние системы при равновесии. Чаще всего, для описания системы выбирают в качестве параметров температуру, давление и концентрации компонентов в каждой фазе.

Превращение одной фазы чистого вещества в другую описывается уравнением **Клапейрона – Клаузиуса** которое используется для описания термодинамики любых равновесных фазовых переходов:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (5.1)$$

где ΔH , ΔV – изменение соответственно энтальпии объема при переходе одного моля вещества из одной фазы в другую.

Для процесса плавления можно записать

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}, \quad (5.2)$$

У большинства веществ твердая фаза имеет бóльшую плотность, чем жидкая, т.е. $V_{\text{ж}} > V_{\text{тв}}$, и с увеличением давления температура плавления будет повышаться. Для некоторых веществ, которые называют аномальными (например, для воды), $V_{\text{тв}} > V_{\text{ж}}$, и с ростом давления их температура плавления будет снижаться.

Для процесса испарения:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T(V_{\text{пара}} - V_{\text{ж}})}, \quad (5.3)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ - теплота испарения.

Для процесса сублимации

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{суб}}}{T(V_{\text{пара}} - V_{\text{т}})}, \quad (5.4)$$

где $\Delta H_{\text{суб}}$ - теплота сублимации.

В общем виде для любого фазового превращения

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фП}}}{T(V_{\text{пара}} - V_{\text{к.ф}})} = \frac{\Delta H_{\text{фП}}}{T\Delta V}. \quad (5.5)$$

В уравнении (5.5) величины имеют следующую размерность:

$\Delta H_{\text{фП}}$ – теплота фазового перехода, Дж/моль; ΔV – изменение молярного объема при переходе из одной фазы в другую, м³/моль; произ-

водная $\frac{dp}{dT}$ указывает на соотношение изменения температуры и изменения давления при сохранении равновесия между обеими фазами, Па/К. При испарении жидкого вещества или возгонке твердого вещества уравнение можно упростить, сделав следующие допущения:

1) $V_{\text{пара}} \gg V_{\text{к.ф}}$, т ($V_{\text{пара}}$ – молярный объем пара, $V_{\text{к.ф}}$ – молярный объем жидкого или твердого вещества), поэтому можно пренебречь в знаменателе уравнения величиной $V_{\text{к.ф}}$, тогда $\Delta V = V_{\text{пара}}$;

2) пар подчиняется уравнению состояния идеального газа, поэтому для 1 моля вещества можно записать: $pV = RT$, откуда $V = RT/p$; подставим полученное равенство в (5.5):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{RT^2}, \quad (5.6)$$

3) при низком давлении теплота парообразования мало зависит от температуры, следовательно, можно допустить, что $\Delta H_{\text{ФП}}$ является постоянной величиной и мало отличается от величины ΔH_{298}^0 при стандартных условиях ($p = 1$ атм и $T = 298$ К).

После разделения переменных и интегрирования в пределах изменения давления от p_1 до p_2 и температуры от T_1 до T_2 :

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{RT^2} dT, \quad (5.7)$$

получим уравнение Клапейрона – Клаузиуса в интегральном виде:

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right). \quad (5.8)$$

Поэтому уравнению, зная давление пара вещества при двух разных температурах, можно рассчитать теплоту парообразования. Этот способ определения теплоты фазового перехода называют *аналитическим*.

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при данной температуре связаны между собой соотношением, которое следует из закона Гесса: переход $t \rightarrow g$ можно представить как сумму двух переходов $t \rightarrow ж$ и $ж \rightarrow g$, тогда $\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$.

Энтальпию испарения жидкости можно оценить по правилу Трутона: мольная энтропия испарения при 1 атм приблизительно равна

$$S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} \approx 88 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Границы существования фаз могут быть рассчитаны по уравнению Клапейрона – Клаузиуса. Однако удобно и наглядно их представлять в виде диа-

грамм (например, в координатах p , T), представленных на рис. 5.1 и 5.2, где линии соответствуют решениям уравнений, а плоскость разделяется на области существования фаз.



Рис. 5.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

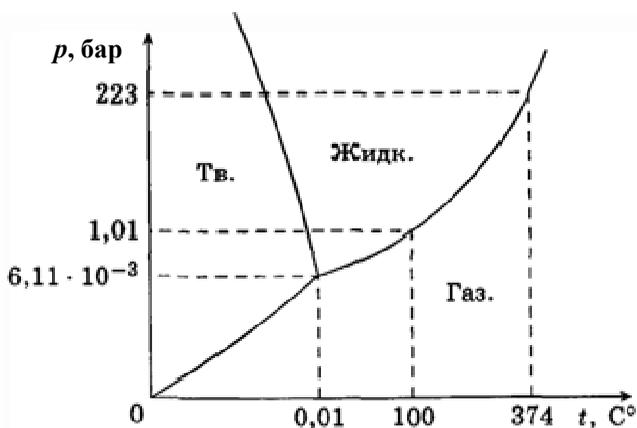


Рис. 5.2. Диаграмма состояния воды

Если в системе нет превращений в твердом состоянии, то диаграмма выглядит так, как представлено на рис. 1.2 справа, причем линия BO , AO и OC соответствуют уравнениям Клапейрона – Клаузиуса для процессов плавления, сублимации и испарения соответственно. Точка O есть точка трехфазного равновесия (*тройная точка*). В этой точке равны энергии Гиббса одного моля всех трех фаз.

Типовые задачи с решениями

Задача 5.1

Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на $1\text{ }^\circ\text{C}$. При $0\text{ }^\circ\text{C}$ энтальпия плавления льда составляет $333,5\text{ Дж/г}$. Удельные объемы воды и льда соответственно равны $V_{\text{ж}} = 1,0002\text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{т}} = 1,0908\text{ см}^3/\text{г}$

Решение. Изменение объема при плавлении составляет $\Delta V = 1,0002 - 1,0908 = -0,0906\text{ см}^3/\text{г} = -9,06 \cdot 10^{-8}\text{ м}^3/\text{г}$;

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})} = \frac{333,5}{273,15(-9,06 \cdot 10^{-8})} = -1,348 \cdot 10^7\text{ Па/К} = -133\text{ атм/К}.$$

Ответ: при повышении давления на 133 атм температура плавления уменьшится на 1 градус .

Задача 5.2

Температура кипения бензола при давлении 1 атм равна $80,1\text{ }^\circ\text{C}$. Оцените давление бензола при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. По правилу Трутона оценим энтальпию испарения: $\Delta H_{\text{пл}} = 88 \cdot 353,25 = 31086\text{ Дж/моль} \approx 31,1\text{ кДж/моль}$. Подставим эти данные в уравнение

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right);$$

$$\ln p_2 - \ln 1 = \frac{31100}{8,3145} \left(\frac{298,15 - 353,25}{298,15 \cdot 353,25} \right) = -1,95; p_2 = 0,141\text{ атм}.$$

Ответ: $0,141\text{ атм}$.

Задача 5.3

На сколько изменится температура плавления цеолита при повышении давления до 1000 атм , если $V_{\text{т}} = 10\text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{\text{ж}} = 11\text{ см}^3/\text{моль}$, $T_{\text{пл}} = 400\text{ К}$ при давлении 1 атм . Теплота плавления цеолита 3347 Дж/моль .

Решение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})} = \frac{3347}{400 \cdot (11 - 10) \cdot 10^{-6}} = 8,4 \cdot 10^6;$$

тогда $\frac{\Delta p}{\Delta T} = 8,4 \cdot 10^6$;

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{8,4 \cdot 10^6} = \frac{(1000-1) \cdot 1,013 \cdot 10^5}{8,4 \cdot 10^6} = 12,05,$$

тогда $T_{\text{пл}} = 400 + 12,05 = 412,05 \text{ К}$.

Ответ: 412,05 К.

Задача 5.4

Плотность жидкого и твердого олова при температуре плавления $231,9 \text{ }^\circ\text{С}$ соответственно равны $6,988$ и $7,184 \text{ г/см}^3$. Теплота плавления олова 7071 Дж/моль . Определите температуру плавления олова под давлением 100 бар .

Решение. Определим изменение объема олова при плавлении, если масса олова 1 грамм :

$\Delta V = 1/6,988 - 1/7,184 = 0,143 - 0,139 = 0,004 \text{ см}^3$, тогда для 1 моля олова, молекулярная масса которого равна $118,7 \text{ г/моль}$, $\Delta V = 0,004 \cdot 10^{-6} \cdot 118,7 \text{ м}^3$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V} \text{ или}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H_{\text{пл}}} = \frac{(231,9 + 273,15) \cdot 0,004 \cdot 10^{-6} \cdot 118,7}{7071} = 3,3 \cdot 10^{-8};$$

$$\Delta T = 3,3 \cdot 10^{-8} \cdot (100 - 1) \cdot 10^5 = 0,3267;$$

$$T = 231,9 + 0,3267 = 232,227 \text{ }^\circ\text{С}.$$

Ответ: $232,227 \text{ }^\circ\text{С}$.

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. Определите приращение объема при расплавлении 10 кг олова, если его теплота плавления равна $59,413 \text{ Дж/г}$, температура плавления $232 \text{ }^\circ\text{С}$. Плотность твердого олова $7,18 \text{ г/см}^3$, $dT/dp = 3,2567 \cdot 10^{-8} \text{ К} \cdot \text{м}^2/\text{Н}$.

Ответ: $3,83 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$.

2. Плотность твердого и жидкого железа при температуре плавления соответственно равна $7,865$ и $6,88 \text{ г/см}^3$. Изменение энтропии при плавлении равно $8,368 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Определите изменение температуры плавления при повышении давления на 1 бар .

Ответ: $0,0122 \text{ К/бар}$.

3. Используя диаграмму состояния воды, ответьте на следующие вопросы:

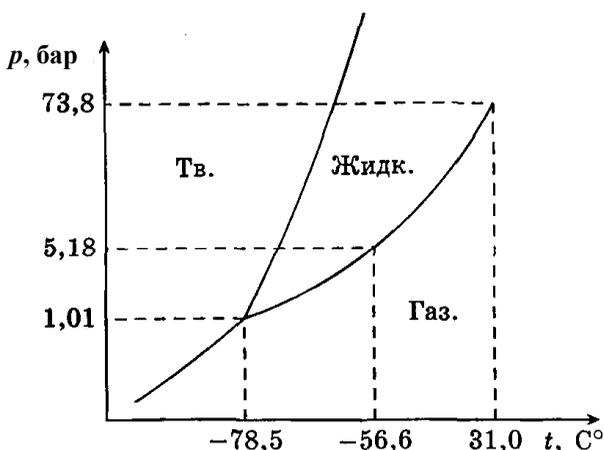
а) при каких температуре и давлении все три фазы находятся в равновесии?

б) как влияет понижение давления на температуру кипения воды и на температуру плавления льда?

в) какая фаза воды устойчива при $T = 300$ К и $p = 12$ бар; при $T = 270$ К и $p = 1,0$ бар?

г. Ниже какого давления лед при изобарном нагревании будет сублимироваться в пар?

4. Ниже приведена фазовая диаграмма состояния CO_2 :



CO_2 находится при давлении 4 бар и температуре 10°C охлаждается при постоянном давлении. В этом процессе CO_2 :

а) переходит вначале в жидкую фазу, а потом в твердую;

б) переходит в твердую фазу минуя жидкую.

Выберите правильный ответ.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Давление пара метилового спирта при 20°C равно 94 мм рт.ст., при 40°C 259,4 мм рт. ст. Определите среднее значение теплоты испарения спирта в указанном интервале температур.

Ответ: 38 703 Дж/моль.

2. В медицине при стерилизации инструмента вода должна кипеть при температуре 120 °С. Оцените необходимое для этого давление. Мольная энтальпия испарения воды 40,66 кДж/моль при давлении 1 атм.

Ответ: 2,01 бар.

3. Определите молярное изменение энтальпии для процесса сублимации CO₂. Данные возьмите из фазовой диаграммы состояния CO₂.

Ответ 26,1 кДж/моль.

4. Плотность твердой и жидкой ртути при температуре плавления (-38,87 °С) соответственно равна 14,193 и 13,690 г/см³. Удельная энтальпия плавления ртути 2,33 кал/г. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

Ответ: -19,344 °С.

Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. Вычислите температуру плавления серебра, теплоту сублимации, испарения и плавления по данным зависимости давления насыщенного пара, Н/м², от температуры:

для твердого серебра $\lg p = 13,892 - 14\,020/T$;

для жидкого серебра $\lg p = 13,347 - 13\,340/T$.

Ответ: 1247,7 К; 268 443; 255 423; 13 020 Дж/моль

2. Мольная энтальпия плавления воды при 273,15 и 1 атм равна 6,008 кДж/моль. Оцените давление, при котором вода и лед находятся в равновесии при температуре -0,200 °С. Плотность льда 917 кг/м³, плотность воды 1000 кг/м³.

Ответ: 28,0 бар.

3. Каким должно быть внешнее давление, чтобы вода кипела при 25 °С? Считайте, что энтальпия испарения воды не зависит от температуры и равна 40,6 кДж/моль.

Ответ: 28 торр.

4. Давление пара, торр, жидкого бензола C₆H₆ в интервале температур от 10 до 80 °С описывается уравнением $\lg p = 7,960 - 1780/T$. Рассчитайте энтальпию испарения и температуру кипения при нормальном давлении.

Ответ: $\Delta H_{\text{исп}} = 34,1$ кДж/моль, $T_{\text{кип}} = 350,4$ К.

Библиографический список

Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 687 с.

Бокштейн Б.С., Менделев М.И., Похвиснев Ю.В. Курс физической химии. – М.: МИСиС, 2008. – 244 с.

Пономарева К.С., Гугля В.Г., Никольский Г.С. Сборник задач по физической химии. – М.: МИСиС, 2007. – 339 с.

Еремин В.В. Теоретическая и математическая химия для школьников. – М.: МНЦМО, 2007. – 392 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Термодинамическая база данных

Вещество	Агрегатное состояние	H_{298}^0 , Дж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/(моль·К)		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
C	т	0	5,74	16,86	4,77	-8,54
CH ₄	г	-74 600	186,26	42,06	31,50	-17,29
CO	г	-110 530	197,55	28,41	4,10	-0,46
CO ₂	г	-393 510	213,66	44,14	9,04	-8,54
COCl ₂	г	-223 000	289,20	67,16	12,11	-9,03
COS	г	-141 700	231,54	48,12	8,45	-8,20
CS	г	279 780	210,45	33,70	2,04	-4,57
CS ₂	г	116 700	237,77	52,09	6,69	-7,53
Cl ₂	г	0	223,0	36,69	1,05	-2,52
Co	т	0	30,04	7,69	30,25	9,06
CoO	т	-238 900	52,93	48,28	8,54	1,67
Fe	т	0	27,15	-16,64	69,15	21,95
FeO	т	-264 850	60,75	50,80	8,61	-3,31
H ₂	г	0	130,52	27,28	3,26	0,50
H ₂ O	г	-241 810	188,72	30,00	10,71	0,33
H ₂ S	г	-20 600	205,69	29,37	15,40	0,00
HCl	г	-92 300	186,70	26,53	4,60	1,09
Mn	т	0	32,01	27,41	10,01	-3,79
MnO	т	-385 100	61,50	46,48	8,12	-3,68
Ni	т	0	29,87	34,06	-0,92	-7,21
NiO	т	-239 740	37,99	63,17	-6,53	-13,55
O ₂	г	0	205,03	31,46	3,39	-3,77
Pb	г	195 200	175,26	20,80	0,00	0,00
PbO	т	-218 100	68,70	47,09	11,44	-4,03
S ₂	г	128 600	228,06	36,11	1,09	-3,51
SO ₂	г	-296 710	248,11	49,76	4,71	-10,06
SO ₂ Cl ₂	г	-358 700	311,30	53,72	79,50	0,00
SO ₃	г	-395 200	256,23	57,32	26,86	-13,05
Zn	г	130 500	160,90	20,79	0,00	0,00
ZnO	т	-348 110	43,51	48,99	5,10	-9,12
ZnS	т	-205 360	57,69	49,25	5,27	-4,85

Учебное издание

Апыхтина Ирина Владимировна
Новикова Елена Александровна

**Методическое пособие по подготовке к олимпиадам
школьников инженерной направленности**

**Физико-химическое направление
«Физика. Химия. 1. Химическая термодинамика»**

9–11-й классы

Редактор *Т.А. Кравченко*

Компьютерная верстка *М.А. Шамарина*

Подписано в печать 06.12.17	Бумага офсетная	Уч.-изд. л. 4,3
Формат 60 × 90 ¹ / ₁₆	Печать офсетная	Заказ

Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Издательский Дом МИСиС,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 638-45-22

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (499) 236-76-17, тел./факс (499) 236-76-35