

О.И. Бахирева, М.М. Соколова, А.С. Пан, Н.Б. Ходяшев

---

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**



Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

*Утверждено  
Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

Издательство  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета  
2020

УДК 541.1

Ф50

Авторы: О.И. Бахирева, М.М. Соколова,  
Л.С. Пан, Н.Б. Ходяшев

Рецензенты:

д-р хим. наук *Г.В. Леонтьева*

(Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет);

д-р хим. наук *М.В. Зильберман*

(УралНИИ «Экология», г. Пермь)

**Физическая** химия. Химическая термодинамика и  
Ф50 химическое равновесие : учеб. пособие / О.И. Бахирева  
[и др.]. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-  
та, 2020. – 236 с.

ISBN 978-5-398-02242-1

Приведены теоретические сведения по основным разделам химической термодинамики и химического равновесия. Даны примеры решения задач, задачи для самостоятельного решения и многовариантные задачи. В приложениях приведена необходимая для решения задач информация.

Предназначено для самостоятельной работы студентов очной, заочной и дистанционной форм обучения, изучающих курс «Физическая химия».

УДК 541.1

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ .....	6
1.1. Основные понятия термодинамики .....	6
<i>Задачи для самостоятельного решения</i> .....	18
<i>Многовариантные задачи</i> .....	21
1.2. Теплота, работа и внутренняя энергия. Первый закон термодинамики .....	24
1.3. Работа расширения идеального газа в разных процессах .....	26
<i>Задачи для самостоятельного решения</i> .....	33
<i>Многовариантные задачи</i> .....	38
1.4. Применение первого закона термодинамики к изохорным и изобарным процессам. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов .....	40
<i>Задачи для самостоятельного решения</i> .....	57
<i>Многовариантные задачи</i> .....	63
1.5. Теплоемкость .....	70
1.6. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа .....	73
<i>Задачи для самостоятельного решения</i> .....	88
<i>Многовариантные задачи</i> .....	96
2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ .....	99
2.1. Обратимые и необратимые процессы .....	99
2.2. Второй закон термодинамики .....	100
2.3. Расчет изменения энтропии для различных процессов.....	102
2.4. Абсолютная энтропия .....	104
<i>Задачи для самостоятельного решения</i> .....	116
<i>Многовариантные задачи</i> .....	121
2.5. Условия равновесия и характеристические функции .....	126
2.6. Уравнения Гиббса – Гельмгольца .....	133
2.7. Химический потенциал .....	134
2.8. Летучесть. Активность .....	136
<i>Задачи для самостоятельного решения</i> .....	149

Многовариантные задачи.....	156
3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....	161
3.1. Закон действующих масс. Константа равновесия .....	161
3.2. Определение направления процесса по уравнению изотермы химической реакции .....	162
3.3. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры.....	163
Задачи для самостоятельного решения.....	175
Многовариантные задачи .....	180
ТЕСТЫ .....	183
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	191
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	192
Приложение 1 .....	192
Приложение 2 .....	193
Приложение 3 .....	194
Приложение 4 .....	195
Приложение 5 .....	195
Приложение 6 .....	196
Приложение 7 .....	197
Приложение 8 .....	199
Приложение 9 .....	200
Приложение 10 .....	202
Приложение 11 .....	203
Приложение 12 .....	206
Приложение 13 .....	224
Приложение 14 .....	228
Приложение 15 .....	229
Приложение 16 .....	229
Приложение 17 .....	230
Приложение 18 .....	232
Приложение 19 .....	233
Приложение 20 .....	234
Приложение 21 .....	234
Приложение 22 .....	235

## ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика является одним из важнейших разделов физической химии. На фундаментальные принципы термодинамики опираются практически все теоретические представления равновесного состояния исследуемых объектов. Поэтому глубокое понимание основ химической термодинамики является основным условием успешного освоения любых разделов теоретической химии (общей, неорганической, органической, аналитической, коллоидной и т.д.).

Учебное пособие содержит краткие теоретические сведения по основным разделам химической термодинамики, применению законов термодинамики и расчетных методов к химическим и физическим процессам. Рассмотрены примеры решения основных типов задач, приведены задачи для самостоятельного решения и многовариантные задачи.

Решение примеров и задач помогает усвоить и глубже понять теоретические положения химической термодинамики. Поэтому в учебном пособии сделан акцент на развитии навыков самостоятельной работы студентов. Главное внимание уделено примерам разного уровня сложности с подробными пояснениями решения и расчетами. Для внеаудиторной работы составлены многовариантные задачи, представляющие собой общее условие и 30 конкретных заданий для индивидуального решения каждым студентом учебной группы. Для того чтобы учебное пособие было, по возможности, самодостаточным, в приложении к нему приведены таблицы всех необходимых физико-химических данных.

Учебное пособие предназначено для студентов химических, нефтехимических, биотехнологических и других направлений подготовки, изучающих физическую химию. Разноплановость примеров и задач, различие в уровнях сложности позволит использовать учебное пособие в курсе физической химии и других близких по содержанию курсах.



## 1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

### 1.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика – наука о превращениях теплоты в работу и обратно в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

Объектом изучения термодинамики являются системы. *Системой* называют отдельное тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой границей. Системы бывают:

- *открытые*, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- *закрытые*, в которых существует обмен энергией с окружающей средой, но нет обмена веществом;
- *изолированные*, в которых нет обмена с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

Термодинамическое состояние системы – это совокупность ее свойств. Количественно оно может быть охарактеризовано с помощью термодинамических переменных. Изменение какого-либо свойства системы не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное и называется процессом.

Термодинамические переменные условно делят на независимые переменные и термодинамические функции. Переменные, которые фиксированы условиями существования системы, называют термодинамическими параметрами. Различают переменные:

- *внутренние*, которые определяются только координатами тел системы, например: плотность, внутренняя энергия и др.;
- *внешние*, которые определяются координатами тел в окружающей среде и зависят от контактов с окружением, например: объем, масса, напряженность электрического поля и др.;

– *экстенсивные*, которые зависят от количества вещества в системе, например: объем, вес, теплоемкость и др.;

– *интенсивные*, которые не зависят от количества вещества в системе, например: температура, давление, плотность и др.

Термодинамические функции разделяют:

– на *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено, например: внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, энтропия;

– *функции перехода*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы, например: теплота, работа и др.

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

1) бесконечно малое изменение функции  $f$  является полным дифференциалом ( $df$ );

2) изменение функции при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями:

$$\int_1^2 df = f_2 - f_1;$$

3) в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется:

$$\oint df = 0$$

Термодинамические процессы бывают:

– *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути и при этом не остается макроскопических изменений в окружающей среде;

– *равновесные* (квазистатические), которые происходят при бесконечно малой разности термодинамических переменных;

– *необратимые* (неравновесные), когда параметры изменяются с конечной скоростью.



Уравнение, связывающее внутренние параметры с внешними параметрами и с температурой, называют уравнением состояния термодинамической системы. Общий вид уравнения:

$$f(a, b, T) = 0 \text{ или } a = f(b, T),$$

где  $a$  – совокупность внутренних параметров;  $b$  – совокупность внешних параметров;  $T$  – температура.

Уравнение состояния идеального газа (Менделеева – Клапейрона) имеет вид

$$PV = nRT, \quad (1.1)$$

где  $P$  – давление;  $V$  – объем;  $n$  – число молей газа;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,0821 \text{ л} \times \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . (Единицы измерения физических величин и десятичные приставки к названиям единиц приведены в прил. 1, 2, фундаментальные физические постоянные – в прил. 3.)

Уравнение Менделеева – Клапейрона можно применять и для систем, в которых происходит термическая диссоциация газов в виде

$$PV = i nRT, \quad (1.2)$$

где  $i$  – число, показывающее, во сколько раз возросло число молей вследствие диссоциации.

Газовые смеси считаются идеальными при условии, что величины, характеризующие их состояние ( $P$ ,  $V$ ), подчиняются законам Дальтона и Амага.

Закон Дальтона ( $T = \text{const}$ ):

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i, \quad (1.3)$$

$$p_i = PX_i, \quad (1.4)$$

где  $P$  – общее давление смеси газов;  $p_i$  – парциальное давление;  $X_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента.

Парциальным давлением называется давление, которое производил бы каждый составляющий смесь газ, если бы он один занимал объем смеси (при той же температуре).

Закон Амага:

$$V = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_i, \quad (1.5)$$

где  $V$  – общий объем смеси газов;  $v_i$  – парциальный объем компонента.

Парциальным объемом называется объем, который занимает компонент смеси, если его давление равно общему давлению. Парциальный объем и парциальное давление компонента  $i$  связаны уравнением

$$v_i P = p_i V. \quad (1.6)$$

Величины, характеризующие состояния газов ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ), подчиняются законам идеальных газов при высоких температурах и низких давлениях. При расчетах свойств газов допустимо применять законы идеальных газов для условий, при которых мольный объем не менее  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  для одно- и двухатомных газов и не менее  $20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  для более высокомолекулярных газов при  $T = 298 \text{ К}$ .

Для реальных газов используют более сложные уравнения:

– уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}; \quad (1.7)$$

– уравнение Бертло

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}; \quad (1.8)$$

– 1-е уравнение Дитеричи

$$P = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right); \quad (1.9)$$

– 2-е уравнение Дитеричи

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{\frac{5}{3}}}, \quad (1.10)$$

где  $a$  и  $b$  – индивидуальные постоянные газов,  $n = 1$  моль. Коэффициенты  $a$  и  $b$  приведены в прил. 4.

Поведение реального газа описывается с помощью вириального разложения по степеням обратного объема

$$P = \frac{RT}{V} \left( 1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right) \quad (1.11)$$

или давления

$$P = \frac{RT}{V} (1 + B_2 P + B_3 P^2 + \dots), \quad (1.12)$$

где  $B_i$  –  $i$ -е вириальные коэффициенты, которые зависят от температуры (прил. 6).

Термическое уравнение состояния конденсированной фазы можно вывести в общем виде, исходя из функциональной зависимости  $V = f(P, T)$ :

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT. \quad (1.13)$$

Для конденсированной фазы можно принять, в первом приближении, что  $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$ :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (1.14)$$

Входящие в эти уравнения частные производные имеют физический смысл:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\beta V_0; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V_0; \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \gamma P;$$

где  $\alpha$  – изобарный коэффициент расширения;  $\beta$  – изотермический коэффициент расширения;  $\gamma$  – изохорный коэффициент давления;  $V_0$  – объем при  $T = 0$  К. Если известны термические коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , то можно получить уравнение состояния конденсированной фазы в интегральном виде.

### Пример 1.1

Привести к нормальным условиям газ (вычислить объем, который занимает данное количество газа при  $T = 273$  К и  $P = 1,0133 \cdot 10^5$  Па), если при  $T = 373$  К и  $P = 13,33 \cdot 10^2$  Па его объем равен  $3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ .

#### Решение

Объем газа при нормальных условиях ( $V_0$ ) определим из уравнения

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$

где  $P_0$ ,  $T_0$ ,  $V_0$  – параметры идеального газа при нормальных условиях;  $P_1$ ,  $T_1$ ,  $V_1$  – параметры идеального газа при заданных условиях.

$$V_1 = \frac{P_1 V_1 T_0}{T_1 P_0} = \frac{13,33 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 273}{373 \cdot 1,0133 \cdot 10^5} = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

### Пример 1.2

Вычислить парциальные объемы водяного пара, азота и кислорода во влажном воздухе. Общий объем смеси  $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ , общее давление  $1,0133 \cdot 10^5$  Па, парциальное давление паров воды  $1,233 \cdot 10^4$  Па. Состав воздуха 21 об. %  $\text{O}_2$  и 79 об. %  $\text{N}_2$ .

#### Решение

Вычисляем парциальный объем паров по уравнению (1.6):

$$v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P = V \cdot p_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V p_{\text{H}_2\text{O}}}{P} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,233 \cdot 10^4}{1,0133 \cdot 10^5} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

Вычисляем парциальные объемы кислорода и азота:

$$v_{\text{O}_2} + v_{\text{N}_2} = V - v_{\text{H}_2\text{O}} = 0,002 - 0,00024 = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Отсюда

$$v_{\text{O}_2} = 1,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,21 = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3,$$

$$v_{N_2} = 1,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,79 = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Вычисляем парциальные давления кислорода и азота:

$$p_{O_2} = \frac{Pv_{O_2}}{V} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 3,7 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,875 \cdot 10^4 \text{ Па},$$

$$p_{N_2} = P - p_{H_2O} - p_{O_2} = 1,0133 \cdot 10^5 - 0,1233 \cdot 10^5 - 0,1875 \cdot 10^5 = \\ = 7,025 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

### Пример 1.3

Смесь, состоящая из 0,8 кг водорода, 9,6 кг кислорода и  $x$  кг азота, занимает при  $P = 1,487 \cdot 10^5$  Па и  $T = 298,2$  К объем  $V = 15 \text{ м}^3$ . Определить парциальные давления газов.

*Решение*

Из уравнения состояния  $PV = \Sigma nRT$  определяем общее количество киломолей газа в смеси:

$$\Sigma n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,487 \cdot 10^5 \cdot 15}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298,2} = 0,9 \text{ кмоль}.$$

Число молей азота в смеси

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \Sigma n - n_{O_2} - n_{H_2} = 0,9 - \frac{9,6}{32} - \frac{0,8}{2} = 0,2 \text{ кмоль}.$$

По закону Дальтона  $p_i = PX_i$ , где  $p_i$  – парциальное давление газа,  $P$  – общее давление смеси:

$$p_{N_2} = PX_{N_2} = 1,487 \cdot 10^5 \frac{0,2}{0,9} = 0,3304 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$p_{H_2} = 1,487 \cdot 10^5 \frac{0,4}{0,9} = 0,6609 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$p_{O_2} = P - p_{N_2} - p_{H_2} = (1,487 - 0,3304 - 0,6609) \cdot 10^5 = \\ = 0,4957 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

### Пример 1.4

Смешанные в объеме  $19 \text{ м}^3$  при  $T = 873 \text{ К}$   $14,1828 \text{ кг}$  хлора и  $5,602 \text{ кг}$  СО частично взаимодействуют между собой с образованием  $\text{COCl}_2$ . Равновесное давление устанавливается равным  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Определить парциальное давление каждого газа в равновесной смеси.

*Решение*

Реакция протекает по уравнению



Число молей:

до реакции	$n_{\text{Cl}_2}$	$n_{\text{CO}}$	0
в равновесной смеси	$n_{\text{Cl}_2} - x$	$n_{\text{CO}} - x$	$x$

$$\sum n = n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{CO}} - x;$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{m_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} = \frac{5,602}{28} = 0,2 \text{ кмоль};$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{14,1828}{71} = 0,2 \text{ кмоль}.$$

Из уравнения  $PV = \sum nRT$  находим число молей  $\text{COCl}_2$  в равновесной смеси:

$$x = n_{\text{CO}} + n_{\text{Cl}_2} - \frac{PV}{RT} = 0,4 - \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 19}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 873} = 0,135 \text{ кмоль}.$$

Таким образом:

$$\begin{aligned} \sum n &= (n_{\text{Cl}_2} - x) + (n_{\text{CO}} - x) + x = n_{\text{CO}} + n_{\text{Cl}_2} - x = 0,065 + \\ &+ 0,065 + 0,135 = 0,265 \text{ кмоль}; \end{aligned}$$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = P \frac{n_{\text{CO}} - x}{\sum n} = 1,0133 \cdot 10^5 \frac{0,065}{0,265} = 0,2485 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{\text{COCl}_2} = P - p_{\text{Cl}_2} - p_{\text{CO}} = (1,0133 - 2 \cdot 0,2485) 10^5 = 0,5163 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$



### Пример 1.5

Объем  $V_1$  1 кмоль водяного пара при  $T = 363,2$  К и  $P_1 = 0,266 \cdot 10^5$  Па равен  $110,85$  м<sup>3</sup>. Определить его объем, если давление увеличивается в 2 и 4 раза. Давление насыщенного пара воды при указанной температуре равно  $0,7009 \cdot 10^5$  Па.

#### Решение

При увеличении давления в 2 раза:

$$P_2 = 0,532 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

объем водяного пара уменьшается в 2 раза:

$$V_2 = 110,85/2 = 55,425 \text{ м}^3,$$

так как пар еще не насыщенный.

При увеличении давления в 4 раза внешнее давление

$$P_3 = 1,064 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

и будет больше, чем давление насыщенного пара. Водяной пар сконденсируется, и объем конденсата будет равен объему 1 кмоль воды:

$$V_3 = 0,018 \text{ м}^3.$$

### Пример 1.6

При нитровании пропана получили газовую смесь следующего состава (в об. %):  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  – 27,0;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  – 11,0;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$  – 62,0. Какова плотность этой смеси при температуре  $300$  °С и давлении  $1,30$  МПа?

#### Решение

Искомая величина определяется по формуле

$$\rho = PM / (RT).$$

Однако для этого необходимо знать среднюю молярную массу  $M$  рассматриваемой смеси, которую определяем по правилу смешения:

$$M = X_1 M_1 = X_2 M_2 + X_3 M_3,$$

где  $X_1, X_2, X_3$  и  $M_1, M_2, M_3$  – молярные доли и молярные массы компонентов ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ ) газовой смеси.

Из условий задачи следует:

$$X_1 = 27,0 / 100 = 0,270;$$

$$X_2 = 11,0 / 100 = 0,110;$$

$$X_3 = 62,0 / 100 = 0,620.$$

Пользуясь таблицей Менделеева (прил. 18), находим:

$$M_1 = 0,061; M_2 = 0,075; M_3 = 0,089 \text{ кг/моль}.$$

Подставляя полученные значения в соответствующие уравнения, получим:

$$M = 0,270 \cdot 0,061 + 0,110 \cdot 0,075 + 0,620 \cdot 0,089 = 0,080 \text{ кг/моль};$$

$$\rho = 1,30 \cdot 10^6 \cdot 0,080 / (8,314 \cdot 573) = 21,8 \text{ кг/м}^3.$$

### Пример 1.7

Газовую смесь следующего состава (в об. %):  $\text{H}_2$  – 93,0;  $\text{N}_2$  – 5,0;  $\text{CH}_4$  – 1,0;  $\text{Ar}$  – 1,0 необходимо смешать с азотом так, чтобы объемное отношение водорода с азотом в приготовленной смеси было равным 2:1. Сколько кубометров азота потребуется для смешения со  $100 \text{ м}^3$  исходной смеси? Каким станет состав смеси после дополнения ее азотом? Давление и температуру газов принять постоянными.

#### Решение

Судя по составу исходной смеси, в ней содержится:  
 $V_{\text{H}_2} = 100 \cdot 0,93 = 93 \text{ м}^3$ ;  $V_{\text{N}_2} = 100 \cdot 0,05 = 5 \text{ м}^3$ .

Для выполнения условия, указанного в задаче, содержание азота в смеси должно быть

$$V'_{\text{N}_2} = 93 / 2 = 46,5 \text{ м}^3.$$

В смеси уже присутствует  $5 \text{ м}^3$  азота, следовательно, для удовлетворения условия задачи достаточно добавить к указанному объему смеси  $46,5 - 5,0 = 41,5 \text{ м}^3$  азота.

Тогда общий объем газовой смеси составит  $100 + 41,5 = 141,5 \text{ м}^3$ .

В этом объеме содержится:  $93,0 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ ;  $46,5 \text{ м}^3 \text{ N}_2$ ;  $1,0 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$  и  $1,0 \text{ м}^3 \text{ Ar}$ . В объемных долях это будет составлять:

$$93,0 \cdot 100 / 141,5 = 65,7 \text{ об. \% H}_2;$$

$$46,5 \cdot 100 / 141,5 = 32,9 \text{ об. \% N}_2;$$

$$1,0 \cdot 100 / 141,5 = 0,7 \text{ об. \% CH}_4 \text{ и Ar}.$$

### Пример 1.8

Вычислить давление 1 кмоль водорода, занимающего при температуре 273 К объем  $0,448 \text{ м}^3$ .

*Решение*

Вычисляем давление по уравнению (1.1):

$$P = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273}{0,448} = 50,65 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Однако этот результат ненадежен, поскольку при таких значительных давлениях уравнение (1.1) не применимо. Тогда вычисляем давление по уравнению (1.7):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Для водорода

$$a = 1,95 \cdot 10^4 (\text{м}^3)^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{кмоль}^{-2};$$

$$b = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 / \text{кмоль}$$

$$P = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273}{0,448 - 0,023} - \frac{1,95 \cdot 10^4}{(0,448)^2} = 52,43 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

### Пример 1.9

Доказать, что при больших объемах уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение идеального газа.

*Решение*

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

При больших объемах слагаемым в правой части можно пренебречь:

$$a/V^2 \rightarrow 0.$$

В знаменателе первого слагаемого можно пренебречь постоянной  $b$ :

$$V-b \rightarrow V.$$

В пределе получаем уравнение состояния идеального газа:

$$P \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{RT}{V}.$$

### Пример 1.10

Найти вириальные коэффициенты  $B_i$  для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

*Решение*

В уравнении Ван-дер-Ваальса выделим сомножитель  $RT/V$ :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left( \frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV} \right).$$

Если разложить первое слагаемое в скобке в ряд по степеням  $b/V$ , получим

$$P = \frac{RT}{V} \left( \sum_{n=0} \left( \frac{b}{V} \right)^n - \frac{a}{RTV} \right).$$

Из этого разложения следует, что второй вириальный коэффициент газа Ван-дер-Ваальса зависит от температуры:

$$B_2 = b - \frac{a}{RT},$$

а остальные постоянны:  $B_n = b^{n-1}$ .

### Задачи для самостоятельного решения

1.1. Привести к нормальным условиям газ, занимающий при 370 К и давлении  $1,23 \cdot 10^5$  Па объем 2,5 л.

1.2. Какое количество диоксида углерода при давлении  $5,066 \cdot 10^4$  Па и температуре 323 К занимает одинаковый объем с 1 г гелия при давлении  $1,013 \cdot 10^4$  Па и температуре 273 К? Чему равны плотности этих газов?

1.3. Наивысшая температура в газгольдере летом 315 К, наименьшая зимой – 243 К. Рассчитать, насколько больше (по массе) метана может вместить газгольдер объемом  $2000 \text{ м}^3$  зимой, чем летом, если давление постоянно и равно 0,104 МПа (изменением объема газгольдера при понижении температуры пренебречь).

1.4. Для газовой смеси состава (мас. %): хлор – 67; бром – 28; кислород – 5, вычислить:

- а) объемный состав;
- б) парциальные давления компонентов;
- в) объем 1 кг смеси.

Общее давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па, температура 373 К.

1.5. Из кислородного баллона вместимостью 8 л кислород при давлении 120 атм вытек в резервуар вместимостью  $7,5 \text{ м}^3$ , наполненный воздухом под давлением 740 мм рт. ст. и 298 К. Вычислить общее давление в резервуаре и парциальные объемы азота и кислорода. Содержание азота и кислорода в воздухе принять равным 79 и 21 об. %.

1.6. Какое количество углекислого газа может вместить стальной сосуд объемом  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  при температуре 473 К и давлении 2,026 МПа?

1.7. Вычислить объем 1 кг метана при температуре 298 К и давлении 3,039 МПа.

1.8. Определить парциальное давление этилбензола в смеси его с водяным паром на входе в реактор дегидрирова-

ния, если на 1 кг этилбензола в смеси приходится 2,6 кг воды, а температура воды 605 °С, давление 780 мм рт. ст.

1.9. Смесь азота и водорода в объемном отношении 1:3 находится при 450 °С и 20 МПа. Какова молярная концентрация компонентов этой смеси? Каким станет результат, если:

- а) повысить давление на 20 %;
- б) понизить давление в 2 раза;
- в) повысить температуру на 50 °С?

1.10. Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат для окисления аммиака, составляет 11 об. %. Каковы парциальные давления аммиака и кислорода в этой смеси, если ее температура 160 °С, а давление 0,73 МПа? Содержание кислорода в воздухе принять равным 21 об. %.

1.11. Исходная реакционная смесь для окислительного аммонолиза пропилена готовится смешением пропилена, аммиака и воздуха в объемном отношении 10:2:12. Определить значения парциальных давлений компонентов этой смеси в момент поступления ее в реактор, если температура в аппарате 465 °С, давление 0,21 МПа. Содержание кислорода в воздухе принять равным 21 об. %, содержание азота – 79 об. %.

1.12. Вычислить степень диссоциации фосгена, если 2 г фосгена, нагретые до 500 °С, занимают при давлении 1 атм объем 1,985 л.

1.13. При температуре 2500 °С и давлении 1 атм вода частично диссоциирует на водород и кислород. При этих условиях 10 л  $\text{H}_2\text{O}$ , частично распавшейся и находящейся в равновесии с  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , весят 0,7757 г. Вычислить степень диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  при указанных условиях.

1.14. При температуре 627 °С и давлении 1 атм  $\text{SO}_3$  частично диссоциирует на  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ . При этих условиях 1 л равновесной смеси весит 0,94 г. Вычислить парциальные давления газов в смеси.



1.15. Молекулярная масса паров йода при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 атм равна  $241\text{ г/моль}$ , а при том же давлении, но при температуре  $1027\text{ }^{\circ}\text{C}$  она равна  $212\text{ г/моль}$ . Вычислить степень диссоциации  $\alpha$  и коэффициент  $i$  для разных давлений.

1.16. При температуре  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 атм  $\text{N}_2\text{O}_4$  диссоциирует на  $65,6\%$  с образованием  $\text{NO}_2$ . Вычислить кажущуюся молекулярную массу  $\text{N}_2\text{O}_4$  при данных условиях.

1.17. Вычислить по уравнению Ван-дер-Ваальса температуру, при которой объем 1 кг метана станет равным  $0,1\text{ м}^3$  при давлении  $2,026\text{ МПа}$ .

1.18. Вычислить для углекислого газа постоянную  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса.

1.19. До какой температуры можно нагреть стальной сосуд вместимостью  $0,01\text{ м}^3$ , содержащий 5 кг газа, если предельно допустимое давление  $15,2\text{ МПа}$ . Рассчитать значения температур для кислорода и аммиака.

1.20. В некотором промышленном процессе азот нагревают до температуры  $500\text{ К}$  в реакторе с постоянным объемом  $1,000\text{ м}^3$ . Первоначально реактор заполняют азотом при  $300\text{ К}$  и  $100\text{ атм}$ . Масса газа равна  $92,4\text{ кг}$ . Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, определить приблизительное давление газа в реакторе при рабочей температуре  $500\text{ К}$ .

1.21. Предположим, что  $10,0\text{ моль}$  этана поместили в сосуд объемом  $4,860\text{ л}$  при температуре  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Оценить величину давления, создаваемого этаном, исходя из уравнения состояния:

- а) идеального газа;
- б) газа Ван-дер-Ваальса.

1.22. Некоторый газ подчиняется уравнению газа Ван-дер-Ваальса с коэффициентом  $a = 0,76\text{ м}^6\cdot\text{Па}\cdot\text{моль}^{-2}$ . Было найдено, что его объем равен  $4,00\cdot 10^{-4}\text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}$  при температуре  $288\text{ К}$

и давлении 4,0 МПа. Используя эти данные, рассчитать значение параметра  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса.

1.23. В сосуде емкостью 6 л находится азот под давлением  $3 \cdot 10^6$  Па. После добавления кислорода давление смеси стало равным  $3,4 \cdot 10^6$  Па. Какова объемная доля кислорода в смеси?

1.24. В газометре над водой при температуре 25 °С находится 5,2 л кислорода под давлением 102,4 кПа. Каков объем сухого кислорода, если давление насыщенного водяного пара при той же температуре составляет 3,164 кПа?

1.25. Общее давление в смеси аргона и водорода составляет 108,6 кПа. Какова объемная доля аргона, если парциальное давление водорода составляет 105,2 кПа?

1.26. Колба емкостью 0,75 л, наполненная кислородом при 20 °С, имеет массу 132 г, масса пустой колбы 130,79 г. Вычислить давление кислорода.

1.27. В закрытом сосуде емкостью 3 л смешаны 0,5 л азота и 2,5 л водорода. Их начальные давления равны 103,5 и 93,7 кПа соответственно. Определить парциальные давления газов и общее давление смеси.

1.28. Баллон с газом ( $P = 3,2$  МПа,  $T = 290$  К) нагрели до 40 °С. Определить давление газа в баллоне.

1.29. Баллон емкостью 10 л содержит при 27 °С 1 моль кислорода. Вычислить давление кислорода в баллоне.

1.30. Вычислить объемные доли (%) оксидов углерода (II) и (IV), парциальные давления которых в смеси составляют 0,24 и 0,17 кПа соответственно.

### Многовариантные задачи

**Задача 1.1.** В сосуде вместимостью  $V$  м<sup>3</sup> смешиваются  $m_A$ ,  $m_B$ ,  $m_C$  кг газов А, В и С при температуре  $T$ . Вычислить парциальные объемы и давления компонентов и общее давление газовой смеси.

Номер варианта	A	B	C	$m_A \cdot 10^6$ , кг	$m_B \cdot 10^6$ , кг	$m_C \cdot 10^6$ , кг	$T$ , К	$V \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup>
1	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	1	10	3	290	2
2	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	2	8	5	300	3
3	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	3	6	7	310	4
4	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	4	4	9	320	5
5	N <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	5	2	3	330	2
6	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	6	8	5	340	3
7	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	7	6	7	290	4
8	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	8	5	9	300	5
9	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	9	4	1	310	2
10	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	10	2	3	320	3
11	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	1	8	5	330	4
12	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>	2	6	7	340	5
13	H <sub>2</sub> O	CO	NH <sub>3</sub>	3	4	9	290	2
14	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	4	2	8	300	3
15	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	5	8	7	310	4
16	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	6	6	6	320	5
17	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	7	4	5	330	2
18	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	8	2	4	340	3
19	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	9	8	3	350	4
20	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	10	6	2	360	5
21	CO	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	1	4	9	290	2
22	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	2	2	8	300	3
23	CO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	3	8	5	310	4
24	CO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	4	6	7	320	5
25	CO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	5	4	6	330	2
26	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	CO	6	2	8	340	3
27	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO	7	8	5	290	4
28	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	8	6	4	300	5
29	NH <sub>3</sub>	CO	N <sub>2</sub>	9	4	3	310	2
30	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	10	2	5	320	3

**Задача 1.2.** Пусть  $a$  моль газа  $\nu$  поместили в сосуд объемом  $V$  при температуре  $T$ . Оценить величину давления, создаваемого данным газом, исходя из уравнения состояния:

- а) идеального газа;  
б) газа Ван-дер-Ваальса.

Необходимые справочные данные приведены в прил. 4–6.

Номер варианта	$\alpha$ , моль	Газ	$T$ , °C	$V$ , л
1	6	NH <sub>3</sub>	29	2
2	8	H <sub>2</sub>	30	3
3	10	CO <sub>2</sub>	31	4
4	9	H <sub>2</sub> O	32	5
5	5	CO	33	2
6	3	Cl <sub>2</sub>	34	3
7	4	CH <sub>4</sub>	29	4
8	6	SO <sub>2</sub>	30	5
9	4	H <sub>2</sub> S	31	2
10	3	He	32	3
11	2	Ne	33	4
12	4	O <sub>2</sub>	34	5
13	9	CO	29	2
14	8	NO	30	3
15	7	H <sub>2</sub>	31	4
16	4	NO <sub>2</sub>	32	5
17	3	H <sub>2</sub> O	33	2
18	2	Cl <sub>2</sub>	34	3
19	3	CH <sub>4</sub>	35	4
20	2	SO <sub>2</sub>	36	5
21	8	H <sub>2</sub> S	29	2
22	7	He	30	3
23	5	O <sub>2</sub>	31	4
24	4	CO	32	5
25	3	NO	33	2
26	2	H <sub>2</sub>	34	3
27	7	NO <sub>2</sub>	29	4
28	6	Ne	30	5
29	5	Cl <sub>2</sub>	31	2
30	4	CH <sub>4</sub>	32	3

## 1.2. Теплота, работа и внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Любой вид работы связан с преодолением сопротивления при движении. *Работа*  $W$  – это передача упорядоченного движения от одной системы к другой. В передаче упорядоченного движения участвует не менее двух тел (систем). Например, когда под действием груза на поршень происходит сжатие газа, то движение передается от груза к поршню. Работа в общем случае не является свойством системы, и ее количество не определяется начальным и конечным состояниями системы.

Термодинамическая система может совершать различные виды работ: работу расширения против сил внешнего давления, работу увеличения поверхности против сил поверхностного натяжения, работу перемещения тела в поле тяготения и т.д.

Несмотря на различие физической сущности каждой из этих работ, общим для них является то, что соотношения для подсчета величины работы  $W$  структурно одинаковы и имеют вид

$$dW = XdY,$$

где  $X$  – внешняя сила, действующая на систему;  $Y$  – параметр состояния системы, сопряженный с  $X$ .

В термодинамике принято называть величину  $X$  обобщенной силой, а  $Y$  – обобщенной координатой. Если система совершает работу, связанную с увеличением объема системы  $V$ , против сил внешнего давления  $p$  (работа расширения), то

$$dW = PdV. \quad (1.15)$$

Система, в которой единственным видом работы является работа расширения, называется простой. Если же система, помимо работы расширения, совершает и другие виды работ, она называется сложной. Работу сложной системы можно обозначить в виде суммы

$$dW = PdV + dW^1,$$

где  $W^1$  – все остальные виды работ, кроме работы расширения.

Теплота, так же как и работа, не является свойством системы, о ней можно говорить только в связи с процессом и во время процесса. *Теплота  $Q$*  – форма передачи энергии от одной системы к другой, которая обусловлена разницей температур систем.

*Внутренней энергией системы  $U$*  называется сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения, т.е. внутренняя энергия системы складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы, энергии вращения электронов в атомах, энергии, заключающейся в ядрах атомов, энергии межмолекулярного взаимодействия и других видов энергии. Внутренняя энергия – это общий запас энергии системы за вычетом кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения. Абсолютную величину внутренней энергии системы определить нельзя, но для применения химической термодинамики к изучению химических явлений важно знать только изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Внутренняя энергия системы – это функция внутренних параметров состояния (температуры, массы отдельных элементов системы и т. д.), экстенсивная величина.

Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики. Первый закон термодинамики выражает принцип сохранения и превращения энергии. Он утверждает, что энергия изолированной системы постоянна. В неизолированной системе изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы может происходить за счет обмена теплотой  $Q$  и работой  $W$  с окружающей средой. Если считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную системой, то можно утверждать, что теплота, полученная системой, расходуется на приращение внутренней энергии и на совершение работы, т.е.



$$Q = \Delta U + W. \quad (1.16)$$

Уравнение (1.16) является математическим выражением первого закона термодинамики. Величины  $Q$ ,  $\Delta U$  и  $W$  в уравнении (1.16) могут иметь как положительное, так и отрицательное значение в зависимости от характера процесса. Для бесконечно малого изменения этих величин уравнение имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (1.17)$$

где  $\delta Q$  – бесконечно малое количество работы;  $dU$  – полный дифференциал внутренней энергии системы;  $\delta W$  – бесконечно малое количество работы.

### 1.3. Работа расширения идеального газа в разных процессах

*Изобарический процесс* – это процесс, происходящий при постоянном давлении  $P = \text{const}$ . Температура в состояниях с  $P_1V_1$  и  $P_2V_2$  определяется уравнением состояния и будет соответственно  $T_1 = P_1V_1/R$  и  $T_2 = P_2V_2/R$ . В этом процессе с увеличением объема к системе необходимо подводить теплоту для того, чтобы обеспечить постоянство давления. В общем виде работа данного процесса определяется интегралом

$$W = \int_1^2 P dV = P (V_2 - V_1). \quad (1.18)$$

*Изохорический процесс* – это процесс, осуществляемый при постоянном объеме  $V = \text{const}$ . Работа в этом процессе равна нулю:

$$W = \int_1^2 P dV = 0. \quad (1.19)$$

*Изотермический процесс* – это процесс, осуществляемый при постоянной температуре  $T = \text{const}$ . Работа в этом процессе определяется по формуле

$$W = \int_1^2 P dV = \int_1^2 RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.20)$$

Здесь использовано уравнение состояния 1 моль идеального газа. В этом процессе внутренняя энергия идеального газа не меняется. Поэтому из первого начала термодинамики следует, что  $\delta Q = \delta W$ . Это означает, что в изотермическом процессе все количество теплоты, подводимое извне, идет на совершение работы.

*Адиабатический процесс* – это процесс, в котором отсутствует теплообмен с окружающей средой, т.е.  $\delta Q = 0$ . Поэтому первый закон термодинамики следует записать в виде

$$C_V dT + PdV = 0.$$

Известно, что  $P = RT/V$ . Тогда

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0. \quad (1.21)$$

Между параметрами  $P$ ,  $V$ ,  $T$  при протекании адиабатического процесса в идеальном газе имеют место соотношения

$$PV^\gamma = \text{const} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

где  $\gamma = C_p / C_V$ .

### Пример 1.11

Рассчитать изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

#### Решение

Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой ( $C_V = \frac{3}{2} nR$  – идеальный одноатомный газ). Выразим начальную и конечную температуры через давление и объем газа:

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}, \quad T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR}.$$

Рассчитаем изменение внутренней энергии:

$$\begin{aligned}\Delta U &= C_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(P_2V_2 - P_1V_1) = \\ &= \frac{3}{2}(196 \cdot 10^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

### Пример 1.12

Чему равна работа при изотермическом ( $T = 308 \text{ К}$ ) расширении от  $P_1 = 5,0665 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $P_2 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  смеси, состоящей из 48 кг кислорода и 2 кмоль азота?

*Решение*

Определим общее количество молей газов:

$$\begin{aligned}\sum n &= n_{O_2} + n_{N_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} + n_{N_2} = \frac{48 \cdot 10^3}{32} + 2 \cdot 10^3 = \\ &= 3,5 \cdot 10^3 \text{ моль.}\end{aligned}$$

Рассчитаем работу расширения:

$$\begin{aligned}W &= \sum nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 3,5 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 308 \cdot \ln \frac{5,0665 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = \\ &= 14424,57 \cdot 10^3 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

### Пример 1.13

1 моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при  $100^\circ\text{С}$ . Рассчитать работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при  $100^\circ\text{С}$  равна  $2260 \text{ Дж/г}$ .

*Решение*

Рассчитаем начальный объем ( $V_1$ ) 1 моль водяных паров при  $100^\circ\text{С}$ :

$$V_1 = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ моль} \cdot 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 373 \text{ К}}{1 \text{ атм}} = 30,6 \text{ л.}$$

В процессе  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  произошло обратимое сжатие газа при постоянном давлении  $P = 1$  атм от объема  $V_1 = 30,6$  л до объема 1 моль жидкой воды  $V_2 = 0,018$  л.

Работа сжатия при постоянном давлении

$$W = P(V_2 - V_1) \approx -PV_1 = -101,3 \text{ кПа} \cdot 30,6 \text{ л} = -3100 \text{ Дж.}$$

При испарении 1 моля воды затрачивается теплота  $2260 \text{ Дж/г} \cdot 18 \text{ г} = 40\,700 \text{ Дж}$ , поэтому при конденсации 1 моль воды эта теплота, напротив, выделяется в окружающую среду:

$$Q = -40\,700 \text{ Дж.}$$

Изменение внутренней энергии рассчитываем по первому закону:

$$\Delta U = Q - W = -40\,700 - (-3100) = -37\,600 \text{ Дж,}$$

а изменение энтальпии – через изменение внутренней энергии:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + W = Q = -40\,700 \text{ Дж.}$$

Изменение энтальпии равно теплоте, так как процесс происходит при постоянном давлении.

### Пример 1.14

Определить работу испарения 3 моль метанола при нормальной температуре кипения.

#### Решение

Нормальная температура кипения ( $T_{\text{н.т.к}}$ ) – это температура кипения при внешнем давлении, равном  $1,0133 \cdot 10^5$  Па. Нормальную температуру кипения находим в прил. 17:  $T_{\text{н.т.к}} = 337,5$  К. Работу определим по уравнению (1.18), так как испарение происходит при постоянном давлении. Конечный объем приближенно можно определить по закону идеального газообразного состояния  $V_2 = nR T_{\text{н.т.к}}/P$ .

В первом приближении объемом жидкости  $V_1$  можно пренебречь, так как объем жидкости при температурах, далеких от критической, значительно меньше объема пара. Тогда

$$W = P nR T_{\text{н.т.к}} / P = nR T_{\text{н.т.к}} = \\ = 3 \cdot 8,3143 \cdot 337,5 = 8,418 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 8,418 \text{ кДж}.$$

Для более точного решения при температуре  $T_{\text{н.т.к}}$  находим плотности жидкой фазы и пара:  $\rho_{\text{ж}} = 0,7510 \cdot 10^3$ ,  $\rho_{\text{п}} = 1,222 \text{ кг/м}^3$ .

По плотностям находим объемы 3 моль вещества в жидком и газообразном состояниях:

$$V_1 = \frac{nM}{\rho_{\text{ж}}} = \frac{3 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{0,7510 \cdot 10^3} = 0,128 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, \\ V_2 = \frac{nM}{\rho_{\text{п}}} = \frac{3 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{1,222} = 78,560 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Поскольку плотность выражена в  $\text{кг/м}^3$ , молекулярная масса (в  $\text{г/моль}$ ) будет равна  $M \cdot 10^{-3}$ . Тогда

$$W = 1,0133 \cdot 10^5 (78,560 - 0,128) \cdot 10^{-3} = \\ = 7,9475 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 7,9475 \text{ кДж}.$$

### Пример 1.15

Определить работу адиабатического обратимого расширения 3 моль аргона от 0,05 до 0,50  $\text{м}^3$ . Начальная температура газа 298 К.

#### Решение

Для определения работы адиабатического расширения воспользуемся уравнением

$$W = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left( 1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \right).$$

Величину  $\gamma$  определим из  $C_p$  и  $C_v$ . Аргон – одноатомный газ, следовательно, его изохорная теплоемкость на основании молекулярно-кинетической теории идеальных газов  $C_v = \frac{3}{2} R =$   
 $= 1,5 \cdot 8,314 = 12,471 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ :

$$C_p = C_v + R = 12,471 + 8,314 = 20,785 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\gamma = 20,785/12,471 = 1,667.$$

Отсюда

$$W = 3 \frac{8,314 \cdot 298}{1,667 - 1} \left( 1 - \frac{0,05^{0,667}}{0,50^{0,667}} \right) = 8,745 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 8,745 \text{ кДж}.$$

### Пример 1.16

Двуокись углерода в количестве 100 г находится при 0 °С и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Определить  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta H$  :

- 1) при изотермическом расширении до объема 0,2 м<sup>3</sup>;
- 2) при изобарном расширении до того же объема;
- 3) при изохорном нагревании до достижения давления  $2,026 \cdot 10^5$  Па;
- 4) при адиабатном сжатии до  $2,026 \cdot 10^5$  Па.

Принять, что СО<sub>2</sub> подчиняется законам идеальных газов, а истинная молярная теплоемкость СО<sub>2</sub> при постоянном давлении постоянна и равна 37,1 Дж/(моль·град).

(Молекулы СО<sub>2</sub> линейны. Поэтому без учета энергии колебательного движения атомов в молекуле  $C_p = \frac{7}{2}R = 3,5 \cdot 8,314 = 29,1$  Дж/(моль·град). Значение 37,1 Дж/(моль·град) получается потому, что у двуокиси углерода уже при комнатной температуре достаточно велика энергия колебательного движения.)

### Решение

1. Для изотермического расширения  $\Delta U = 0$  и  $\Delta H = 0$

$$Q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Число молей СО<sub>2</sub> в 100 г составляет:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44,0} = 2,27 \text{ моль}.$$

Первоначальный объем определяют по уравнению

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{2,27 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 0,0509 \text{ м}^3.$$



Количество теплоты

$$Q = W = 2,27 \cdot 8,314 \cdot 273 \ln \frac{0,200}{0,0509} = 7050 \text{ Дж} = 7,05 \text{ кДж.}$$

2. Для изобарного процесса

$$Q_P = \Delta H = n C_P (T_2 - T_1) = \frac{n C_P T_1}{V_1} (V_2 - V_1).$$

Отсюда

$$Q_P = \Delta H = \frac{2,27 \cdot 37,1 \cdot 273}{0,0509} (0,200 - 0,0509) = 67350 \text{ Дж} = 67,35 \text{ кДж.}$$

Работа расширения газа в изобарном процессе

$$W = P(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^5 (0,200 - 0,0509) = 15104 \text{ Дж} = 15,1 \text{ кДж.}$$

Из уравнения (1.16)

$$\Delta U = Q - W = 67,4 - 15,1 = 52,3 \text{ кДж.}$$

3. Для изохорного процесса

$$W = 0 \text{ и } Q_V = \Delta U = n C_V (T_2 - T_1) = \frac{n C_V T_1}{P_1} (P_2 - P_1).$$

Теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = C_P - R = 37,1 - 8,314 = 28,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Отсюда

$$Q_V = \Delta U = \frac{2,27 \cdot 28,8 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} (2,026 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = 17\,869 \text{ Дж} = 17,9 \text{ кДж.}$$

Для изохорного процесса  $\Delta H = \Delta U + V(P_2 - P_1)$ .

Отсюда

$$\Delta H = 17,9 + 0,0509(2,026 - 1,013) \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} = 23,1 \text{ кДж.}$$

4. Для адиабатного сжатия

$$Q = 0, W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2) = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right].$$

Коэффициент

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{37,1}{28,3} = 1,29,$$

$$W = -\Delta U = \frac{2,27 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,29 - 1} \left[ 1 - \left( \frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,29 - 1}{1,29}} \right] =$$

$$= -9778,43 \text{ Дж} = -9,78 \text{ кДж}.$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1).$$

Выражая конечный объем  $V_2$ , из уравнения адиабаты  $P_1V_1 = P_2V_2$  получим

$$\Delta H = \Delta U + P_1V_1 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] = 9,78 + 1,013 \cdot 10^5 \times$$

$$\times 0,0509 \left[ \left( \frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,29 - 1}{1,29}} - 1 \right] \cdot 10^{-3} = 15,81 \text{ кДж}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

1.31. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

1.32. Определить изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0,5 до 4,0 м<sup>3</sup> (начальные условия: температура 26,8 °С и давление 93,2 кПа).

1.33. 1 моль идеального газа, взятого при 25 °С и давлении 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рас-

считать работу, поглощенную теплоту, изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ), изменение энтальпии ( $\Delta H$ ).

1.34. Рассчитать изменение внутренней энергии при испарении  $20 \cdot 10^{-3}$  кг этилового спирта при нормальной температуре кипения, если его удельная теплота испарения  $837,38$  кДж/кг, а удельный объем пара при этой температуре  $607 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/кг. Объемом жидкости пренебречь.

1.35. Определить изменение внутренней энергии при испарении  $1$  кг воды при нормальной температуре кипения, если теплота испарения равна  $2258,7$  Дж/кг. Считать пар идеальным газом и пренебречь объемом жидкости.

1.36. При температуре  $273$  К и давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па нагревают  $5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> криптона до температуры  $873$  К при постоянном объеме. Определить конечное давление газа и теплоту, затраченную на нагревание.

1.37. В резервуаре вместимостью  $5 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup> при температуре  $200$  К и давлении  $0,50 \cdot 10^5$  Па содержится азот. Определить теплоту, которую необходимо передать газу, чтобы его давление стало  $2 \cdot 10^5$  Па. Считать азот в указанных условиях идеальным газом.

1.38. При температуре  $298$  К  $1 \cdot 10^{-2}$  кг кислорода сжимаются адиабатически от  $8 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>. Определить конечную температуру, работу процесса сжатия, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии, если  $C_V = \frac{5}{2} R$ .

1.39. В резервуаре при температуре  $298$  К находится неизвестный газ. Предполагается, что это азот или аргон. При внезапном расширении  $5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> этого газа до объема  $6 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> его температура снизилась примерно на  $20$  °С. Какой газ содержится в резервуаре?

1.40. Определить конечную температуру газов: аргона, водорода и водяного пара, если при адиабатическом сжатии

давление увеличилось в 10 раз. Начальная температура 298 К. Считать газы идеальными.

1.41. При температуре 298 К одноатомный газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от  $1,5 \cdot 10^3$  до  $10 \cdot 10^3 \text{ м}^3$ , при этом поглощается  $966 \cdot 10^3$  Дж теплоты. Рассчитать число молей газа, участвующего в процессе.

1.42. Какое количество тепла потребуется для нагревания  $1 \text{ м}^3$  воздуха от 0 до  $1^\circ\text{C}$  при постоянном объеме и начальном давлении  $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ? Плотность воздуха при нормальных условиях  $1,29 \text{ кг/м}^3$ , удельная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p = 1,01 \text{ Дж/(г} \cdot ^\circ\text{C)}$ .

1.43. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 5 г азота от 15 до  $25^\circ\text{C}$  при постоянном объеме.

1.44. Газ, расширяясь от  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ , при постоянном давлении  $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  поглощает 126 Дж тепла. Определить изменение внутренней энергии.

1.45. Смешано 4,03 г водорода и 32 г кислорода. Их удельные теплоемкости  $C_p$  соответственно равны 14,3 и 0,912 Дж/(г·град). Определить потерю тепла при охлаждении этой смеси на  $20^\circ\text{C}$  при постоянном объеме.

1.46. Определить количество теплоты, которое необходимо для нагревания при постоянном объеме 25 г кислорода, находящегося при  $350^\circ\text{C}$ , от  $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $P = 5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

1.47. При нормальных условиях  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  криптона нагревают до  $600^\circ\text{C}$  при постоянном объеме. Каково конечное давление газа и количество тепла, затраченное на нагревание?

1.48. В резервуаре емкостью  $5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  при  $10^\circ\text{C}$  и избыточном давлении  $P = 5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$  содержится азот. Определить количество теплоты, которое можно сообщить газу, если стенки резервуара выдерживают давление, не превышающее  $20,26 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

1.49. Вычислить работу, совершаемую при расширении газовой системы на  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  при давлении  $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

1.50. Какое количество работы будет совершено 1 кг углекислого газа при повышении его температуры на  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  при постоянном давлении?

1.51. При постоянном давлении  $P = 9,59 \cdot 10^4 \text{ Па}$  нагревают  $5 \text{ м}^3$  азота. Определить совершенную работу, если газ расширился до  $8 \text{ м}^3$ .

1.52. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть 10 г паров ртути на  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  при постоянном давлении? (Пары ртути одноатомны.)

1.53. В цилиндрическом сосуде, закрытом невесомым подвижным поршнем,  $1 \text{ м}^3$  водорода находится при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Внешнее давление  $P = 9,72 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Какое количество теплоты потребуется для нагревания водорода до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

1.54. Под давлением  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и при температуре  $15 \text{ }^\circ\text{C}$   $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  воздуха расширяется до  $1 \cdot 10^{-1} \text{ м}^3$ . Определить работу и конечное давление газа.

1.55. Найти изменение внутренней энергии при испарении 0,2 кг этанола при температуре его кипения под давлением  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Теплота парообразования спирта при температуре кипения равна  $857,7 \text{ Дж/г}$ , а удельный объем пара равен  $0,607 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Объемом жидкости пренебречь.

1.56. Найти изменение внутренней энергии гелия, изобарно расширяющегося от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  под давлением  $1,96 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

1.57. Вычислить работу расширения при нагревании 2 г воздуха от  $0$  до  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  при давлении  $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ? Плотность воздуха при нормальных условиях  $1,29 \text{ кг/м}^3$ .

1.58. Определить количество теплоты и работу при нагревании азота от  $5 \cdot 10^{-1}$  до  $4 \text{ м}^3$  при температуре  $26,8 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $9,32 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .

1.59. При температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $P = 1,0133 \cdot 10^5\text{ Па}$  в сосуде находится 1 кг азота. Вычислить количество теплоты, изменение внутренней энергии и работу при изохорном увеличении давления  $P = 2,026 \cdot 10^5\text{ Па}$  и при изобарном расширении до трехкратного объема.

1.60. Вычислить работу расширения, если 100 г водорода при  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  расширяются от  $4 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}\text{ м}^3$ .

1.61. При  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  6 г кислорода занимают объем  $4 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3$ . Вычислить работу при изотермическом расширении до объема  $4,5 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3$ .

1.62. Определить работу, необходимую для изотермического сжатия 1 моль углекислого газа при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении от  $1,02 \cdot 10^5$  до  $35,70 \cdot 10^5\text{ Па}$ .

1.63. Какое количество тепла выделится при изотермическом сжатии  $1,5 \cdot 10^{-2}\text{ м}^3$  идеального газа при температуре  $36,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , давлении  $1,0133 \cdot 10^5\text{ Па}$ , если объем его уменьшится в 5 раз?

1.64. При температуре  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $P = 5,065 \cdot 10^5\text{ Па}$   $2 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3$  азота расширяются изотермически до давления  $P = 1,0133 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Вычислить работу и количество поглощенной теплоты.

1.65. Определить работу адиабатического сжатия 1 моль двухатомного идеального газа при повышении температуры от  $15$  до  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

1.66. При температуре  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $P = 10,13 \cdot 10^5\text{ Па}$  8 г кислорода расширяются адиабатически до давления  $P = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Вычислить конечную температуру и работу, совершенную кислородом.

1.67. Определить температуру и работу при адиабатическом сжатии  $1 \cdot 10^{-2}\text{ м}^3$  азота до  $1/10$  его первоначального объема, если начальные температура  $26,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давление  $P = 1,0133 \cdot 10^5\text{ Па}$ .

1.68. Вычислить работу адиабатического расширения 1 моль одноатомного идеального газа при понижении температуры от 100 до 25 °С. Начальное давление  $10,13 \cdot 10^5$  Па, конечное  $2,026 \cdot 10^5$  Па.

1.69. В цилиндре при 18 °С и  $P = 1,0133 \cdot 10^5$  Па находится гремучая смесь. При изменении объема от  $3,77 \cdot 10^{-4}$  до  $0,302 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup> произошел взрыв. Определить температуру и давление в момент взрыва, если сжатие происходит без обмена теплоты с окружающей средой.

### Многовариантные задачи

**Задача 1.3.** В сосуде при температуре  $T$  и давлении  $P$  находится  $a$  моль одноатомного газа в идеальном состоянии. Рассчитать конечную температуру, давление газа и работу процесса расширения газа до объема, в  $v$  раз превышающего первоначальный:

а) при медленном изотермическом расширении в цилиндре с поршнем,двигающимся без трения;

б) при адиабатическом расширении в цилиндре с поршнем,двигающимся без трения;

в) при мгновенном удалении перегородки между сосудом и вакуумированным пространством того же объема.

Номер варианта	$a$ , моль	$v$	$T$ , К	$P \cdot 10^{-5}$ , Па
1	100	2	290	1,01
2	100	3	300	1,01
3	100	4	310	1,01
4	100	5	320	1,01
5	100	2,2	330	1,01
6	100	2,5	340	1,01
7	100	2,8	273	1,01
8	100	3,5	298	1,01
9	100	4,5	280	1,01
10	100	1,5	350	1,01
11	1000	2	290	1,01

Номер варианта	$a$ , моль	$v$	$T$ , К	$P \cdot 10^{-5}$ , Па
12	1000	3	300	1,01
13	1000	4	310	1,01
14	1000	5	320	1,01
15	1000	2,2	330	1,01
16	1000	2,5	340	1,01
17	1000	2,8	273	1,01
18	1000	3,5	298	1,01
19	1000	4,5	280	1,01
20	1000	1,5	350	1,01
21	500	2	290	1,01
22	500	3	300	1,01
23	500	4	310	1,01
24	500	5	320	1,01
25	500	2,2	330	1,01
26	500	2,5	340	1,01
27	500	2,8	273	1,01
28	500	3,5	298	1,01
29	500	4,5	280	1,01
30	500	1,5	350	1,01

**Задача 1.4.** При температуре  $T$  газ А массой  $m$  сжимается адиабатически от объема  $V_1$  до  $V_2$ . Определить конечную температуру, затраченную работу, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии.

Номер варианта	А	$m$ , г	$T$ , К	$V_1$ , м <sup>3</sup>	$V_2$ , м <sup>3</sup>
1	O <sub>2</sub>	10	290	0,01	0,005
2	CO	13	300	0,01	0,004
3	CO <sub>2</sub>	24	310	0,01	0,003
4	H <sub>2</sub>	15	320	0,01	0,006
5	Cl <sub>2</sub>	22	330	0,01	0,007
6	N <sub>2</sub>	25	340	0,01	0,008
7	NO	28	273	0,01	0,009
8	NO <sub>2</sub>	35	298	0,01	0,002
9	O <sub>2</sub>	45	280	0,01	0,005
10	CO	15	350	0,01	0,006



Номер варианта	A	$m$ , г	$T$ , К	$V_1$ , м <sup>3</sup>	$V_2$ , м <sup>3</sup>
11	CO <sub>2</sub>	20	290	0,008	0,002
12	H <sub>2</sub>	30	300	0,008	0,003
13	Cl <sub>2</sub>	40	310	0,008	0,004
14	N <sub>2</sub>	50	320	0,008	0,002
15	NO	22	330	0,008	0,003
16	NO <sub>2</sub>	25	340	0,008	0,004
17	O <sub>2</sub>	28	273	0,008	0,002
18	CO	35	298	0,008	0,003
19	CO <sub>2</sub>	45	280	0,008	0,004
20	H <sub>2</sub>	25	350	0,008	0,005
21	Cl <sub>2</sub>	12	290	0,012	0,009
22	N <sub>2</sub>	13	300	0,012	0,008
23	NO	14	310	0,012	0,007
24	NO <sub>2</sub>	15	320	0,012	0,006
25	O <sub>2</sub>	21	330	0,012	0,005
26	CO	23	340	0,012	0,009
27	CO <sub>2</sub>	26	273	0,012	0,008
28	H <sub>2</sub>	32	298	0,012	0,007
29	Cl <sub>2</sub>	42	280	0,012	0,006
30	N <sub>2</sub>	18	350	0,012	0,005

#### 1.4. Применение первого закона термодинамики к изохорным и изобарным процессам. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов

Во многих случаях химические реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота является функцией состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии:

$$\delta Q_V = dU, Q_V = \Delta U, \quad (1.22)$$

а при постоянном давлении – изменению энтальпии:

$$\delta Q_P = dH, Q_P = \Delta H. \quad (1.23)$$

Энтальпия является термодинамической функцией состояния системы. Она связана с внутренней энергией соотношением

$$H = U + PV.$$

Равенства (1.22) и (1.23) в применении к химическим реакциям составляют суть закона Гесса:

*Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только видом и состоянием реагентов и продуктов реакции.*

Другими словами, тепловой эффект химической реакции равен изменению функции состояния.

В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. если  $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ . Под тепловым эффектом реакции понимают значение  $\Delta H$  (которое называют «энтальпией реакции») или  $\Delta U$  реакции.

Если реакция протекает в жидком растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \approx \Delta U.$$

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.24)$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газов в реакции.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций:

1. *Стандартная энтальпия химической реакции равна разности энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):*

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n\Delta H_{f, 298(\text{прод})}^0 - \sum n\Delta H_{f, 298(\text{исх})}^0. \quad (1.25)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества  $\Delta H_{f, 298}^0$  называют энтальпию реакции образования одно-

го моля этого вещества из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при температуре 298 К.

2. *Стандартная энтальпия химической реакции равна разности энтальпий сгорания исходных реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):*

$$\Delta H^0 = \sum n \Delta H_{\text{сгор(исх)}}^0 - \sum n \Delta H_{\text{сгор(прод)}}^0. \quad (1.26)$$

*Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания ( $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ ) вещества называют энтальпию реакции полного окисления 1 моль этого вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.*

3. *Энтальпия химической реакции равна разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.*

*Энергией связи А – В называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:*



Энергия связи всегда положительна (прил. 14).

Большинство термохимических данных в справочниках приведено для температуры 298 К.

Если в заданном температурном интервале происходит фазовое превращение одного или нескольких веществ, то удобно тепловой эффект рассчитывать на основании таблиц полных энтальпий или таблиц функций ( $H^0 - H_{298}^0$ ):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H^0 - H_{298}^0)_T. \quad (1.27)$$

При наличии фазовых превращений в интервале температур от 298 К до  $T$  удобно воспользоваться значениями ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ), приведенными в прил. 15 для температур от 298 до 1000 К.

Теплоты образования различных ионных соединений различаются чрезвычайно сильно. Известно, что в общую теплоту образования вносят свой вклад многие факторы, а именно: по-

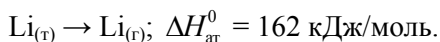
тенциалы ионизации, сродство к электрону, теплоты испарения и диссоциации элементов в свободном виде и энергия кристаллической решетки соединения. Цикл Борна – Габера – это термодинамический цикл, который показывает взаимоотношение всех этих величин и позволяет понять, как изменения в теплотах образования могут быть связаны с изменением этих характерных факторов.

Как энтальпии связей являются мерой прочности химических связей в ковалентных соединениях, так и энтальпия кристаллической решетки служит характеристикой прочности твердых ионных соединений. Она называется также энергией кристаллической решетки.

Стандартной молярной энтальпией решетки ( $\Delta H_{\text{кр}}^0$ ) называется изменение энтальпии, которым сопровождается образование 1 моль твердого ионного соединения из входящих в него ионов в их газообразном состоянии. Энтальпии решетки имеют отрицательные значения, т.е. соответствуют экзотермическим процессам. Причина заключается в том, что энтальпии решетки соответствует образование связей, а при образовании связей происходит выделение энергии.

Энтальпии решетки не поддаются прямому экспериментальному определению. Однако их можно вычислять из экспериментально определяемых энтальпий с помощью закона Гесса. Рассмотрим, например, кристаллическую решетку фторида лития LiF. Формирование этой решетки из образующих ее элементов, находящихся в их стандартных состояниях, можно представить как процесс, состоящий из пяти стадий:

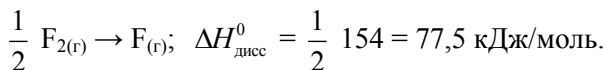
*Первая стадия* представляет собой атомизацию или сублимацию лития:



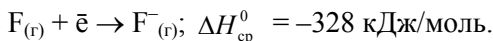
*Вторая стадия* представляет собой ионизацию газообразного лития:



*Третья стадия* представляет собой атомизацию фтора. Энтальпия атомизации фтора равна половине энтальпии диссоциации связи:



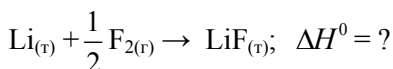
*Четвертая стадия* представляет собой ионизацию фтора. Ее энтальпия соответствует первой энергии сродства электрону фтора:



*Пятая стадия* – это образование кристаллической решетки из входящих в нее ионов в их газообразном состоянии:



Суммарную реакцию можно представить в следующем виде:



Чтобы вычислить значение стандартной молярной энтальпии решетки фторида лития, воспользуемся законом Гесса. Этому уравнению в рассматриваемом случае аналогично следующее равенство:

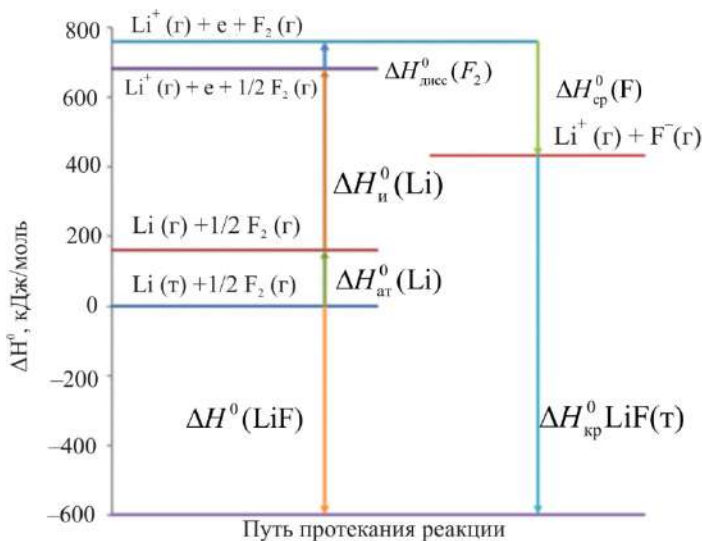
$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{ат}}^0 + \Delta H_{\text{и}}^0 + \Delta H_{\text{дисс}}^0 + \Delta H_{\text{ср}}^0 + \Delta H_{\text{кр}}^0.$$

Подставляя в это уравнение указанные выше значения, находим

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= [162 + 520 + 77,5 - 328 - 1029] \text{ кДж/моль} = \\ &= -597,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

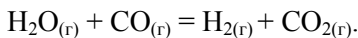
Это и есть стандартная молярная энтальпия решетки фторида лития.

Информацию, которая использовалась в продемонстрированном выше расчете энтальпии решетки, можно представить в графической форме на энтальпийной диаграмме, которая называется циклом Борна – Габера.



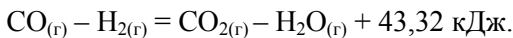
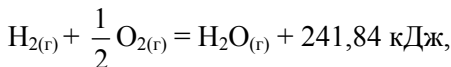
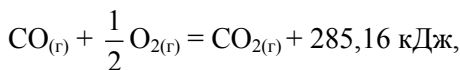
### Пример 1.17

Из опытных данных известно, что теплота сгорания  $\text{H}_2$  составляет  $\Delta H_{\text{H}_{2(\text{г})}} = -241,84$  кДж/моль, а теплота сгорания  $\text{CO}_{(\text{г})}$  в  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  составляет  $\Delta H_{\text{CO}_{(\text{г})}} = -285,16$  кДж/моль. Определить тепловой эффект реакции



*Решение*

Имеем по условию задачи:



В обычном написании уравнение химической реакции имеет вид



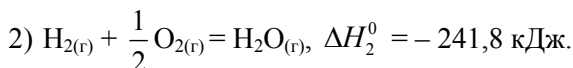
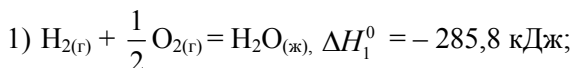
$$\Delta H^\circ = -43,32 \text{ кДж.}$$

### Пример 1.18

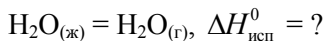
Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны  $-285,8$  и  $-241,8$  кДж/моль соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

#### Решение

Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:



Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду:



Тогда, по закону Гесса,

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_{\text{исп}}^0 = \Delta H_2^0,$$

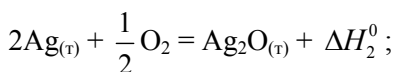
откуда  $\Delta H_{\text{исп}}^0 = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж/моль.}$

### Пример 1.19

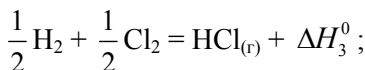
Найти теплоту образования  $\text{AgCl}_{(\text{r})}$  на основании следующих данных:



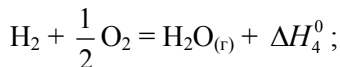
$$\Delta H_1^0 = -324,928 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_2^0 = -30,590 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_3^0 = -92,378 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_4^0 = -286,043 \text{ кДж/моль}.$$

### Решение

Рекомендуем решать задачу следующим способом:

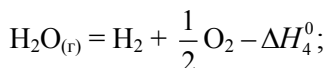
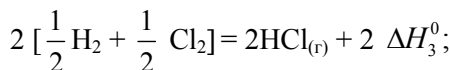
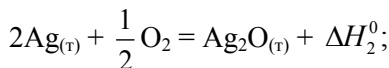
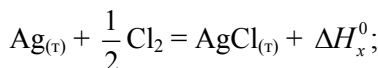
1) сначала записать термохимическое уравнение основной реакции, тепловой эффект которой необходимо определить;

2) записать уравнения, в которые входят исходные вещества;

3) записать уравнения реакций, в которые входят реагенты, таким образом, чтобы конечные продукты находились с правой стороны, после чего произвести слева и справа сокращение формул одинаковых веществ;

4) последними записать уравнения тех реакций, которые позволяют исключить вещества, не входящие в данную реакцию.

Эти термохимические уравнения записываются таким образом, чтобы с обеих сторон оказались одни и те же вещества, что позволит их затем сократить:





Следовательно,

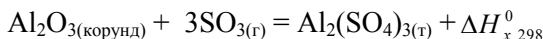
$$2\Delta H_x^0 = -2\overline{Q_p} = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_1^0 - \Delta H_4^0 =$$

$$= (-30,590 - 2 \cdot 92,378 - 324,928 + 286,043) = -254,251 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H_x^0 = -\overline{Q_p} = -127,125 \text{ кДж/моль.}$$

### Пример 1.20

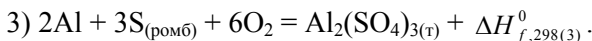
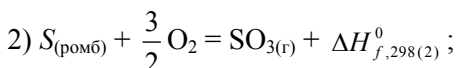
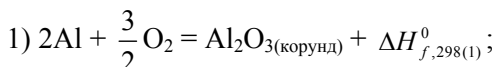
Определить тепловой эффект реакции



- 1) при температуре 298 К и давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па;
- 2) при температуре 298 К, если реакция протекает в автоклаве при постоянном объеме.

*Решение*

Для определения  $\Delta H_{x,298}^0$  воспользуемся следствием из закона Гесса. Тепловые эффекты образования исходных веществ и продуктов реакции из простых веществ находим в прил. 12:



Энтальпия реакции	$\Delta H_{f,298(1)}^0$	$\Delta H_{f,298(2)}^0$	$\Delta H_{f,298(3)}^0$
кДж/моль	-1675,0	-395,85	-3441,80

$$\Delta H_{x,298}^0 = -3441,80 + 1675,0 + 3 \cdot 395,85 = -579,25 \text{ кДж.}$$

По тепловому эффекту реакции определим тепловой эффект при постоянном объеме по уравнению (1.24):

$$\Delta U_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta nRT = -579,25 \cdot 10^3 - (-3) \cdot 8,314 \cdot 298 =$$

$$= -571\,817 \text{ Дж} = -571,82 \text{ кДж.}$$

### Пример 1.21

Определить теплоту образования метана, если его теплота сгорания  $Q_P^{\text{CH}_4} = -\Delta H_{\text{сгор}} = 890,31$  кДж/моль.

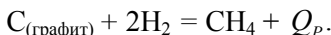
Теплоты сгорания водорода и углерода соответственно:

$$Q_P^{\text{H}_2} = -\Delta H_{\text{сгор}} = 285,84 \text{ кДж/моль},$$

$$Q_P^{\text{C(графит)}} = -\Delta H_{\text{сгор}} = 393,51 \text{ кДж/моль}.$$

#### Решение

Запишем уравнение реакции образования метана:



Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания углерода и водорода с учетом стехиометрического коэффициента за вычетом теплоты сгорания метана.

$$\begin{aligned} Q_P &= \sum (Q_P)_{\text{сгор. исх. вещ}} - \sum (Q_P)_{\text{сгор. прод. реакции}} = \\ &= 393,51 + 2 \cdot 285,84 - 890,31 = 74,88 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Теплота образования метана

$$Q_{f, \text{CH}_4}^0 = 74,88 \text{ кДж/моль}.$$

### Пример 1.22

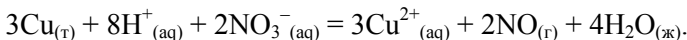
Пользуясь справочными данными (прил. 12, 13), рассчитать стандартное изменение энтальпии реакции



при температуре 298 К.

#### Решение

Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид



По закону Гесса энтальпия реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 4 \Delta H_{f, 298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + 2 \Delta H_{f, 298}^0 (\text{NO}_{(\text{г})}) + \\ &+ 3 \Delta H_{f, 298}^0 (\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}) - 2 \Delta H_{f, 298}^0 (\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}) \end{aligned}$$

(стандартные энтальпии образования меди и иона  $H^+$  равны, по определению, 0).

Подставляя значения энтальпий образования, находим:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= 4 \cdot (-285,84) + 2 \cdot 91,26 + \\ &+ 3 \cdot 64,39 - 2 \cdot (-206,57) = -354,53 \text{ Дж}\end{aligned}$$

(в расчете на 3 моль меди).

### Пример 1.23

Рассчитать стандартное изменение энтальпии реакции  $6C_{(r)} + 6H_{(r)} = C_6H_{6(r)}$  по энергиям связи, в предположении, что двойные связи в молекуле  $C_6H_6$  фиксированы.

#### Решение

В данной реакции химические связи не разрываются, а только образуются. В приближении фиксированных двойных связей молекула  $C_6H_6$  содержит 6 связей  $C-H$ , 3 связи  $C-C$  и 3 связи  $C=C$ . Энергии связей  $E$  (в кДж/моль) даны в прил. 14:

$$E_{(C-H)} = 413; \quad E_{(C-C)} = 346; \quad E_{(C=C)} = 611.$$

Энтальпия реакции

$$\Delta H_{298}^0 = -(6 \cdot 413 + 3 \cdot 346 + 3 \cdot 611) = -5349 \text{ кДж/моль}.$$

### Пример 1.24

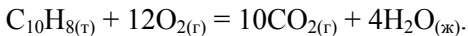
Как изменится теплота сгорания нафталина при смене изобарического режима процесса на изохорический?

#### Решение

Из уравнения (1.24) следует:

$$Q_V - Q_P = -\Delta n RT,$$

где  $\Delta n$  – число молей продуктов реакции минус число молей исходных веществ в газообразном состоянии. Значение  $\Delta n$  найдем из уравнения реакции горения 1 моль нафталина:



$$\Delta n = 10 - 12 = -2.$$

Для процесса при температуре 298 К:

$$Q_V - Q_P = -(-2) \cdot 8,314 \cdot 298 = 4955,1 \text{ Дж.}$$

### Пример 1.25

Студент сделал следующий ошибочный вывод в лабораторном журнале по калориметрии в бомбе: « $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ . Поскольку в калориметрической бомбе процессы идут при постоянном объеме, то  $\Delta V = 0$  и  $\Delta U = \Delta H$ ». Объяснить, почему этот вывод неправильный.

#### Решение

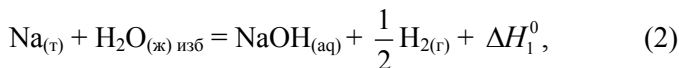
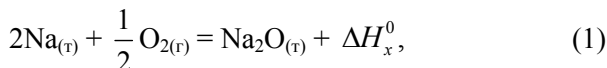
Ошибка состоит в применении уравнения, справедливого только при постоянном давлении, к процессу, который производится при постоянном объеме. Вообще,  $H = PV + U$  и  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ . При постоянном давлении  $\Delta P = 0$  и, следовательно,  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ , а при постоянном объеме (например, процесс, проходящий в калориметрической бомбе)  $\Delta V = 0$  и  $\Delta H = \Delta U + V\Delta P$ .

### Пример 1.26

Значения стандартных энтальпий растворения 1 моль натрия и оксида натрия в воде при стандартных условиях и температуре 298 К соответственно  $-183,79$  и  $-237,94$  кДж/моль. Вода в обоих случаях берется в большом избытке. Вычислить тепловой эффект ( $H_{f,298}^0$ ) образования оксида натрия из простых веществ при стандартных условиях и температуре 298 К.

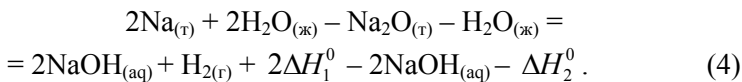
#### Решение

Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой следует определить, и уравнения вспомогательных реакций:

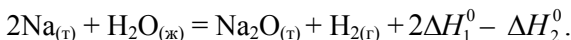




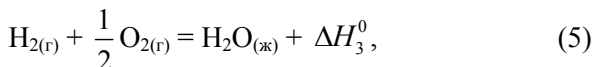
Чтобы исключить из уравнений (2) и (3)  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  в избытке воды, который не участвует в реакции (1), из уравнения (2), умноженного на 2, вычтем уравнение реакции (3):



После преобразования уравнения (4) получим:



Чтобы исключить из уравнения (4)  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  и ввести  $\text{O}_2$ , сложим уравнение (4) с уравнением реакции образования воды из простых веществ:



$$\Delta H_3^0 = -285,84 \text{ кДж/моль},$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^0 = \Delta H_x^0 = 2\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = 2(-183,79) - \\ - (-237,94) + (-285,84) = -415,48 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

### Пример 1.27

Определить тепловой эффект разбавления 30,8%-ного водного раствора гидроксида натрия до концентрации 0,442 % при температуре 298 К.

#### Решение

По справочным данным находим интегральные теплоты растворения (прил. 7–10). Поскольку концентрации выражены в молях  $\text{H}_2\text{O}$  на моль  $\text{NaOH}$ , то пересчитаем концентрации.

В 100 г 30,8%-ного (по массе) раствора гидроксида натрия содержится 30,8 г  $\text{NaOH}$  и 69,2 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{30,8}{40} = 0,77 \text{ моль}.$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{69,2}{18} = 3,84 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NaOH}} = 3,84 : 0,77 = 5 : 1.$$

Аналогичный пересчет сделаем для 0,442%-ного раствора гидроксида натрия.

В 100 г 0,442%-ного (по массе) растворе гидроксида натрия содержится 0,442 г NaOH и 99,558 г H<sub>2</sub>O.

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{0,442}{40} = 0,01105 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{99,558}{18} = 5,531 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NaOH}} = 5,531 : 0,01105 \approx 500 : 1.$$

Интегральные теплоты растворения NaOH для начальной и конечной концентрации растворов:

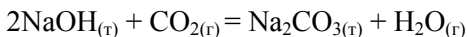
$n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NaOH}}$	5	500
$\Delta H_m^0$ , кДж	-37,76	-42,36

$$\Delta H_{\text{разб}}^0 = -42,36 - (-37,76) = -4,6 \text{ кДж/моль.}$$

Разбавление раствора NaOH сопровождается выделением теплоты.

### Пример 1.28

Определить тепловой эффект реакции



при температуре 700 К и стандартном давлении.

*Решение*

Выбор метода решения задачи по расчету теплового эффекта химической реакции, в которой участвуют конденсиро-

ванные фазы, зависит от того, меняется ли фазовое состояние веществ в заданном интервале температур. Для выяснения фазового состояния необходимо по справочным данным определить температуры фазовых превращений:

Вещество	Температура перекристаллизации $\alpha \rightarrow \beta$ , К	Температура плавления, К	Температура кипения, К
$\alpha - \text{NaOH}$	572	593	700
$\alpha - \text{Na}_2\text{CO}_3$	629	700	–

Оба твердых вещества в интервале температур от 298 до 700 К меняют фазовое состояние. Расчет целесообразно провести по уравнению (1.27) (прил. 15):

Вещество	$\alpha - \text{NaOH}$	$\alpha - \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	–426,35	–1130,80	–393,51	–241,81
$\Delta H_{700}^0 - \Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	42,748	57,612	17,782	14,226

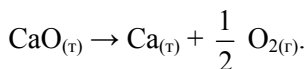
$$\begin{aligned}\Delta H_{f,298}^0 &= -1130,80 + (-241,81) - 2 \cdot (-426,35) - \\ &\quad - (-393,51) = -126,4 \text{ кДж}, \\ (\Delta H_{700}^0 - \Delta H_{298}^0) &= 57,612 + 14,226 - \\ &\quad - 2 \cdot 42,748 - 17,782 = -31,440 \text{ кДж}, \\ \Delta H_{700}^0 &= -126,4 - 31,440 = -157,840 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

### Пример 1.29

С помощью цикла Борна – Габера вычислить стандартную энтальпию реакции разложения  $\text{CaO}_{(\text{т})}$ . Справочные величины, необходимые для расчетов, даны в прил. 14, 18–21.

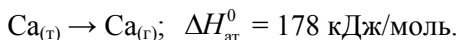
#### Решение

Составим уравнение реакции разложения 1 моль кристаллического оксида кальция:



Используя необходимые справочные данные, проведем расчеты по стадиям процесса с помощью цикла Борна – Габера:

1. Энтальпия атомизации  $\text{Ca}_{(к)}$ :

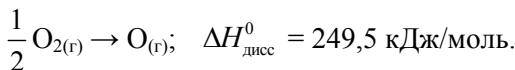


2. Энтальпия ионизации  $\text{Ca}_{(г)}$ :



$$\Delta H_{\text{и}}^0 = \Delta H_{\text{и}(1)}^0 + \Delta H_{\text{и}(2)}^0 = 590 + 1145 = 1735 \text{ кДж/моль}.$$

3. Энтальпия диссоциации  $\text{O}_{2(г)}$ :



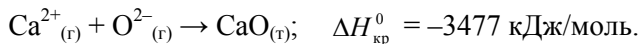
За величину  $\Delta H_{\text{дисс}}^0$  приняли среднее значение энергии связи  $\text{O}=\text{O}$  ( $E_{\text{св}} = 499 \text{ кДж/моль}$ ). Отсюда  $\Delta H_{\text{дисс}}^0 = \frac{1}{2} 499 = 249,5 \text{ кДж/моль}$ .

4. Энтальпия сродства электрону:



$$\Delta H_{\text{сп}}^0 = \Delta H_{\text{сп}(1)}^0 + \Delta H_{\text{сп}(2)}^0 = -141 + 780 = 639 \text{ кДж/моль}.$$

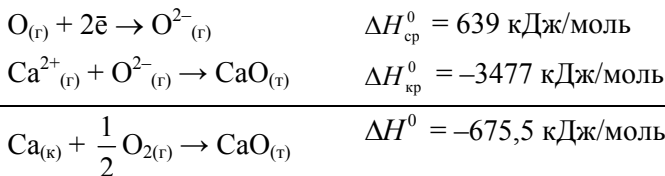
5. Энтальпия кристаллической решетки  $\text{CaO}_{(к)}$ :



Проведем суммирование уравнений реакций, относящихся к стадиям циклического процесса:

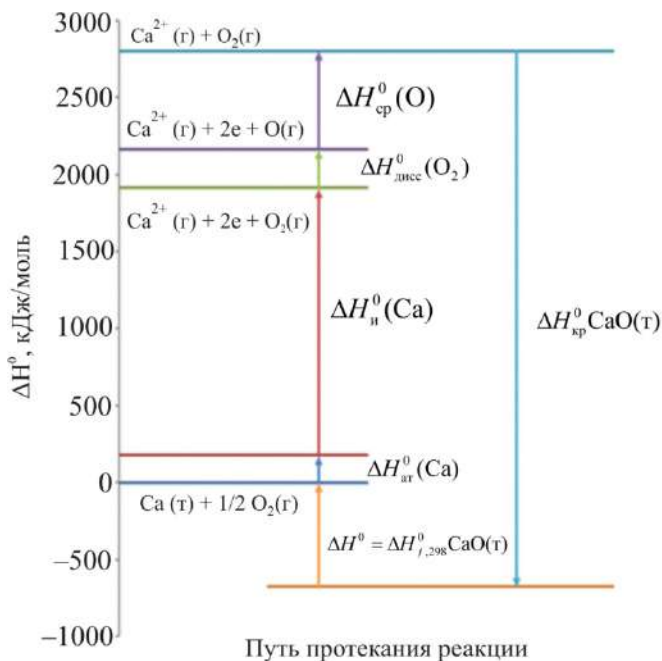
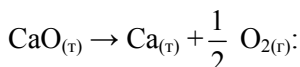






$$\begin{aligned}
 \Delta H^0 &= -\Delta H^0_{f,298}(\text{CaO}_{(\text{r})}) = -(178 + 249,5 + \\
 &+ 1735 + 639 - 3477 = 675,5 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

Составим энтальпийную диаграмму для расчета стандартной энтальпии реакции



Таким образом, оксид кальция  $\text{CaO}_{(\text{к})}$  устойчив к разложению на  $\text{Ca}_{(\text{к})}$  и  $\text{O}_{2(\text{г})}$ .

### Задачи для самостоятельного решения

1.70. Рассчитать стандартную внутреннюю энергию образования жидкого бензола при 298 К, если стандартная энтальпия его образования равна 49,0 кДж/моль.

1.71. Определить теплоту реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ , если теплота образования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равна 822,16 кДж/моль и теплота образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  равна 1675,0 кДж/моль.

1.72. Теплоты образования  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  соответственно равны 226,75; 393,51 и 285,84 кДж/моль. Сколько теплоты выделится при сгорании 5 моль  $\text{C}_2\text{H}_2$ ?

1.73. Теплота реакции  $\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaSiO}_3$  равна 89,034 кДж. Определить теплоту образования  $\text{CaSiO}_3$  (кДж/моль), если теплоты образования  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  соответственно равны 910,94 и 635,10 кДж/моль.

1.74. Определить теплоту образования метана, если его теплота сгорания равна 890,31 кДж/моль, а теплоты сгорания водорода и углерода соответственно равны 285,84 и 393,51 кДж/моль.

1.75. Определить, сколько теплоты нужно затратить на разложение 5 кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по уравнению  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$  на основании следующих данных:



1.76. Теплота растворения безводного сульфата меди равна +68,37 кДж/моль, теплота растворения пентагидрата сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) равна -10,50 кДж/моль. Определить теплоту реакции  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

1.77. Стандартная энтальпия образования этилена  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$  равна 52,3 кДж/моль. Определить тепловой эффект реакции горения этилена: 1) при  $P = \text{const}$ ; 2)  $V = \text{const}$ , если стандарт-

ные энтальпии образования  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  соответственно равны  $-393,5$  и  $-285,8$  кДж/моль.

1.78. Стандартные энтальпии образования жидкой воды и газообразного оксида углерода (IV) соответственно равны  $-285,8$  и  $-393,5$  кДж/моль, тепловой эффект реакции горения метана при тех же условиях –  $890,3$  кДж/моль. Рассчитать теплоту образования метана из элементов при условиях: 1)  $P = \text{const}$ ; 2)  $V = \text{const}$ ;  $T = 298$  К.

1.79. Теплоты нейтрализации  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  соляной кислотой соответственно равны  $55,9$  и  $51,34$  кДж/моль. Какова теплота диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$ , если он в растворе практически не диссоциирует?

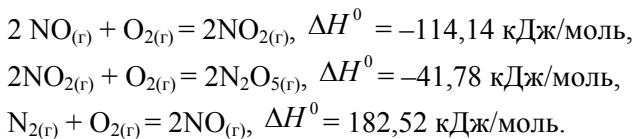
1.80. Теплоты растворения  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  соответственно равны  $84,85$ ;  $55,64$  и  $-15,9$  кДж/моль. Какова теплота гидратации при переходе:

- 1)  $\text{MgSO}_4$  в  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2)  $\text{MgSO}_4$  в  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3)  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ?

1.81. Теплота растворения  $\text{BaCl}_2$  равна  $8,66$  кДж/моль, а теплота гидратации этой соли при переходе в  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна  $29,16$  кДж/моль. Какова теплота растворения  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ?

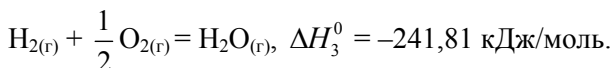
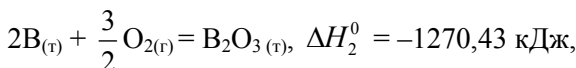
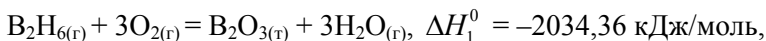
1.82. Безводный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворяется в большом избытке воды с выделением  $22,99$  кДж на 1 моль соли; теплота образования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равна  $1130,80$  кДж/моль. Определить теплоту образования разбавленного раствора соли.

1.83. Рассчитать стандартную энтальпию образования  $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})}$  при температуре  $298$  К на основании следующих данных:

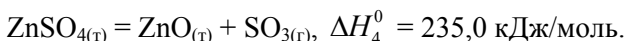
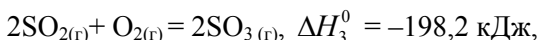
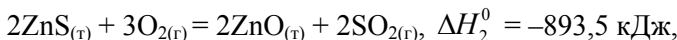


1.84. Стандартные энтальпии сгорания  $\alpha$ -глюкозы,  $\beta$ -фруктозы и сахарозы при 25 °С соответственно равны: –2802,04, –2808,04 и –5646,73 кДж/моль. Рассчитать теплоту гидролиза сахарозы.

1.85. Определить энтальпию образования диборана  $B_2H_{6(g)}$  при температуре 298 К из следующих данных:

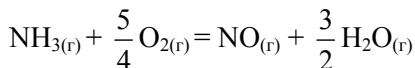


1.86. Рассчитать теплоту образования сульфата цинка из простых веществ при температуре 298 К на основании следующих данных:

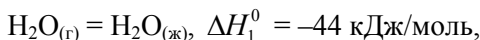


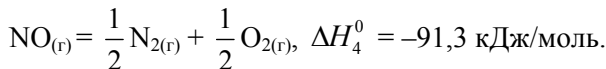
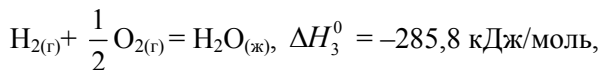
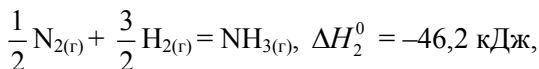
1.87. Найти  $\Delta H_{298}^0$  реакции  $CH_{4(r)} + Cl_{2(r)} = CH_3Cl_{(r)} + HCl_{(r)}$ , если стандартные энтальпии сгорания ( $\Delta H_{гор}^0$ ) метана, хлорметана и водорода соответственно равны (кДж/моль): –890,3; –689,8; –285,8. Стандартная энтальпия образования ( $\Delta H_{f, 298}^0$ ) хлороводорода равна –92,3 кДж/моль.

1.88. Рассчитать тепловой эффект реакции



при температуре 298 К, если известны следующие данные:





1.89. По стандартным теплотам сгорания углерода и водорода определить теплоту сгорания 1 м<sup>3</sup> следующих веществ:

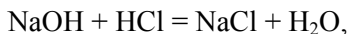
1) CH<sub>4</sub>;      2) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>;      3) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>;      4) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Какое из указанных веществ является наиболее эффективным топливом?

1.90. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой выделяется 79,91 кДж теплоты, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой выделяется 76,76 кДж теплоты. Вода берется в большом избытке. Рассчитать стандартную энтальпию образования оксида натрия ( $\Delta H_{f, 298}^0 (\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})})$ ), если  $\Delta H_{f, 298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

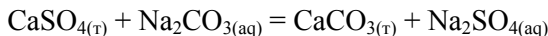
1.91. Энергия связи в молекуле H<sub>2</sub> равна 437 кДж/моль, а энергия связи в молекуле N<sub>2</sub> равна 946 кДж/моль. Какова энтальпия атомизации аммиака, если энтальпия образования аммиака равна -46,2 кДж/моль?

1.92. Рассчитать стандартную энтальпию реакции нейтрализации



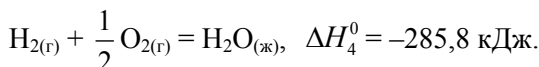
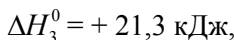
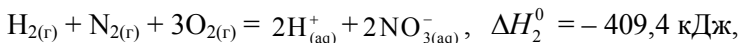
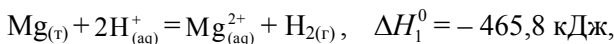
протекающей в водном растворе, при температуре 298 К.

1.93. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции

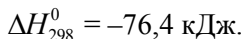
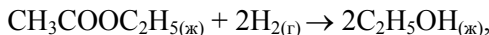
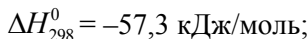
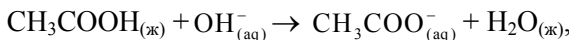
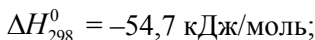
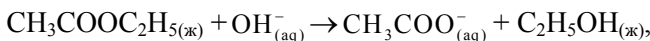


при температуре 298 К.

1.94. Рассчитать стандартную энтальпию реакции образования гексагидрата нитрата магния ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), если известны следующие данные:



1.95. Известны стандартные энтальпии следующих реакций:

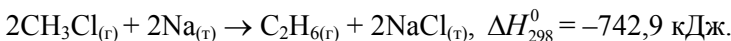
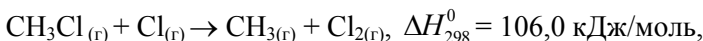
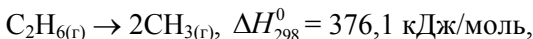


Рассчитать стандартную энтальпию реакции:



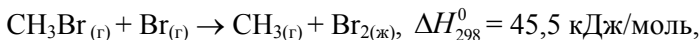
если стандартная энтальпия образования жидкой воды равна  $-285,8 \text{ кДж/моль}$ .

1.96. Известны стандартные энтальпии следующих реакций:

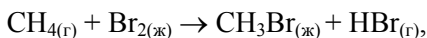


Рассчитать энергию связи в молекуле  $\text{Cl}_2$ , если стандартная энтальпия образования хлорида натрия равна  $-411,1 \text{ кДж/моль}$ .

1.97. Известны стандартные энтальпии следующих реакций:

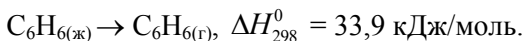
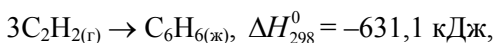
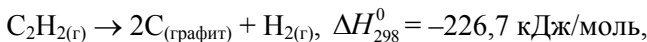


Рассчитать стандартную энтальпию реакции



если энергия связи в молекуле HBr равна 366,3 кДж/моль.

1.98. Известны стандартные энтальпии следующих реакций:



Рассчитать стандартную энтальпию разложения молекулы бензола на атомы в газовой фазе, если энергия связи в молекуле водорода равна 437,0 кДж/моль.

1.99. При сгорании нафталина в калориметрической бомбе при 298 К с образованием воды и диоксида углерода тепловой эффект равен  $-5152,96$  кДж/моль. Вычислить теплоту сгорания нафталина при постоянном давлении, если водяной пар, образующийся при сгорании нафталина: а) конденсируется; б) не конденсируется.

1.100. Генераторный газ имеет объемный состав (%):  $21,85\text{CO}$ ;  $7,12\text{CO}_2$ ;  $13,65\text{H}_2$ ;  $3,25\text{CH}_4$ ;  $0,90\text{O}_2$  и  $53,23\text{N}_2$ . Определить теплоту, выделяющуюся при сгорании  $1 \text{ м}^3$  генераторного газа, приведенного к условиям  $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и  $T = 298 \text{ К}$ , если сгорание газа происходит полностью. Водяной пар не конденсируется.

1.101. Определить тепловой эффект реакции разбавления водой  $100 \text{ кг}$   $77,76\%$ -ной азотной кислоты до концентрации  $25,91 \%$ . Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 9.

1.102. Определить теплоту, которая выделится при добавлении к 0,3 кг воды 0,1 кг 50%-ной серной кислоты. Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 9.

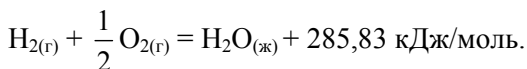
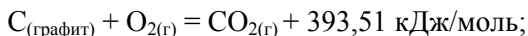
1.103. Рассчитать тепловой эффект процесса смешения 0,5 кг 20%-ного раствора серной кислоты и 1 кг 60%-ной серной кислоты. Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 9.

1.104. Теплота растворения 2 г смеси кристаллогидратов сульфата меди различного состава равна нулю. Установить, какие формы кристаллогидратов смешаны и в каком массовом соотношении. Рассчитать массовый процент содержания воды в системе.

### Многовариантные задачи

**Задача 1.5.** Вычислить тепловой эффект образования вещества А из простых веществ при температуре 298 К и стандартном давлении, если известна его теплота сгорания при этой температуре и стандартном давлении. Принять, что сгорание происходит до  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ,  $\text{N}_{2(\text{г})}$ .

Теплоты сгорания простых веществ:



Номер варианта	Вещество А	Формула	Состояние	$\Delta H_{\text{сгор}}$ , кДж/моль
1	Мочевина	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	т	–632,20
2	Нитрометан	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	ж	–708,77
3	Ацетальдегид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	г	–1193,07
4	Этилацетат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	ж	–2246,39
5	Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	ж	–1661,05
6	Диметиламин	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	ж	–1768,59
7	Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	ж	–1785,73
8	Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	г	–3536,15



Номер варианта	Вещество А	Формула	Состояние	$\Delta H_{\text{сгор}}$ , кДж/моль
9	Триметиламин	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	г	-2242,92
10	Пропанол-1	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	ж	-2010,41
11	Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	г	-2877,13
12	Амиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	ж	-3320,84
13	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	т	-3063,52
14	Гидрохинон	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	т	-2860,60
15	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	ж	-3396,20
16	Бензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	т	-3226,70
17	Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ж	-2755,16
18	Стеариновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	т	-11274,60
19	Толуол	$\text{C}_7\text{H}_8$	ж	-3947,94
20	Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	г	-5470,58
21	Нафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	т	-5156,78
22	Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	г	-4194,75
23	Изобутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	г	-2868,76
24	Сахароза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	т	-5646,73
25	Уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	ж	-874,58
26	Камфора	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	т	-5924,84
27	Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	ж	-2671,90
28	Формальдегид	$\text{CH}_2\text{O}$	г	-561,07
29	Щавелевая кислота	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	т	-251,88
30	Антрацен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	т	-7067,45

**Задача 1.6.** Вычислить тепловой эффект реакции при температуре 298 К:

а) при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ );

б) при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ).

Стандартные энтальпии образования веществ при стандартных условиях взять в прил. 12.

Номер варианта	Реакция
1	$4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})} = 4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
2	$4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
3	$2\text{AgNO}_{3(\text{r})} = 2\text{Ag}_{(\text{r})} + 2\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$

Номер варианта	Реакция
4	$2\text{NaHCO}_{3(\text{т})} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
5	$2\text{CuS}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CuO}_{(\text{т})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$
6	$2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$
7	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
8	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})} = \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$
9	$\text{CS}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$
10	$\text{MgCO}_{3(\text{т})} = \text{MgO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
11	$2\text{NiS}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NiO}_{(\text{т})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$
12	$2\text{KClO}_{3(\text{т})} = 2\text{KCl}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})}$
13	$\text{BaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{BaCO}_{3(\text{т})}$
14	$4\text{HBr}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Br}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
15	$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
16	$\text{CaCO}_{3(\text{т})} = \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
17	$4\text{FeS}_{2(\text{т})} + 11\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 8\text{SO}_{2(\text{г})}$
18	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{S}_{\text{помб.}(\text{г})}$
19	$2\text{ZnS}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{ZnO}_{(\text{т})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$
20	$\text{CaO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{Ca(OH)}_{2(\text{т})}$
21	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{SO}_{3(\text{г})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})}$
22	$2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$
23	$\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$
24	$2\text{NaOH}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
25	$\text{PbO}_{(\text{т})} + \text{SO}_{3(\text{г})} = \text{PbSO}_{4(\text{т})}$
26	$4\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} = 4\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{S}_{2(\text{г})}$
27	$\text{Mg(OH)}_{2(\text{т})} = \text{MgO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
28	$\text{CuO}_{(\text{т})} + \text{SO}_{3(\text{г})} = \text{CuSO}_{4(\text{т})}$
29	$\text{O}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} = 2\text{O}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
30	$\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})} = 3\text{NO}_{(\text{г})}$

**Задача 1.7.** Вычислить выделяющуюся или поглощающуюся теплоту при разбавлении  $a$  кг водного  $b\%$ -ного раствора вещества в  $c$  кг воды при температуре 298 К. Справочные данные об интегральных теплотах растворения взять в прил. 7, 9.

Номер варианта	Вещество	$a$ , кг	$b$ , %	$c$ , кг
1	HCl	1	26	2
2	HCl	2	28	4
3	HCl	3	30	6
4	HCl	4	32	1
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	90	3
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	85	5
7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	80	2
8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	75	4
9	NaOH	4	25	6
10	NaOH	5	30	1
11	NaOH	1	35	3
12	NaOH	2	40	5
13	KOH	3	25	2
14	KOH	4	30	4
15	KOH	5	35	6
16	KOH	1	40	1
17	HNO <sub>3</sub>	2	45	3
18	HNO <sub>3</sub>	3	50	5
19	HNO <sub>3</sub>	4	55	2
20	HNO <sub>3</sub>	5	60	4
21	NH <sub>3</sub>	1	30	6
22	NH <sub>3</sub>	2	28	1
23	NH <sub>3</sub>	3	26	3
24	NH <sub>3</sub>	4	24	5
25	KI	5	40	2
26	KI	1	45	4
27	KI	2	50	6
28	NaCl	3	25	1
29	NaCl	4	30	3
30	NaCl	5	35	5

**Задача 1.8.** Определить тепловой эффект химической реакции при температуре  $T$ . Для расчета использовать таблицу функций ( $\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0$ ) из прил. 15.

Номер варианта	Реакция	$T, K$
1	$CO + Cl_2 = COCl_2$	500
2	$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	500
3	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	500
4	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	400
5	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	500
6	$H_2 + \frac{1}{2} S_2 = H_2S$	500
7	$CO + Cl_2 = COCl_2$	600
8	$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	600
9	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	600
10	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	500
11	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	600
12	$H_2 + \frac{1}{2} S_2 = H_2S$	600
13	$CO + Cl_2 = COCl_2$	700
14	$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	700
15	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	700
16	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	600
17	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	700
18	$H_2 + \frac{1}{2} S_2 = H_2S$	700
19	$CO + Cl_2 = COCl_2$	800
20	$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	800
21	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	700
22	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	800
23	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	800

Номер варианта	Реакция	$T, K$
24	$H_2 + \frac{1}{2} S_2 = H_2S$	900
25	$CO + Cl_2 = COCl_2$	900
26	$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	900
27	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	800
28	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	900
29	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	800
30	$H_2 + \frac{1}{2} S_2 = H_2S$	800

### Задача 1.9

1. С помощью цикла Борна – Габера вычислить стандартную энтальпию реакции разложения 1 моль кристаллического вещества. В расчете использовать следующие значения стандартных энтальпий:

- кристаллической решетки вещества ( $\Delta H_{кр}^0$ ) (прил. 18),
- ионизации металла ( $\Delta H_{и}^0$ ) (прил. 19),
- сродства к электрону атомов и ионов ( $\Delta H_{сп}^0$ ) (прил. 20),
- диссоциации связи ( $\Delta H_{дисс}^0$ ) (прил. 14),
- атомизации металла ( $\Delta H_{ат}^0$ ) (прил. 21).

2. Построить энтальпийные диаграммы. Сделать вывод о термодинамической устойчивости данного вещества.

Номер варианта	Вещество	Уравнение реакции разложения
1	LiCl	$LiCl_{(т)} \rightarrow Li_{(т)} + \frac{1}{2} Cl_{2(г)}$
2	LiBr	$LiBr_{(т)} \rightarrow Li_{(т)} + \frac{1}{2} Br_{2(ж)}$

3	LiI	$\text{LiI}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Li}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(\text{т})}$
4	NaF	$\text{NaF}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Na}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(\text{г})}$
5	NaCl	$\text{NaCl}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Na}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г})}$
6	NaBr	$\text{NaBr}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Na}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{ж})}$
7	NaI	$\text{NaI}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Na}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(\text{т})}$
8	KF	$\text{KF}_{(\text{т})} \rightarrow \text{K}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(\text{г})}$
9	KCl	$\text{KCl}_{(\text{т})} \rightarrow \text{K}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г})}$
10	KBr	$\text{KBr}_{(\text{т})} \rightarrow \text{K}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{ж})}$
11	KI	$\text{KI}_{(\text{т})} \rightarrow \text{K}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(\text{т})}$
12	RbF	$\text{RbF}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Rb}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(\text{г})}$
13	RbCl	$\text{RbCl}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Rb}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г})}$
14	RbBr	$\text{RbBr}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Rb}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{ж})}$
15	RbI	$\text{RbI}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Rb}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(\text{т})}$
16	CsF	$\text{CsF}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Cs}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(\text{г})}$
17	CsCl	$\text{CsCl}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Cs}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г})}$
18	CsBr	$\text{CsBr}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Cs}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{ж})}$
19	CsI	$\text{CsI}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Cs}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(\text{т})}$
20	BeO	$\text{BeO}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Be}_{(\text{т})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})}$

21	MgO	$\text{MgO}_{(т)} \rightarrow \text{Mg}_{(т)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)}$
22	SrO	$\text{SrO}_{(т)} \rightarrow \text{Sr}_{(т)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)}$
23	BaO	$\text{BaO}_{(т)} \rightarrow \text{Ba}_{(т)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)}$
24	ZnO	$\text{ZnO}_{(т)} \rightarrow \text{Zn}_{(т)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)}$
25	BeS	$\text{BeS}_{(т)} \rightarrow \text{Be}_{(т)} + \text{S}_{\text{ромб(т)}}$
26	MgS	$\text{MgS}_{(т)} \rightarrow \text{Mg}_{(т)} + \text{S}_{\text{ромб(т)}}$
27	CaS	$\text{CaS}_{(т)} \rightarrow \text{Ca}_{(т)} + \text{S}_{\text{ромб(т)}}$
28	SrS	$\text{SrS}_{(т)} \rightarrow \text{Sr}_{(т)} + \text{S}_{\text{ромб(т)}}$
29	BaS	$\text{BaS}_{(т)} \rightarrow \text{Ba}_{(т)} + \text{S}_{\text{ромб(т)}}$
30	ZnS	$\text{ZnS}_{(т)} \rightarrow \text{Zn}_{(т)} + \text{S}_{\text{ромб(т)}}$

## 1.5. Теплоемкость

*Теплоемкость* ( $C$ ) системы равна количеству теплоты ( $\Delta Q$ ), которое необходимо подвести к системе, чтобы повысить ее температуру ( $\Delta T$ ) на 1 К при заданных условиях. Различают удельную и молярную теплоемкости. *Удельной* теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К, а *молярной* теплоемкостью – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1 К.

Различают истинную и среднюю теплоемкости. *Истинной* молярной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.28)$$

Средней молярной теплоемкостью  $\bar{C}$  в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к 1 моль вещества, к разности температур  $T_2 - T_1$ :

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (1.29)$$

Средняя и истинная теплоемкости связаны между собой:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (1.30)$$

Теплоту, полученную системой при нагревании  $n$  молей вещества, можно рассчитать как интеграл

$$Q = n \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (1.31)$$

Из определений (1.22) и (1.23) следует, что если поддерживать объем системы постоянным  $dV = 0$ , то из первого закона термодинамики  $\delta Q = dU + PdV$  мы получим, что  $\delta Q = dU$  и теплоемкость

$$C = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V = \text{const}} \quad \text{или} \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.32)$$

Подобным же образом получим выражение для истинной теплоемкости при постоянном давлении:

$$C = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p = \text{const}} \quad \text{или} \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.33)$$

Теплоемкости  $C_p$  и  $C_V$  называются соответственно изобарной и изохорной и являются функциями состояния, поскольку определяются производными функций состояния  $U$  и  $H$  по температуре.

Из соотношения между внутренней энергией и энтальпией следует, что для 1 моль идеального газа



$$C_P - C_V = R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Из кинетической теории газов следует, что если частица идеального газа простая, то она имеет лишь три степени свободы поступательного движения. Ее энергия равна  $\frac{3}{2} k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана (см. прил. 3). Если частица сложная, то она обладает большим числом степеней свободы и, следовательно, большей энергией. Например, если две точечные частицы жестко связаны наподобие твердой гантели, то такая частица имеет пять степеней свободы: три поступательные и две вращательные (вращение вокруг оси, проходящей через центры точечных частиц, по определению невозможно). В этом случае энергия частицы равна  $\frac{5}{2} k_B T$ . Если наряду с этим связь между точечными частицами не жесткая, то возможно колебательное движение вдоль оси, соединяющей частицы. К энергии  $\frac{5}{2} k_B T$  добавляется еще колебательная степень свободы. Тогда получаем:

– для одноатомных газов

$$C_V = \frac{3}{2} R, C_P = \frac{5}{2} R;$$

– для двухатомных газов

$$C_V = \frac{5}{2} R, C_P = \frac{7}{2} R$$

и т.д.

Из этих соотношений следует независимость теплоемкости от температуры. Однако такой вывод опровергнут экспериментально.

Зависимость теплоемкости от температуры принято выражать в виде эмпирических уравнений, имеющих вид степенных рядов

$$C_P = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (1.34)$$

где  $a, b, c, \dots$  – характерные для данного вещества эмпирические постоянные (число членов ряда зависит от требуемой точности и величины температурного интервала). Уравнение (1.34) чаще используют для органических веществ.

В настоящее время получили распространение уравнения другого типа, в частности

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + \dots, \quad (1.35)$$

которое лучше описывает температурную зависимость теплоемкости для неорганических веществ.

Для каждого вещества и его фазового состояния коэффициенты  $a, b, c, \dots$ , а также температурный интервал применимости этих уравнений сведены в таблицы. Как правило, уравнения (1.34) и (1.35) справедливы в интервале температур от стандартной и выше.

## 1.6. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа

Поскольку по закону Гесса тепловой эффект процесса (реакции) определяется начальным и конечным состоянием системы, очевидно, что для каждого из участников реакции (как исходных веществ, так и продуктов реакции) будут справедливы выражения (1.32) и (1.33). Тогда уравнения зависимостей теплового эффекта реакции от температуры можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \sum (C_p)_{\text{прод}} - \sum (C_p)_{\text{исх}} = \Delta C_p, \quad (1.36)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \sum (C_V)_{\text{прод}} - \sum (C_V)_{\text{исх}} = \Delta C_V, \quad (1.37)$$

где  $\Delta C_p$  и  $\Delta C_V$  – разности молярных изобарных и изохорных теплоемкостей реагентов соответственно, взятые с учетом стехиометрических коэффициентов.

Уравнения (1.36) и (1.37) называют уравнениями Кирхгофа; они выражают зависимость теплового эффекта реакции от температуры в дифференциальной форме. Эти уравнения строго справедливы лишь при условии, что давление над каждым компонентом при искомой температуре будет таким же, как и при начальной температуре.

Из (1.36) следует, что чувствительность  $\Delta H$  к изменению температуры определяется абсолютным значением  $\Delta C_p$ , а знак температурного коэффициента определяется знаком  $\Delta C_p$ . При  $\Delta C_p > 0$  тепловой эффект реакции растет с повышением температуры, при  $\Delta C_p < 0$  — уменьшается и при  $\Delta C_p = 0$  не зависит от температуры.

Из (1.34) и (1.35) следует, что для химической реакции

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} + \dots \quad (1.38)$$

Подставляя (1.38) в (1.36) и разделяя переменные, в общем виде получим

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{ф.п}} \Delta C_p dT + \Delta H_{ф.п} + \int_{T_{ф.п}}^{T_2} \Delta C'_p dT. \quad (1.39)$$

Предполагается, что в рассматриваемом интервале температур  $T_2 \div T_1$  в системе происходит фазовое превращение (плавление, парообразование или сублимация), тепловой эффект которого  $\Delta H_{ф.п.}$

Интегрирование уравнения Кирхгофа можно проводить только в том случае, если известны величина  $\Delta H_{T_1}$  и конкретная зависимость  $\Delta C_p$  от  $T$  для всех участников реакции.

Наличие данных о стандартных тепловых эффектах образования или сгорания различных веществ значительно упрощает расчеты. Так, пользуясь величинами  $\Delta H_{f,298}^0$  из соответствующих справочных таблиц и уравнениями  $C_p = f(T)$  для каждого участника реакции, взяв определенный интеграл от (1.36), получаем

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c'(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}) + \dots \quad (1.40)$$

Для газов в сравнительно узком температурном интервале, а для твердых и жидких веществ – в достаточно широком, можно считать  $\Delta C_P = \text{const}$ , что дает право пользоваться линейным уравнением

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298). \quad (1.41)$$

Принимая, что  $a \approx \Delta C_{P,298}$ , можно также записать

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{P,298}(T - 298). \quad (1.42)$$

Если значение  $\Delta H_{298}^0$  очень велико (порядка десятков и сотен тысяч джоулей), то в ряде случаев можно принять  $\Delta C_P = 0$ , т.е. считать, что  $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0$ . Чаще всего этот случай реализуется при сгорании многих органических веществ, поэтому теплоту сгорания можно считать фактически не зависящей от температуры.

### Пример 1.30

Истинная молярная теплоемкость серебра (Дж/(моль·К)) в интервале температур от 273 до 1234 К выражается уравнением

$$C_P = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} T - 0,25 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Вычислить среднюю молярную теплоемкость  $\bar{C}_P$  в интервале 298 до 700 К.

### Решение

Среднюю теплоемкость в данном интервале температур рассчитывают по уравнению (1.30):

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

С учетом зависимости истинной теплоемкости от температуры  $C_p = a + bT + c' \cdot T^{-2}$  получим выражение

$$\overline{C_p} = a + \frac{b}{2}(T_1 + T_2) + \frac{c'}{T_1 T_2}.$$

Подставляя коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c'$  и температуру из условия задачи, получаем:

$$\begin{aligned}\overline{C_p} &= 23,97 + \frac{1}{2} \cdot 5,28 \cdot 10^{-3} (298 + 700) - 0,25 \cdot 10^5 / (298 \cdot 700) = \\ &= 23,97 + 2,63 - 0,12 = 26,48 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).\end{aligned}$$

### Пример 1.31

Определить количество теплоты, поглощенной при нагревании 1 кг корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 298 до 1000 К, если его молярная теплоемкость (Дж/(моль·К)) в интервале температур 298–1800 К выражается уравнением

$$C_p = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

#### Решение

Количество теплоты, затраченное на нагревание  $n$  моль вещества от  $T_1$  до  $T_2$ , определяется из соотношения

$$Q = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT.$$

Учитывая, что теплоемкость является функцией температуры, для расчета количества теплоты используем уравнение

$$Q = n \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + c' \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right].$$

$$Q = 1000/102 [114,56(1000 - 298) + \frac{1}{2} \cdot 12,89 \cdot 10^{-3}(1000^2 - 298^2) - 34,31 \cdot 10^5 (1/298 - 1/1000)] = 766\,768 \text{ Дж} = 766,8 \text{ кДж}.$$

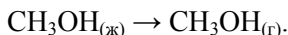
### Пример 1.32

Молярная теплота испарения метилового спирта при 25 °С составляет 37,4 кДж/моль. Определить теплоту испарения ме-

тилового спирта при 50 °С, если молярная теплоемкость жидкого и газообразного метилового спирта соответственно равна 81,6 и 43,9 Дж/(моль·К). Считать теплоемкость в интервале температур 25–50 °С практически постоянной.

*Решение*

Испарение метилового спирта выразим схемой



Воспользуемся уравнением Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}, T_2 = 50 + 273 = 323 \text{ K}.$$

$$\Delta H_{323} = 37400 + \int_{298}^{323} (43,9 - 81,6) dT = 36\,458 \text{ Дж/моль}.$$

**Пример 1.33**

Вычислить тепловой эффект реакции  $\text{C}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$  при 500 К, если при стандартных условиях он равен 172,5 кДж, а значения молярных теплоемкостей (Дж/(моль·К)) С, СО, СО<sub>2</sub> соответственно следующие:

$$C_p = 16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

*Решение*

Воспользуемся уравнением Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

Зависимость  $C_p$  реагирующих веществ от температуры представлена уравнениями вида  $C_p = a + bT + c'T^{-2}$  (для неор-

ганических веществ), поэтому величину  $\Delta C_p$  рассчитывают по уравнению

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^2.$$

После подстановки в уравнение Кирхгофа и интегрирования получим:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c'\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

$$\Delta a = 2 \cdot 28,41 - 44,14 - 16,86 = -4,18,$$

$$\Delta b = (2 \cdot 4,10 - 9,04 - 4,77) \cdot 10^{-3} = -5,61 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta c' = [-2 \cdot 0,46 - (-8,53) - (-8,79)] \cdot 10^5 = 16,15 \cdot 10^5.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{500} = & 172,5 \cdot 10^3 - 4,18 \cdot (500 - 298) - \frac{5,61 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (500^2 - \\ & - 298^2) + 16,15 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right) = 172\,975 \text{ Дж} = 173,0 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

### Пример 1.34

Вычислить изменение энтальпии при нагревании хлорида серебра от 298 до 1000 К при стандартном давлении и общее изменение энтальпии хлорида серебра при 1000 К. При температуре 728 К происходит плавление хлорида серебра,  $\Delta H_{\text{пл}}$  при температуре плавления 13,21 кДж/моль. Зависимость теплоемкости твердого хлорида серебра от температуры взять в прил. 12. Теплоемкость жидкого хлорида серебра в интервале температур от 728 до 1000 К остается практически постоянной и равной 66,99 Дж/(моль·К).

### Решение

По уравнению (1.39) определим теплоту нагревания хлорида серебра с учетом единственного фазового превращения в заданном интервале температур:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{728} C_{P(T)}^0 dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{728}^{1000} C_{P(\text{ж})}^0 dT.$$

$$C_{P(T)}^0 = 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3} T - \frac{11,30 \cdot 10^5}{T^2},$$

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{728} \left( 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3} T - \frac{11,30 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT +$$

$$+ 13,21 \cdot 10^3 + \int_{728}^{1000} 66,99 dT = 62,26(728 - 298) +$$

$$+ 2,09 \cdot 10^{-3} (728^2 - 298^2) + 11,30 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{728} - \frac{1}{298} \right) +$$

$$+ 13,21 \cdot 10^3 + 66,99(1000 - 728) = 56,88 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} =$$

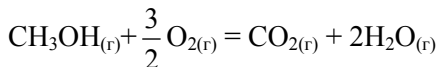
$$= 56,88 \text{ кДж/моль}.$$

Вычисляем изменение энтальпии, справочные данные берем в прил. 12.

$$\Delta H^0 = -126,8 + 56,88 = -69,92 \text{ кДж/моль}.$$

### Пример 1.35

Выразить уравнением зависимость теплового эффекта химической реакции



от температуры, которая справедлива в интервале 298–1000 К.

Тепловой эффект реакции в стандартных условиях  $\Delta H_{298}^0 = -675,99 \text{ кДж}$ .

#### Решение

Для получения уравнения зависимости  $\Delta H_T^0 = f(T)$  воспользуемся выражением (1.40). Справочные данные, необходимые для расчета, берем в прил. 12.

Вещество	$C_p^0 = f(T)$ , Дж/(моль·К)				Температурный интервал, К
	$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	
CO <sub>2(r)</sub>	44,14	9,04	-8,53	0	298–2500



Вещество	$C_p^0 = f(T)$ , Дж/(моль·К)				Температурный интервал, К
	$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	30,00	10,71	0,33	0	273–2500
CH <sub>3</sub> OH <sub>(г)</sub>	15,28	105,2	0	–31,04	298–1000
O <sub>2(г)</sub>	31,46	3,39	–3,77	0	273–2000

Вычислим изменения коэффициентов теплоемкости  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и  $\Delta c'$ :

$$\Delta a = 44,14 + 2 \cdot 30,00 - 15,28 - \frac{3}{2} \cdot 31,46 = 41,67,$$

$$\Delta b = (9,04 + 2 \cdot 10,71 - 105,2 - \frac{3}{2} \cdot 3,39) \cdot 10^{-3} = -79,83 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta c = 31,04 \cdot 10^{-6},$$

$$\Delta c' = [-8,53 + 2 \cdot 0,33 - \frac{3}{2} \cdot (-3,77)] \cdot 10^5 = -2,25 \cdot 10^5.$$

Подставим результаты вычислений в уравнение (1.40):

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= -675,99 \cdot 10^3 + 41,67(T - 298) - \frac{1}{2} \cdot 79,83 \cdot 10^{-3}(T^2 - \\ &- 298^2) + \frac{1}{3} \cdot 31,04 \cdot 10^{-6}(T^3 - 298^3) + 2,25 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= (-675,99 - 12,42 + 3,54 - 0,27 - 0,74) \cdot 10^3 + \\ &+ 41,67 T - 39,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,35 \cdot 10^{-6} T^3 + \frac{2,25 \cdot 10^5}{T} = \\ &= -685,88 \cdot 10^3 + 41,67 T - 39,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,35 \cdot 10^{-6} T^3 + \frac{2,25 \cdot 10^5}{T}. \end{aligned}$$

Таким образом, получено уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры, справедливое в интервале температур от 298 до 1000 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= -685,88 \cdot 10^3 + 41,67 T - 39,91 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 10,35 \cdot 10^{-6} T^3 + \frac{2,25 \cdot 10^5}{T}. \end{aligned}$$

### Пример 1.36

Обжиг известняка проводится при 1100 °С. Определить расход теплоты на обогрев 1 кг сырья до температуры процесса, если оно состоит в основном из карбоната кальция и поступает в печь обжига при 20 °С.

#### Решение

Теплоемкость известняка примем равной теплоемкости  $\text{CaCO}_3$ . Значение средней молярной теплоемкости  $\text{CaCO}_3$  рассчитаем по формуле (1.30) с учетом (1.34), значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c'$  возьмем из прил. 12:

$$a = 104,52; b = 21,92 \cdot 10^{-3}; c' = -25,94 \cdot 10^5.$$

Получаем

$$\begin{aligned}\overline{C_p} &= 104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3} \frac{(293 + 1373)}{2} - \frac{25,92 \cdot 10^5}{(293 \cdot 1373)} = \\ &= 104,52 + 18,26 - 6,45 = 116,33 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).\end{aligned}$$

Удельная теплоемкость известняка

$$\overline{C_{p, \text{уд}}} = \frac{\overline{C_p}}{M} = \frac{116,33}{0,100} = 1163,3 \text{ Дж}/\text{кг} \cdot \text{К},$$

где  $M = 0,100$  кг/моль – молярная масса  $\text{CaCO}_3$ .

Тогда расход теплоты

$$Q = 1163,3 (1373 - 293) = 1,256 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

### Пример 1.37

Температура газов пиролиза на выходе из зоны реакции (плазмотрона) равна 1600 °С. Определить необходимый расход воды на закалку (быстрое охлаждение) этих газов в расчете на 1 кг, если их теплоемкость равна 4,15 кДж/(кг·К), температура на выходе из зоны закалки 150 °С, а температура воды на входе в аппарат 20 °С, на выходе 100 °С. Теплоемкость воды 4,18 кДж/(кг·К).

*Решение*

Используем уравнение теплового баланса.

Приход теплоты с реакционными газами

$$Q_{\text{прих}} = 4,15(1600 - 150) = 6,02 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг.}$$

Расход теплоты с закалочной водой составляет

$$Q_{\text{расх}} = X \cdot 4,18(100 - 20) = X \cdot 334 \text{ кДж,}$$

где  $X$  – расход воды на закалку, кг.

Отсюда, согласно уравнению теплового баланса, имеем

$$X = \frac{6,02 \cdot 10^3}{334} = 18,0 \text{ кг.}$$

**Пример 1.38**

1. При экспериментальном определении энтальпии нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия смешивали растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  в прецизионном калориметре, причем температура содержимого калориметра поднялась на  $0,2064^\circ\text{C}$ . Количество воды, выделившееся в результате реакции, равно  $3,4075$  ммоль. Кроме того, электрические измерения показали, что удельная теплоемкость калориметра и его содержимого равна  $938,141 \text{ Дж} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . Вычислить энтальпию нейтрализации 1 моль соляной кислоты. Необходимо ввести поправку ( $+649,45 \text{ Дж}$ ) на 1 моль образовавшейся в конце процесса  $\text{H}_2\text{O}$  к энтальпии смешения растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  до того, как прошла реакция.

2. В другом опыте те же исследователи установили, что энтальпия нейтрализации  $\text{HClO}_4$  в пределах ошибки эксперимента та же, что и для  $\text{HCl}$ . Однако энтальпия нейтрализации уксусной кислоты гидроксидом натрия равна  $-55,727 \text{ кДж/моль}$ . Как объяснить тот факт, что энтальпии нейтрализации  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$  одинаковы, но отличаются от энтальпии нейтрализации уксусной кислоты?

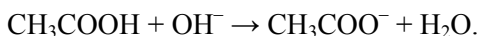
*Решение*

$$1. \quad \Delta H = (C_p \Delta T / \text{число молей образовавшейся } \text{H}_2\text{O}) + \\ + \text{ поправка} = -\frac{938,141 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2064}{3,4075 \cdot 10^{-3}} + 0,65 = -56,82 + 0,65 = \\ = -56,17 \text{ кДж/моль.}$$

2.  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$  – сильные кислоты, они полностью диссоциируют. Для них уравнение нейтрализации имеет вид

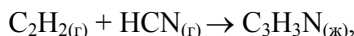


Уксусная кислота – слабый электролит, уравнение нейтрализации имеет вид



**Пример 1.39**

Определить тепловой режим реактора синтеза акрилонитрила, если процесс в нем описывается уравнением



а производительность реактора равна 800 кг акрилонитрила в час. Рассчитать расход воды на охлаждение этого реактора, если она подается в аппарат при 18 °С и отводится из него при 82 °С. Теплоемкость воды 4180 Дж/(кг·К).

*Решение*

Температура процесса (82 °С) в данном случае достаточно близка к стандартной (25 °С), поэтому тепловой эффект рассматриваемой реакции можно принять равным стандартному тепловому эффекту и рассчитывать по стандартным теплотам образования реагирующих веществ:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_{(\text{ж})}) - (\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_2) + \\ + \Delta H_{f,298}^0(\text{HCN}_{(\text{r})})).$$

Справочные данные берем из прил. 12:

Вещество, агрегатное состояние	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль
$C_3H_3N_{(ж)}$ , акрилонитрил	184,93
$C_2H_{2(г)}$ , ацетилен	226,75
$HCN_{(г)}$ , циановодород	132,00

Подставив значения в уравнение, получим

$$\Delta H_{298}^0 = 184,93 - (226,75 + 132,00) = -173,82 \text{ кДж.}$$

За один пробег реакции образуется 1 моль (0,053 кг) продукта; следовательно, значение теплоты  $Q_{уд}$  в расчете на 1 кг продукта будет составлять

$$Q_{уд} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{M(C_3H_3N)} = \frac{173,82}{0,053} = +3279,62 \text{ кДж/кг.}$$

Следовательно, для обеспечения нормальной работы рассматриваемого реактора от него необходимо отводить теплоту:

$$Q_{расх} = -Q_{прих} = -3279,62 \cdot 800 = -2,62 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч.}$$

Необходимый для этого расход охлаждающей воды в реактор

$$m_v = \frac{Q_{расх}}{(c\Delta T)} = \frac{2,62 \cdot 10^6}{(4,18 \cdot 64)} = 9,80 \cdot 10^3 \text{ кг/ч,}$$

здесь  $c$  – удельная теплоемкость воды;  $\Delta T$  – повышение температуры воды при прохождении через аппарат,  $\Delta T = 82 - 18 = 64$  °C.

### Пример 1.40

В теплообменнике, питаемом водой, при нормальном давлении конденсируются пары этанола. Определить расход воды, если производительность аппарата 350 кг/ч этанола, температура воды на входе в аппарат 15 °C, на выходе из него 35 °C, а температура выходящего из аппарата этанола 53 °C. Теплоемкость воды равна 4,184 кДж/(кг·K). Нормальная теплота испарения этанола  $Q_{исп} = -42,18$  кДж/моль.

### Решение

Воспользуемся уравнением теплового баланса. Приход теплоты в аппарат происходит:

1) за счет конденсации паров этанола:

$$Q_{\text{конд}} = - \frac{Q_{\text{исп}} m_{\text{эт}}}{M_{\text{эт}}} = 42,18 \cdot \frac{350}{0,046} = 3,209 \cdot 10^5 \text{ кДж/ч};$$

2) за счет остывания сконденсированного этанола от  $T_{\text{кип}}$  до  $53^\circ\text{C}$ :

$$Q_{\text{ост}} = C_m (T_{\text{кип}} - 53) \frac{m_{\text{эт}}}{M_{\text{эт}}} = 111,96 \cdot (78 - 53) \cdot \frac{350}{0,046} = 2,130 \times 10^7 \text{ Дж/ч} = 2,130 \cdot 10^4 \text{ кДж/ч},$$

где  $C_m$  – молярная теплоемкость этанола,  $C_m = 111,96 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ ;  $M_{\text{эт}}$  – молярная масса этанола,  $\text{кг/моль}$ .

Расход теплоты из аппарата происходит за счет нагревания воды:

$$Q_{\text{нагр}} = m_{\text{в}} C_{\text{в}} (T_2 - T_1) = m_{\text{в}} \cdot 4,184 \cdot (35 - 15) = m_{\text{в}} \cdot 83,68 \text{ кДж/ч},$$

где  $m_{\text{в}}$  – расход воды в аппарате,  $\text{кг/ч}$ .

Согласно уравнению теплового баланса имеем

$$Q_{\text{конд}} + Q_{\text{ост}} = Q_{\text{нагр}} = 3,209 \cdot 10^5 + 2,130 \cdot 10^4 = 3,422 \cdot 10^5 = m_{\text{в}} \cdot 83,68 \text{ кДж/ч}.$$

Отсюда следует

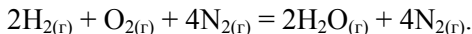
$$m_{\text{в}} = \frac{3,422 \cdot 10^5}{83,68} = 4089 \text{ кг/ч}.$$

### Пример 1.41

Определить максимально возможную температуру продуктов сгорания 2 объемных частей газообразного водорода и 5 объемных частей воздуха (20 об. % кислорода и 80 об. % азота), если температура зажигания равна  $25^\circ\text{C}$ . Какое заключение можно сделать о полученном выражении для теплоемкости  $\overline{C_p} = a + bT \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{K)]}$ ?

*Решение*

Запишем уравнение реакции сгорания:



В результате сгорания образуется газовая смесь, состоящая из 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 4 моль  $\text{N}_2$ . Рассчитаем изменения коэффициентов теплоемкостей, воспользовавшись справочными данными из прил. 12:

Вещество	$a$	$b \cdot 10^{-3}$
$\text{N}_{2(\text{r})}$	27,87	4,27
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	30,00	10,71

$$\Delta a = 2 \cdot 30,00 + 4 \cdot 27,87 = 169,12,$$

$$\Delta b = (2 \cdot 10,71 + 4 \cdot 4,27) \cdot 10^{-3} = 38,5 \cdot 10^{-3}.$$

Энтальпия реакции

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) = 2 \cdot (-241,81) = -483,62 \text{ кДж}.$$

Таким образом, 483,62 кДж нагревают 2 моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$  и 4 моль  $\text{N}_{2(\text{r})}$  от температуры 298 К до конечной температуры  $T_2$ .

$$\begin{aligned} 483\,620 &= \int_{298}^{T_2} 169,12 dT + \int_{298}^{T_2} 38,5 \cdot 10^{-3} T dT = \\ &= 169,12 \cdot (T_2 - 298) + \frac{1}{2} \cdot 38,5 \cdot 10^{-3} \cdot (T_2^2 - 298^2). \end{aligned}$$

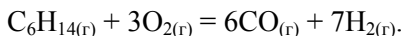
$$483\,620 = 169,12 T_2 - 50\,398 + 19,25 \cdot 10^{-3} T_2^2 - 1709.$$

$$19,25 \cdot 10^{-3} T_2^2 - 169,12 \cdot T_2 - 490\,727 = 0.$$

Решая квадратное уравнение и пренебрегая отрицательным корнем, получим  $T_2 = 2428 \text{ К}$ . Этот результат справедлив, только если уравнение для средней теплоемкости применимо в интервале температур от 298 до 2428 К. При более высоких температурах результаты будут ошибочными.

### Пример 1.42

При получении синтез-газа из гексана основная реакция идет по уравнению



Пренебрегая побочными явлениями, определить тепловой эффект процесса, если он протекает при 1350 °С в реакторе производительностью 2,50 т/ч синтез-газа состава  $\text{CO}:\text{H}_2 = 6:7$  (по объему).

#### Решение

По закону Кирхгофа рассчитываем тепловой эффект реакции. Поскольку средние теплоемкости компонентов системы в заданном интервале температур (до 1623 К) не приводятся, задачу решаем, пользуясь уравнением (1.40). Для этого возьмем справочные данные из прил. 12:

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_{14(\text{r})}$	-167,19	8,66	505,85	-184,43	—
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0,00	31,46	3,39	—	-3,77
$\text{CO}_{(\text{r})}$	-110,53	28,41	4,10	—	-0,46
$\text{H}_{2(\text{r})}$	0,00	27,28	3,26	—	0,50
$\Delta$	-495,99	258,38	-468,60	184,43	12,05

Проведем расчет стандартного теплового эффекта реакции ( $\Delta H_{298}^0$ ) и изменения коэффициентов уравнения Кирхгофа ( $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$ ) за один пробег реакции (занесены в последнюю строку таблицы). Подставим результаты вычислений в уравнение (1.40):

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= -495,99 \cdot 10^3 + 258,38(1623 - 298) + \\ &+ \frac{1}{2}(-468,60 \cdot 10^{-3})(1623^2 - 298^2) + \left(\frac{1}{3}\right)184,43 \cdot 10^{-6}(1623^3 - \\ &- 298^3) + 12,05 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1623}\right) = \\ &= -485\,507 \text{ Дж/пробег} = -485,51 \text{ кДж/пробег.} \end{aligned}$$



В результате одного пробега реакции образуется 6 моль СО и 7 моль  $\text{H}_2$ . Это составляет:  $m = 6 \cdot 0,028 + 7 \cdot 0,002 = 0,182$  кг синтез-газа указанного в условиях задачи состава. При образовании 1 кг такого газа в реакторе выделяется теплота  $Q_{\text{уд}}$ :

$$Q_{\text{уд}} = \frac{485,51}{0,182} = 2,668 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг.}$$

Следовательно, для нормальной работы рассматриваемой установки необходимо предусмотреть отведение тепла от реактора в количестве

$$Q = 2,668 \cdot 10^3 \cdot 2,50 \cdot 10^3 = 6,67 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч} = 1852 \text{ кВт.}$$

### **Задачи для самостоятельного решения**

1.105. Зависимость истинной молярной теплоемкости от температуры для сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  в интервале 298–452 К можно выразить уравнением

$$C_P = 64,60 + 39,96 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Рассчитать среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.

1.106. Зависимость молярной теплоемкости Дж/(моль·К) фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  от температуры выражается уравнением

$$C_P = 201,84 + 166,02 \cdot 10^{-3} T - 20,92 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

в интервале температур 273–1373 К. Найти изменение энтальпии при нагревании этого вещества от 600 до 900 К.

1.107. Какое количество теплоты поглощается при нагревании 2 кг меди от 25 до 1000 °С, если молярная теплоемкость меди (Дж/(моль·К)) выражается уравнением

$$C_P = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T$$

1.108. Истинная удельная теплоемкость ртути, Дж/(г·°C), выражается уравнением

$$C = 0,1479 - 2,89 \cdot 10^{-5} t,$$

где  $t$  – температура, °C.

Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 50 г ртути от 0 до 357 °C.

1.109. Истинная молярная теплоемкость оксида кальция CaO (Дж/(моль·K)) выражается уравнением

$$C_p = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3} T - 6,95 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 10 кг CaO от 0 до 900 °C.

1.110. Изменение энтальпии испарения воды при 30 °C равно 2427 кДж/кг, а при 20 °C – 2452 кДж/кг. Оценить среднее значение молярной теплоемкости водяного пара в интервале температур от 20 до 30 °C, если средняя молярная теплоемкость жидкой воды в этом интервале температур равна 75,31 Дж/(моль·K).

1.111. Вычислить тепловой эффект реакции  $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$  при 500 и 1000 K, если при 300 K тепловой эффект этой реакции равен 90,72 кДж, а значения теплоемкостей (Дж/(моль·K)) CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH соответственно следующие:

$$C_p = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p = 81,6 \text{ Дж/(моль·K)}.$$

1.112. Средняя удельная теплоемкость бензола в интервале температур от 0 до 80 °C равна 1,745 Дж/(г·K). Молярная теплоемкость ацетилена в том же температурном интервале 43,93 Дж/(моль·K). Тепловой эффект реакции  $3\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}$  при стандартных условиях –597,32 кДж. Рассчитать тепловой эффект этой реакции при 75 °C.

1.113. Вычислить молярную энтальпию испарения воды при 120 °С. Удельная энтальпия испарения воды при 100 °С 2255 Дж/г. Удельные теплоемкости жидкой воды и пара соответственно равны 4,184 и 1,864 Дж/(г·К) (считать их приближенно постоянными в этом интервале температур).

1.114. Изменение энтальпии конденсации этилового спирта при 15 °С равно –27,62 кДж/моль. Средние удельные теплоемкости жидкого спирта и его пара в пределах от 0 до 78 °С соответственно равны 2,418 и 1,597 Дж/(г·К). Определить количество теплоты, необходимое для испарения 500 г спирта при 60 °С.

1.115. Вычислить изменение энтальпии реакции гидрирования этилена  $C_2H_{4(r)} + H_{2(r)} \rightarrow C_2H_{6(r)}$  при 1000 К, если при стандартных условиях оно равно –137 кДж, а значения молярных теплоемкостей (Дж/(моль·К))  $C_2H_6$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_4$  соответственно следующие:

$$C_p = 4,50 + 182 \cdot 10^{-3} T - 74,86 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^{-5} T^2,$$

$$C_p = 4,20 + 154,59 \cdot 10^{-3} T - 81,09 \cdot 10^{-6} T^2.$$

1.116. Энтальпия реакции сгорания графита при 298 К равна –393,8 кДж/моль, а алмаза при той же температуре равна –395,7 кДж/моль. Удельные теплоемкости этих веществ соответственно равны 0,72 и 0,505 Дж/(г·К). Рассчитать энтальпию перехода графита в алмаз при 273 К.

1.117. Рассчитать изменение энтальпии при нагревании 2 кг кварца  $SiO_2$  от 298 до 800 К, если зависимость теплоемкости кварца (Дж/(моль·К)) от температуры выражается уравнением

$$C_p = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} T - 11,3 \cdot 10^{-5} T^2.$$

1.118. Рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания 3 кмоль аммиака при постоянном давлении от 273 до 473 К, если зависимость теплоемкости (Дж/(моль·К)) аммиака от температуры выражается уравнением

$$C_p = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

1.119. Рассчитать изменение энтальпии при нагревании 10 кг газообразного метанола от 400 до 700 К. Зависимость теплоемкости (Дж/(моль·К)) метанола от температуры выражается уравнением

$$C_p = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2.$$

1.120. Рассчитать тепловой эффект реакции  $4\text{Al}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$  при 500 К, если стандартная энтальпия образования  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$  равна  $-1675,0$  кДж/моль, а молярные теплоемкости  $\text{Al}_{(\text{т})}$ ,  $\text{O}_{2(\text{г})}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$  соответственно равны 24,35; 29,37 и 79,04 Дж/(моль·К) (считать их приближенно постоянными в интервале температур 298–500 К).

1.121. Удельная энтальпия конденсации бензола при 50 °С равна  $-414,7$  Дж/г, при 80 °С равна  $-397,1$  Дж/г. Удельная теплоемкость жидкого бензола в этом интервале температур 1,745 Дж/(г·К). Вычислить удельную теплоемкость паров бензола в этом интервале температур.

1.122. Вычислить изменение энтальпии азота при охлаждении 1 м<sup>3</sup> дымовых газов от 230 до 15 °С. Содержание азота в дымовых газах 80 об. %. Зависимость истинной молярной теплоемкости азота (Дж/(моль·К)) от температуры имеет вид

$$C_p = 27,2 + 0,00418T.$$

1.123. Комната имеет площадь 20 м<sup>2</sup> и высоту 4 м. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть воздух в этой комнате от 10 до 20 °С при полной термоизоляции, если для азота и кислорода истинная молярная теплоемкость (Дж/(моль·К))

$$C_p = 27,19 + 4,18 \cdot 10^{-3} T.$$

1.124. Рассчитать тепловой эффект реакции  $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  при 700 К, если стандартная энтальпия образования воды равна  $-241,81$  кДж/моль, а молярные теплоемкости водорода, кислорода и воды соответственно равны 28,83; 29,37 и 33,61 Дж/(моль·К) (считать их приближенно постоянными в интервале температур 298–700 К).

1.125. Истинная удельная теплоемкость свинца может быть рассчитана по уравнению

$$c = 0,1233 + 5,682 \cdot 10^{-5} t \text{ Дж/(г} \cdot ^\circ\text{C)},$$

где  $t$  – температура,  $^\circ\text{C}$ . Температура плавления свинца  $326^\circ\text{C}$ . Какое количество теплоты необходимо подвести, чтобы расплавить 1 кг металла, взятого при  $17^\circ\text{C}$ ?

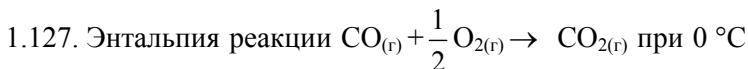
1.126. Истинные удельные теплоемкости металлов Cu, Pb, Zn соответственно могут быть выражены уравнениями (Дж/(г·град)):

$$C_p = 0,385 + 8,891 \cdot 10^{-5} t,$$

$$C_p = 0,124 + 5,682 \cdot 10^{-5} t,$$

$$C_p = 0,379 + 1,858 \cdot 10^{-4} t,$$

где  $t$  – температура,  $^\circ\text{C}$ . Рассчитать величины средних теплоемкостей в интервале  $0\text{--}100^\circ\text{C}$ .



и постоянном давлении равна  $-284,5 \text{ кДж/моль}$ , а молярные теплоемкости оксида углерода (II), кислорода и оксида углерода (IV) соответственно равны  $29,14$ ;  $29,37$  и  $37,11 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ . Рассчитать тепловой эффект реакции при  $727^\circ\text{C}$ . Считать теплоемкости приближенно постоянными в данном интервале температур.

1.128. Истинная молярная теплоемкость ромбической серы (Дж/(моль·К)) выражается уравнением

$$C_p = 14,98 + 26,11 \cdot 10^{-3} T.$$

Определить значение средней молярной теплоемкости серы в пределах от  $0$  до  $95,6^\circ\text{C}$ .

1.129. Средняя молярная теплоемкость твердого гидроксида натрия в интервале температур от  $298$  до  $595 \text{ К}$  составляет  $59,66 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}$ . Определить количество теплоты, поглощенное при изобарном нагревании  $1 \text{ кг}$  гидроксида натрия от  $298$  до  $700 \text{ К}$ , если теплота плавления  $8,363 \text{ кДж/моль}$  и температура плавления  $595 \text{ К}$ .

1.130. Теплота затвердевания кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $29^\circ\text{C}$  равна  $170,3 \text{ Дж/г}$ , а при  $160^\circ\text{C}$  равна нулю. Какова удельная теплоемкость этого соединения в жидком состоянии, если удельная теплоемкость в твердом состоянии  $1,443 \text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$ .

1.131. В калориметре смешаны  $50 \text{ г}$  льда, взятого при  $0^\circ\text{C}$ , и  $150 \text{ г}$  воды, взятой при  $50^\circ\text{C}$ . Определить конечную температуру, если удельная энтальпия плавления льда  $334,7 \text{ Дж/г}$  и удельная теплоемкость воды  $4,184 \text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$ .

1.132.  $2,946 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  соли с молярной массой  $0,050 \text{ кг/моль}$  растворили в  $0,50 \text{ кг}$  воды. Температура воды при растворении повысилась на  $1,43^\circ\text{C}$ . Рассчитать интегральную теплоту растворения этой соли.

1.133. Навеску гидразина массой  $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  сожгли в калориметрической бомбе. Температура калориметра при этом повысилась на  $5,85^\circ\text{C}$ . Какова молярная теплота сгорания гидразина в условиях опыта, если теплоемкость прибора равна  $8,837 \text{ кДж/}^\circ\text{C}$ ?

1.134. Истинная удельная теплоемкость жидкого цинка ( $\text{Дж/}^\circ\text{C}$ ) выражается уравнением

$$C_p = 0,362 + 26,78 \cdot 10^{-5} t,$$

а твердого цинка –

$$C_p = 0,3795 + 18,58 \cdot 10^{-6} t.$$

Какое количество теплоты выделится при охлаждении  $300 \text{ г}$  этого металла от  $500$  до  $0^\circ\text{C}$ , если температура плавления цинка  $419^\circ\text{C}$  и удельная теплота плавления  $117,2 \text{ Дж/г}$ ? Рассчитать молярные теплоемкости твердого и расплавленного цинка при температуре плавления.

1.135. Вычислить отношение работы расширения к количеству теплоты, затраченной на нагревание  $1 \text{ кг}$  меди от  $0$  до  $250^\circ\text{C}$ . Коэффициент объемного расширения меди равен  $5,01 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , плотность меди  $8,93 \text{ г/см}^3$ , удельная теплоемкость в указанном интервале температур  $0,392 \text{ Дж/(г}\cdot\text{}^\circ\text{C)}$ .

1.136. Вычислить отношение работы расширения к поглощенной теплоте при нагревании  $0,02 \text{ м}^3$  воздуха от  $27$  до  $227^\circ\text{C}$  и постоянном давлении  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Для кислорода и азота истинная молярная теплоемкость ( $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ ) рассчитывается по уравнению

$$C_p = 27,19 + 4,18 \cdot 10^{-3} T.$$

1.137. Чайник, содержащий  $1 \text{ кг}$  кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определить  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  для этого процесса.

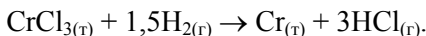
1.138. Человеческий организм в среднем выделяет  $10^4 \text{ кДж}$  теплоты в день благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энергии – испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды –  $2260 \text{ Дж/г}$ . На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Средняя масса человека  $65 \text{ кг}$ , а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

1.139. Платье, в котором вы вымокли, впитало  $1 \text{ кг}$  воды, и холодный ветер высушил его. Какое количество потерянной теплоты необходимо возместить организму? Сколько глюкозы нужно потребить, чтобы восполнить эту потерю? Предположим, что ваш организм не возместил потерю теплоты. Какова будет ваша температура после высыхания одежды, если теплоемкость вашего тела равна теплоемкости воды?

1.140. Составить уравнение зависимости молярной теплоты сгорания водорода при постоянном давлении от температуры; образующийся водяной пар не конденсируется. Установить предел температур, для которых справедливо полученное уравнение. Вычислить тепловой эффект реакции при  $800 \text{ K}$ .

1.141. Теплота испарения метанола при  $298 \text{ K}$  равна  $37,5 \text{ кДж/моль}$ . Определить теплоту испарения метанола при  $320 \text{ K}$ . Теплоемкости жидкого и газообразного метанола взять из прил. 12.

1.142. Металлический хром может быть получен восстановлением хлорида хрома водородом по уравнению реакции



Эффективность использования водорода 50 %. Истинные молярные теплоемкости  $\text{H}_{2(\text{г})}$  и  $\text{CrCl}_{3(\text{т})}$  (Дж/(моль·К)) соответственно:

$$C_p = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p = 79,50 + 41,21 \cdot 10^{-3} T.$$

Определить минимальное количество теплоты, необходимое для нагревания исходных веществ от 25 до 900 °С для получения 1 кг хрома.

1.143. Молярные теплоемкости  $\text{H}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{O}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  (Дж/(моль·К)) выражаются соответственно уравнениями:

$$C_p = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} T.$$

Теплота сгорания 1 г водорода с образованием жидкой воды при постоянном давлении и 298 К равна 142 920 Дж. Удельная теплота испарения воды при 298 К равна 2441,1 Дж/г. Определить теплоту образования водяного пара при постоянном давлении и 373 К.

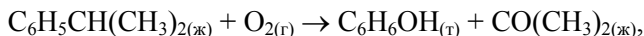
1.144. Определить расход воды на охлаждение реактора производства ацетальдегида, если процесс в нем протекает при 80–90 °С по реакции



Производительность реактора получения ацетальдегида 2,50 т/ч, а температура воды повышается в змеевиках реактора от 18 до 80 °С.

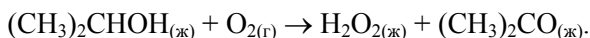
1.145. Совместное производство ацетона и фенола из кумола основано на реакции



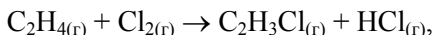


проводимой при 105–120 °С. Определить расход воды на охлаждение реактора, если она поступает в его теплообменник при 22 °С и выходит при 95 °С, а производительность аппарата получения фенола 1500 кг/ч.

1.146. Пероксид водорода можно получать окислением изопропилового спирта, барботируя через него воздух при 110 °С. Определить, какой теплоотвод от аппарата необходимо предусмотреть для изотермического ведения процесса, протекающего по уравнению реакции

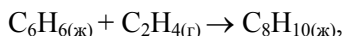


1.147. Интенсивный способ производства винилхлорида основан на реакции



идущей при барботировании смеси газообразных хлора и этилена через расплав хлоридов калия и кальция при 400 °С. Выяснить тепловой режим реактора, если его производительность получения винилхлорида 7,00 т/ч. Среднюю теплоемкость винилхлорида принять равной 76,06 Дж/(моль·К).

1.148. Проектируется установка для получения этилбензола по реакции



проводимой при 95 °С. Рассчитать тепловой режим реактора, если его производительность 700 кг/ч этилбензола.

### Многовариантные задачи

**Задача 1.10.** Представить в виде уравнения зависимость изменения энтальпии химической реакции от температуры и зависимость теплоемкости от температуры. Определить тепловой эффект реакции при температуре  $T = 500$  °С и определить, насколько при этой температуре отличаются между собой теп-

ловые эффекты при постоянном давлении и постоянном объеме. Справочные данные, необходимые для расчета, взять в прил. 12.

Номер варианта	Реакция
1	$4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})} = 4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
2	$4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
3	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{SO}_{3(\text{r})}$
4	$\text{SnO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{Sn}_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
5	$2\text{CuS}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CuO}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$
6	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} = 3\text{Fe}_{(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
7	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
8	$4\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{r})}$
9	$\text{CS}_{2(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$
10	$\text{MgO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{MgCO}_{3(\text{r})}$
11	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{Fe}_{(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
12	$2\text{ZnS}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{ZnO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})}$
13	$\text{BaO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{BaCO}_{3(\text{r})}$
14	$4\text{HBr}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Br}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
15	$4\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{N}_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
16	$\text{CaO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{CaCO}_{3(\text{r})}$
17	$4\text{FeS}_{2(\text{r})} + 11\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 8\text{SO}_{2(\text{r})}$
18	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{S}_{(\text{r})}$
19	$\text{FeO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{Fe}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
20	$\text{CaO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{r})}$
21	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{SO}_{3(\text{r})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{r})}$
22	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$
23	$\text{CuO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{3(\text{r})} = \text{CuSO}_4(\text{r})$
24	$\text{CdO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{3(\text{r})} = \text{CdSO}_4(\text{r})$
25	$\text{PbO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{3(\text{r})} = \text{PbSO}_4(\text{r})$
26	$4\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})} = 4\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{S}_{2(\text{r})}$
27	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
28	$2\text{HF}_{(\text{r})} + \text{O}_{3(\text{r})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{F}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$
29	$\text{O}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} = 2\text{O}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
30	$\text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} = 3\text{NO}_{(\text{r})}$

**Задача 1.11.** Определить тепловой режим реактора производства, которое описано уравнением реакции при температуре  $T$ , если его производительность по исходному сырью 1 т/ч. Справочные данные, необходимые для расчета, взять в прил. 12.

Номер варианта	Реакция	$T$ , °C
1	$2\text{CH}_{4(r)} + 3\text{O}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	1500
2	$2\text{CH}_{4(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$	520
3	$\text{CH}_{4(r)} + \text{O}_{2(r)} = \text{HCHO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	520
4	$2\text{CH}_{4(r)} + 3\text{O}_{2(r)} = 2\text{HCOOH}_{(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	520
5	$2\text{CH}_{4(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 4\text{H}_2_{(r)}$	1400
6	$\text{CH}_{4(r)} + \text{O}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1500
7	$\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	850
8	$\text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)}$	825
9	$\text{C}_2\text{H}_6_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	600
10	$\text{CH}_{4(r)} = \text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{H}_{2(r)}$	1450
11	$2\text{CH}_{4(r)} = \text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	1450
12	$\text{C}_2\text{H}_2_{(r)} + \text{H}_{2(r)} = \text{C}_2\text{H}_4_{(r)}$	300
13	$\text{C}_2\text{H}_2_{(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$	1450
14	$\text{C}_2\text{H}_2_{(r)} + 2\text{CO}_{2(r)} = 4\text{CO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1450
15	$3\text{C}_2\text{H}_2_{(r)} = \text{C}_6\text{H}_6_{(r)}$	600
16	$2\text{C}_2\text{H}_2_{(r)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(r)} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	460
17	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)} = \text{HCHO}_{(r)}$	350
18	$\text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_4_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	350
19	$2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_4_{(r)} + \text{CO}_{2(r)}$	350
20	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1000
21	$2\text{CO}_{(r)} + 4\text{H}_{2(r)} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	400
22	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{HCOOH}_{(r)}$	350
23	$2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} = (\text{CH}_3)_2\text{O}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	150
24	$\text{C}_3\text{H}_8_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + \text{CH}_4_{(r)}$	825
25	$\text{CH}_2\text{O}_{(r)} + \text{H}_{2(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$	200
26	$\text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + \text{CuO}_{(r)} = \text{CH}_2\text{O}_{(r)} + \text{Cu}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	600
27	$2\text{C}_6\text{H}_6_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(r)}$	650
28	$\text{C}_6\text{H}_6_{(r)} + \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	370
29	$\text{C}_6\text{H}_{12(r)} = \text{C}_6\text{H}_6_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$	480
30	$\text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + \text{H}_{2(r)} = \text{C}_2\text{H}_6_{(r)}$	800

## 2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

### 2.1. Обратимые и необратимые процессы

Второй закон термодинамики позволяет определить, в каком направлении будет протекать процесс, при каком соотношении реагентов установится равновесие химической реакции и как температура и давление повлияют на это состояние равновесия.

В термодинамике принято делить процессы на две категории: *обратимые* и *необратимые*. Примером необратимых процессов является выравнивание температуры, давления, концентрации и др., т.е. переход системы в состояние химического равновесия. Такие процессы нельзя провести в обратном направлении, не вызывая при этом изменения состояния окружающей среды. Можно представить себе предельный случай процесса, который совершается так, что каждое промежуточное состояние бесконечно мало отклоняется от состояния равновесия. В пределе можно подойти к обратимому процессу, поскольку на каждом этапе его можно было бы провести в противоположном направлении, осуществляя бесконечно малые изменения внешних условий и не вызывая никаких других эффектов. Представление об обратимом процессе является идеализированным, но очень важным для понимания термодинамики.

Самопроизвольные процессы, которые мы наблюдаем в макроскопическом масштабе, протекают только в одном направлении, а именно – в сторону равновесия, и они являются необратимыми.

Некоторые процессы являются истинно необратимыми. Их никаким способом нельзя провести как обратимые. Это процессы, единственным результатом которых не является превращение теплоты в работу (передача тепла, механическое трение твердых поверхностей и т.п.).

## 2.2. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики устанавливает критерий направленности термодинамических процессов. Известно много формулировок второго закона термодинамики, которые эквивалентны друг другу. Например:

1) тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу (формулировка Клаузиуса);

2) невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом действия которой было бы совершение механической работы за счет охлаждения теплового резервуара (формулировка Кельвина);

3) невозможно создание вечного двигателя второго рода – машины, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без отдачи части тепла холодильнику) (формулировка Оствальда).

Формулировки второго закона термодинамики – это аксиомы, выведенные из опыта. Можно показать, что из второго закона термодинамики следует вывод о существовании у термодинамических систем новой функции состояния, которая Клаузиусом была названа *энтропией*.

Разделив обе части равенства, выражающего первый закон термодинамики для простой системы, на  $T$ , получим

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV. \quad (2.1)$$

Подставляя в (2.1)  $P/V = R/T$  и учитывая, что  $dV/V = d\ln V$  и  $dT/T = d\ln T$ , получаем

$$\frac{\delta Q}{T} = d(C_V \ln T + R \ln V). \quad (2.2)$$

Правая часть (2.2) представляет собой полный дифференциал. Следовательно, левая часть равенства  $\delta Q/T$  – также полный дифференциал. Функция состояния, дифференциал которой является  $\delta Q/T$ , называется (по Клаузиусу) энтропией и

обозначается  $S$ . Математическое выражение для второго закона термодинамики имеет вид

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.3)$$

где знак «равно» относится к обратимым процессам, а знак «больше» – к необратимым.

Для изолированных систем второй закон утверждает, что

$$dS \geq 0, \quad (2.4)$$

т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрасть, а в состоянии термодинамического равновесия она достигает максимума.

Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов – статистического и термодинамического. *Статистическое определение* основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k_B \ln W, \quad (2.5)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К ( $k_B = R/N_A$ );  $W$  – так называемая термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы. Формулу (2.5) называют формулой Больцмана.

*Термодинамическое определение* энтропии основано на рассмотрении обратимых процессов:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (2.6)$$

Это определение позволяет представить элементарную теплоту в такой же форме, как и различные виды работы:

$$\delta Q_{\text{обр}} = TdS.$$

### 2.3. Расчет изменения энтропии для различных процессов

Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса. Абсолютное значение энтропии какого-либо вещества при любой температуре можно рассчитать, если известна абсолютная величина энтропии  $S_1$  при какой-либо одной температуре:

$$S_2 = S_1 + \Delta S.$$

Термодинамические расчеты изменения энтропии основаны на свойствах частных производных энтропии по термодинамическим параметрам:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \frac{C_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Последние два тождества представляют собой соотношения Максвелла:

*1. Изменение энтропии при нагревании  $n$  молей любого вещества от температуры  $T_1$  до  $T_2$  при  $P = \text{const}$  (или  $V = \text{const}$ ) рассчитывается по формулам:*

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial Q_{\text{обп}}}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT, \\ \Delta S &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial Q_{\text{обп}}}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от  $T_1$  до  $T_2$ , то уравнения (2.8) можно проинтегрировать:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}, \\ \Delta S &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

2. *Изотермическое расширение или сжатие.* Для расчета энтропии в этом случае надо знать уравнение состояния системы. Расчет основан на использовании соотношения Максвелла:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (2.10)$$

В частности, для изотермического расширения идеального газа ( $P = nRT/V$ )

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.11)$$

3. *Фазовые переходы.* При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна  $\Delta H_{\text{ф.п}}$ , поэтому изменение энтропии

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}. \quad (2.12)$$

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия системы в этих процессах возрастает:  $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$ .

4. *Смещение идеальных газов при постоянных температуре и давлении.* Если  $n_1$  моль одного газа, занимающего объем  $V_1$ , смешиваются с  $n_2$  моль другого газа, занимающего объем  $V_2$ , то общий объем будет равен  $V_1 + V_2$ , причем газы расширяются независимо друг от друга и общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\begin{aligned} \Delta S &= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \\ &= -(n_1 + n_2) R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2), \end{aligned} \quad (2.13)$$

где  $X_i$  – мольная доля  $i$ -го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии всегда положительно, так как все  $\ln X_i < 0$ , поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо.



Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то уравнение (2.13) уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не происходит, и  $\Delta S = 0$ . Тем не менее формула (2.13) не содержит никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*.

## 2.4. Абсолютная энтропия

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается постулатом Планка (третьим законом термодинамики): *при абсолютном нуле ( $T = 0\text{ K}$ ) все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю*.

При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к 0, но и ее производные по всем термодинамическим параметрам:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (x = P, V).$$

Это означает, что вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии. Это утверждение называют тепловой теоремой Нернста.

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при  $T = 0$ . Для расчета абсолютной энтропии веществ, в стандартном состоянии, надо знать зависимости теплоемкости от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре  $T$  складывается из следующих составляющих:

$$S^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{P(\text{тв})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{T} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{P(\text{ж})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}^0}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{P(\text{г})}}{T} dT.$$

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К ( $S_{298}^0$ ).

Значения абсолютной энтропии веществ используют для расчета изменения энтропии в химических реакциях:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum n S_{298(\text{прод})}^0 - \sum n S_{298(\text{исх})}^0. \quad (2.14)$$

### Пример 2.1

В двух сообщающихся сосудах, разделенных перегородкой, находятся 1 моль азота и 2 моль кислорода. Перегородку вынимают, газы смешиваются. Рассчитать изменение энтропии ( $\Delta S_{\text{смеш}}$ ), если исходные температуры и давления одинаковы, а объемы различны;  $V_{\text{N}_2} = 1$  л;  $V_{\text{O}_2} = 2$  л. Конечное давление смеси равно исходному давлению газа.

Процесс смешения газов необратим, и изменение энтропии выражается неравенством  $\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ . Но если необратимый и обратимый процессы проводятся в одних и тех же граничных условиях, то  $\Delta S_{\text{обр}} = \Delta S_{\text{необр}}$ . Всякий необратимый процесс можно мысленно провести обратимо в несколько стадий в тех же граничных условиях и подсчитать энтропию для каждой обратимой стадии. Тогда сумма изменений энтропии этих стадий будет равна изменению энтропии необратимого процесса. В данной задаче общее изменение энтропии можно заменить суммой изменения энтропий за счет расширения каждого из газов по отдельности, т.е. принять, что  $\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{\text{N}_2} + \Delta S_{\text{O}_2}$ .

Согласно уравнению (2.13)

$$\begin{aligned} \Delta S &= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \\ &= -(n_1 + n_2) R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2), \\ V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} &= 1 + 2 = 3 \text{ л.} \end{aligned}$$

Молярные доли азота и кислорода следующие:

$$X_{N_2} = \frac{1}{3}; \quad X_{O_2} = \frac{2}{3}.$$

Количество молей азота и кислорода:

$$n_{N_2} = \frac{1}{22,4} = 0,0446 \text{ моль}; \quad n_{O_2} = \frac{2}{22,4} = 0,0893 \text{ моль}.$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{смеш}} &= -(0,0446 + 0,0893) \cdot 8,314 \left( \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) = \\ &= 0,709 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

### Пример 2.2

Определить изменение энтропии при смешении 1 кмоль аргона, взятого при температуре 293 К ( $T_{Ar}$ ), с 2 молями азота, находящимися при температуре 323 К ( $T_{N_2}$ ). Исходные давления компонентов и конечное давление смеси одинаковы. Принять аргон и азот идеальными газами, а теплоемкость каждого газа – величиной, постоянной в указанном интервале температур и равной:

для азота  $C_V = 20,935 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$ ,

для аргона  $C_V = 12,561 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$ .

#### Решение

Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в этом процессе равно изменению энтропии аргона и энтропии азота:

$$\Delta S = \Delta S_{Ar} + \Delta S_{N_2}.$$

Для решения задачи необходимо найти температуру смеси по уравнению

$$\begin{aligned} C_V^{Ar} n_{Ar} (T_{см} - T_{Ar}) &= C_V^{N_2} n_{N_2} (T_{см} - T_{N_2}) = 12,561 \cdot 10^3 (T_{см} - 293) = \\ &= 20,935 \cdot 10^3 \cdot 2 (323 - T_{см}), \\ T_{см} &= 316,07. \end{aligned}$$

$$\Delta S^{Ar} = C_P^{Ar} \ln \frac{T_{см}}{T_{Ar}} + R \ln \frac{P_{Ar}}{P_{Ar}},$$

$$\Delta S^{N_2} = 2 \left( C_p^{N_2} \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_{N_2}} + R \ln \frac{P_{N_2}}{p_{N_2}} \right),$$
$$C_p = C_v + R,$$

где  $P_{\text{Ar}} = P_{N_2} = 101\,325$  Па – исходные давления газов;  $p_{\text{Ar}}$ ,  $p_{N_2}$  – парциальные давления компонентов после смешения газов.

Парциальное давление каждого газа определяем по закону Дальтона:

$$p_{\text{Ar}} = P_{\text{см}} X_{\text{Ar}} = 101\,325 \cdot 0,333 = 33\,741,225 \text{ Па}$$

$$p_{N_2} = P_{\text{см}} X_{N_2} = P - p_{\text{Ar}} = 101\,325 - 33\,741,225 = 67\,583,775 \text{ Па}.$$

Изменение энтропии аргона и азота:

$$\Delta S^{\text{Ar}} = 20,876 \cdot 10^3 \ln \frac{316,07}{293} + 8,314 \cdot 10^3 \ln 3 = 10,761 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

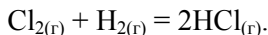
$$\Delta S^{N_2} = \left( 29,250 \cdot 10^3 \ln \frac{316,07}{323} + 8,314 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{3}{2} \right) 2 = 5,598 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$$

Изменение энтропии в процессе смешения:

$$\Delta S = (10,761 + 5,598) 10^3 = 16,359 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$$

### Пример 2.3

Газообразные водород и хлор при 25 °С поступают в реактор синтеза хлороводорода, где взаимодействуют при 725 °С по реакции



Определить изменение энтропии системы, начиная с момента поступления газов в реактор, если их объемный расход одинаков.

#### Решение

Процесс состоит из трех стадий: смешение исходных веществ, нагревание их до температуры 725 °С и химическое превращение. В соответствии с этим изменение энтропии системы включает следующие энтропии:

- смешения  $\Delta S_{\text{смеш}}$ ;
- изобарического нагревания компонентов  $\Delta S_p^{\text{H}_2}$  и  $\Delta S_p^{\text{Cl}_2}$ ;
- химического превращения  $\Delta S_{\text{x.p.}}$ .

Проведем расчет на один пробег реакции.

Исходная смесь состоит из 1 моль  $\text{H}_{2(\text{r})}$  и 1 моль  $\text{Cl}_{2(\text{r})}$ , следовательно, молярные доли компонентов перед началом реакции одинаковы:  $X_1 = X_2 = 0,50$ . Отсюда имеем

$$\Delta S = -(1+1) \cdot 8,314(0,5 \cdot \ln 0,5 + 0,5 \cdot \ln 0,5) = 11,53 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб}).$$

Определяем изменение энтропии при изобарном нагревании компонентов системы по отдельности:

- для  $\text{H}_{2(\text{r})}$

$$\Delta S_p^{\text{H}_2} = 29,57 \cdot \ln \frac{998}{298} = 35,74 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб});$$

- для  $\text{Cl}_{2(\text{r})}$

$$\Delta S_p^{\text{Cl}_2} = 36,50 \cdot \ln \frac{998}{298} = 44,12 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб});$$

где 29,57 и 36,50 – значения изобарных теплоемкостей водорода и хлора, в Дж/(моль · К), средние в температурном интервале 25–725 °С (298–998 К).

Изменение энтропии системы на стадии химического превращения определяем по закону Гесса, значения стандартных энтропий участников реакции берем из прил. 12:

- для водорода  $S_{298}^0 = 130,52 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ;
- для хлора  $S_{298}^0 = 223,00 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ;
- для хлороводорода  $S_{298}^0 = 186,70 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Исходя из следствия из закона Гесса, имеем

$$\Delta S_{\text{x.p.}} = 2 \cdot 186,70 - (130,52 + 223,00) = 19,88 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб}).$$

Суммируя результаты расчетов для всех стадий процесса, получаем

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_p^{\text{H}_2} + \Delta S_p^{\text{Cl}_2} + \Delta S_{\text{x.p.}} = 11,53 + 35,74 + 44,12 + \\ + 19,88 = 111,27 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб}). \end{aligned}$$

### Пример 2.4

Рассчитать изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы

$$C_p(S_{(т)}) = 23,64 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$C_p(S_{(ж)}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Температура плавления моноклинной серы 119 °С, удельная теплота плавления 45,2 Дж/г.

#### Решение

Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих: 1) нагревание твердой серы от 25 до 119 °С; 2) плавление; 3) нагревание жидкой серы от 119 до 200 °С.

$$\Delta S_1 = n C_{p(т)} \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,7 \cdot 23,64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4,54 \text{ Дж}/\text{К}.$$

$$\Delta S_2 = n \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}} = 0,7 \cdot \frac{45,2 \cdot 32}{392} = 2,58 \text{ Дж}/\text{К}.$$

$$\begin{aligned} \Delta S_3 = n \int_{T_{\text{ф.п}}}^{T_2} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT &= 0,7 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} (473 - 392) + \\ &+ 0,7 \cdot 35,73 \cdot \ln \frac{473}{392} = 4,76 \text{ Дж}/\text{К}. \end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11,88 \text{ Дж}/\text{К}.$$

### Пример 2.5

Рассчитать изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при –5 °С. Теплота плавления льда при 0 °С равна 6008 Дж/моль. Теплоемкости льда и воды соответственно равны 33,61 и 75,3 Дж/(моль·К). Объяснить, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс замерзания идет самопроизвольно.

*Решение*

Необратимый процесс замерзания воды при  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  можно представить в виде последовательности обратимых процессов:  
1) нагревание воды от  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  до температуры замерзания  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
2) замерзание воды при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 3) охлаждение льда от  $0$  до  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (2.9):

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{зам}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 75,3 \ln \frac{273}{268} = 77,3 \text{ Дж/К};$$
$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{зам}}}^{T_1} \frac{C_{p(\text{т})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 33,61 \ln \frac{268}{273} = -34,5 \text{ Дж/К}.$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (2.12). Необходимо только иметь в виду, что теплота при замерзании выделяется:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{зам}}}{T_{\text{зам}}} = -\frac{\frac{1000}{18} \cdot 6008}{273} = -1223 \text{ Дж/К}.$$

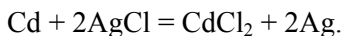
Поскольку энтропия – функция состояния системы, то общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии в этих трех процессах:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1180,2 \text{ Дж/К}.$$

Энтропия при замерзании убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота, и энтропия окружающей среды увеличивается, причем это увеличение больше, чем  $1180,2 \text{ Дж/К}$ , поэтому энтропия Вселенной при замерзании воды возрастает, как и предполагается в необратимом процессе.

**Пример 2.6**

Определить изменение энтропии для реакции



Если проводить ее в гальваническом элементе при давлении 101 325 Па и температуре 298 К, ЭДС элемента компенсируется приложенной извне и равной 0,6753 В. Стандартные энтальпии образования хлоридов кадмия и серебра соответственно равны  $-390,79$  и  $-126,78$  кДж/моль.

*Решение*

Тепловой эффект реакции в соответствии с законом Гесса

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{CdCl}_2) - 2\Delta H_{f,298}^0(\text{AgCl}) = \\ = -390\,790 - 2(-126\,780) = -137\,230 \text{ Дж.}$$

Поскольку реакция необратима, то  $\Delta S_{\text{x.p}} > -\frac{137\,230}{298}$ .

Для расчета  $\Delta S_{\text{x.p}}$  необходимо реакцию провести обратимо. Если же осуществлять эту реакцию в помещенном в термостат гальваническом элементе, в котором поддерживаются неизменными температура и давление, и если ЭДС элемента  $E$  компенсируется ЭДС, приложенной извне, то процесс будет практически обратимым. При этом будет произведена работа

$$W_{\text{max}} = nFE,$$

а тепловой эффект  $Q$  будет равен  $T\Delta S$ :

$$\Delta U = Q - W_{\text{max}} = Q - (P\Delta V + W'_{\text{max}})$$

или

$$Q = \Delta H + W'_{\text{max}} = \Delta H + nFE.$$

Подставляя в последнее уравнение значения  $\Delta H_{298}^0$  (изменение энтальпии не зависит от пути процесса, поэтому оно будет одинаковым как в необратимом, так и в обратимом процессах) и  $n = 2$ ,  $E = 0,6753$  В и  $F = 96\,487$  Кл, получаем

$$Q = -137\,230 + 2 \cdot 0,6753 \cdot 96\,487 = -6914,7 \text{ Дж.}$$

Следовательно,

$$\Delta S_{\text{x.p}} = -\frac{6914,7}{298} = -23,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$



Изменение энтропии изолированной системы в целом (т.е. рабочая система плюс термостат) при фактическом процессе

$$\Delta S_{\text{изол. сист}} = -23,2 + \frac{137\,230}{298} = 437,2 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

что подтверждает необратимость процесса.

### Пример 2.7

Установить, осуществима ли при  $V = \text{const}$  и 298 К реакция



используя свойства энтропии.

#### Решение

Энтропия является критерием направленности процесса только в том случае, если процесс протекает в изолированной системе, поэтому мысленно проводим исследуемую реакцию при  $V = \text{const}$  и отсутствии теплообмена с окружающей средой. Чтобы рассчитать  $\Delta S$  процесса, принимаем:

1) реакция проходит мгновенно и до конца при температуре 298 К;

2) выделившаяся теплота идет на нагревание избытка газообразного хлора и твердого хлорида серебра;

3) реакционный сосуд теплоту не поглощает.

Тогда общее изменение энтропии складывается из энтропии реакции ( $\Delta S_{\text{x.p.}}$ ) и энтропии нагревания хлора и хлорида серебра ( $\Delta S_{\text{нагр}}$ ):

$$\Delta S = \Delta S_{\text{x.p.}} + \Delta S_{\text{нагр.}}$$

$$\text{Вычислим } \Delta S_{\text{x.p.}}^0 = S_{\text{AgCl}}^0 - S_{\text{Ag}}^0 - \frac{1}{2} S_{\text{Cl}_2}^0.$$

Значения стандартных энтропий выписываем из прил. 12:

$$S_{\text{AgCl}}^0 = 96,23 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}); \quad S_{\text{Ag}}^0 = 42,55 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$S_{\text{Cl}_2}^0 = 223,0 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

После подстановки чисел и вычислений получаем

$$\Delta S_{p,298}^0 = -57,82 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Для вычисления  $\Delta S_{\text{нагр}}$  сначала по уравнению теплового баланса определяем конечную температуру газообразного хлора и твердого хлорида серебра. Составляем уравнение теплового баланса, предположив, что конечная температура системы выше температуры плавления хлорида серебра:

$$\begin{aligned} \Delta H_{p,298}^0 = & C_{\text{AgCl}_{(т)}} (T_{\text{пл}} - 298) + \Delta H_{\text{пл}} + C_{\text{AgCl}_{(ж)}} (T - T_{\text{пл}}) + \\ & + n_{\text{Cl}_2} C_{V, \text{Cl}_2} (T_{\text{пл}} - 298). \end{aligned}$$

Принимаем, что избыток  $\text{Cl}_{2(\text{г})}$  составляет  $n_{\text{Cl}_2} = 5$  моль.

Справочные данные, необходимые для расчета, находим в прил. 12 и в справочнике [13].

$$\Delta H_{\text{пл, AgCl}} = 12\,886,7 \text{ Дж/моль}; \quad C_{P, \text{AgCl}_{(ж)}} = 66,94 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K});$$

$$\Delta H_p^0 = -127\,068 \text{ Дж/моль};$$

$$C_{P, \text{AgCl}_{(м)}} = 50,79 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}); \quad C_{P, \text{Cl}_2} = 33,93 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Определяем теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_{V, \text{Cl}_2} = C_{P, \text{Cl}_2} - R = 36,93 - 8,314 = 25,616 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Вычисляем конечную температуру, а затем рассчитываем изменение энтропии при нагревании:

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \Delta S_{\text{AgCl}}^0 + \Delta S_{\text{Cl}_2}^0,$$

$$\Delta S_{\text{AgCl}}^0 = (S_{870}^0 - S_{298}^0) = 81,67 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K});$$

$\Delta S_{\text{Cl}_2}^0$  вычисляем по уравнению (2.8) и соотношению

$$C_V = C_P - R:$$

$$\Delta S_{\text{Cl}_2}^0 = \int_{298}^{870} \frac{C_V dT}{T} = \int_{298}^{870} \frac{C_P dT}{T} - \int_{298}^{870} \frac{R}{T} dT.$$

Рассчитываем интегралы:

$$\int_{298}^{870} \frac{C_p dT}{T} = (S_{870}^0 - S_{298}^0) = 38,28 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\int_{298}^{870} \frac{R}{T} dT = R \ln \frac{870}{298} = 8,314 \cdot \ln \frac{870}{298} = 8,895 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Подставляем полученные значения в уравнение для расчета  $\Delta S_{\text{нагр}}$ .

$$\Delta S_{\text{нагр}} = 81,67 + 5(38,28 - 8,895) = 228,595 \text{ Дж/К}.$$

Отсюда общая энтропия процесса

$$\Delta S = -57,82 + 228,6 = 170,78 \text{ Дж/К}.$$

Таким образом, изменение энтропии положительно ( $\Delta S > 0$ ). Реакция в принятых условиях  $V = \text{const}$  и  $T = 298 \text{ К}$  осуществима.

### Пример 2.8

Определить изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при  $P_1 = 101\,325 \text{ Па}$  и  $T_1 = 293 \text{ К}$ , в пар при  $P_2 = 50\,665 \text{ Па}$  и  $T_2 = 373 \text{ К}$ . Принять, что  $C_p = C_v = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ . Удельная теплота испарения  $l = 2260,98 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$ . Считать пар идеальным газом.

#### Решение

Изменение свойств системы не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Поэтому выберем любой путь, состоящий из отдельных обратимых стадий, и тогда изменение свойства в данном процессе будет равно сумме изменений свойства в каждой стадии.

Допустим, что процесс состоит из обратимых стадий:

1) нагрев воды при  $P_1 = 101\,325 \text{ Па}$  от  $T_1 = 293 \text{ К}$  до  $T_2 = 373 \text{ К}$ ;

2) превращение воды в пар при  $P_1 = 101\,325 \text{ Па}$  и  $T_2 = 373 \text{ К}$ ;

3) изотермическое расширение водяного пара при  $T_2 = 373 \text{ К}$  от  $P_1 = 101\,325 \text{ Па}$  до  $P_2 = 50\,665 \text{ Па}$ :

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

$$\Delta H_1 = m \int_{293}^{373} C_{P(\text{ж})} dT = 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 (373 - 293) = 904,392 \cdot 10^3 \text{ Дж};$$

$$\Delta H_2 = m \cdot l = 2,7 \cdot 2260,98 \cdot 10^3 = 6104,616 \cdot 10^3 \text{ Дж};$$

$$\Delta H_3 = 0,$$

так как, согласно закону Джоуля, энтальпия и внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависят от давления или объема.

Следовательно,

$$\Delta H = 904,392 \cdot 10^3 + 6104,616 \cdot 10^3 = 7009,038 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3, \text{ так как } C_P = C_V,$$

$$\Delta U_1 = \Delta H_1 = 904,392 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - P\Delta V = \Delta H_2 - P(V_n - V_{\text{ж}}),$$

объемом жидкой фазы пренебрегаем.

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - PV_n = \Delta H_2 - nRT_2;$$

$$\Delta U_2 = 6104,646 \cdot 10^3 - \frac{2,7}{18} 8,314 \cdot 10^3 \cdot 373 = 5639,419 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

$$\Delta U_3 = 0;$$

$$\Delta U = 904,392 \cdot 10^3 + 5639,419 \cdot 10^3 = 6543,811 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3,$$

$$\Delta S_1 = m \int_{293}^{373} \frac{C_{P(\text{ж})} dT}{T} = m C_{P(\text{ж})} \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

$$= 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \ln \frac{373}{273} = 3,525 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_2} = \frac{6104,646 \cdot 10^3}{373} = 16,366 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{2,7}{18} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{101325}{50665} = 0,865 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S = 3,525 \cdot 10^3 + 16,366 \cdot 10^3 + 0,865 \cdot 10^3 = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

2.1. Известно, что рост растений под действием солнечного света происходит самопроизвольно и сопровождается накоплением биомассы, увеличением энергии и убылью энтропии. Как согласуется это явление со вторым законом термодинамики?

2.2. 0,5 кг воды при 25 °С смешали с 0,2 кг бензола. Рассчитать энтропию этой системы. Какой будет энтропия, если указанные вещества при 25 °С смешать в газообразном состоянии?

2.3. 1 моль азота при 25 °С смешали с 3 моль водорода. Определить энтропию получившейся системы, предполагая:

а) полное отсутствие химического взаимодействия между азотом и водородом;

б) полное превращение указанных веществ в аммиак в соответствии со стехиометрией.

2.4. Рассчитать молярную энтропию неона при температуре 500 К, если при температуре 298 К и том же объеме энтропия неона равна 146,2 Дж/(моль·К).

2.5. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 11,2 л азота от 0 до 50 °С и одновременном уменьшении объема от 1 до 0,01 атм.

2.6. 1 моль гелия при 100 °С и 1 атм смешивают с 0,5 моль неона при 0 °С и 1 атм. Определить изменение энтропии, если конечное давление равно 1 атм.

2.7. Рассчитать изменение энтропии при образовании 1 м<sup>3</sup> воздуха из азота и кислорода (20 об. %) при температуре 25 °С и давлении 1 атм.

2.8. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 0,4 моль хлорида натрия от 20 до 850 °С. Молярные теплоемкости хлорида натрия  $\text{NaCl}_{(т)}$  и  $\text{NaCl}_{(ж)}$  соответственно:

$$C_p = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T,$$

$$C_p = 66,53 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Температура плавления хлорида натрия 800 °С, теплота плавления  $L = 31,0 \text{ кДж/моль}$ .

2.9. Рассчитать изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80 °С с 10 кг воды при 20 °С. Удельную теплоемкость воды принять равной 4,184 Дж/(г·К).

2.10. Рассчитать изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0 °С, к 200 г воды при температуре 90 °С в изолированном сосуде. Теплота плавления льда  $L = 6,0 \text{ кДж/моль}$ .

2.11. 3 моль углекислого газа расширяются изотермически (в тепловом контакте с окружающей средой, имеющей температуру 15 °С) против постоянного внешнего давления 1,00 бар. Начальный и конечный объемы газа равны 10,0 л и 30,0 л соответственно. Определить изменение энтропии системы, считая углекислый газ идеальным газом.

2.12. При температуре 300 К и давлении 1 атм 1 л азота смешали с 2 л кислорода. Определить изменение энтропии, считая азот и кислород идеальными газами.

2.13. Определить изменение энтропии при плавлении 1 кг меди. Удельная теплота плавления меди равна 173,89 Дж/г, температура плавления меди 1356 К.

2.14. Определить изменение энтропии при нагревании 1 моль серебра от температуры 298 до 498 К. Молярная теплоемкость серебра выражается уравнением

$$C_p^0 = 23,97 + 5,27 \cdot 10^{-3} T.$$

2.15. Молярная теплоемкость угарного газа выражается уравнением

$$C_p^0 = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T.$$

Вычислить молярную энтропию угарного газа при температуре 596 К и давлении 2 атм, если стандартное значение энтропии  $S_{298}^0 = 197,72$  Дж/(моль·К).

2.16. Стандартная энтропия золота при 25 °С  $S_{298}^0 = 47,40$  Дж/(моль·К). При нагревании до температуры 484 °С энтропия золота увеличивается в 1,5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его стандартная энтропия была в 3 раза больше, чем при 298 К? Считать, что теплоемкость не зависит от температуры.

2.17. Стандартная энтропия алмаза при 25 °С  $S_{298}^0 = 2,37$  Дж/(моль·К). При нагревании до 167 °С энтропия алмаза увеличивается вдвое. До какой температуры надо нагреть алмаз, чтобы его стандартная энтропия была в 3 раза больше, чем при 298 К? Считать, что теплоемкость не зависит от температуры.

2.18. В ходе некоторого процесса система получила 1,50 кДж теплоты, при температуре 350 К. При этом энтропия системы изменилась на +5,51 Дж/К. Можно ли считать этот процесс термодинамически обратимым? Обосновать ответ.

2.19. Рассчитать изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при –105 °С. Теплота плавления твердого метанола при  $T_{пл} = -98$  °С  $L = 3,160$  кДж/моль. Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55,6 и 81,6 Дж/(моль·К) соответственно. Объяснить, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс самопроизвольный.

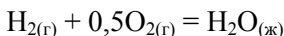
2.20. Пользуясь зависимостью

$$Q_{исп} = T_{кип} (36,61 + 8,31 \cdot \ln T_{кип}) [\text{Дж/моль}],$$

справедливой для неполярных веществ, и принимая пар за идеальный газ, рассчитать теплоту, работу и изменения энтальпии, энтропии и внутренней энергии при испарении 1 моля следующих веществ (при нормальном давлении):

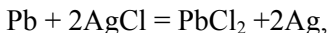
- 1) изопрен,  $T_{\text{кип}} = 36,067\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 2) бензол,  $T_{\text{кип}} = 80,099\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 3) циклогексан,  $T_{\text{кип}} = 81,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 4) гексан,  $T_{\text{кип}} = 68,74\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 5) стирол,  $T_{\text{кип}} = 145,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 2.21. Стандартная энтальпия реакции



при температуре 298 К равна  $-285,84$  кДж/моль. Если проводить эту реакцию обратимо, то ее тепловой эффект при  $P, T = \text{const}$  будет равен  $-46,68$  кДж/моль. Объяснить и расчетами показать, почему при 298 К эта реакция должна протекать самопроизвольно.

#### 2.22. Рассчитать изменение энтропии в процессе



если проведению этой реакции в гальваническом элементе при 298 К отвечает ЭДС, равная 0,4900 В, а стандартные теплоты образования  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{AgCl}$  соответственно равны 359,82 и 126,78 кДж/моль. Чему равна энтропия свинца при 298 К, если  $S_{\text{AgCl}}^0 = 96,23$  Дж/(моль·К),  $S_{\text{PbCl}_2}^0 = 135,98$  Дж/(моль·К),  $S_{\text{Ag}}^0 = 42,55$  Дж/(моль·К). Вычислить изменение энтропии при проведении этой реакции в изолированной системе.

2.23. Твердый хлороводород претерпевает фазовый переход при 98,36 К, при этом энтальпия изменяется на 1,19 кДж/моль. Рассчитать молярную энтропию и внутреннюю энергию перехода. Этот образец приведен в контакт с бруском меди при термической изоляции от окружающей среды. Каково изменение энтропии меди при фазовом переходе и каково изменение энтропии окружающей среды?

2.24. Молярная теплоемкость газообразного метана выражается уравнением

$$C_P = 24,32 + 74,66 \cdot 10^{-3} T.$$

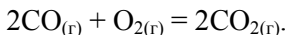


Стандартная энтропия метана при 298 К равна 186,27 Дж/(моль·К). Определить энтропию 1 л метана при температуре 800 К и давлении 101 325 Па.

2.25. Рассчитать энтропию этилового спирта в парах при температуре 351 К и давлении 5050 Па, полагая что  $\Delta H = 40,950$  кДж/моль. Зависимость молярной теплоемкости от температуры выражается уравнением

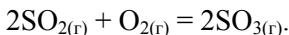
$$C_p = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3} T - 108,6 \cdot 10^{-6} T^2 + 21,9 T^3.$$

2.26. Определить стандартное изменение энтропии при температуре 298 К для следующей реакции:



Для решения использовать справочные данные из прил. 12.

2.27. Определить изменение энтропии при температуре 500 К и стандартном давлении для следующей реакции:

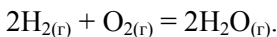


Для решения использовать справочные данные из прил. 12.

2.28. Рассчитать изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г воды от 25 °С до нормальной температуры кипения и полном испарении жидкости при нормальном давлении. Принять, что молярная теплоемкость воды ( $C_p$ ) не зависит от температуры и равна 75,3 Дж/(моль·К). Удельная теплота испарения воды при постоянном давлении равна 2260 Дж/г.

2.29. Рассчитать изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г бензола от 25 °С до нормальной температуры кипения (80,1 °С) и полном испарении жидкости при нормальном давлении. Принять, что молярная теплоемкость жидкого бензола ( $C_p$ ) не зависит от температуры и равна 136,1 Дж/(моль·К). Удельная теплота испарения бензола при постоянном давлении равна 395 Дж/г.

2.30. Рассчитать изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при температуре 500 К и стандартном давлении для реакции



Для решения использовать справочные данные из прил. 12.

### Многовариантные задачи

**Задача 2.1.** Рассчитать изменение энтропии  $m$  кг вещества при нагревании (охлаждении) при постоянном давлении в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ .

Для решения использовать справочные данные из прил. 12, 17: температуры плавления и кипения; теплоемкости в твердом, жидком и газообразном состоянии; стандартные энтальпии плавления и испарения. При отсутствии данных принять, что теплоемкости не зависят от температуры.

Номер варианта	Вещество	$m$ , кг	$T_1$ , К	$T_2$ , К
1	$\text{C}_8\text{H}_{10}$ ( <i>о</i> -ксилол)	1	300	450
2	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (этиленгликоль)	5	300	450
3	$\text{C}_{10}\text{H}_8$ (нафталин)	10	300	450
4	$\text{C}_7\text{H}_8$ (толуол)	15	300	450
5	$\text{C}_6\text{H}_{14}$ ( <i>н</i> -гексан)	20	300	450
6	$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (циклогексан)	25	300	450
7	$\text{C}_6\text{H}_6$ (бензол)	2	260	400
8	$\text{CHCl}_3$ (хлороформ)	4	260	400
9	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (диэтиловый эфир)	8	260	400
10	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин)	16	260	400
11	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ацетон)	32	260	400
12	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (этанол)	3	260	400
13	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (уксусная кислота)	6	260	400
14	$\text{CH}_4\text{O}$ (метанол)	9	260	400
15	$\text{CH}_2\text{O}_2$ (муравьиная кислота)	18	260	400
16	$\text{C}_7\text{H}_8$ (толуол)	30	350	450

Номер варианта	Вещество	$m$ , кг	$T_1$ , К	$T_2$ , К
17	$C_8H_{10}$ ( <i>о</i> -ксилол)	4	550	250
18	$C_2H_6O$ (этанол)	6	300	400
19	$C_{10}H_8$ (нафталин)	12	550	300
20	$C_7H_8$ (толуол)	24	450	260
21	$C_6H_{14}$ ( <i>н</i> -гексан)	6	450	200
22	$C_6H_{12}$ (циклогексан)	7	400	260
23	$C_6H_6$ (бензол)	11	400	260
24	$C_{10}H_8$ (нафталин)	15	400	250
25	$C_4H_{10}O$ (этиловый эфир)	17	400	260
26	$C_3H_6O$ (ацетон)	64	400	260
27	$C_3H_6O$ (ацетон)	30	400	260
28	$C_2H_6O$ (этанол)	35	400	260
29	$C_2H_4O_2$ (уксусная кислота)	40	400	260
30	$CH_4O$ (метанол)	38	400	260

**Задача 2.2.** Вычислить изменение энтропии при смешении  $V_A$  м<sup>3</sup> газа А при температуре  $T_A$  и  $V_B$  м<sup>3</sup> газа В при температуре  $T_B$ . Процесс осуществляется при постоянном объеме. Принять, что данные вещества подчиняются законам идеальных газов, начальное давление 101 325 Па, конечное давление смеси  $P$ .

Номер варианта	Газ А	$V_A \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup>	$T_A$ , К	Газ В	$V_B \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup>	$T_B$ , К	$P$ , Па
1	H <sub>2</sub>	1	263	N <sub>2</sub>	8	298	101 325
2	H <sub>2</sub> O	3	268	Cl <sub>2</sub>	6	303	101 325
3	CH <sub>4</sub>	5	271	Xe	4	308	101 325
4	CO	7	273	Kr	2	313	131 722
5	CO <sub>2</sub>	9	277	Ne	8	323	172 252
6	O <sub>2</sub>	1	280	F <sub>2</sub>	6	333	303 975
7	He	3	283	Ar	4	263	70 927
8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5	287	H <sub>2</sub>	2	268	141 855
9	N <sub>2</sub>	7	293	H <sub>2</sub> O	8	271	40 530
10	Cl <sub>2</sub>	9	298	CH <sub>4</sub>	6	303	101 325
11	Xe	1	303	CO	4	263	101 325

Номер варианта	Газ А	$V_A \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup>	$T_A$ , К	Газ В	$V_B \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup>	$T_B$ , К	$P$ , Па
12	Kr	3	308	CO <sub>2</sub>	2	268	101 325
13	Ne	5	313	O <sub>2</sub>	8	271	131 722
14	F <sub>2</sub>	7	323	He	6	273	172 252
15	Ar	9	333	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4	277	303 975
16	H <sub>2</sub>	1	263	Kr	2	280	70 927
17	H <sub>2</sub> O	3	268	Ne	8	283	141 855
18	CH <sub>4</sub>	5	271	F <sub>2</sub>	6	287	40 530
19	CO	7	273	Ar	4	293	206 450
20	CO <sub>2</sub>	9	277	H <sub>2</sub>	2	298	101 325
21	O <sub>2</sub>	1	280	H <sub>2</sub> O	8	303	101 325
22	He	3	283	CH <sub>4</sub>	6	308	101 325
23	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5	287	H <sub>2</sub>	4	313	131 722
24	N <sub>2</sub>	7	293	H <sub>2</sub> O	2	323	172 252
25	Cl <sub>2</sub>	9	298	CH <sub>4</sub>	8	333	303 975
26	Xe	1	303	CO	6	263	70 927
27	Kr	3	308	CO <sub>2</sub>	4	268	141 855
28	Ne	5	313	O <sub>2</sub>	2	271	40 530
29	F <sub>2</sub>	7	323	He	8	273	192 517
30	Ar	9	333	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6	277	101 325

**Задача 2.3.** Вычислить изменение энтропии для процессов перехода 1 моль газа А из состояния 1 ( $P_1 = 101\,325$  Па,  $T_1 = 298$  К) в состояние 2 ( $P_2, T_2$ ).

Номер варианта	Газ А	$P_2$ , Па	$T_2$ , К
1	H <sub>2</sub>	133	250
2	H <sub>2</sub> O	1300	300
3	He	13 300	350
4	CH <sub>4</sub>	133 000	400
5	CO	133	450
6	CO <sub>2</sub>	1300	500
7	O <sub>2</sub>	13 300	550
8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	133 000	600
9	N <sub>2</sub>	133	650
10	F <sub>2</sub>	1300	700

Номер варианта	Газ А	$P_2$ , Па	$T_2$ , К
11	Cl <sub>2</sub>	13 300	750
12	Ne	133 000	800
13	Ar	133	850
14	Kr	1300	900
15	Xe	13 300	950
16	H <sub>2</sub>	133 000	250
17	H <sub>2</sub> O	133	300
18	He	1300	350
19	CH <sub>4</sub>	13 300	400
20	CO	133 000	450
21	CO <sub>2</sub>	133	500
22	O <sub>2</sub>	1300	550
23	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13 300	600
24	N <sub>2</sub>	133 000	650
25	F <sub>2</sub>	133	700
26	Cl <sub>2</sub>	1300	750
27	Ne	13 300	800
28	Ar	133 000	850
29	Kr	133	900
30	Xe	1300	950

**Задача 2.4.** Имеются два сосуда, изолированные от внешней среды. В одном находится  $n_1$  моль твердого,  $n_2$  моль жидкого вещества А при температуре плавления, в другом  $n_1$  моль твердого и  $n_2$  моль жидкого вещества В при температуре плавления. Оба сосуда приводятся в соприкосновение. Определить, в каком направлении будет проходить процесс в системе; какое вещество – А или В – будет плавиться или затвердевать. При каких условиях система придет в равновесие ( $T$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ )? Вычислить изменение энтропии системы при переходе из исходного состояния в равновесное. Обратим или необратим данный процесс? Необходимые справочные данные взять в прил. 12, 16, 17.

Номер варианта	Вещество		$n_1$ , моль	$n_2$ , моль
	А	В		
1	H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0,2	0,8
2	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH	0,3	0,7
3	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,4	0,6
4	H <sub>2</sub> O	HCOOH	0,5	0,5
5	H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0,6	0,4
6	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,7	0,3
7	HCOOH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0,8	0,2
8	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	0,9	0,1
9	HCOOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,1	0,9
10	HCOOH	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0,2	0,8
11	HCOOH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,3	0,7
12	HCOOH	H <sub>2</sub> O	0,4	0,6
13	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0,5	0,5
14	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,6	0,4
15	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	0,7	0,3
16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0,8	0,2
17	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	0,9	0,1
18	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	HCOOH	0,1	0,9
19	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	0,2	0,8
20	CH <sub>3</sub> COOH	HCOOH	0,3	0,7
21	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,4	0,6
22	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0,5	0,5
23	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0,6	0,4
24	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,7	0,3
25	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	0,8	0,2
26	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	HCOOH	0,9	0,1
27	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,1	0,9
28	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH	0,2	0,8
29	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0,3	0,7
30	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,4	0,6

## 2.5. Условия равновесия и характеристические функции

Критерием равновесия изолированной системы (т.е. системы, которая не обменивается с внешней средой ни теплом, ни работой) является соотношение

$$dS = 0.$$

Однако если система не изолирована от внешнего мира и может каким-либо образом с ним взаимодействовать, то условия равновесия будут иными.

Запишем объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики в виде

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (2.15)$$

Для сложной системы

$$TdS \geq dU + PdV + \delta W'. \quad (2.16)$$

Когда в простой системе осуществляются только обратимые процессы, то

$$TdS = dU + PdV. \quad (2.17)$$

Если в сложной системе реализуются обратимые процессы, то

$$TdS = dU + PdV + \delta W'. \quad (2.18)$$

Для систем, единственным видом работы которых является работа расширения (простые системы), наиболее интересны четыре вида условий взаимодействия системы с окружающей средой:

- 1)  $V = \text{const}, S = \text{const}$ ;
- 2)  $V = \text{const}, T = \text{const}$ ;
- 3)  $P = \text{const}, S = \text{const}$ ;
- 4)  $P = \text{const}, T = \text{const}$ .

Критерии равновесия для каждого из этих четырех случаев взаимодействия системы с окружающей средой определяются следующим образом:

1. Условия взаимодействия:  $V = \text{const}$ ,  $S = \text{const}$ . Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для простых систем (2.15) запишем в виде

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (2.19)$$

Из этого соотношения видно, что если в системе изменения объема и энтропии равны нулю ( $dV = 0$ ,  $dS = 0$ ), то выполняется условие

$$dU \leq 0. \quad (2.20)$$

В состоянии равновесия

$$dU = 0. \quad (2.21)$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия внутренняя энергия простой системы убывает и достигает минимума в состоянии равновесия. Другими словами, внутренняя энергия, так же как и энтропия, определяет направление процесса.

2. Условия взаимодействия:  $P = \text{const}$ ,  $S = \text{const}$ . Преобразуя величину  $PdV$  к виду

$$PdV = d(PV) - VdP \quad (2.22)$$

и учитывая определение энтальпии для простых систем ( $H = U + PV$ ), уравнение (2.15) запишем в виде

$$dH \leq TdS + VdP. \quad (2.23)$$

Отсюда видно, что любой процесс в рассматриваемой системе, у которой  $dP = 0$ ,  $dS = 0$ , протекает таким образом, что выполняется условие

$$dH \leq 0. \quad (2.24)$$

В состоянии равновесия

$$dH = 0. \quad (2.25)$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия энтальпия такой системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.



3. Условия взаимодействия:  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ . Записав величину  $TdS$  в виде

$$TdS = d(TS) - SdT, \quad (2.26)$$

преобразуем уравнение (2.15):

$$d(U - TS) \leq -SdT - pdV. \quad (2.27)$$

Введя обозначение

$$F = U - TS, \quad (2.28)$$

запишем (2.27) в виде

$$dF \leq -SdT - pdV. \quad (2.29)$$

Термодинамическая функция  $F$  называется *энергией Гельмгольца*, или *изохорно-изотермическим потенциалом*. Поскольку эта функция образована из функций состояния  $U$  и  $S$ , она также является функцией состояния.

Из (2.29) следует, что в системе, для которой  $dT = 0$  и  $dV = 0$ , должно выполняться условие

$$dF \leq 0. \quad (2.30)$$

Следовательно, в состоянии равновесия

$$dF = 0. \quad (2.31)$$

Таким образом, с приближением системы к состоянию равновесия изохорно-изотермический потенциал убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

4. Условия взаимодействия:  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ . С учетом уравнений (2.22) и (2.26) формулу (2.15) можно записать в следующем виде:

$$d(U + PV - TS) \leq -SdT + VdP. \quad (2.32)$$

Обозначая

$$G = U + PV - TS = H - TS, \quad (2.33)$$

выразим (2.32) в виде

$$dG \leq -SdT + VdP. \quad (2.34)$$

Термодинамическая функция  $G$  называется *энергией Гиббса*, или *изобарно-изотермическим потенциалом*. Эта функция, так же как и энергия Гельмгольца, образована из функций состояния  $H$  и  $S$ , поэтому является функцией состояния.

Из (2.34) видно, что в системе, при постоянных температуре и давлении, любой процесс протекает таким образом, что выполняется условие

$$dG \leq 0. \quad (2.35)$$

Следовательно, в состоянии равновесия

$$dG = 0. \quad (2.36)$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия изобарно-изотермический потенциал системы, у которой постоянны температура и давление, убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

В тех случаях, когда система помимо работы расширения производит и другие виды работ (сложная система), критерии равновесия будут несколько иными. Для такой системы из объединенного первого и второго законов термодинамики, записанного в виде (2.16)  $TdS \geq dU + PdV + \delta W'$ , для рассмотренных выше четырех случаев взаимодействия системы с окружающей средой получим следующие результаты:

1. Для условий взаимодействия  $V = \text{const}$ ,  $S = \text{const}$

$$dU + \delta W' \leq 0 \quad (2.37)$$

и в состоянии равновесия работа равна убыли внутренней энергии:

$$dU = -\delta W'. \quad (2.38)$$

2. Для условий взаимодействия  $p = \text{const}$ ,  $S = \text{const}$

$$dH + \delta W' \leq 0 \quad (2.39)$$

и в состоянии равновесия работа равна убыли энтальпии

$$dH = -\delta W'. \quad (2.40)$$

3. Для условий взаимодействия  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$

$$dF + \delta W' \leq 0 \quad (2.41)$$

и в состоянии равновесия работа равна убыли изохорно-изотермического потенциала:

$$dF = -\delta W'. \quad (2.42)$$

4. Для условий взаимодействия  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$

$$dG + \delta W' \leq 0 \quad (2.43)$$

и в состоянии равновесия работа равна убыли изобарно-изотермического потенциала:

$$dG = -\delta W'. \quad (2.44)$$

Функции  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  называются *характеристическими*.

Из уравнений (2.38), (2.40), (2.42) и (2.44) следует, что работа, которая может быть совершена сложной системой при данных условиях взаимодействия с окружающей средой (за вычетом работы расширения), равна убыли соответствующих характеристических функций. Поскольку в состоянии равновесия работа, совершенная системой, максимальна при определенных внешних условиях [см. уравнения (2.38), (2.40), (2.42) и (2.44)], характеристические функции  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  называют *термодинамическими потенциалами*.

В действительности все они представляют частные виды свободной энергии, т.е. энергии, способной совершать полезную работу. Однако по традиции это название оставлено за изохорно-изотермическим потенциалом  $F$ . Точно так же иногда энергию Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) называют свободной энтальпией.

Характеристические функции обладают следующим важным свойством: если известна характеристическая функция, выраженная через свои переменные, то из нее можно вычислить любую термодинамическую величину. Из объединенного первого и второго законов термодинамики, записанного в виде

$$dU = TdS - PdV, \quad (2.45)$$

следует (на основе свойств полного дифференциала), что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (2.46)$$

Таким образом, если функция  $U$  выражена через свои переменные  $V$  и  $S$ , то частные производные по одной из переменных при неизменности другой позволяют определить значения  $P$  и  $T$  для простой системы. Другими словами, изменение внутренней энергии вследствие изменения энтропии при постоянстве объема физически вызвано сообщением теплоты в обратимом и изохорическом процессе. Изменение внутренней энергии системы вследствие изменения объема при постоянстве энтропии в обратимом адиабатическом процессе физически вызвано совершением работы. Таким образом, определены все термические и механические свойства системы. Именно поэтому данная функция является характеристической.

Точно так же могут быть определены свойства системы с помощью других характеристических функций. Из уравнения

$$dH = TdS + VdP \quad (2.47)$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (2.48)$$

Записав выражение для энергии Гельмгольца в виде полного дифференциала (для простой системы) в виде

$$dF = -SdT - PdV, \quad (2.49)$$

получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (2.50)$$

Наконец, используя выражение энергии Гиббса, записанной в виде полного дифференциала

$$dG = -SdT + VdP, \quad (2.51)$$

имеем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (2.52)$$

Следовательно, если та или иная характеристическая функция выражена через свои переменные, то дифференцирование ее по одной из переменных при условии неизменности другой позволяет определить все остальные параметры и другие термодинамические потенциалы.

Можно заметить, что одна из переменных в каждой из четырех пар независимых переменных принадлежит группе тепловых величин ( $T$  и  $S$ ), а другая – группе механических величин ( $P$  и  $V$ ).

Наибольшее значение в конкретных термодинамических расчетах имеют энергия Гиббса  $G$  и энергия Гельмгольца  $F$ , так как их естественные переменные наиболее удобны для химии.

Расчет изменения функций  $F$  и  $G$  в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два из них на примере энергии Гиббса:

1. По определению,  $G = H - TS$ . Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции определяется по формуле

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (2.53)$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования, а стандартное изменение энтропии – по абсолютным энтропиям участников реакции.

2. Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum nG_{f,298(\text{прод})}^0 - \sum nG_{f,298(\text{исх})}^0. \quad (2.54)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций об-

разования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 атм (стандартное состояние).

При других постоянных температурах изменение энергии Гиббса в химической реакции определяется по формуле

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (2.55)$$

## 2.6. Уравнения Гиббса – Гельмгольца

Заменяя в уравнениях (2.28) и (2.32) значения энтропии  $S$  соответственно через (2.50) и (2.52) и записав (2.28) и (2.32) относительно внутренней энергии  $U$  и энтальпии  $H$  с учетом того, что работа может быть произведена системой в изохорных и изобарных условиях, получаем

$$\begin{aligned} U &= F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \\ H &= G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Уравнения (2.56) называются уравнениями Гиббса – Гельмгольца. Они играют важную роль в химической термодинамике. При изохорно-изотермических условиях из (2.42) следует, что  $\Delta F = -W'$  (это может быть любой вид работы, кроме работы расширения), т.е. полезная работа равна убыли энергии Гельмгольца. Можно записать следующее выражение:

$$-\Delta U = W'_{V,T} - T\left(\frac{\partial W'_{V,T}}{\partial T}\right)_V. \quad (2.57)$$

Аналогичным образом для термодинамического процесса, протекающего в сложной системе, находящейся в изобарно-изотермических условиях, можно записать на основе (2.44) и (2.52) следующее выражение:

$$-\Delta H = W'_{P,T} - T\left(\frac{\partial W'_{P,T}}{\partial T}\right)_P. \quad (2.58)$$

В случае, если процесс, протекающий в системе, сопровождается химическими превращениями, величина  $W'$  представляет собой работу, совершающуюся в процессе химической реакции. Поскольку тепловой эффект химической реакции  $Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$ , а тепловой эффект  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ , то уравнения Гиббса – Гельмгольца теперь могут быть представлены в виде

$$-\Delta Q_V = W'_{V,T} - T \left( \frac{\partial W'_{V,T}}{\partial T} \right)_V. \quad (2.59)$$

$$-\Delta Q_p = W'_{p,T} - T \left( \frac{\partial W'_{p,T}}{\partial T} \right)_p. \quad (2.60)$$

Уравнения Гиббса – Гельмгольца в этой форме находят широкое применение в химической термодинамике. Они, в частности, позволяют определять такую важную характеристику химической реакции, как тепловой эффект, не путем термохимических измерений, а косвенным образом – измеряя работу  $W'$  в процессе химической реакции и вычисляя величину  $\frac{\partial W'}{\partial T}$ . Эти уравнения особенно часто применяются при расчете термодинамических характеристик обратимых гальванических элементов.

## 2.7. Химический потенциал

Перейдем к рассмотрению систем, состав которых может меняться при протекании химических реакций или в результате обмена с окружающей средой.

До сих пор мы принимали, что для равновесия необходимо выполнение следующих условий в любой точке системы:

$$T = \text{const}, P = \text{const}.$$

Эти условия являются необходимыми, но недостаточными, если в системе меняется количество вещества или соотношение компонентов.

В системах с переменным составом количество вещества  $n$  не является постоянным, а представляет собой новую термодинамическую переменную. Поэтому уравнения для полных дифференциалов функций  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  должны быть записаны с учетом зависимости этих функций от количества веществ  $n_i$ . Например, если  $U = f(S, V, n_1, n_2, \dots)$ , то

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} dn_i = \\ &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P, S, n_j \neq n_i} dn_i = \\ &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j \neq n_i} dn_i = \\ &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned} \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j \neq n_i} dn_i = \\ &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned} \quad (2.64)$$

где величина

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} \end{aligned} \quad (2.65)$$

характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества при фиксированных естественных переменных и неизменных



количествах остальных веществ. Функцию  $\mu$  называют *химическим потенциалом*. Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при массопереносе. Как и остальные интенсивные переменные (в соответствующих процессах), химический потенциал вещества по мере протекания процесса выравнивается и в момент достижения равновесия становится одинаковым во всех сосуществующих фазах.

Самопроизвольные процессы в химических системах при постоянных  $P$  и  $T$  всегда направлены в сторону уменьшения энергии Гиббса  $G$ . В этом случае два первых слагаемых в уравнении (2.64) обратятся в нуль, так как  $dT = 0$ ,  $dP = 0$ . При этом получаем

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.66)$$

Учитывая (2.35), из уравнения (2.66) получаем

$$\sum_i \mu_i dn_i \leq 0. \quad (2.67)$$

Для равновесной системы соотношение (2.67) имеет вид

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (2.68)$$

Уравнение (2.68) является общим условием равновесия в системе с переменным количеством компонентов при постоянных давлении и температуре, которое выражено через химические потенциалы компонентов системы.

## 2.8. Летучесть. Активность

Практическое использование термодинамических уравнений состояния связано с большими трудностями в вычислениях. Например, изменение энергии Гиббса при изотермическом процессе в соответствии с уравнением (2.51) должно быть

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP. \text{ Но для нахождения этого интеграла необходимо}$$

подставить в подынтегральное выражение зависимость  $V$  от  $P$ . Для идеального газа эта задача решается с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона. Для этого случая имеем

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (2.69)$$

Совершенно иначе обстоит дело с реальным газом, для которого уравнение состояния гораздо сложнее, и под знаком интеграла будет стоять значительно более сложная функция.

В 1901 г. Льюис предложил для вычисления энергии Гиббса и химического потенциала реального газа использовать те же выражения, что и для вычисления соответствующих функций идеального газа. Отличие в том, что в них вместо давления подставляют переменную  $f$ , названную *летучестью* (по-английски fugacity). Летучесть (или, как ее иногда называют, *фугитивность*) можно определить как давление, которое должна была производить данная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система. Это как бы исправленное давление. Летучесть характеризует отклонение реального газа от идеального состояния. С приближением реального газа к идеальному состоянию летучесть  $f$  по величине приближается к давлению  $P$ , так что при всех давлениях обе величины становятся равными, т.е.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1. \quad (2.70)$$

Из (2.70) видно, что летучесть и давление имеют одинаковые единицы измерения. Отношение летучести к давлению называют коэффициентом летучести  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{f}{P}. \quad (2.71)$$

Коэффициенты летучести как функции давления и температуры для многих веществ приводятся в физико-химических справочниках. Летучесть была введена в термодинамическую

практику в первую очередь для вычисления химических потенциалов газов. Но применение летучести этим не ограничивается. Летучесть можно использовать и тогда, когда чистое вещество находится в жидкой или твердой фазе. Вещество в состоянии насыщенного пара находится в равновесии с этим веществом в жидкой или твердой фазе. Таким образом, стандартные части химического потенциала вещества, находящегося в разных фазовых состояниях, могут быть отсчитаны от одного и того же стандартного состояния.

Наряду с летучестью для анализа поведения растворов и особенно для анализа фазовых равновесий в растворах используется еще одна величина, называемая активностью компонента раствора. Ее определение близко к определению летучести, и аналитически она формулируется так:

$$\ln a_i(P, T, X_1, X_2, \dots) = \frac{\mu_i(P, T, X_1, X_2, \dots) - \mu_i^{\text{ст}}}{RT}, \quad (2.72)$$

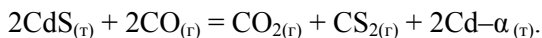
где  $a_i$  – активность  $i$ -го компонента;  $\mu_i^{\text{ст}}$  – химический потенциал этого компонента в состоянии, принимаемом за стандартное.

Для конденсированной системы в качестве стандартного состояния, как правило, выбирают состояние чистого вещества (в жидкой или твердой фазе), находящегося под давлением в 1 атм и при данной температуре.

При вычислении летучести стандартным является состояние идеализированного газа при давлении в 1 атм, в то время как при вычислении активности таковым является состояние чистой жидкости (чистого кристалла) при общем давлении в 1 атм.

### Пример 2.9

Выяснить возможность получения металлического кадмия из сульфида кадмия (II) по реакции



### Решение

В данном случае достаточно определить стандартное изменение энергии Гиббса, происходящее в результате рассматриваемой реакции.

Проще всего для этого воспользоваться значениями энергии Гиббса образования  $\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль [13]:

Вещество	$\text{CO}_{2(\text{r})}$	$\text{CS}_{2(\text{r})}$	$\text{Cd}-\alpha_{(\text{r})}$	$\text{CdS}_{(\text{r})}$	$\text{CO}_{(\text{r})}$
$\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	-394,37	66,55	0,00	-153,16	-137,15

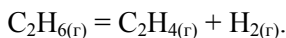
Воспользовавшись уравнением (2.54), получаем

$$\Delta G_{298}^0 = -394,37 + 66,65 + 2 \cdot 0,00 - [2(-153,16) + (-137,15)] = 252,88 \text{ кДж.}$$

Таким образом, данная реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекать не может.

### Пример 2.10

Установлено, что химические процессы, для которых изменение энергии Гиббса отрицательно, можно использовать в химической технологии. Определить температурные границы технологического использования реакции:



### Решение

По данным задачи требуется определить выполнение условия

$$\Delta G^0 = (\Delta H^0 - T\Delta S^0) \leq 0.$$

Для этого необходимо и достаточно, чтобы  $T \geq \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$ . Допуская, что  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  не зависят от температуры, заменим их на стандартные значения. Тогда решение задачи сведется к определению  $T \geq \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$ . Значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  определим, воспользовавшись уравнениями 1.25 и 2.14. Необходимые справочные данные берем из прил. 12.

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)
$C_2H_{6(g)}$	- 84,67	229,49
$C_2H_{4(g)}$	52,30	219,45
$H_{2(g)}$	0,00	130,52

По этим данным имеем:

$$\Delta H^0 = 52,30 + 0,00 - (- 34,67) = 136,97 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0 = 219,45 + 130,52 - 229,49 = 120,48 \text{ Дж/К}.$$

Далее, воспользовавшись ранее выведенным выражением, получаем

$$T \geq \frac{136,97 \cdot 10^3}{120,48} = 1137 \text{ К} = 868 \text{ }^\circ\text{С}.$$

При температуре выше рассчитанной данная реакция может использоваться в химической технологии.

### Пример 2.11

При температуре 298 К смешали 2 моль кислорода и 1 моль азота. Исходные давления газов и давление смеси ( $P_{O_2}^{\text{исх}}, P_{N_2}^{\text{исх}}, P$ ) одинаковы и равны 101 325 Па. Парциальные давления газов в смеси ( $P_{O_2}, P_{N_2}$ ) составляют 67 550 и 33 775 Па соответственно. Вычислить изменение энергии Гиббса, изменение энтропии и изменение энтальпии ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$ ) процесса смешения.

#### Решение

Поскольку процесс смешения газов необратим, заменяем его суммой обратимых процессов, протекающих в тех же условиях (граничных):

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0,$$

где  $\Delta G_1^0$  и  $\Delta G_2^0$  – изменения энергии Гиббса азота и кислорода за счет изменения давления от исходного давления ( $P_i^{\text{исх}}$ ) до парциального давления ( $P_i$ ) в процессе смешения. Согласно уравнению (2.69)

$$\Delta G_1^0 = \Delta G_{N_2}^0 = RT \ln \frac{P_{N_2}}{P_{N_2}^{\text{исх}}};$$

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_{O_2}^0 = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{N_2}^{\text{исх}}}.$$

Поскольку исходные давления газов равны конечному давлению смеси, согласно уравнению Дальтона можно записать:

$$\frac{P_{N_2}}{P_{N_2}^{\text{исх}}} = \frac{P_{N_2}}{P} = X_{N_2} = 0,33;$$

$$\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{\text{исх}}} = \frac{P_{O_2}}{P} = X_{O_2} = 0,67.$$

После подстановки чисел и вычислений получаем

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= RT(\ln X_{N_2} + 2 \ln X_{O_2}) = \\ &= 8,314 \cdot 298 (\ln 0,33 + 2 \ln 0,67) = -4800 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Вычисляем  $\Delta S^0$  с учетом уравнений (2.46):

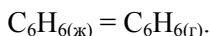
$$\Delta S^0 = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{P, X} = -R \ln X_{N_2} - 2R \ln X_{O_2} = 16,10 \text{ Дж/К.}$$

Для вычисления  $\Delta H^0$  используем уравнение (2.53):

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta G^0 + T \Delta S^0 = RT \ln X_{N_2} + \\ &+ 2 RT \ln X_{O_2} - RT \ln X_{N_2} - 2 RT \ln X_{O_2} = 0. \end{aligned}$$

### Пример 2.12

Рассчитать изменение энергии Гиббса и изменение энергии Гельмгольца для 1 моль бензола в следующем изотермическом процессе:



Начальное давление  $P_1 = 101\,325$  Па, конечное давление  $P_2 = 91\,200$  Па. Нормальная температура кипения ( $T_{н.т.к.}$ ) = 353,3 К. Считать газообразный бензол идеальным газом.

*Решение*

Представим себе, что процесс идет в две стадии:

1) при  $P_1 = 101\,325$  Па,  $C_6H_{6(ж)} = C_6H_{6(г)}$ ;

2)  $C_6H_{6(г)} (P_1 = 101\,325 \text{ Па}) = C_6H_{6(г)} (P_2 = 91\,200 \text{ Па})$ .

Поскольку  $\Delta G$  не зависит от пути процесса, то

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2;$$

$$dG = VdP - SdT.$$

В первой стадии и температура, и давление не меняются, следовательно,  $\Delta G_1 = 0$ .

Во второй стадии температура не изменяется, следовательно,  $dG_2 = VdP$ . Если принять, что пары бензола – идеальный газ, то, осуществив замену  $V = \frac{RT}{P}$ , получим

$$\begin{aligned} \Delta G_2 &= \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} RT \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = \\ &= 8,314 \cdot 353 \cdot \ln \frac{91\,200}{101\,325} = -309,86 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Соответственно  $\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2$ ;

$$dF = -PdV - SdT.$$

В первой стадии температура и давление постоянны. С учетом того что объем пара много больше объема жидкости ( $V_{(г)} \gg V_{(ж)}$ ), получим:

$$\begin{aligned} \Delta F_1 &= \int_{V_{ж}}^{V_{г}} PdV = \frac{P\Delta V}{V} = -P(V_{г} - V_{ж}) = -PV_{г} = \\ &= -RT = -8,314 \cdot 353 = -2934,84 \text{ Дж/моль}; \end{aligned}$$

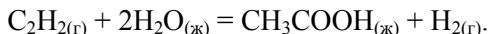
$$\Delta F_2 = - \int_{V_1}^{V_2} RT d \ln V = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ при } T = \text{const } \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2};$$

$$\Delta F_2 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 8,314 \cdot 353 \ln \frac{91200}{101325} = -308,98 \text{ Дж/моль}.$$

$$\Delta F = -2934,84 - 308,98 = -3243,82 \text{ Дж/моль}.$$

### Пример 2.13

Определить изменение энтальпии, изменение энтропии, изменение внутренней энергии, изменение энергии Гиббса, изменение энергии Гельмгольца при температуре 298 К и стандартном давлении ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta U^0$ ,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta F^0$ ) для реакции



#### Решение

Справочные данные, необходимые для расчетов, берем в прил. 12.

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	226,75	200,82
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,84	69,96
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$	-484,09	159,83
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0,00	130,52

Тепловой эффект реакции, согласно закону Гесса,

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \sum (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{прод}} - \sum (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{исх}} = \\ &= -484,09 + 0,00 - (2 \cdot (-285,84) + 226,75) = -139,16 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

$$\Delta U_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - P\Delta V = \Delta H_{298}^0 - \Delta nRT.$$

При расчете  $\Delta n$  учитывают стехиометрические коэффициенты только газообразных веществ:

$$\Delta n = n_{\text{H}_2} - n_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1 - 1 = 0.$$

Следовательно,  $\Delta U_{298}^0 = \Delta H_{298}^0$ .

Изменение энтропии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= \sum (S_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum (S_{298}^0)_{\text{исх}} = \\ &= 159,83 + 130,52 - (2 \cdot 69,96 + 200,82) = -50,39 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Энергия Гиббса для реакции



$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 =$$

$$= -139,16 - 298 \cdot (-50,39) \cdot 10^{-3} = -124,14 \text{ кДж}.$$

$$\Delta F_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 - P\Delta V.$$

Для данной реакции  $P\Delta V = 0$ . Следовательно,  $\Delta F_{298}^0 = \Delta G_{298}^0$ .

### Пример 2.14

Рассчитать изменение энергии Гиббса в реакции  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$  при температуре 500 К и парциальных давлениях 3 атм. Определить, будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях. Газы считать идеальными.

#### Решение

Справочные данные, необходимые для расчетов, берем в прил. 12.

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)
CO	-110,5	197,6	29,14
O <sub>2</sub>	0	205,0	29,40
CO <sub>2</sub>	-393,5	213,7	34,11

Рассчитаем величины  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$ ,  $\Delta C_{P,298}^0$  для химической реакции, принимая, что  $\Delta C_P = \text{const}$ :

$$\Delta H_{298}^0 = -393,5 - (-110,5) = -283,0 \text{ Дж}.$$

$$\Delta S_{298}^0 = 213,7 - 197,6 - \frac{1}{2} \cdot 205,0 = -86,4 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta C_{P,298}^0 = 34,11 - 29,14 - \frac{1}{2} \cdot 29,40 = -9,73 \text{ Дж/К}.$$

Стандартный тепловой эффект реакции при 500 К можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_{500}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = -283000 + \\ + (-9,73) \cdot (500 - 298) = -285,9 \text{ кДж.}$$

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К можно рассчитать по формуле

$$\Delta S_{500}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p \frac{dT}{T} = -86,4 + (-9,73) \cdot \ln \frac{500}{298} = -91,4 \text{ Дж/К.}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К:

$$\Delta G_{500}^0 = \Delta H_{500}^0 - 500 \Delta S_{500}^0 = -285900 - 500 \cdot (-91,4) = -240,2 \text{ кДж.}$$

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 3 атм необходимо проинтегрировать уравнение (2.52) и использовать условие идеальности газов ( $\Delta V = \Delta nRT/P$ ,  $\Delta n$  – изменение числа молей газов в реакции):

$$\Delta G_{(P_2)} = \Delta G_{(P_1)} + \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP = \Delta G_{(P_1)} + \Delta nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = -240\,200 + \\ + (-0,5) \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot \ln 3 = -242,5 \text{ кДж.}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

### Пример 2.15

Два моля гелия (идеальный газ, молярная теплоемкость  $C_p = 5/2R$ ) нагревают от 100 до 200 °С при  $P = 1$  атм. Вычислить изменение энергии Гиббса в этом процессе, если известно значение энтропии гелия:  $S_{373}^0 = 131,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ . Можно ли этот процесс считать самопроизвольным?

#### Решение

Изменение энергии Гиббса при нагревании от 373 до 473 К можно найти, проинтегрировав частную производную по температуре (2.52):

$$\Delta G = G_{473} - G_{373} = - \int_{373}^{473} S(T) dT.$$

Зависимость энтропии от температуры при постоянном давлении определяется изобарной теплоемкостью:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

В результате интегрирования этого выражения от 373 К до  $T$  получаем:

$$S(T) = n(S_{373}^0 + \int_{373}^T C_P \frac{dT}{T}) = n(S_{373}^0 + C_P \ln T - C_P \ln 373).$$

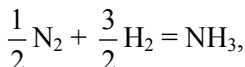
Подставляя это выражение в интеграл от энтропии, находим

$$\Delta G = - \int_{373}^{473} S(T) dT = -26\,850 \text{ Дж}.$$

Процесс нагревания не обязан быть самопроизвольным, так как уменьшение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания процесса только при  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$ .

### Пример 2.16

Рассчитать  $\Delta G^0$  при  $T = 400$  К для реакции



если  $\Delta G_{298}^0 = -16,635$  кДж/моль. Недостающие данные взять в прил. 12.

#### Решение

Изменение энергии Гиббса реакции рассчитываем по уравнению

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = -\Delta S.$$

$$\int_{\Delta G_{T_1}^0}^{\Delta G_{T_2}^0} d\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT; \quad \int_{\Delta G_{298}^0}^{\Delta G_{400}^0} d\Delta G = - \int_{298}^{400} \Delta S^0 dT;$$

$$\Delta G_{400}^0 = \Delta G_{298}^0 - \int_{298}^{400} \Delta S^0 dT.$$

В зависимости от степени точности задачу можно решать следующими способами:

*1-й способ.* Допускаем, что энтропия реакции не зависит от температуры, т.е.  $\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{400}^0$ . Из прил. 12 находим:

Вещество	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , Дж/(моль·К)	191,5	130,6	192,7

$$\Delta S_{298}^0 = 192,7 - \frac{1}{2}191,5 - \frac{3}{2}130,6 = -98,95 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta G_{400}^0 = \Delta G_{298}^0 - \int_{298}^{400} \Delta S^0 dT = -16635 + 98,95 \times \\ \times (400 - 298) = -6542,1 \text{ Дж.}$$

Полученный данным способом результат является приближенным и может дать большую ошибку.

*2-й способ.* Допускаем, что энтропия вещества зависит от температуры, т.е.  $\Delta S = f(T)$ ; эта функция имеет вид

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{C_p dT}{T};$$

энтропия реакции в зависимости от температуры рассчитывается по уравнению

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

Предположим, что  $\Delta C_T^0 = \text{const}$ , тогда

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln T - \Delta C_p \ln T_1;$$

$$\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} (\Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln T - \Delta C_p \ln T_1) dT =$$

$$= -\Delta C_p \left[ (T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1) \right] - (\Delta S_{T_1} - \Delta C_p \ln T_1)(T_2 - T_1).$$

Из прил. 12 находим:

Вещество	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$C_{p,298}^0$ , Дж/(моль·К)	29,12	28,83	35,16

$$\Delta C_p^0 = 35,16 - \frac{1}{2} \cdot 29,12 - \frac{3}{2} \cdot 28,83 = -22,645 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{400}^0 &= 22,645 \left[ (400 \cdot 2,3 \lg 400 - 298 \cdot 2,3 \lg 298) - (400 - 298) \right] - \\ &- (-98,95 + 22,145 \cdot 2,3 \lg 298)(400 - 298) + \Delta G_{298}^0 = 22,645 \cdot 585 - \\ &- (-98,95 + 128,9) \cdot 102 - 16635 = -6442,6 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Предположим, что  $C_p^0 = f(T)$ , тогда

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b T + \frac{\Delta c'}{T^2};$$

$$\begin{aligned} \Delta S_T^0 &= \Delta S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p^0 dT}{T} = \Delta S_{T_1}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{T_1} + \Delta b(T - T_1) - \\ &- \left( \frac{\Delta c'}{2T^2} - \frac{\Delta c'}{2T_1^2} \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{T_2}^0 - \Delta G_{T_1}^0 &= -a \int_{T_1}^{T_2} \ln T dT - b \int_{T_1}^{T_2} T dT + \frac{c'}{2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} - \\ &- (\Delta S_{T_1} - \Delta a \ln T_1 - \Delta b T_1 + \frac{\Delta c'}{2T_1^2}) \int_{T_1}^{T_2} dT. \end{aligned}$$

Из прил. 12 находим

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b T + \frac{\Delta c'}{T^2}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Вещество	$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	27,87	4,27	—
H <sub>2</sub>	27,28	3,26	0,502
NH <sub>3</sub>	29,80	25,48	-1,67

$$\Delta a = -25,05; \quad \Delta b = 18,46 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta c' = -2,42 \cdot 10^5.$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{T_2}^0 - \Delta G_{T_1}^0 &= -\Delta a T_2 \ln T_2 + \Delta a T_1 \ln T_1 + \Delta a T_2 - \Delta a T_1 - \frac{\Delta b T_2^2}{2} + \\ &+ \frac{\Delta b T_1^2}{2} - \frac{\Delta c'}{2T_2} + \frac{\Delta c'}{2T_1} - (\Delta S_{T_1} + \Delta a \ln T_1 + \Delta b T_1 - \frac{\Delta c'}{2T_1})(T_2 - T_1) = \\ &= 25,05 \cdot 400 \cdot 2,3 \lg 400 - 25,05 \cdot 298 \cdot 2,3 \lg 298 - 25,05 \cdot 400 + \\ &+ 25,05 \cdot 298 - \frac{18,46 \cdot 10^{-3} \cdot 400^2}{2} + \frac{18,46 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2}{2} + \frac{2,42 \cdot 10^5}{2 \cdot 400} - \\ &- \frac{2,42 \cdot 10^5}{2 \cdot 298} - (98,95 - 25,05 \cdot 2,3 \lg 298 + 18,46 \cdot 10^{-3} \cdot 298 + \\ &+ \frac{2,42 \cdot 10^5}{2 \cdot 298^2})(400 - 298) = 10\,315 \text{ Дж}; \\ \Delta G_{400}^0 &= \Delta G_{298}^0 + 10\,315 = -16\,635 + 10\,315 = -6320 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

### Задачи для самостоятельного решения

2.31. Определить изменение энтальпии, изменение энтропии, изменение внутренней энергии, изменение энергии Гиббса, изменение энергии Гельмгольца ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta U^0$ ,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta F^0$ ) при одновременном охлаждении от 2000 до 200 К и расширении от 0,5 до 1,35 м<sup>3</sup> 0,7 моль азота ( $C_V = \frac{5}{2}R$ ). Энтропия газа в исходном состоянии равна 150 Дж/(моль·К), газ можно считать идеальным.

2.32. Вычислить изменение энергии Гиббса при сжатии от 1 до 3 атм при температуре 298 К:

- 1) 1 моль жидкой воды;
- 2) 1 моль водяного пара (считать идеальным газом).

2.33. Вычислить изменение энергии Гиббса при изменении давления от 1 до 0,01 атм при температуре 298 К:

- 1) 1 моль жидкого бензола (плотность 0,89 г/см<sup>3</sup>);
- 2) 1 моль паров бензола (считать идеальным газом).

2.34. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при температуре  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 атм равно  $546\text{ Дж/моль}$ . Рассчитать энтропию паров воды при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если энтропия жидкой воды равна  $87,0\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ . При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при температуре  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?

2.35. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при температуре  $104\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 атм равно  $-437\text{ Дж/моль}$ . Рассчитать энтропию паров воды при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если энтропия жидкой воды равна  $87,0\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ . При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при температуре  $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?

2.36. Вычислить изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при температуре  $97\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 атм, энтропия жидкой и газообразной воды соответственно равна  $87,0$  и  $186,3\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ . При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при температуре  $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?

2.37. Вычислить изменение энергии Гиббса, сопровождающее изотермическое сжатие 5 л кислорода при температуре  $298\text{ K}$  и давлении от 0,1 до 1 атм. Пары кислорода считать идеальным газом.

2.38. Вычислить изменение энергии Гиббса при сжатии 7 г азота при температуре  $300\text{ K}$  и давлении от  $5,05\cdot 10^4$  до  $3,031\cdot 10^5\text{ Па}$ . (Считать азот идеальным газом.)

2.39. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{г})}$ ,  $P_{\text{исх.}} = 101325\text{ Па}$ .

1)  $P = 90\ 900\text{ Па}$ ;

2)  $P = 101\ 325\text{ Па}$ ;

3)  $P = 111\ 000\text{ Па}$ .

Температура кипения  $351\text{ K}$ , пары спирта считать идеальным газом. Какие выводы можно сделать о направлении процессов на основании полученных результатов?

2.40. При температуре  $268\text{ K}$  давление насыщенного пара твердого бензола  $2279,8\text{ Па}$ , а над переохлажденным бензолом

(жидким) давление 2639,7 Па. Вычислить изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре (пары бензола считать идеальным газом).

2.41. Теплота плавления льда при температуре 273 К равна  $334,7 \cdot 10^3$  Дж/кг. Удельная теплоемкость воды  $4,2 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К), удельная теплоемкость льда  $2,02 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К). Определить изменение энергии Гиббса, изменение энтальпии и изменение энтропии ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) при превращении 1 моль переохлажденной воды при температуре 268 К в лед.

2.42. Определить изменение энтальпии, изменение энтропии, изменение внутренней энергии, изменение энергии Гиббса, изменение энергии Гельмгольца ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ) для изотермического сжатия 1 моль идеального одноатомного газа при температуре 773 К и давлениях от  $5,06 \cdot 10^3$  до  $1,01 \cdot 10^4$  Па.

2.43. В изолированной системе при температуре 273 К 1 моль газа обратимо и изотермически расширяется от давления  $1,01 \cdot 10^7$  до  $1,01 \cdot 10^6$  Па. Вычислить значения работы, теплоты, изменение энтальпии, изменение энтропии, изменение внутренней энергии, изменение энергии Гиббса, изменение энергии Гельмгольца ( $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ) (считать газ идеальным):

- 1) для газа и для всей изолированной системы в целом;
- 2) при свободном расширении газа (расширение в вакууме необратимо), для газа и для всей изолированной системы в целом.

2.44. При температуре 298 К энтропия ромбической серы 31,92 Дж/(моль·К), а энтропия моноклинной серы 32,55 Дж/(моль·К). Энтальпии сгорания соответственно равны –297 948 и –298 246 Дж/моль. Рассчитать изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для реакции  $S_{(\text{ромб})} \rightarrow S_{(\text{мон})}$ . В первом приближении различием плотностей ромбической и моноклинной серы можно пренебречь. Какой вывод можно сделать из полученного результата?



2.45. При температуре 298 К и давлении 1 атм молярные энтропии алмаза и графита соответственно равны 2,457 и 5,73 Дж/К. Теплоты сгорания алмаза и графита соответственно равны 387,9 и 382,0 кДж/моль. Плотности алмаза и графита соответственно равны  $3,513 \cdot 10^3$  и  $2,26 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Рассчитать изменение энтальпии ( $\Delta H^0$ ) перехода алмаза в графит при стандартных условиях (температуре 298 К и давлении 1 атм). Какая форма – графит или алмаз – является стабильной при этих условиях? Может ли быть получена другая стабильная форма при повышении давления? Если да, то каким должно быть давление?

2.46. Для 1 л кислорода, взятого при температуре 298 К и давлении 506 500 Па, вычислить изменение энтальпии, изменение энтропии, изменение внутренней энергии, изменение энергии Гиббса, изменение энергии Гельмгольца ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ) и конечные значения объема и температуры ( $V$ ,  $T$ ) при адиабатическом расширении до давления 101 325 Па. Молярная теплоемкость кислорода при постоянном давлении 29,37 Дж/(моль·К), молярная энтропия при температуре 298 К и давлении 101 325 Па составляет 205,04 Дж/(моль·К).

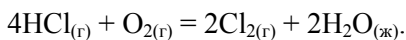
2.47. Определить, будет ли взаимодействовать этилен с водой при температуре 298 К и давлении 101 325 Па.

2.48. Определить, будет ли взаимодействовать водород с кислородом при температуре 180 К и давлении 101 325 Па.

2.49. Определить, будет ли взаимодействовать азот с водородом при температуре 700 К и давлении 101 325 Па.

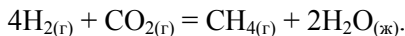
2.50. Вычислить стандартные энергии Гиббса образования ( $\Delta G_{f,298}^0$ ) жидкой и газообразной воды. Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 12.

2.51. Рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) для химической реакции:



Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 12.

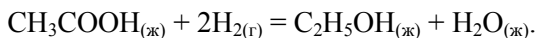
2.52. Рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) для химической реакции:



Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 12.

2.53. Рассчитать стандартную энергию Гиббса образования аммиака ( $\Delta G_f^0$ ) при температурах 298 и 400 К, приняв, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны. Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 12.

2.54. Рассчитать стандартные изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) и изменение энергии Гельмгольца ( $\Delta F^0$ ) при температуре 60 °С для химической реакции:



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре и стандартных состояниях реагентов? Теплоемкости веществ считать постоянными. Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 12.

2.55. Рассчитать стандартные изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) и изменение энергии Гельмгольца ( $\Delta F^0$ ) при температуре 700 °С для химической реакции



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре и стандартных состояниях реагентов? Теплоемкости веществ считать постоянными. Необходимые для расчета справочные данные взять в прил. 12.

2.56. Свинцовую дробь массой 200 г нагрели от 20 до 100 °С и погрузили в 1 кг воды, взятой при температуре 20 °С. Определить:

- 1) сколько теплоты было сообщено дробе при нагревании;
- 2) какой стала температура системы после смешения;
- 3) сколько теплоты сообщил свинец воде;
- 4) какие изменения произошли с внутренней энергией, энтальпией, энтропией и энергиями Гиббса и Гельмгольца в результате этого процесса?

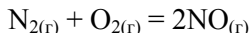
Систему считать изолированной.

2.57. При низких температурах серная кислота устойчива, а при высоких она диссоциирует по уравнению



Объяснить это явление и рассчитать температуру, при которой начнется процесс.

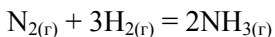
2.58. При низких температурах окисление азота кислородом по реакции



не происходит, а при высоких температурах эта реакция идет самопроизвольно.

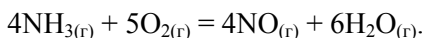
Объяснить это явление и определить температуру, выше которой эта реакция может быть использована в химической технологии.

2.59. Почему синтез аммиака по реакции



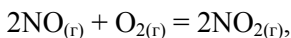
стремятся вести при более низкой температуре?

2.60. В основу современного производства азотной кислоты положена реакция



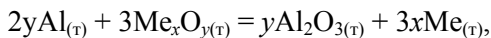
Выяснить влияние изменения температуры на протекание этого процесса. Ответ подтвердить расчетами.

2.61. Почему повышение температуры препятствует протеканию реакции



а понижение – способствует? Ответ подтвердить расчетами.

2.62. Большинство цветных металлов в промышленности получают алюмотермическим способом, в основу которого положена реакция, предложенная еще Бекетовым:

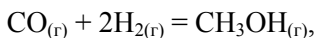


Выяснить возможность получения таким способом:

- 1) Si из  $\text{SiO}_2$  (кварц);
- 2) As из  $\text{As}_2\text{O}_3$  (арсенолит);
- 3) Ba из BaO (т).

Указать температуры проведения процесса.

2.63. Предполагают, что при синтезе метанола по реакции, проводимой при температуре 350–400 °C,

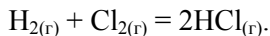


наряду с основной протекают (особенно при завышении температуры) побочные реакции:

- 1)  $\text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ;
- 2)  $2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ ;
- 3)  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{HCOH}_{(г)}$ .

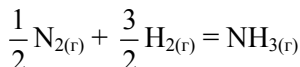
Верно ли это предположение? Ответ подтвердить расчетами.

2.64. Вывести зависимость  $\Delta G^0_T$  от  $T$  для реакции



Необходимые для расчетов справочные данные взять в прил. 12.

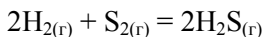
2.65. Для реакции



дано  $\Delta G^0_T = 43540 + 29,7 \lg T + 15,87 \cdot 10^{-3} T^2$ .

Вычислить изменение энтропии в ходе этой реакции при температурах 298 и 700 К. Сопоставить полученное значение со справочными данными.

2.66. Для реакции



дано  $\Delta G_T^0 = 168300 + 30,35 \lg T - 5,07 \cdot 10^{-3} T^2$ .

Вычислить изменение энтропии в ходе этой реакции при температурах 298 и 700 К. Сопоставить полученное значение со справочными данными.

### Многовариантные задачи

**Задача 2.5.** Вычислить изменение энтальпии, изменение энтропии, изменение внутренней энергии, изменение энергии Гиббса, изменение энергии Гельмгольца ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ) при смешении  $V_A$  м<sup>3</sup> газа А и  $V_B$  м<sup>3</sup> газа В при температуре  $T = 298$  К. Начальное давление газов равно 101 325 Па. Конечный объем смеси  $V_K = V_A + V_B$ . Принять, что данные вещества подчиняются законам идеальных газов.

Номер варианта	Газ А	$V_A \cdot 10^4, \text{м}^3$	Газ В	$V_B \cdot 10^4, \text{м}^3$
1	H <sub>2</sub>	1	N <sub>2</sub>	8
2	H <sub>2</sub> O	3	Cl <sub>2</sub>	6
3	CH <sub>4</sub>	5	Xe	4
4	CO	7	Kr	2
5	CO <sub>2</sub>	9	Ne	8
6	O <sub>2</sub>	1	F <sub>2</sub>	6
7	He	3	Ar	4
8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5	H <sub>2</sub>	2
9	N <sub>2</sub>	7	H <sub>2</sub> O	8
10	Cl <sub>2</sub>	9	CH <sub>4</sub>	6
11	Xe	1	CO	4
12	Kr	3	CO <sub>2</sub>	2
13	Ne	5	O <sub>2</sub>	8
14	F <sub>2</sub>	7	He	6
15	Ar	9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4
16	H <sub>2</sub>	1	Kr	2
17	H <sub>2</sub> O	3	Ne	8
18	CH <sub>4</sub>	5	F <sub>2</sub>	6

Номер варианта	Газ А	$V_A \cdot 10^4, \text{ м}^3$	Газ В	$V_B \cdot 10^4, \text{ м}^3$
19	CO	7	Ar	4
20	CO <sub>2</sub>	9	H <sub>2</sub>	2
21	O <sub>2</sub>	1	H <sub>2</sub> O	8
22	He	3	CH <sub>4</sub>	6
23	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5	H <sub>2</sub>	4
24	N <sub>2</sub>	7	H <sub>2</sub> O	2
25	Cl <sub>2</sub>	9	CH <sub>4</sub>	8
26	Xe	1	CO	6
27	Kr	3	CO <sub>2</sub>	4
28	Ne	5	O <sub>2</sub>	2
29	F <sub>2</sub>	7	He	8
30	Ar	9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6

**Задача 2.6.** При переходе вещества, пары которого подчиняются законам идеальных газов, из жидкого состояния в газообразное при температуре  $T$  и давлении 101 325 Па расходуется теплота парообразования. Принять, что теплота испарения не зависит от температуры. Вычислить изменение энтальпии, изменение энтропии, изменение внутренней энергии, изменение энергии Гиббса, изменение энергии Гельмгольца и работу расширения ( $\Delta H, \Delta S, \Delta U, \Delta G, \Delta F, W$ ) 1 моль вещества в этом процессе. Определить изменение перечисленных функций, если пары 1 моль вещества нагреваются от температуры  $T$  до  $T + 25^\circ$ : а) изохорически; б) изобарически. На сколько градусов поднялась бы температура вещества, если бы изменение внутренней энергии при переходе из жидкого состояния в газообразное выражалось в повышении температуры?

Номер варианта	Вещество	$T, \text{ К}$	Номер варианта	Вещество	$T, \text{ К}$
1	H <sub>2</sub>	20,4	16	N <sub>2</sub> O	184
2	H <sub>2</sub> O	283	17	O <sub>2</sub>	85
3	HCN	293	18	Ne	20
4	H <sub>2</sub> S	202	19	He	4
5	HCl	189	20	SO <sub>2</sub>	262

Номер варианта	Вещество	$T, K$	Номер варианта	Вещество	$T, K$
6	HBr	190	21	Cl <sub>2</sub>	231
7	HI	236	22	F <sub>2</sub>	85
8	CO	81	23	Br <sub>2</sub>	210
9	CO <sub>2</sub>	194	24	Kr	122
10	CS <sub>2</sub>	283	25	Xe	165
11	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	273	26	Ar	85
12	CNCl	251	27	Rn	211
13	N <sub>2</sub>	73	28	NO <sub>2</sub>	294
14	NH <sub>3</sub>	239,7	29	CCl <sub>4</sub>	350
15	NO	121	30	Hg	620

**Задача 2.7.** Выполнить следующие задания для приведенной реакции:

1. Что называется тепловым эффектом химической реакции? Через какие термодинамические функции состояния можно выразить тепловой эффект? По значениям стандартных энтальпий образования участвующих в реакции веществ ( $\Delta H_{f,298}^0$ ) вычислить тепловой эффект реакции при стандартных условиях ( $\Delta H_{298}^0$ ). Выделяется или поглощается тепло при протекании реакции? Эндо- или экзотермической является данная реакция?

2. Что называется молярной изобарной теплоемкостью вещества ( $C_p^0$ )? Какова зависимость молярной изобарной теплоемкости от температуры? Вывести функциональную зависимость изменения молярной изобарной теплоемкости для реакции от температуры:  $C_p^0 = f(T)$ .

3. Пользуясь законом Кирхгофа и установленной функциональной зависимостью  $C_p^0 = f(T)$ , вычислить тепловой эффект реакции при температуре  $T$  и стандартном давлении ( $\Delta H_T^0$ ). Как влияет увеличение температуры на величину теплового эффекта реакции?

4. Что характеризует энтропия системы? Качественно оценить знак изменения энтропии ( $\Delta S$ ) при протекании реакции. Объяснить полученный результат.

5. По значениям стандартных энтропий участвующих в реакции веществ ( $S_{298}^0$ ) вычислить изменение энтропии реакции при стандартных условиях ( $\Delta S_{298}^0$ ).

6. Используя функциональную зависимость  $C_p^0 = f(T)$ , вычислить изменение энтропии реакции при температуре  $T$  и стандартном давлении ( $\Delta S_T^0$ ). Как влияет повышение температуры на величину  $\Delta S^0$ ?

7. Что характеризует энергия Гиббса ( $G$ ) и изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ )? Качественно оценить вероятность самопроизвольного протекания реакции при высоких и низких температурах. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции, протекающей при стандартных условиях ( $\Delta G_{298}^0$ ). Возможно ли самопроизвольное протекание процесса при стандартных условиях? Определить температуру ( $T_0$ ) (если такая имеется), выше которой реакция меняет свое направление.

8. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции, протекающей при стандартном давлении и температуре  $T$  ( $\Delta G_T^0$ ), считая, что  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta G_T^0$  не зависят от температуры (метод Улиха). Построить график зависимости  $\Delta G_T^0$  от температуры. Сделать вывод о влиянии температуры на вероятность самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении.

9. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции ( $\Delta G_T^0$ ) при температуре  $T$  и стандартном давлении, учитывая зависимость  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  от температуры. Сравнить полученные значения  $\Delta G_T^0$  с величиной изменения энергии Гиббса, рассчитанной по методу Улиха, и оценить их расхождение.



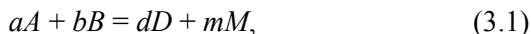
Номер варианта	Реакция	T, K
1	$4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})} = 4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	550
2	$4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
3	$2\text{KOH}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{K}_2\text{CO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	400
4	$2\text{NaHCO}_{3(\text{r})} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	400
5	$2\text{CuS}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CuO}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	650
6	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} = 3\text{Fe}_{(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
7	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	700
8	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{r})} = \text{MgO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
9	$\text{CS}_{2(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	900
10	$\text{MgCO}_{3(\text{r})} = \text{MgO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	500
11	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{Fe}_{(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
12	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{CaCO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
13	$\text{BaO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{BaCO}_{3(\text{r})}$	600
14	$4\text{HBr}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Br}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	900
15	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{N}_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	750
16	$\text{SnO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{Sn}_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
17	$4\text{FeS}_{2(\text{r})} + 11\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 8\text{SO}_{2(\text{r})}$	900
18	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{S}_{2(\text{r})}$	500
19	$\text{FeO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{Fe}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	700
20	$\text{CaO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{r})}$	500
21	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{SO}_{3(\text{r})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{r})}$	600
22	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$	800
23	$2\text{NiS}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NiO}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	400
24	$\text{TiO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{Ti}_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1000
25	$\text{PbO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{3(\text{r})} = \text{PbSO}_{4(\text{r})}$	800
26	$4\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})} = 4\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{S}_{2(\text{r})}$	700
27	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$	600
28	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{CO}_{(\text{r})} = 2\text{Fe}_{(\text{r})} + 3\text{CO}_{2(\text{r})}$	500
29	$\text{SnO}_{2(\text{r})} + 2\text{CO}_{(\text{r})} = \text{Sn}_{(\text{r})} + 2\text{CO}_{2(\text{r})}$	400
30	$2\text{ZnS}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{ZnO}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	700

### 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

#### 3.1. Закон действующих масс. Константа равновесия

Химическое равновесие – это состояние системы, в которой происходят обратимые реакции, когда скорости противоположных реакций становятся равными. При достижении равновесия в системе не наблюдается изменения макроскопических параметров, в том числе устанавливаются равновесные концентрации реагирующих веществ.

Важной термодинамической характеристикой химического равновесия является константа равновесия. Константа равновесия химической реакции ( $K_p$ ), протекающей в смеси идеальных газов по уравнению



где  $a$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $m$  – стехиометрические коэффициенты, участвующие в реакции веществ  $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $M$ , имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b} = \text{const.} \quad (3.2)$$

Выражение константы равновесия через равновесные парциальные давления участников реакции ( $p_i$ ) называется законом действующих масс. Закон действующих масс утверждает, что константа равновесия есть величина постоянная при определенной температуре и не изменится, если в ее выражение подставлять любые равновесные парциальные давления веществ. Величина  $K_p$  зависит от природы веществ, температуры, но не зависит от парциальных давлений (концентраций) веществ.

Парциальные давления измеряют в разных единицах (атм, мм рт. ст., Па), соответственно, и разные единицы измерения будет иметь  $K_p$ . Константу равновесия можно записать также через равновесные концентрации ( $C_i$ ) и равновесные мольные доли веществ ( $X_i$ ):

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_M^m}{C_A^a \cdot C_B^b}. \quad (3.3)$$

$$K_X = \frac{X_D^d \cdot X_M^m}{X_A^a \cdot X_B^b}. \quad (3.4)$$

Величины  $K_P$ ,  $K_C$  и  $K_X$  в случае идеальных газов связаны между собой следующими уравнениями:

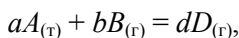
$$p_i V = n_i RT; \quad p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT.$$

$$K_P = \frac{(C_D \cdot RT)^d \cdot (C_M \cdot RT)^m}{(C_A \cdot RT)^a \cdot (C_B \cdot RT)^b} = K_C \cdot (RT)^{d+m-a-b} = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}. \quad (3.5)$$

Парциальное давление газа  $p_i = P_{\text{общ}} \cdot X_i$ .

$$K_P = \frac{(P \cdot X_D)^d \cdot (P \cdot X_M)^m}{(P \cdot X_A)^a \cdot (P \cdot X_B)^b} = K_X \cdot P_{\text{общ}}^{\Delta n}. \quad (3.6)$$

Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ константа равновесия  $K_P$  выражается только отношением равновесных парциальных давлений газообразных реагентов. Давление насыщенных паров твердых или жидких веществ, участвующих в реакции, не зависит от количества конденсированной фазы и при постоянной температуре остается постоянным. Например, для реакции



$$K_P = \frac{p_D^d}{p_B^b}.$$

### 3.2. Определение направления процесса по уравнению изотермы химической реакции

Изменение энергии Гиббса обратимой химической реакции (3.1) при постоянном давлении и постоянной температуре можно вычислить по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p_D^d p_M^m}{p_A^a p_B^b} - \ln K_P \right), \quad (3.7)$$

где  $p'_D, p'_M, p'_A, p'_B$  – произвольные парциальные давления реагирующих веществ.

Уравнение изотермы может быть записано также следующим образом (при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta F = RT \left( \ln \frac{C'_D C'_M}{C'_A C'_B} - \ln K_C \right), \quad (3.8)$$

где  $C'_D, C'_M, C'_A, C'_B$  – произвольные концентрации реагирующих веществ.

По знаку  $\Delta G$  и  $\Delta F$  можно судить о возможности протекания данной реакции. Если согласно расчету  $\Delta G < 0$ , то реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении. Если  $\Delta G > 0$ , то данная реакция в прямом направлении протекать не может. При  $\Delta G = 0$  система находится в равновесии.

Для стандартного состояния системы уравнения (3.7) и (3.8) могут быть записаны:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P, \quad (3.9)$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C. \quad (3.10)$$

### 3.3. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры

Влияние температуры на константу равновесия выражается уравнениями изобары (3.11) при  $P = \text{const}$  и изохоры (3.12) при  $V = \text{const}$ :

$$\left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (3.11)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (3.12)$$

Из уравнений следует, что константа равновесия эндотермической реакции с повышением температуры возрастает, а экзотермической, наоборот, – уменьшается.

Существует несколько вариантов использования уравнения изобары для решения практических задач. Один из них предполагает независимость величины  $\Delta H^0$  от температуры. Интегрирование уравнения изобары приводит к выражению

$$\ln K_p = \ln B - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3.13)$$

где  $\ln B$  – постоянная интегрирования. Зависимость  $\ln K_p$  от  $1/T$  выражается прямой, по тангенсу ее наклона можно вычислить значение  $\Delta H^0$  реакции. Интегральный вид справедлив для узкого температурного интервала, когда  $\Delta H^0$  можно считать постоянной величиной.

Проведем интегрирование уравнения 3.11 в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ :

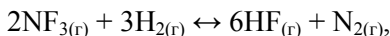
$$\int_{K_{p,T_1}}^{K_{p,T_2}} d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}.$$

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.14)$$

$$\ln K_{p,T_2} = \ln K_{p,T_1} + \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right). \quad (3.15)$$

### Пример 3.1

По равновесным концентрациям веществ, равным, моль/л:  $[\text{NF}_3] = 1,4$ ;  $[\text{H}_2] = 1,0$ ;  $[\text{N}_2] = 0,8$ , рассчитать начальные концентрации реагентов (исходных веществ) и константу равновесия  $K_C$  реакции



протекающей при  $T = \text{const}$ . Продукты в начальный момент времени отсутствовали.

#### Решение

Равновесную концентрацию продукта HF определим по уравнению реакции: она в 6 раз больше равновесной концентрации  $\text{N}_2$ :

$$[\text{HF}] = 6[\text{N}_2] = 6 \cdot 0,8 = 4,8 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем константу равновесия  $K_C$ :

$$K_C = \frac{[HF]^6 [N_2]}{[NF_3]^2 [H_2]^3} = \frac{4,8^6 \cdot 0,8}{1,4^2 \cdot 1,0^3} = 4992 \text{ (моль/л)}^2.$$

Начальное количество реагентов равно сумме равновесных и прореагировавших, следовательно, исходные концентрации реагентов составляют:

$$[NF_3]_0 = [NF_3] + [NF_3]_{\text{прор}}; \quad [H_2]_0 = [H_2] + [H_2]_{\text{прор}}.$$

Количество прореагировавших веществ можно найти по количеству образовавшихся продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Для наглядности составим таблицу:

Концентрация, моль/л	NF <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	HF	N <sub>2</sub>
Начальная, [ ] <sub>0</sub>	1,4 + 2x	1,0 + 3x	0	0
Прореагировавшего вещества, [ ] <sub>прор</sub>	2x	3x	—	—
Равновесная, [ ]	1,4	1,0	6x	0,8 = x

Отсюда

$$[NF_3]_{\text{прор}} = 0,8 \cdot 2 = 1,6 \text{ моль/л};$$

$$[H_2]_{\text{прор}} = 0,8 \cdot 3 = 2,4 \text{ моль/л}.$$

Начальные концентрации реагентов:

$$[NF_3]_0 = 1,4 + 1,6 = 3,0 \text{ моль/л};$$

$$[H_2]_0 = 1,0 + 2,4 = 3,4 \text{ моль/л}.$$

### Пример 3.2

Константа равновесия  $K_p$  газовой реакции  $A + B = C$  равна  $0,128 \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1}$ . Определите состав равновесной смеси (в мольн. %), полученной при давлении  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$  из 2 моль вещества А и 1 моль вещества В.

*Решение*

Обозначим через  $x$  равновесное количество вещества С. Поскольку на образование его должно израсходоваться согласно химическому уравнению реакции по  $x$  молей А и В, то в равновесной смеси останется  $(2 - x)$  моль А и  $(1 - x)$  моль В. Для наглядности составим таблицу:

Количество вещества, моль	А	В	С
Начальное	2	1	0
Прореагировавшее	$x$	$x$	—
Равновесное	$2 - x$	$1 - x$	$x$

$$\sum n_i = 2 - x + 1 - x + x = 3 - x.$$

Парциальные давления компонентов ( $p_i$ ) рассчитываем по уравнению

$$p_i = X_i \cdot P_{\text{общ}},$$

где  $X_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента газовой смеси,

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i};$$

$P_{\text{общ}}$  — общее давление в системе.

Выражения для равновесных парциальных давлений компонентов имеют вид:

$$p_A = \frac{(2-x)}{(3-x)} P_{\text{общ}}; \quad p_B = \frac{(1-x)}{(3-x)} P_{\text{общ}}; \quad p_C = \frac{x}{(3-x)} P_{\text{общ}}.$$

Подставим эти выражения в уравнение константы равновесия реакции:

$$K_p = \frac{p_C}{p_A \cdot p_B} = \frac{x(3-x)}{(2-x)(1-x)} \cdot \frac{1}{10,13 \cdot 10^5} = 0,128 \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1}.$$

После небольших преобразований получим:

$$2,32 x^2 - 6,96 x + 2,64 = 0.$$

Решая квадратное уравнение, находим  $x_1 = 0,44$  и  $x_2 = 2,55$ .

Второй корень не имеет физического смысла, так как  $x$  может быть только меньше 1. Остается значение  $x = 0,44$ . Следовательно, в равновесной смеси содержится  $2 - 0,44 = 1,56$  моль А;  $1 - 0,44 = 0,56$  моль В и  $0,44$  моль С. Состав смеси в мольных процентах определяется из соотношения

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \%,$$

где  $\sum n_i = 1,56 + 0,56 + 0,44 = 2,56$ .

Определим состав равновесной смеси:

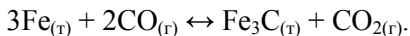
$$X_A = \frac{1,56}{2,56} \cdot 100 = 60,94 \%;$$

$$X_B = \frac{0,56}{2,56} \cdot 100 = 21,88 \%;$$

$$X_C = \frac{0,44}{2,56} \cdot 100 = 17,18 \%.$$

### Пример 3.3

В реактор объемом 10 л поместили навеску железа, ввели газовую смесь, состоящую из 1,05 моль СО и 0,05 моль СО<sub>2</sub>, и нагрели до температуры 1000 К. К моменту наступления равновесия количество СО<sub>2</sub> увеличилось на 0,50 моль. Рассчитать константы равновесия  $K_P$ ,  $K_C$  и  $K_X$  обратимой гетерогенной реакции



#### Решение

Согласно условию число молей СО<sub>2</sub> при равновесии составит  $0,05 + 0,50 = 0,55$  моль. В соответствии с уравнением реакции к моменту наступления равновесия прореагирует  $0,50 \cdot 2 = 1,00$  моль СО. Следовательно, в равновесии будет находиться  $1,05 - 1,00 = 0,05$  моль непрореагировавшего СО. Общее число молей газов в состоянии равновесия составит  $0,05 + 0,55 = 0,60$  моль. Равновесные мольные доли:



$$X_{\text{CO}_2} = \frac{0,55}{0,60} = 0,92; \quad X_{\text{CO}} = \frac{0,05}{0,60} = 0,08.$$

Отсюда константа равновесия

$$K_X = \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}}^2} = \frac{0,92}{0,08^2} = 143,75.$$

Рассчитаем равновесные концентрации газов:

$$[\text{CO}] = \frac{n_{\text{равнCO}}}{V} = \frac{0,05}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{n_{\text{равнCO}_2}}{V} = \frac{0,55}{10} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем константу равновесия  $K_C$ :

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-2}}{(5,0 \cdot 10^{-3})^2} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ л/моль} = 2,2 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

С учетом уравнений (3.5) и (3.6) обе константы связаны между собой уравнением

$$K_C = K_X \left( \frac{P_{\text{общ}}}{RT} \right)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции,  $\Delta n = 1 - 2 = -1$ .

Из последнего соотношения находим общее давление в системе:

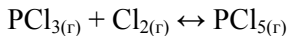
$$P_{\text{общ}} = \frac{K_X}{K_C} RT = \frac{143,75}{2,2 \text{ м}^3/\text{моль}} 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} 1000 \text{ К} = 5,43 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Константу равновесия  $K_P$  можно найти через  $K_C$  или  $K_X$ . Воспользуемся уравнением (3.6):

$$K_P = K_X \cdot P_{\text{общ}}^{\Delta n} = 143,75 \cdot (5,43 \cdot 10^5 \text{ Па})^{-1} = 2,65 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}.$$

### Пример 3.4

В каком направлении будет протекать реакция



при температуре 450 К и давлении 0,09 атм, если газовая смесь в начальный момент времени состоит из 0,2 моль  $\text{PCl}_3$ , 0,1 моль  $\text{Cl}_2$  и 0,1 моль  $\text{PCl}_5$ ?

*Решение*

Рассчитаем неравновесные (или произвольные) парциальные давления компонентов в начальный момент. Суммарное число молей компонентов в начальный момент времени

$$\sum n_i = 0,2 + 0,1 + 0,1 = 0,4 \text{ моль.}$$

Отсюда

$$p'_{\text{PCl}_5} = X_{\text{PCl}_5} P_{\text{общ}} = \frac{0,1}{0,4} 0,09 = 0,0225 \text{ атм.}$$

$$p'_{\text{PCl}_3} = X_{\text{PCl}_3} P_{\text{общ}} = \frac{0,2}{0,4} 0,09 = 0,045 \text{ атм.}$$

$$p'_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} P_{\text{общ}} = \frac{0,1}{0,4} 0,09 = 0,0225 \text{ атм.}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции определяется по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0.$$

Необходимые справочные данные возьмем в прил. 12.

Изменение энтальпии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{f,298(\text{PCl}_5)}^0 - \Delta H_{f,298(\text{PCl}_3)}^0 - \Delta H_{f,298(\text{Cl}_2)}^0 = \\ &= -374,89 - (-287,02) - 0 = -87,87 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Изменение энтропии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= S_{298(\text{PCl}_5)}^0 - S_{298(\text{PCl}_3)}^0 - S_{298(\text{Cl}_2)}^0 = \\ &= 364,47 - 311,71 - 223,0 = -170,24 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Изменение энергии Гиббса

$$\Delta G_{450}^0 = -87,87 \cdot 10^3 - 450(-170,24) = -11\,262 \text{ Дж.}$$

Рассчитаем константу равновесия  $K_p$  по уравнению (3.9):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{-11262}{8,31 \cdot 450} = 3,01.$$

$$K_p = 20,29.$$

Направление протекания реакции определяем по изменению энергии Гиббса  $\Delta G$ , которое вычисляем, используя уравнение изотермы (3.7):

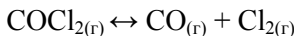
$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p'_{\text{PCL}_5}}{p'_{\text{PCL}_3} p'_{\text{Cl}_2}} - \ln K_p \right),$$

$$\Delta G_{450} = 8,31 \cdot 450 \left( \ln \frac{0,0225}{0,045 \cdot 0,0225} - \ln 20,29 \right) = 336,56 \text{ Дж}.$$

Поскольку  $\Delta G > 0$ , то реакция в данных условиях протекает в обратном направлении.

### Пример 3.5

Степень термической диссоциации фосгена по реакции



при температуре 600 °С и давлении  $1,38 \cdot 10^5$  Па равна 0,9. Определить, в каком направлении будет протекать процесс при следующих заданных значениях парциальных давлений компонентов:

Варианты	$p_{\text{COCl}_2}$ , Па	$p_{\text{CO}}$ , Па	$p_{\text{Cl}_2}$ , Па
1	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$
2	$1,048 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$
3	$1,048 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$

#### Решение

Рассчитаем константу равновесия реакции. Обозначим  $n$  – начальное количество исходного вещества  $\text{COCl}_2$ . Тогда с учетом степени термической диссоциации  $\alpha$  определим количества веществ при равновесии. Для наглядности составим таблицу:

Количество вещества, моль	$\text{COCl}_2$	$\text{CO}$	$\text{Cl}_2$
Начальное	$n$	0	0
Прореагировавшее	$n\alpha$	—	—
Равновесное	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$

$$\sum n_i = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = n + n\alpha = n(1 + \alpha).$$

Выражения для парциальных давлений компонентов имеют вид

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} P_{\text{общ}}; \quad p_{\text{COCl}_2} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} P_{\text{общ}}.$$

Выражение для  $K_p$  имеет вид

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}}.$$

После подстановки и простых преобразований получаем

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_{\text{общ}} = \frac{0,9^2}{1 - 0,9^2} 1,38 \cdot 10^5 = 5,883 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Направление процесса определяем по изменению энергии Гиббса  $\Delta G$ , которое вычисляем по уравнению изотермы химической реакции (3.7).

Для первого случая:

$$\Delta G_1 = 8,31 \cdot 873 \left( \ln \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = -12,76 \text{ Дж}.$$

Следовательно, в первом случае процесс возможен в прямом направлении.

Для второго случая:

$$\Delta G_2 = 8,31 \cdot 873 \left( \ln \frac{2,026 \cdot 10^5 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = 0 \text{ Дж}.$$

Следовательно, во втором случае система находится в равновесии.

Для третьего случая:

$$\Delta G_3 = 8,31 \cdot 873 \left( \ln \frac{3,039 \cdot 10^5 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = 2,93 \text{ Дж.}$$

Следовательно, в третьем случае процесс идет в обратном направлении.

### Пример 3.6

Для реакции  $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$  определить величину  $K_p$  при температуре 600 К, если при 298 К константа равновесия этой реакции равна  $1,0 \cdot 10^5$  Па.

#### Решение

Поскольку температурный интервал достаточно велик, необходимо учесть зависимость теплового эффекта от температуры. Эту зависимость можно получить с помощью закона Кирхгофа (1.36):

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

Рассчитаем изменение энтальпии реакции и изменения коэффициентов теплоемкости. Зависимость  $C_p^0$  от температуры представлена для неорганических веществ уравнениями вида (1.35):

$$C_p^0 = a + bT + c^1 T^{-2}.$$

Выпишем стандартные энтальпии образования и температурные коэффициенты в уравнениях теплоемкости для веществ, участвующих в реакции (см. прил. 12).

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$ , Дж/(моль·К)		
		$a$	$b \cdot 10^3$	$c^1 \cdot 10^{-5}$
$\text{CO}_{2(\text{r})}$	−393,51	44,14	9,04	−8,53
$\text{H}_{2(\text{r})}$	0	27,28	3,26	0,50
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	−241,81	30,00	10,71	0,33
$\text{CO}_{(\text{r})}$	−110,53	28,41	4,10	−0,46

Рассчитаем изменение энтальпии:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298(\text{CO}_2)}^0 + \Delta H_{f,298(\text{H}_2)}^0 - \Delta H_{f,298(\text{CO})}^0 - \Delta H_{f,298(\text{H}_2\text{O})}^0 = \\ -393,51 + 0 - (-110,53) - (-241,81) = -41,17 \text{ кДж}.$$

Вычислим изменения коэффициентов теплоемкости:

$$\Delta a = 27,28 + 44,14 - 30,00 - 28,41 = 13,01;$$

$$\Delta b = (9,04 + 3,26 - 10,71 - 4,10) \cdot 10^{-3} = -2,51 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c^1 = (-8,53 + 0,50 - 0,33 - (-0,46)) \cdot 10^5 = -7,9 \cdot 10^5.$$

Для расчета  $\Delta H_T^0$  воспользуемся уравнением Кирхгофа в интегральной форме (1.39):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \Delta c^1 \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right).$$

$$\Delta H_T^0 = -41,17 \cdot 10^3 + 13,01(T - 298) - \frac{2,51 \cdot 10^{-3}}{2}(T^2 - 298^2) - \\ -7,9 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) = -47,59 \cdot 10^3 + 13,01 T - \\ -1,255 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{7,9 \cdot 10^5}{T}.$$

Подставим полученную зависимость в уравнение изобары (3.11) и произведем интегрирование от 298 до T:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-47,59 \cdot 10^3 + 13,01 T - 1,255 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{7,9 \cdot 10^5}{T}}{RT^2}, \\ \ln K_{p,T} = \ln K_{p,298} + \int_{298}^T \left( -\frac{5,727 \cdot 10^3}{T^2} + \frac{1,566}{T} - 0,151 \cdot 10^{-3} + \frac{0,951 \cdot 10^5}{T^3} \right) \times \\ \times dT = 11,513 + 5,727 \cdot 10^3 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + 1,566 \ln T - 1,566 \ln 298 - \\ - 0,151 \cdot 10^{-3} (T - 298) - \frac{0,950 \cdot 10^5}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right).$$

Окончательно получим уравнение вида  $\ln K_p = f(T)$ :

$$\ln K_{P,T} = -16,048 + \frac{5,727 \cdot 10^3}{T} + \\ + 1,566 \ln T - 0,151 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,475 \cdot 10^5}{T^2}.$$

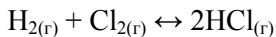
Это уравнение справедливо в интервале температур от 298 до 2500 К.

Для определения константы равновесия при заданной температуре осуществим подстановку в уравнение:

$$\ln K_{P,600} = -16,048 + \frac{5,727 \cdot 10^3}{600} + \\ + 1,566 \ln 600 - 0,151 \cdot 10^{-3} \cdot 600 - \frac{0,475 \cdot 10^5}{600^2} = 3,292. \\ K_{P,600} = 26,9.$$

### Пример 3.7

Зависимость константы равновесия от температуры для реакции



выражается уравнением

$$\lg K_p = \frac{9411,7}{T} - 1,312 \lg T + 0,128 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^2} + 4,9.$$

Определите тепловой эффект реакции при 1000 К.

*Решение*

Преобразуем десятичный логарифм в натуральный:

$$\ln K_p = \frac{21,647 \cdot 10^3}{T} - 3,018 \ln T + 0,294 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,253 \cdot 10^5}{T^2} + 11,27.$$

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары (3.11). Для определения теплового эффекта необходимо продифференцировать уравнение  $\ln K_p = f(T)$  по температуре и полученную производную умножить на  $RT^2$ :

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

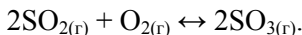
$$\Delta H_T^0 = \left( -\frac{21,647 \cdot 10^3}{T^2} - \frac{3,018}{T} + 0,294 \cdot 10^{-3} - \frac{0,506 \cdot 10^5}{T^3} \right) RT^2.$$

$$\Delta H_T^0 = -179,887 \cdot 10^3 - 25,08T + 2,443 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{4,205 \cdot 10^5}{T}.$$

$$\Delta H_{1000}^0 = -179,887 \cdot 10^3 - 25,08 \cdot 1000 + 2,443 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2 - \frac{4,205 \cdot 10^5}{1000} = -202,944 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

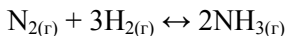
### Задачи для самостоятельного решения

3.1. При температуре 1000 К и давлении 1 атм из исходной смеси, содержащей 1 моль  $\text{SO}_2$  и 0,6 моль  $\text{O}_2$ , при достижении равновесия образовалось 0,22 моль  $\text{SO}_3$ . Рассчитать константу равновесия  $K_P$  реакции



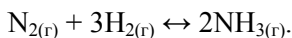
3.2. При 300 °С для реакции  $\text{C}_{(\text{граф})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{r})}$  константа равновесия  $K_P$  равна  $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-1}$ . Вычислить содержание метана в равновесной смеси при 300 °С и давлении 10 атм.

3.3. Из смеси, содержащей 1 моль азота и 3 моля водорода, в состоянии равновесия при давлении 10 атм образуется 0,5 моль аммиака. Вычислить  $K_P$  реакции



и выход аммиака (в мольн. %).

3.4. Если в сосуд объемом 1 м<sup>3</sup> ввести 10 моль азота и 30 моль водорода, то при 1000 К установится давление 1,79 атм. Определить  $K_P$  и  $K_C$  реакции



3.5. Для реакции  $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$  при 980 К константа равновесия  $K_P$  равна 1. Смесь, состоящую из



20 мольн. % CO и 80 мольн. % H<sub>2</sub>O, нагрели до 980 К. Определить равновесный состав смеси (в мольн. %).

3.6. Определить степень диссоциации двуокиси углерода по реакции  $2\text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$  при температуре 2000 К и давлении 1 атм, если константа равновесия  $K_P$  при данных условиях равна 10,57 Па.

3.7. При температуре 767 К и давлении 0,977 атм двуокись азота диссоциирует на 56,5 % по уравнению  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ . Определить  $K_P$ ,  $K_C$  и давление, при котором степень термической диссоциации станет равной 80 %.

3.8. При температуре 50 °С и давлении 0,344 атм степень термической диссоциации N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на NO<sub>2</sub> равна 63 %. Определить значения  $K_P$  и  $K_C$  реакции  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ .

3.9. При температуре 550 °С и давлении 1 атм из 1 моль CO и 1 моль Cl<sub>2</sub> к моменту достижения равновесия образуется 0,2 моль COCl<sub>2</sub>. Определить константы равновесия  $K_P$ ,  $K_C$  и  $K_X$  реакции  $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(\text{г})}$ .

3.10. Для реакции  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$  при 25 °С константа равновесия  $K_P$  равна 0,139 атм. Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, содержащем 1 г N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, при этой температуре.

3.11. Некоторое количество SO<sub>3</sub> нагрели до 727 °С в закрытом сосуде ( $V = \text{const}$ ). В результате термической диссоциации образовались SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Вычислить: а) исходное давление SO<sub>3</sub>; б) общее давление в условиях равновесия. Константа равновесия  $K_P$  реакции  $\text{SO}_{3(\text{г})} \leftrightarrow \text{SO}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})}$  равна  $0,545 (\text{атм})^{1/2}$ . Равновесное давление SO<sub>2</sub> равно 0,400 атм.

3.12. В системе  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$  при 700 °С и 3000 кПа установился следующий равновесный состав (моль/л): N<sub>2</sub> – 0,3; H<sub>2</sub> – 0,9; NH<sub>3</sub> – 0,4. Рассчитать значения  $K_C$ ,  $K_P$ ,  $K_X$  этой системы в указанных условиях. Как изменится со-

став системы, если: а) уменьшить температуру; б) увеличить давление; в) увеличить концентрацию водорода? Изменяются ли при этом значения  $K_C$ ,  $K_P$ ,  $K_X$ ?

3.13. Выразить в общем виде константы равновесия  $K_X$  и  $K_P$  для реакции  $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ , если при температуре  $T$  и общем давлении в системе  $P$  равновесное количество молей метанола равно  $x$ , а начальные количества компонентов, взятых для реакции, составляют 1 моль  $\text{CO}$  и 2 моль  $\text{H}_2$ .

3.14. Рассчитать  $K_P$  и  $K_X$  реакции  $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$  при температуре  $T = 25^\circ\text{C}$  и общем давлении в системе  $P = 100$  атм. Для решения воспользоваться данными прил. 12.

3.15. Рассчитать константу равновесия реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{PbO}_{(т)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{Pb}_{(т)}$  при  $25^\circ\text{C}$  и указать, в каком направлении будет протекать эта реакция в стандартных условиях. Для решения воспользоваться данными прил. 12.

3.16. Для реакции  $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(г)}$  при  $440^\circ\text{C}$   $K_P = 68,3$ . Сколько молей  $\text{HI}$  получится, если нагреть до этой температуры 1,27 г йода и 0,02 г водорода? Чему будут равны парциальные давления всех газов, если объем равновесной смеси равен  $0,001 \text{ м}^3$ ?

3.17. Газовая смесь, состоящая из равных объемов  $\text{HCl}$  и  $\text{O}_2$ , реагирует при  $800^\circ\text{C}$ . После наступления равновесия в равновесной смеси содержится 19 мольн. %  $\text{Cl}_2$ , общее давление равно 1 атм. Определить константу равновесия  $K_P$  реакции  $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ .

3.18. В реакционный сосуд введены 1 моль  $\text{H}_2$  и 1 моль  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и нагреты до 700 К. Константа равновесия  $K_P$  реакции  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{Sb}_{(г)} + 3\text{H}_2\text{S}_{(г)}$  равна 0,812. Определить, сколько молей сурьмы образуется и сколько молей водорода израсходуется по этой реакции в состоянии равновесия.

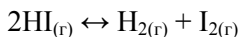
3.19. Для реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$  при 980 К константа равновесия  $K_P$  равна 1. В каком направлении пойдет

реакция, если смесь газов при этой температуре имеет следующий состав (мольн. %): CO – 50; CO<sub>2</sub> – 20; H<sub>2</sub> – 25; H<sub>2</sub>O – 5?

3.20. Константа равновесия реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})}$  при температуре 2673 К равна 0,0035. Какой выход NO получится: а) из воздуха; б) из смеси 40 мольн. % O<sub>2</sub> и 60 мольн. % N<sub>2</sub>; в) из смеси 50 мольн.% O<sub>2</sub> и 50 мольн. % N<sub>2</sub>?

3.21. При 25 °С для реакции  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$   $\Delta G^0 = 4890,54$  Дж. Чему равна степень термической диссоциации N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при следующих условиях: а) при 25 °С и давлении 1 атм; б) при 25 °С и давлении 10 атм?

3.22. При 360 °С и давлении 1 атм для реакции

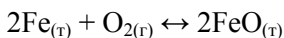


степень термической диссоциации равна 20 %. Определить, в каком направлении будет протекать процесс при следующих значениях парциальных давлений реагирующих веществ (Па):  $p_{\text{HI}} = 3,039 \cdot 10^4$ ;  $p_{\text{H}_2} = 3,039 \cdot 10^4$ ;  $p_{\text{I}_2} = 5,07 \cdot 10^4$ .

3.23. Для реакции  $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$  при 1000 К константа равновесия  $K_p$  равна  $3,29 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ . Определить, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях парциальных давлений реагирующих веществ (Па):  $p_{\text{SO}_2} = 7,32 \cdot 10^4$ ;  $p_{\text{O}_2} = 2,03 \cdot 10^4$ ;  $p_{\text{SO}_3} = 7,80 \cdot 10^3$ .

3.24. При температуре 375 К константа равновесия  $K_C$  реакции  $\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$  равна 9,27 л/моль. Определить концентрацию SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при равновесии, если исходные концентрации SO<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> имеют следующие значения: а)  $C_{\text{SO}_2} = C_{\text{Cl}_2} = 1$  моль/л; б)  $C_{\text{SO}_2} = C_{\text{Cl}_2} = 2$  моль/л; в)  $C_{\text{SO}_2} = 1$  моль/л,  $C_{\text{Cl}_2} = 2$  моль/л.

3.25. При температуре 1000 К для реакции



константа равновесия  $K_p$  равна  $4,136 \cdot 10^{20} \text{ Па}^{-1}$ . Определить направление процесса, если  $p_{\text{O}_2} = 2,026 \text{ Па}$ .

3.26. Вычислить константу равновесия  $K_p$  реакции  $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})} + 197,9 \text{ кДж}$  при температуре 900 К, если при 800 К  $K_p = 3,29 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ .

3.27. Для реакции  $2\text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$  при 1000 К константа равновесия  $K_p$  равна  $2,878 \cdot 10^{-16} \text{ Па}$ . Вычислить константу равновесия этой реакции при 2000 К, приняв среднее значение энтальпии в данном температурном интервале равным 566,0 кДж/моль.

3.28. Давление термической диссоциации карбоната кальция при температуре 1150 К равно  $0,907 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Теплота диссоциации 166,5 кДж/моль. Определить температуру, при которой давление диссоциации равно  $1,814 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Принять, что в узком температурном интервале тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

3.29. Определить тепловой эффект реакции диссоциации магнезита  $\text{MgCO}_{3(\text{т})} \leftrightarrow \text{MgO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ , если давление диссоциации при температуре 490 °С равно 59,0 мм рт. ст., а при 540 °С равно 747 мм рт. ст.

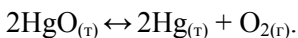
3.30. Степень термической диссоциации  $\text{PCl}_5$  при 473 К и давлении 1 атм равна 0,485, а при 523 К и том же давлении равна 0,80. Рассчитать среднее значение теплового эффекта реакции  $\text{PCl}_{5(\text{г})} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$  при  $P = \text{const}$  в интервале температур от 473 до 523 К.

3.31. Зависимость константы равновесия реакции  $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$  от температуры выражается уравнением

$$\lg K_c = \frac{2116}{T} - 0,783 \lg T + 4,3 \cdot 10^{-4} T.$$

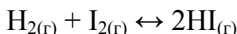
Рассчитать состав равновесной газовой смеси, полученной при смешении равных объемов СО и Н<sub>2</sub>О при 1000 К, а также изменение энтальпии реакции при этой температуре.

3.32. Оксид ртути диссоциирует по реакции



При 420 °С давление газов равно  $5,16 \cdot 10^4$  Па, а при 450 °С давление газов равно  $10,8 \cdot 10^4$  Па. Рассчитать константы равновесия при этих температурах и энтальпию реакции.

3.33. Константа равновесия  $K_p$  реакции



при температуре 713 К равна 68,3, а при 788 К равна 58,4. Рассчитать  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  реакции при 788 К.

3.34. Зависимость константы равновесия реакции  $2\text{C}_3\text{H}_{6(г)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(г)} + \text{C}_4\text{H}_{8(г)}$  от температуры в интервале от 300 до 600 К выражается уравнением

$$\lg K_p = -\frac{1088}{T} + \frac{1,51 \cdot 10^5}{T^2} - 1,04.$$

Рассчитать  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  реакции при 400 К.

3.35. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия: а) увеличится в 2 раза; б) уменьшится в 2 раза при повышении температуры от 25 до 35 °С.

### Многовариантные задачи

**Задача 3.1.** Газообразные вещества А и Б реагируют с образованием газообразного вещества В. Выполните следующие задания для данной реакции:

1. Выразите константы равновесия  $K_p$  и  $K_C$  через равновесное количество вещества С, равное  $y$ , если исходные вещества А и В взяты в стехиометрических количествах при общем давлении в системе  $P$  и температуре  $T$ , К.

2. Рассчитайте  $K_p$  и  $K_C$  при 300 К, если  $P = 7,5 \cdot 10^4$  Па,  $y = 0,45$ .

3. Вычислите равновесное количество вещества С при давлении в системе, равном  $3 \cdot 10^4$  Па, и температуре 300 К.

4. Рассчитайте степень превращения веществ А и В при  $T = 300$  К.

Номер варианта	Уравнение реакции	Номер варианта	Уравнение реакции
1	$A + B = 1/2B$	16	$3/2A + B = 3/2B$
2	$1/2A + B = B$	17	$A + 3B = 3B$
3	$3A + B = 2B$	18	$3A + B = B$
4	$2A + 3B = 3B$	19	$A + 2B = 2B$
5	$2A + 1/2B = 2B$	20	$2A + 2B = 1/2B$
6	$3A + 1/2B = B$	21	$A + B = B$
7	$A + 2B = B$	22	$2A + 2B = B$
8	$A + B = 3B$	23	$2A + 2B = 3B$
9	$1/2A + B = 2B$	24	$3A + 3B = 2B$
10	$1/2A + B = 3B$	25	$1/2A + B = 1/2B$
11	$2A + 1/2B = 3B$	26	$1/2A + 1/2B = 2B$
12	$2A + 3B = 2B$	27	$A + B = 3/2B$
13	$3A + 1/2B = 3B$	28	$2A + 2B = 3/2B$
14	$3A + 1/2B = 2B$	29	$3/2A + 1/2B = B$
15	$1/2A + 1/2B = 3B$	30	$3/2A + B = 3/2B$

**Задача 3.2.** Зависимость константы равновесия реакции от температуры выражается уравнением типа

$$\lg K = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + D.$$

Коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  приведены в нижепредставленной таблице. Выполните следующие задания для данной реакции:

1. Рассчитайте константу равновесия реакции при температуре  $T$ .
2. Определите тепловой эффект реакции при температуре  $T$ .
3. Сопоставьте тепловой эффект, вычисленный в п. 3, с тепловым эффектом, вычисленным по закону Кирхгофа при температуре  $T$ .
4. Напишите выражение для константы равновесия  $K_p$ .
5. Поясните, как влияет давление на выход продуктов реакции.

Номер варианта	Реакция	$T, K$	$A$	$B$	$C$	$D$
1	$\text{SnO}_{2(r)} + 2\text{H}_{2(r)} =$ $= \text{Sn}_{(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	800	-2968	-1,66	$-9,08 \cdot 10^{-5}$	8,416
2	$\text{CaCO}_{3(r)} = \text{CaO}_{(r)} +$ $+ \text{CO}_{2(r)}$	1000	-9160	1,66	$-1,09 \cdot 10^{-3}$	5,69
3	$\text{C}_{(\text{граф})} + \text{CO}_{2(r)} =$ $= 2\text{CO}_{(r)}$	1000	-8750	2,475	$-1,08 \cdot 10^{-3}$	2,67
4	$\text{C}_{(\text{граф})} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} =$ $= \text{CO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1000	-6630	1,57	$-0,11 \cdot 10^{-3}$	6,565
5	$2\text{CuCl}_{(r)} = 2\text{Cu}_{(r)} +$ $+ \text{Cl}_{2(r)}$	900	13 638	0,453	$-0,01 \cdot 10^{-4}$	3,426
6	$\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} =$ $= \text{COCl}_{2(r)}$	900	5,272	-2,01	0	-0,77
7	$\text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)} =$ $= \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	700	-2117	0,917	$-9,72 \cdot 10^{-4}$	0,113
8	$2\text{NO}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)} +$ $+ \text{O}_{2(r)}$	800	-5749	1,75	$-5,0 \cdot 10^{-4}$	0,407
9	$2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} =$ $= 2\text{SO}_{3(r)}$	700	10 373	1,22	0	-13,8
10	$\text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} =$ $= \text{SO}_{2(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	1000	-13 810	-0,88	$2,67 \cdot 10^{-3}$	3,88
11	$\text{SO}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)} =$ $= \text{SO}_2\text{Cl}_{2(r)}$	400	2250	-1,75	0	-2,20
12	$2\text{N}_{2(r)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} =$ $= 4\text{NH}_{3(r)} + 3\text{O}_{2(r)}$	1500	-66 250	-1,75	0	-5,20
13	$4\text{NO}_{(r)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} =$ $= 4\text{NH}_{3(r)} + 5\text{O}_{2(r)}$	1000	-47 500	-1,75	0	-8,70
14	$2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} =$ $= 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	700	24 900	-1,34	$9,65 \cdot 10^{-5}$	1,08
15	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(r)} = \text{NH}_{3(r)} +$ $+ \text{HCl}_{(r)}$	455	-9650	1,83	$3,24 \cdot 10^{-3}$	28,24
16	$2\text{FeO}_{(r)} = 2\text{Fe}_{(r)} +$ $+ \text{O}_{2(r)}$	800	-26730	0	0	6,43
17	$\text{FeO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)} =$ $= \text{Fe}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	800	-748	0	0	0,573
18	$\text{C}_6\text{H}_{6(r)} + 3\text{H}_{2(r)} =$ $= \text{C}_6\text{H}_{12(r)}$	400	9590	-9,92	$2,29 \cdot 10^{-3}$	8,565

Номер варианта	Реакция	$T, K$	$A$	$B$	$C$	$D$
19	$CH_{4(r)} = C_{(граф.)} + 2H_{2(r)}$	500	-3853	3,562	$-1,5 \cdot 10^{-3}$	-4,22
20	$2C_{(граф.)} + 2H_{2(r)} = C_2H_{4(r)}$	1000	-2413	-5,59	$1,025 \cdot 10^{-3}$	13,04
21	$C_2H_{4(r)} + 2H_{2(r)} = C_2H_{6(r)}$	1000	6366	-2,96	$0,77 \cdot 10^{-3}$	2,344
22	$CH_3CHO_{(r)} + 2H_{2(r)} = C_2H_5OH_{(r)}$	500	1522	5,42	$-2,29 \cdot 10^{-3}$	2,186
23	$CH_{4(r)} + H_2O_{(r)} = CO_{(r)} + 3H_{2(r)}$	1000	-9876	8,18	$-1,96 \cdot 10^{-3}$	-11,4
24	$Fe_3O_{4(r)} + 2H_{2(r)} = 3FeO_{(r)} + H_2O_{(r)}$	1200	-3378	0	0	3,648
25	$2CH_3OH_{(r)} = 2H_{2(r)} + HCOOCH_3_{(r)}$	700	3149	0	0	-5,43
26	$S_{2(r)} + 4CO_{2(r)} = 2SO_{2(r)} + 4CO_{(r)}$	900	23 000	-4,34	$2,0 \cdot 10^{-6}$	-2,58
27	$4CO_{(r)} + 2SO_{2(r)} = 4CO_{2(r)} + S_{2(r)}$	900	23 000	-4,34	$2,0 \cdot 10^{-6}$	-2,58
28	$2CO_{2(r)} = 2CO_{(r)} + O_{2(r)}$	700	-29 500	1,75	$-1,22 \cdot 10^{-3}$	-3,29
29	$2H_2O_{(r)} = 2H_{2(r)} + O_{2(r)}$	500	-24 900	1,34	$-9,65 \cdot 10^{-5}$	-1,08
30	$2SO_{3(r)} = 2SO_{2(r)} + O_{2(r)}$	600	-10 373	-1,22	0	13,8

## ТЕСТЫ

1. Соотношение между  $C_p$  и  $C_v$  для 1 моля идеального газа

- 1)  $C_p + C_v = R$ ;
- 2)  $C_p = C_v + R$ ;
- 3)  $C_p / C_v = R$ ;
- 4)  $C_p = C_v + RT$ .



2. При температуре 25 °С газ занимает объем 1 л. Объем газа (л) при температуре 100 °С равен:

- 1) 4,00;            2) 1,00;            3) 0,25;            4) 1,25.

3. Образец газа массой 0,554 г при температуре 20 °С и давлении 101,7 кПа занимает объем 0,51 л. Молекулярная масса газа (г/моль) равна:

- 1) 26;            2) 28;            3) 44;            4) 48.

4. Уравнение  $dS = \delta Q/T$  является математическим выражением:

- 1) второго закона термодинамики для обратимых процессов;  
2) второго закона термодинамики для необратимых процессов;  
3) первого закона термодинамики;  
4) статистического определения энтропии.

5. При каких постоянных термодинамических параметрах изменение внутренней энергии  $\Delta U$  может служить критерием направления самопроизвольного процесса? Какой знак  $\Delta U$  в этих условиях указывает на самопроизвольный процесс?

- 1) при постоянных  $S$  и  $V$ ;  $\Delta U > 0$ ;  
2) при постоянных  $S$  и  $V$ ;  $\Delta U < 0$ ;  
3) при постоянных  $S$  и  $P$ ;  $\Delta U > 0$ ;  
4) при постоянных  $S$  и  $P$ ;  $\Delta U < 0$ .

6. Свойство внутренней энергии в общем случае:

- 1) функция, равная работе процесса;  
2) экстенсивная функция;  
3) интенсивная функция;  
4) функция процесса.

7. Выражение для энтальпии индивидуального вещества:

- 1)  $U - TS$ ;  
2)  $U + PV - TS$ ;

3)  $U + PV$ ;

4)  $H - TS$ .

8. Условия, отличающие изолированную термодинамическую систему:

- 1) совокупность материальных объектов, занимающих неограниченную область пространства;
- 2) исключен обмен веществом и энергией с окружающей средой;
- 3) возможен обмен энергией с окружающей средой, но исключен обмен веществом;
- 4) возможен обмен веществом с окружающей средой, но исключен обмен энергией.

9. Уравнение Кирхгофа выражает зависимость:

- 1) энтальпии вещества от температуры при постоянном давлении;
- 2) изменения энтальпии в процессе от температуры при постоянном давлении;
- 3) энтальпии вещества от давления при постоянной температуре;
- 4) изменения энтальпии в процессе от давления при постоянной температуре.

10. Критерий самопроизвольного протекания процессов в изолированных системах:

- 1)  $G > 0$ ;      2)  $V, T > 0$ ;      3)  $S > 0$ ;      4)  $H > 0$ .

11. Критерием самопроизвольности изохорно-изотермического процесса в закрытой системе является

- 1) энергия Гиббса;
- 2) энергия Гельмгольца;
- 3) энтальпия;
- 4) внутренняя энергия.

12. Свойство энтропии в общем случае:

- 1) абсолютное значение неизвестно;
- 2) функция процесса;

3) функция, равная теплоте процесса;

4) мера неупорядоченности системы.

13. Теплота, которая требуется, чтобы повысить температуру 1 г вещества на 1 °С, называется:

1) удельной теплоемкостью;

2) молярной теплоемкостью;

3) теплотой образования;

4) энтальпией образования.

14. При стандартных условиях теплота сгорания водорода в кислороде равна 286,2 кДж/моль, а теплота сгорания водорода в озоне равна 333,9 кДж/моль. Теплота образования озона из кислорода при стандартных условиях равна (кДж/моль):

1) -143,1;      2) 47,7;      3) -47,7;      4) 0.

15. Уравнение  $Q = \Delta U + W$  является математическим выражением:

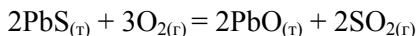
1) второго закона термодинамики для обратимых процессов;

2) второго закона термодинамики для необратимых процессов;

3) первого закона термодинамики;

4) закона Кирхгофа.

16. Разность тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме для реакции



при одной и той же температуре составляет:

1)  $RT$ ;      2)  $2RT$ ;      3)  $3RT$ ;      4)  $\frac{2}{3}RT$ .

17. Реакция, для которой можно пренебречь разностью между изменением энтальпии и изменением внутренней энергии:

1)  $\text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{т})}$ ;

2)  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{р-р})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ;

3)  $\text{Pb}_{(\text{т})} + \text{PbO}_{2(\text{т})} = 2\text{PbO}_{(\text{т})}$ ;

4)  $2\text{AsH}_{3(\text{г})} = 2\text{As}_{(\text{т})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$ .

18. Выражение, справедливое для изохорной теплоемкости 1 моль идеального газа:

- 1)  $(\partial G/\partial T)_p$ ;
- 2)  $(\partial F/\partial T)_V$ ;
- 3)  $(\partial H/\partial T)_p$ ;
- 4)  $(\partial U/\partial T)_V$ .

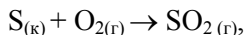
19. Работа системы при обратимом изобарном расширении  $n$  молей идеального газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ :

- 1)  $P(V_2 - V_1)$ ;
- 2)  $nR(\ln V_2 - \ln V_1)$ ;
- 3)  $-C_V(T_2 - T_1)$ ;
- 4) 0.

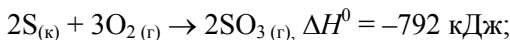
20. Уравнение Кирхгофа имеет вид:

- 1)  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ ;
- 2)  $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ ;
- 3)  $k = A \cdot e^{-E/RT}$ ;
- 4)  $\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$ .

21. Определите энтальпию реакции (кДж)

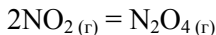


если известны энтальпии реакций:



- 1)  $-297$ ;
- 2)  $-891$ ;
- 3)  $-495$ ;
- 4)  $-693$ .

22. При стандартной температуре для реакции



изменение энтальпии  $\Delta H^0 = -57\,940$  Дж/моль, энтропии  $\Delta S^0 = -164$  Дж/моль·К. Значение энергии Гиббса (Дж/моль) равно:

- 1) 3232;
- 2)  $-13\,168$ ;
- 3)  $-9068$ ;
- 4)  $-3232$ .

23. При температуре тройной точки теплоты возгонки  $(\Delta H_{\text{возг}})$  и испарения  $(\Delta H_{\text{исп}})$  соответственно равны (кДж/моль) 133,73 и 126,825. Теплота плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  (кДж/моль) равна:

- 1) 6,908;
- 2)  $-6,908$ ;
- 3) 260,555;
- 4)  $-260,555$ .

24. Общее условие равновесия в системе переменного состава выражают с помощью уравнения:

- 1)  $\sum \mu_i n_i = 0$ ;
- 2)  $\Delta G = -SdT + VdP$ ;
- 3)  $\Delta F = 0$ ;
- 4)  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ .

25. Математическое выражение первого закона термодинамики для изолированной системы имеет вид:

- 1)  $\Delta U = 0$ ;
- 2)  $\Delta H = 0$ ;
- 3)  $\Delta S = 0$ ;
- 4)  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ .

26. Температурой начала реакции называют температуру, при которой

- 1)  $\Delta F = 0$ ;
- 2)  $\Delta F = \Delta U$ ;
- 3)  $W = 0$ ;
- 4)  $Q = 0$ .

27. Энтропия индивидуального кристаллического вещества в виде идеального твердого тела при абсолютном нуле равна:

- 1) 1;
- 2) 100;
- 3) 0;
- 4) невозможно определить.

28. Идеальным газом называют:

- 1) легко сжимаемый газ;
- 2) газ, характеристики которого полностью описываются уравнением Вант-Гоффа;
- 3) газ, характеристики которого полностью описываются уравнением Менделеева – Клапейрона;
- 4) газ, нагретый свыше 1000 К.

29. Изменение энтропии положительно в реакции:

- 1)  $\text{CaCO}_3(\text{т}) = \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ ;
- 2)  $4\text{Al}(\text{т}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$ ;
- 3)  $\text{KOH}_{(\text{р-р})} + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{KHCO}_3(\text{р-р})$ ;
- 4)  $2\text{NO}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{ж})$ .

30. Величина, которую нужно подставить вместо парциального давления в выражение химического потенциала идеального газа, чтобы получить значение химического потенциала реального газа, называется:

- 1) активностью;
- 2) фугитивностью;
- 3) коэффициентом активности;
- 4) коэффициентом фугитивности.

31. Соотношение величин констант равновесия  $K_P$  и  $K_C$  для реакции  $S_{(г)} + O_{2(г)} = SO_{2(г)}$  имеет вид:

- 1)  $K_P > K_C$ ;
- 2)  $K_P < K_C$ ;
- 3)  $K_P = K_C$ ;
- 4)  $K_P = 0,5K_C$ .

32. Реакция, равновесие которой при увеличении давления смещается вправо (в сторону продуктов):

- 1)  $CaCO_{3(г)} = CaO_{(г)} + CO_{2(г)}$ ;
- 2)  $KOH_{(ж)} + CO_{2(г)} = KHCO_{3(ж)}$ ;
- 3)  $NH_4Cl_{(г)} = NH_{3(г)} + HCl_{(г)}$ ;
- 4)  $N_2O_{4(г)} = 2NO_{2(г)}$ .

33. В состоянии равновесия энергия Гельмгольца

- 1) имеет максимальное значение;
- 2) имеет минимальное значение;
- 3) равна нулю;
- 4) при постоянстве объема равна нулю.

34. Константа равновесия  $K_X$ , выраженная через молярные доли компонентов  $X_i$ , зависит:

- 1) от температуры, общего давления и природы веществ;
- 2) температуры, природы веществ и их парциальных давлений;
- 3) температуры, природы веществ и катализатора;
- 4) температуры и природы веществ.

35. Химический потенциал  $i$ -го компонента

- 1)  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$     2)  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j}$     3)  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, n_j}$     4)  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, n_j}$

36. В условиях равновесия реакции



значения парциальных давлений компонентов следующие:

$p_{\text{PCl}_5} = 0,15$  атм;  $p_{\text{PCl}_3} = 1,00$  атм;  $p_{\text{PCl}_2} = 1,50$  атм. Величина  $K_p$  равна

- 1) 1;    2) 10;    3) 100;    4) 150.

37. Фундаментальное уравнение Гиббса для закрытой системы без химического превращения:

- 1)  $dG = TdS - PdV$ ;  
2)  $dG = -TdS - VdP$ ;  
3)  $dG = -SdT + VdP$ ;  
4)  $dG = SdT + PdV$ .

38. Если величина константы равновесия с ростом температуры увеличивается, то данная реакция

- 1) эндотермическая;  
2) экзотермическая;  
3) идет с увеличением числа молей газов;  
4) идет с уменьшением числа молей газов.

39. Правая часть уравнения  $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P = \dots$  имеет вид:

- 1)  $\frac{\Delta H^0}{RT^2}$ ;    2)  $\frac{\Delta U^0}{RT^2}$ ;    3)  $\frac{\Delta G^0}{RT^2}$ ;    4)  $\frac{\Delta S^0}{RT^2}$ .

40. Если выход продукта реакции с ростом давления увеличивается, то данная реакция

- 1) эндотермическая;  
2) экзотермическая;  
3) идет с увеличением числа молей газов;  
4) идет с уменьшением числа молей газов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2009. – 527 с.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 2001. – 668 с.
3. Физическая химия: в 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / К.С. Краснов [и др.]. – М.: Высш. шк., 2001. – 512 с.
4. Физическая химия. Теория и задачи / Ю.П. Акулова, С.Г. Изотова, О.В. Проскурина, И.А. Черепкова. – СПб.: Лань, 2018. – 228 с.
5. Свиридов В.В., Свиридов А.В. Физическая химия. – СПб.: Лань, 2016. – 600 с.
6. Артёмов А.В. Физическая химия. – М.: Академия, 2013. – 284 с.
7. Буданов В.В., Максимов А.И. Химическая термодинамика. – СПб.: Лань, 2017. – 317 с.
8. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
9. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. – М.: Физматлит, 2004. – 352 с.
10. Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Альянс, 2017. – 527 с.
11. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – Подольск: Промиздат, 2008. – 546 с.
12. Задачи по физической химии / В.В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2003. – 320 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – М.: Аз-book, 2009. – 238 с.
14. Физическая химия. Применение расчетных методов в химической термодинамике / О.И. Бахирева, М.М. Соколова, Л.С. Пан, Н.Б. Ходяшев. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 220 с.



## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### Единицы измерения физических величин

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм}$
Площадь	кв. метр ( $\text{м}^2$ )	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	куб. метр ( $\text{м}^3$ )	$1 \text{ м}^3 = 10^6 \text{ см}^3 = 10^3 \text{ л}$
Давление	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ Спектроскопические единицы: $1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ $\text{Дж} = 96\,485 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} =$ $= 23\,060 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,9864 \cdot 10^{-23}$ $\text{Дж} = 11,963 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} =$ $= 2,8591 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$

## Приложение 2

### Десятичные приставки к названиям единиц

Приставка	Обозначение		Множитель
	русское	международное	
тера	Т	T	$10^{12}$
гига	Г	G	$10^9$
мега	М	M	$10^6$
кило	к	k	$10^3$
гекто	г	h	$10^2$
дека	да	da	10
деци	д	d	$10^{-1}$
санти	с	c	$10^{-2}$
милли	м	m	$10^{-3}$
микро	мк	$\mu$	$10^{-6}$
нано	н	n	$10^{-9}$
пико	п	p	$10^{-12}$
фемто	ф	f	$10^{-15}$
атто	а	a	$10^{-18}$

### Приложение 3

#### Фундаментальные физические постоянные

Величина	Обозначение	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	$c$	2 997 9246	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Атомная единица массы	1 а.е.м.	$1,6605402 \cdot 10^{-27}$	кг
Заряд электрона	$e$	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Планка	$h$	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Число Авогадро	$N_A$	$6,0221367 \cdot 10^{23}$	$\text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k_B$	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж·К $^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F$	96485,309	Кл·моль $^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R$	0,0820578	л·атм/(К·моль)
Молярный объем идеального газа (н.у.)	$V_n$	8,314510 8,134510 8314,4255 22,414	кПа·дм $^3$ /(К·моль) Дж/(К·моль) л·Па/(К·моль) л·моль $^{-1}$
Ускорение силы тяжести	$g$	981,56	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$

## Приложение 4

### Постоянные Ван-дер-Ваальса

Газ	$a$ , $\text{л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b$ , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	Газ	$a$ , $\text{л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b$ , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
He	0,03457	23,70	NO	1,358	27,89
Ne	0,2135	17,09	NO <sub>2</sub>	5,354	44,24
Ar	1,363	32,19	H <sub>2</sub> O	5,536	30,49
Kr	2,349	39,78	H <sub>2</sub> S	4,490	42,87
Xe	4,250	51,05	NH <sub>3</sub>	4,225	37,07
H <sub>2</sub>	0,2476	26,61	SO <sub>2</sub>	6,803	56,36
N <sub>2</sub>	1,408	39,13	CH <sub>4</sub>	2,283	42,78
O <sub>2</sub>	1,378	31,83	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,530	5,714
Cl <sub>2</sub>	6,579	56,22	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,562	63,80
CO	1,505	39,85	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8,779	84,45
CO <sub>2</sub>	3,640	42,67	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18,24	115,40

## Приложение 5

### Критические константы и температуры Бойля

Газ	$T_c$ , К	$p_c$ , бар	$V_c$ , мл·моль <sup>-1</sup>	$Z_c$	$T_B$ , К	$T_B/T_c$
He	5,21	2,27	57,76	0,305	22,64	4,35
Ne	44,44	26,9	41,74	0,307	122,1	2,75
Ar	150,72	48,0	75,25	0,292	411,5	2,73
Kr	209,4	54,3	92,24	0,291	575,0	2,75
Xe	289,75	58,0	118,8	0,290	768,0	2,65
H <sub>2</sub>	33,3	13,0	65,0	0,306	110,0	3,30
N <sub>2</sub>	126,1	34,0	89,5	0,292	327,2	2,60
O <sub>2</sub>	154,4	50,5	73,4	0,292	405,9	2,63
CO <sub>2</sub>	304,2	73,8	94,0	0,274	714,8	2,35
CH <sub>4</sub>	190,7	46,0	99,0	0,287	510,0	2,67
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282,4	50,4	129,0	0,277	624,0	2,21

Приложение 6

Вторые вириальные коэффициенты  $B$ , см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup>

$T$ , К	100 К	273 К	373 К	600 К
Воздух	-167,3	-13,5	3,4	19,0
Ar	-187,0	-21,7	-4,2	11,9
CH <sub>4</sub>	—	-53,6	-21,2	8,1
CO <sub>2</sub>	—	-142,0	-72,2	-12,4
H <sub>2</sub>	-2,0	13,7	15,6	—
He	11,4	12,0	11,3	10,4
Kr	—	-62,9	-28,7	1,7
N <sub>2</sub>	-160,0	-10,5	6,2	21,7
Ne	-6,0	10,4	12,3	13,8
O <sub>2</sub>	-197,5	-22,0	-3,7	12,9
Xe	—	-153,7	-81,7	-19,6

Приложение 7

Интегральные теплоты растворения солей в воде при 25 °С  
(при  $m = 0,00$  даны значения  $\Delta H_m$ , экстраполированные  
к бесконечному разбавлению)

$m$ , моли соли на 1кг H <sub>2</sub> O	$\Delta H_m$ , кДж/моль							
	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	NaI	KBr	KI	KCl
0,00	-37,13	-49,02	3,89	-0,63	-7,57	20,04	20,50	17,23
0,01	-36,97	-48,91	4,06	-0,50	-7,41	20,17	20,67	17,39
0,02	-36,86	-48,87	4,10	-0,42	-7,36	20,25	20,71	17,44
0,05	-36,71	-48,74	4,18	-0,31	-7,24	20,29	20,73	17,51
0,1	-36,48	-48,62	4,25	-0,29	-7,20	20,33	20,71	17,55
0,2	-36,34	-48,39	4,27	-0,27	-7,15	20,29	20,67	17,57
0,3	-36,19	-48,28	4,25	-0,29	-7,24	20,25	20,59	17,55
0,4	-36,07	-48,20	4,16	-0,40	-7,32	20,15	20,42	17,50
0,5	-35,98	-48,12	4,10	-0,44	-7,41	20,04	20,29	17,43
1,0	-35,65	-47,74	3,79	-0,86	-7,82	19,54	19,73	17,28
2,0	-35,15	-47,11	3,18	-1,65	-8,62	18,68	18,62	16,72
3,0	-34,52	-46,53	2,66	-2,28	-9,37	17,99	17,66	16,17
4,0	-33,89	-46,02	2,26	-2,78	-10,04	17,36	16,82	15,75
5,0	-33,18	-45,50	1,99	-3,20	-10,54	16,82	16,09	—
6,0	-32,43	-44,85	1,88	-3,47	-10,92	—	15,47	—
7,0	-31,63	-44,23	—	-3,66	-11,13	—	14,92	—
8,0	-30,79	-43,51	—	-3,70	-11,25	—	14,46	—
9,0	-29,92	-42,80	—	-3,62	-11,25	—	—	—
10,0	-29,00	-41,97	—	—	-11,17	—	—	—
Насыщ. раствор	-19,35	-31,88	1,95	-3,61	-10,59	16,49	14,07	15,45
$m_{\text{насыщ}}$	19,90	18,60	6,15	9,15	12,33	5,70	8,98	4,82

$m$ , моли соли на 1кг H <sub>2</sub> O	$\Delta H_m$ , кДж/моль							
	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>
0,00	14,73	25,77	-82,93	23,71	-73,14	-91,63	-83,26	-64,39
0,01	14,85	25,77	-82,68	24,48	-69,87	-89,37	-80,67	-60,71
0,02	14,94	25,79	-82,38	24,58	-69,33	-89,04	-80,29	-60,12
0,05	15,02	25,82	-81,25	24,75	-68,70	-88,45	-79,70	-59,29
0,1	15,10	25,75	-80,88	24,78	-68,07	-87,91	-79,16	-58,70
0,2	15,19	25,56	-80,50	24,58	-67,57	-87,26	-78,78	-57,95

$m$ , моли соли на 1кг H <sub>2</sub> O	$\Delta H_m$ , кДж/моль							
	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>
0,3	15,23	25,38	-80,25	24,27	-67,32	-86,92	-78,58	-57,53
0,4	15,27	25,21	-80,02	23,95	-67,15	-86,67	-78,41	-57,24
0,5	15,27	25,06	-79,83	23,58	-67,03	-86,48	-78,28	-57,07

$m$ , моли соли на 1кг H <sub>2</sub> O	$\Delta H_m$ , кДж/моль							
	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>
1,0	15,31	24,31	-79,04	—	-66,65	-85,77	-77,91	-56,65
2,0	15,27	23,05	-77,74	—	—	-84,87	-77,03	-55,56
3,0	15,23	21,97	—	—	—	—	-75,44	—
4,0	15,19	21,17	—	—	—	—	—	—
5,0	15,15	20,46	—	—	—	—	—	—
6,0	15,10	19,92	—	—	—	—	—	—
7,0	15,02	19,41	—	—	—	—	—	—
8,0	—	18,95	—	—	—	—	—	—
9,0	—	18,54	—	—	—	—	—	—
10,0	—	18,16	—	—	—	—	—	—
Насыщ. раствор	15,02	—	—	22,78	—	—	—	—
$m_{насыщ}$	7,35	—	—	0,69	—	—	—	—

Приложение 8

Удельные теплоемкости водных растворов

Вещество	Температура, °C	$C_p$ , Дж/(г·K), при концентрации $m$ , моль/кг H <sub>2</sub> O			
		2,22	1,11	,555	0,278
CdSO <sub>4</sub>	12	2,91	3,40	3,74	—
CuSO <sub>4</sub>	18–23	—	3,52	3,80	3,98
HCl	18	3,68	3,90	4,04	4,10
HNO <sub>3</sub>	18	3,62	3,89	4,03	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21	3,57	3,83	4,00	4,09
KCl	18	3,46	3,78	3,97	4,06
KNO <sub>3</sub>	18–23	3,48	3,77	3,95	4,04
KOH	18	3,00	3,83	3,99	4,08
MgSO <sub>4</sub>	18	3,24	3,59	3,84	3,99
NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	17,5	3,81	3,98	4,08	—
NH <sub>4</sub> Cl	18	3,67	3,92	4,04	4,11
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	18	3,68	3,89	4,03	—
NaCH <sub>3</sub> COO	18	—	3,93	4,04	—
NaCl	18	3,68	3,90	4,03	4,09
NaNO <sub>3</sub>	18	3,61	3,83	3,98	4,08
NaOH	18	3,80	3,94	4,05	—



Приложение 9

Интегральные теплоты растворения кислот и оснований в воде при 25 °С

Число молей H <sub>2</sub> O на 1 моль кисло- ты или щелочи	m, моли кислоты или щелочи на 1кг H <sub>2</sub> O	-ΔH <sub>m</sub> , кДж/моль							
		HCOOH	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	NaOH	KOH
1	55,51	0,83	26,23	13,11	28,07	-4,52	29,54	-	-
2	27,75	0,87	48,82	20,08	41,92	-0,50	32,05	-	-
3	18,50	0,79	56,85	24,30	48,99	1,88	32,76	28,89	41,80
4	13,88	0,71	61,20	26,98	54,06	3,47	33,26	34,43	45,77
5	11,10	0,67	64,05	28,73	58,03	4,52	33,60	37,76	48,24
6	9,25	0,62	65,89	29,84	60,75	5,36	-	39,87	49,87
8	6,94	0,58	68,23	31,12	64,60	6,40	-	41,92	51,76
10	5,55	0,56	69,49	31,84	67,03	7,11	34,27	42,51	52,66
15	3,70	0,55	70,99	32,46	70,17	8,08	-	42,84	53,62
20	2,78	0,55	71,78	32,67	71,50	8,58	34,43	42,87	53,95
30	1,85	0,56	72,59	32,76	72,68	9,12	34,48	-	-
40	1,39	0,57	73,02	32,75	73,09	-	34,48	-	-
50	1,11	0,60	73,28	32,74	73,35	9,58	34,52	42,53	54,33
75	0,740	0,65	73,65	32,74	73,68	9,87	-	-	-
100	0,555	0,66	73,85	32,75	73,97	10,04	34,56	42,34	54,45

Число молей H <sub>2</sub> O на 1 моль кисло- ты или щелочи	m, моли кислоты или щелочи на 1кг H <sub>2</sub> O	-ΔH <sub>m</sub> , кДж/моль							
		HCOOH	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	NaOH	KOH
200	0,278	—	74,20	32,80	74,94	10,42	—	42,30	54,56
500	0,111	—	74,52	32,90	76,73	10,71	—	42,36	54,75
700	0,0793	—	74,61	32,94	77,57	10,79	—	—	—
1000	0,0555	—	74,68	32,98	78,58	10,84	—	42,47	54,87
2000	0,0278	—	74,82	33,05	80,88	10,96	—	42,55	55,00
5000	0,0111	—	74,93	33,13	84,43	11,05	—	42,66	55,10
10000	0,0056	—	74,99	33,19	87,07	11,09	—	42,72	55,17
20000	0,0028	—	75,04	—	89,62	11,13	—	—	—
50000	0,0011	—	75,08	33,27	92,34	11,17	—	42,80	55,25
∞	0,0000	0,71	75,14	33,34	96,19	(13,4)	34,64	42,87	55,31

## Приложение 10

Интегральные теплоты растворения солей,  
образующих кристаллогидраты, при 25 °С

Вещество	Число молей H <sub>2</sub> O на 1 моль соли	$-\Delta H_m$ , кДж/моль
BaCl <sub>2</sub>	400	11,18
BaCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	400	-7,74
BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	400	-18,74
CuSO <sub>4</sub>	500	68,37
CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	500	40,42
CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	500	12,68
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	500	-10,50
LiCl	800	36,53
LiCl · H <sub>2</sub> O	800	18,58
LiCl · 2H <sub>2</sub> O	800	4,06
LiCl · 3H <sub>2</sub> O	800	-8,83
MgSO <sub>4</sub>	400	87,61
MgSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	400	46,36
MgSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	400	17,66
MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	400	1,00
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	400	-15,86
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	400	23,43
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	400	-45,86
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	400	-69,04
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	500	25,94
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	500	0,17
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	500	-47,95
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	500	-96,06
ZnSO <sub>4</sub>	500	77,28
ZnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	500	42,13
ZnSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	500	-4,31
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	500	-18,87

## Приложение 11

### Теплоты сгорания некоторых веществ в стандартных условиях

Конечные продукты сгорания:  $\text{CO}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{SO}_2$  (г),  $\text{N}_2$  (г). В соединениях, содержащих галогены, конечные продукты указаны в сносках.

Формула вещества	Название	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль
<i>Углеводороды</i>		
$\text{CH}_4$ (г)	Метан	890,31
$\text{C}_2\text{H}_2$ (г)	Ацетилен	1299,63
$\text{C}_2\text{H}_4$ (г)	Этилен	1410,97
$\text{C}_2\text{H}_6$ (г)	Этан	1559,88
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ (г)	Бутан	2877,13
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ (г)	Изобутан	2868,76
$\text{C}_5\text{H}_{10}$ (ж)	Циклопентан	3290,73
$\text{C}_5\text{H}_{10}$ (г)	Циклопентан	3319,54
$\text{C}_5\text{H}_{12}$ (ж)	Пентан	3509,20
$\text{C}_5\text{H}_{12}$ (г)	Пентан	3536,15
$\text{C}_6\text{H}_6$ (ж)	Бензол	3267,58
$\text{C}_6\text{H}_6$ (г)	Бензол	3301,51
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (ж)	Циклогексан	3919,91
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (г)	Циклогексан	3953,00
$\text{C}_6\text{H}_{14}$ (ж)	Гексан	4163,05
$\text{C}_6\text{H}_{14}$ (г)	Гексан	4194,75
$\text{C}_7\text{H}_8$ (ж)	Толуол	3910,28
$\text{C}_7\text{H}_8$ (г)	Толуол	3947,94
$\text{C}_8\text{H}_{10}$ (ж)	м-ксилол	4551,81
$\text{C}_8\text{H}_{10}$ (ж)	о-ксилол	4552,80
$\text{C}_8\text{H}_{10}$ (ж)	п-ксилол	4552,80
$\text{C}_8\text{H}_{18}$ (ж)	Октан	5470,58
$\text{C}_{10}\text{H}_8$ (т)	Нафталин	5156,78

Формула вещества	Название	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль
$C_{12}H_{10}$ (т)	Дифенил	6249,22
$C_{14}H_{10}$ (т)	Антрацен	7067,45
$C_{14}H_{10}$ (г)	Фенантрен	7049,87
<i>Кислородсодержащие соединения</i>		
$CO$ (г)	Оксид углерода	282,92
$CH_2O$ (г)	Формальдегид	561,07
$CH_2O_2$ (ж)	Муравьиная кислота	254,58
$CH_4O$ (ж)	Метанол	726,60
$C_2H_2O_4$ (т)	Щавелевая кислота	251,88
$C_2H_4O$ (г)	Ацетальдегид	1193,07
$C_2H_4O$ (г)	Этиленоксид	1306,05
$C_2H_4O_2$ (ж)	Уксусная кислота	874,58
$C_2H_6O$ (ж)	Этанол	1370,68
$C_3H_6O$ (ж)	Диметилкетон (ацетон)	1785,73
$C_3H_8O$ (ж)	Пропанол-1	2010,41
$C_3H_8O$ (ж)	Пропанол-2	1986,56
$C_3H_8O_3$ (ж)	Глицерин	1661,05
$C_4H_8O_2$ (ж)	1,4-Диоксан	2316,56
$C_4H_8O_2$ (ж)	Этилацетат	2246,39
$C_4H_{10}O$ (ж)	Бутанол	2671,90
$C_4H_{10}O$ (ж)	Диэтиловый эфир	2726,71
$C_5H_{12}O$ (ж)	Амиловый спирт	3320,84
$C_6H_6O$ (т)	Фенол	3063,52
$C_6H_6O_2$ (т)	Гидрохинон	2860,60
$C_6H_{12}O_6$ (т)	$\alpha$ -Глюкоза	2802,04
$C_6H_{12}O_6$ (т)	$\beta$ -Глюкоза	2808,04
$C_7H_6O_2$ (т)	Бензойная кислота	3226,70
$C_{10}H_{16}O$ (т)	Камфора	5924,84
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (т)	Сахароза	5646,73
$C_{18}H_{36}O_2$ (т)	Стеариновая кислота	11274,6

Формула вещества	Название	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль
<i>Галогенсодержащие соединения</i>		
$\text{CCl}_4$ (ж)	Тетрахлорметан	260,65*
$\text{CHCl}_3$ (ж)	Трихлорметан (хлороформ)	428,06**
$\text{CH}_3\text{Cl}$ (ж)	Хлорметан	759,94***
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (ж)	Хлорбензол	3110,30***
<i>Серосодержащие соединения</i>		
$\text{COS}$ (г)	Сероокись углерода	553,12
$\text{CS}_2$ (ж)	Сероуглерод	1075,29
$\text{H}_2\text{S}$ (г)	Сероводород	578,98
<i>Азотсодержащие соединения</i>		
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$ (ж)	Нитрометан	708,77
$\text{CH}_4\text{ON}_2$ (г)	Карбамид (мочевина)	632,20
$\text{CH}_5\text{N}$ (г)	Метиламин	1085,08
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ (г)	Диметиламин	1768,59
$\text{C}_2\text{N}_2$ (г)	Дициан	1087,80
$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3$ (ж)	Нитроглицерин	1541,40
$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ (г)	Триметиламин	2442,92
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (ж)	Пиридин	2755,16
$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (г)	Пикриновая кислота	2560,20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ (ж)	Нитробензол	3091,20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ (г)	П-нитрофенол	2884,00
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (ж)	Анилин	3396,20

\* Продукты сгорания:  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}_{2(\text{г})}$ .

\*\* Продукты сгорания:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{HCl}_{(\text{р-р})}$ .

\*\*\* Продукты сгорания:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ,  $\text{HCl}_{(\text{р-р})}$ .

## Приложение 12

Энтальпии образования веществ, стандартные энтропии, температурные коэффициенты в уравнении теплоемкости и стандартные изобарные теплоемкости веществ

### 1. Простые вещества и неорганические соединения

Формула для вычисления теплоемкости  $C_p^0 = a + bT + c^{-1}T^{-2}$ , Дж/(моль·К)

Вещество	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_p^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Ag <sub>(т)</sub>	0	42,55	25,44	23,97	5,27	-0,25	273 – 1234
AgNO <sub>3</sub> -α <sub>(т)</sub>	-124,52	140,92	93,05	36,65	189,12	–	298 – 433
Ag <sub>2</sub> O <sub>(т)</sub>	-30,54	121,75	65,86	55,48	29,46	–	298 – 500
Ag <sub>2</sub> S-α <sub>(т)</sub>	-31,80	143,51	76,53	64,60	39,96	–	298 – 449
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4(т)</sub>	-715,88	200,00	131,38	96,65	116,73	–	298 – 597
AgBr <sub>(т)</sub>	-100,42	107,11	52,30	33,18	64,43	–	298 – 700
AgCl <sub>(т)</sub>	-126,78	96,23	50,79	62,26	4,18	-11,30	298 – 725
AgI-α <sub>(т)</sub>	-61,92	115,48	54,43	24,35	100,83	–	298 – 420
Al <sub>(т)</sub>	0	28,33	24,35	20,67	12,39	–	273 – 932
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	-1675,0	50,94	79,04	114,56	12,89	-34,31	298 – 1800

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$Al_2(SO_4)_{3(r)}$	-3441,80	239,20	259,41	366,31	62,60	-112,5	298 – 1100
$AlF_{3(r)}$	-1510,42	66,48	75,10	72,26	45,86	-9,62	298 – 597
$AlCl_{3(r)}$	-704,17	109,29	91,00	77,12	47,83	–	273 – 453
$AlBr_{3(r)}$	-513,38	180,25	100,50	49,95	169,58	–	298 – 370
$As_{(r)}$	0	35,61	24,74	23,28	5,74	–	298 – 800
$As_2O_{3(r)}$	-656,89	108,32	95,65	35,02	203,34	–	298 – 548
$AsCl_{3(r)}$	-270,34	328,82	75,48	82,09	1,00	-5,94	298 – 2000
$As_2O_{5(r)}$	-921,32	105,44	116,52	–	–	–	–
$Au_{(r)}$	0	47,40	25,36	23,68	5,19	–	298 – 1336
$B_{(r)}$	0	5,86	11,09	16,78	9,04	-7,49	298 – 1700
$BCl_{3(r)}$	-402,96	209,08	62,63	70,54	11,97	-10,21	298 – 1000
$BF_{3(r)}$	-1136,58	254,01	50,46	52,05	28,03	-8,87	298 – 1000
$B_2O_{3(r)}$	-1270,43	53,85	62,76	36,53	106,3	-5,48	298 – 723
$Ba-\alpha_{(r)}$	0	60,67	28,28	22,26	13,81	–	298 – 643
$BaCO_{3(r)}$	-1210,85	112,13	85,35	86,90	48,95	-11,97	298 – 1040
$BaCl_{2(r)}$	-859,39	123,64	75,31	71,13	13,97	–	298 – 1195



Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2(т)</sub>	-992,07	213,80	151,63	125,73	149,37	-16,78	298 – 868
BaO <sub>(т)</sub>	-553,64	70,29	46,99	53,30	4,35	-8,30	298 – 1270
Ba(OH) <sub>2(т)</sub>	-943,49	100,83	97,91	70,71	91,63	–	298 – 681
BaSO <sub>4(т)</sub>	-1458,88	132,21	102,09	141,42	0,00	-35,27	298 – 1300
Be <sub>(т)</sub>	0	9,54	16,44	19,16	8,87	-4,77	298 – 1556
BeO <sub>(т)</sub>	-598,73	14,14	25,56	35,35	16,74	-13,26	298 – 1175
Br <sub>2(ж)</sub>	0	152,21	75,69	75,69	–	–	298 – 332
Br <sub>2(г)</sub>	30,91	245,37	36,07	37,32	0,50	-1,26	298 – 1600
C <sub>(графит)</sub>	0	5,74	8,54	16,86	4,77	-8,54	298 – 2500
C <sub>(алмаз)</sub>	1,83	2,37	6,11	9,12	13,22	-6,19	298 – 1200
CO <sub>(г)</sub>	-110,53	197,55	29,14	28,41	4,10	-0,46	298 – 2500
CO <sub>2(г)</sub>	-393,51	213,66	37,11	44,14	9,04	-8,53	298 – 2500
COCl <sub>2(г)</sub>	-219,50	283,64	57,76	67,15	12,03	-9,04	298 – 1000
CS <sub>2(ж)</sub>	88,70	151,04	75,65	–	–	–	–
CS <sub>2(г)</sub>	116,70	237,77	45,48	52,09	6,69	-7,53	298 – 1800
Ca-α <sub>(т)</sub>	0	41,63	26,36	22,22	13,93	–	273 – 713

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$\text{CaC}_2\text{-}\alpha_{(r)}$	-59,83	69,96	62,72	68,62	11,88	-8,66	273 – 720
$\text{CaCl}_{2(r)}$	-795,02	108,37	72,59	71,88	12,72	-2,51	298 – 1055
$\text{CaF}_2\text{-}\alpha_{(r)}$	-1220,89	68,45	67,03	59,83	30,46	1,97	298 – 1000
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(r)$	-938,76	193,30	149,33	122,88	153,97	-17,28	298 – 800
$\text{CaHPO}_4(r)$	-1808,56	111,38	110,04	138,41	55,10	-40,38	298 – 1000
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(r)$	-3114,57	189,54	—	—	—	—	—
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-}\alpha_{(r)}$	-4120,82	235,98	227,82	201,84	166,02	-20,92	298 – 1373
$\text{CaS}_{(r)}$	-476,98	56,61	47,49	42,68	15,90	—	298 – 1000
$\text{CaSO}_4(r)$	-1436,28	106,70	99,66	70,21	98,74	—	298 – 1273
$\text{CaCO}_3(r)$	-1206,83	91,71	83,47	104,52	21,92	-25,94	298 – 1200
$\text{CaO}_{(r)}$	-635,10	38,07	42,05	49,63	4,52	-6,95	298 – 1800
$\text{Ca}(\text{OH})_2(r)$	-985,12	83,40	87,49	105,20	12,01	-19,00	298 – 600
$\text{Cd-}\alpha_{(r)}$	0	51,76	25,94	22,22	12,30	—	273 – 594
$\text{CdCl}_{2(r)}$	-390,79	115,30	73,22	61,25	40,17	—	298 – 841
$\text{CdO}_{(r)}$	-258,99	54,81	43,64	48,24	6,38	-4,90	298 – 1500
$\text{CdS}_{(r)}$	-156,90	71,13	47,32	54,00	3,80	—	298 – 1273
$\text{CdSO}_4(r)$	-934,41	123,05	99,62	77,32	77,40	—	298 – 1273
$\text{Cl}_{2(r)}$	0	223,00	33,93	37,03	0,67	-2,85	298 – 3000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$\text{Cl}_2\text{O}_{(г)}$	75,73	266,30	45,44	53,18	3,35	-7,78	298 – 2000
$\text{ClO}_{2(г)}$	104,60	257,02	41,84	48,28	7,53	-7,74	298 – 1500
$\text{Co-}\alpha_{(г)}$	0	30,04	24,81	19,83	16,75	–	298 – 700
$\text{CoCl}_{2(г)}$	-312,54	109,29	78,49	60,29	61,09	–	298 – 1000
$\text{CoSO}_{4(г)}$	-867,76	113,39	103,22	–	–	–	–
$\text{Cr}_{(г)}$	0	23,63	23,35	24,43	9,87	-3,68	298 – 2000
$\text{CrO}_{3(г)}$	-590,36	73,22	69,33	82,55	21,67	-17,49	298 – 470
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(г)}$	-1140,56	81,17	104,52	119,36	9,20	-15,65	298 – 1800
$\text{CrCl}_{3(г)}$	-556,47	123,01	91,80	79,50	41,21	–	298 – 1218
$\text{Cu}_{(г)}$	0	33,14	24,43	22,64	6,28	–	298 – 1357
$\text{CuO}_{(г)}$	-162,00	42,63	42,30	43,83	16,77	-5,88	298 – 1359
$\text{CuS}_{(г)}$	-53,14	66,53	47,82	44,35	11,05	–	298 – 1273
$\text{CuSO}_{4(г)}$	-771,10	109,20	98,87	78,53	71,96	–	298 – 900
$\text{Cu}_2\text{O}_{(г)}$	-173,18	92,93	63,64	56,57	29,29	–	298 – 1500
$\text{CuCl}_{(г)}$	-134,24	87,02	48,53	38,27	34,38	–	298 – 703
$\text{CuCl}_{2(г)}$	-205,90	108,07	71,88	67,44	17,56	–	298 – 766
$\text{Cu}_2\text{S}_{(г)}$	-79,50	120,92	76,32	39,25	130,54	–	298 – 376

Вещество	$\Delta H^0_{f, 298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	$C^0_{P, 298}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C^0_P = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$F_{2(г)}$	0	202,67	31,30	34,56	2,51	-3,51	298 – 2000
$Fe-\alpha_{(г)}$	0	27,15	24,98	17,24	24,77	–	298 – 700
$FeO_{(г)}$	-264,85	60,75	49,92	50,80	8,21	-3,31	298 – 1650
$Fe_2O_{3(г)}$	-822,16	87,45	103,76	97,74	72,13	-12,89	298 – 1000
$Fe_3O_{4 (г)}$	-1117,13	146,19	150,79	86,27	208,92	–	298 – 866
$FeS-\alpha_{(г)}$	-100,42	60,29	50,54	0,502	167,36	–	298 – 411
$FeS_{2(г)}$	-177,40	52,93	62,17	74,81	5,52	-12,76	298 – 1000
$FeCO_{3(г)}$	-738,15	95,40	83,26	48,66	112,13	–	298 – 855
$FeSO_{4(г)}$	-927,59	107,53	100,58	–	–	–	–
$H_{2(г)}$	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	298 – 3000
$HBr_{(г)}$	-36,38	198,58	29,14	26,15	5,86	1,09	298 – 1600
$HCl_{(г)}$	-92,30	186,70	29,14	26,53	4,60	1,09	298 – 2000
$HF_{(г)}$	-273,30	173,67	29,14	26,90	3,43	1,09	298 – 2500
$HI_{(г)}$	26,36	206,30	29,16	26,32	5,94	0,92	298 – 2000
$H_2O_{(г)}$	-241,81	188,74	33,61	30,00	10,71	0,33	298 – 2500
$H_2O_{(ж)}$	-285,84	69,96	75,30	39,02	76,64	11,96	298 – 380
$H_2O_{2(ж)}$	-187,86	109,60	89,33	53,60	117,15	–	298 – 450

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
HCN <sub>(г)</sub>	132,00	201,71	35,90	39,37	11,30	-6,02	298 – 2500
H <sub>2</sub> S <sub>(г)</sub>	-20,60	205,70	33,44	29,37	15,40	–	298 – 1800
HNO <sub>3(ж)</sub>	-173,00	156,16	109,87	–	–	–	–
HNO <sub>3(г)</sub>	-133,90	266,78	54,12	–	–	–	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4(ж)</sub>	-813,99	156,90	138,91	156,90	28,30	-23,46	298 – 553
H <sub>3</sub> PO <sub>4(ж)</sub>	-1266,90	200,83	106,10	–	–	–	–
K <sub>(г)</sub>	0	64,18	29,58	5,61	81,17	–	298 – 335
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2(г)</sub>	-2465,0	204,5	193,00	234,10	82,34	-58,41	298 – 1000
KBr <sub>(г)</sub>	-393,80	95,94	52,30	48,37	13,89	–	298 – 543
KI <sub>(г)</sub>	-327,90	106,40	53,00	38,84	28,92	4,93	298 – 955
KOH <sub>(г)</sub>	-424,72	79,28	65,60	42,66	76,79	–	298 – 522
K <sub>2</sub> CrO <sub>4(г)</sub>	-1385,74	200,00	146,00	123,72	74,79	–	298 – 939
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7(г)</sub>	-2067,27	291,21	219,70	153,38	229,29	–	298 – 671
K <sub>2</sub> SO <sub>4(г)</sub>	-1433,69	175,56	130,01	120,37	99,58	-17,82	298 – 856
K <sub>2</sub> CO <sub>3(г)</sub>	-1150,18	155,52	114,44	80,29	109,04	–	630 – 1171
KCl <sub>(г)</sub>	-436,68	82,55	51,49	41,38	21,76	3,22	298 – 1000
KClO <sub>3(г)</sub>	-391,20	142,97	100,25	–	–	–	–
KMnO <sub>4(г)</sub>	-828,89	171,54	117,54	–	–	–	–
KNO <sub>3-α(г)</sub>	-492,71	132,93	96,29	60,88	118,83	–	273 – 401

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$\text{Li}_{(r)}$	0	28,24	24,73	6,86	46,44	3,51	298 – 450
$\text{Li}_2\text{CO}_{3(r)}$	–1216,0	90,16	96,20	42,53	177,34	–	298 – 623
$\text{LiOH}_{(r)}$	–484,67	42,78	49,58	50,17	34,48	9,50	298 – 744
$\text{Li}_2\text{SO}_{4(r)}$	–1435,86	114,00	117,60	118,95	93,34	–27,20	298 – 505
$\text{LiCl}_{(r)}$	–408,27	59,30	48,39	41,42	23,40	–	298 – 883
$\text{Mg}_{(r)}$	0	32,68	24,89	22,30	10,64	–0,42	298 – 920
$\text{MgCO}_{3(r)}$	–1095,85	65,10	76,11	77,91	57,74	–17,41	298 – 750
$\text{MgO}_{(r)}$	–601,49	27,07	37,20	48,98	3,14	–11,44	298 – 3000
$\text{Mg}(\text{OH})_{2(r)}$	–924,66	63,14	76,99	46,99	102,85	–	298 – 541
$\text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$	–3089,50	348,10	348,10	–	–	–	–
$\text{MgCl}_{2(r)}$	–644,80	89,54	71,25	79,08	5,94	–8,62	298 – 900
$\text{MgSO}_{4(r)}$	–1287,42	91,55	95,60	106,44	46,28	–21,90	298 – 1400
$\text{Mn}_{(r)}$	0	32,01	26,28	23,85	14,14	–1,59	298 – 980
$\text{MnCO}_{3(r)}$	–881,66	109,54	81,50	92,01	38,91	–19,62	298 – 700
$\text{MnO}_{(r)}$	–385,10	61,50	44,10	46,48	8,12	–3,68	298 – 1800
$\text{MnO}_{2(r)}$	–521,49	53,14	54,02	69,45	10,21	–16,23	298 – 523

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$Mn_3O_4(r)$	-1387,60	154,81	148,08	144,93	45,27	-9,20	298 – 1445
$Mn_2O_3(r)$	-957,72	110,46	107,50	103,50	—	—	—
$MnS(r)$	-214,35	80,75	49,92	47,70	7,53	—	298 – 1800
$Mn(OH)_2(r)$	-924,66	63,18	76,99	46,99	102,85	—	298 – 541
$N_2(r)$	0	191,50	29,12	27,87	4,27	—	298 – 2500
$NH_3(r)$	-45,94	192,66	35,16	29,80	25,48	-1,67	298 – 1800
$NH_4Cl-\beta(r)$	-314,22	95,81	84,10	84,10	—	—	—
$NH_4NO_3(r)$	-365,10	150,60	139,33	—	—	—	—
$NO(r)$	91,26	210,62	29,86	29,58	3,85	-0,59	298 – 2500
$NO_2(r)$	34,19	240,06	36,33	41,16	11,33	-7,02	298 – 1500
$NOCl(r)$	52,59	263,50	39,37	44,89	7,70	-6,95	298 – 2000
$N_2O(r)$	82,01	219,83	38,62	45,69	8,62	-8,53	298 – 2000
$N_2O_4(r)$	11,11	304,35	79,16	83,89	39,75	-14,9	298 – 1000
$N_2O_5(r)$	13,30	355,60	95,28	127,45	16,54	-32,85	298 – 2000
$(NH_4)_2SO_4(r)$	-1180,31	220,08	187,30	103,60	280,80	—	298 – 600
$Ga(r)$	0	41,09	26,07	26,07	—	—	298 – 302,9
$Ga_2O_3(r)$	-1089,10	84,98	92,05	112,88	15,44	-21,00	298 – 2068

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Ge <sub>(г)</sub>	0	31,09	25,35	25,02	3,43	-2,34	298 – 1210
GeO <sub>2(г)</sub>	-554,71	55,27	52,09	68,91	9,83	-17,70	298 – 1390
Hg <sub>(ж)</sub>	0	75,90	27,99	26,94	0,00	0,79	298 – 629,9
HgCl <sub>2(г)</sub>	-228,24	140,02	73,91	69,99	20,28	-1,89	298 – 550
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2(г)</sub>	-265,06	192,76	101,70	92,47	30,96	–	273 – 798
HgO <sub>(г)</sub>	-90,88	70,29	44,88	36,04	29,64	–	298 – 800
HgS <sub>(г)</sub>	-58,99	82,42	48,41	43,84	15,27	–	298 – 800
I <sub>2(г)</sub>	0	116,14	54,44	40,12	49,79	–	298 – 385
I <sub>2(г)</sub>	62,43	260,60	36,90	37,40	0,59	-0,71	298 – 3000
In <sub>(г)</sub>	0	57,82	26,74	20,25	21,59	–	298 – 430
Na <sub>(г)</sub>	0	51,21	28,24	16,82	37,82	–	298 – 371
NaAlO <sub>2(г)</sub>	-1133,03	70,29	73,30	87,95	17,70	-17,74	298 – 1900
NaCl <sub>(г)</sub>	-411,12	72,13	50,81	45,94	16,32	–	298 – 1070
NaF <sub>(г)</sub>	-573,63	51,30	46,86	43,51	16,23	-1,38	298 – 1265
NaBr <sub>(г)</sub>	-361,41	86,82	51,90	47,92	13,31	–	–
NaI <sub>(г)</sub>	-287,86	98,32	52,50	48,88	12,05	–	298 – 933



Вещество	$\Delta H_{f, 298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P, 298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$\text{NaNO}_3\text{-}\alpha_{(т)}$	-466,70	116,50	93,05	25,69	225,94	—	298 – 550
$\text{NaOH-}\alpha_{(т)}$	-426,35	64,43	59,66	7,34	125,0	13,38	298 – 566
$\text{Na}_2\text{S}_{(т)}$	-374,47	79,50	84,93	82,89	6,86	—	298 – 1250
$\text{Na}_2\text{SO}_3_{(т)}$	-1089,43	146,02	120,08	107,11	43,51	—	298 – 1000
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}\alpha_{(т)}$	-1387,21	149,62	128,35	82,32	154,36	—	298 – 522
$\text{Na}_2\text{SiO}_3_{(т)}$	-1561,43	113,76	111,81	130,29	40,17	-27,02	298 – 1362
$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}\alpha_{(т)}$	-3309,54	283,49	219,51	172,27	158,45	—	298 – 834
$\text{Na}_3\text{PO}_4_{(т)}$	-1924,64	224,68	153,57	136,10	67,00	—	298 – 1600
$\text{NaHCO}_3_{(т)}$	-947,30	102,10	87,70	44,89	143,89	—	298 – 500
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}\alpha_{(т)}$	-1130,80	138,80	111,30	70,63	135,60	—	298 – 723
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times$ $\times 10\text{H}_2\text{O}_{(т)}$	-4077,0	2172,00	536,0	—	—	—	—
$\text{Na}_2\text{O}_{(т)}$	-417,98	75,06	68,89	77,11	19,33	-12,59	298 – 1000
$\text{Na}_2\text{O}_{2(т)}$	-513,21	94,81	90,89	74,00	56,66	—	298 – 785
$\text{Ni}_{(т)}$	0	29,86	26,07	16,99	29,46	—	298 – 633
$\text{NiO-}\alpha_{(т)}$	-239,74	37,99	44,31	-20,88	157,23	16,28	298 – 525
$\text{NiS}_{(т)}$	-79,50	52,97	47,11	38,70	26,78	—	298 – 597
$\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}_{(т)}$	-2977,0	378,90	—	—	—	—	—
$\text{NiSO}_{4(т)}$	-873,49	103,85	97,70	125,94	41,51	—	298 – 1200

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
NiCl <sub>2(г)</sub>	-304,18	98,07	71,67	73,27	13,23	-4,98	298 – 1300
O <sub>2(г)</sub>	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	298 – 3000
O <sub>3(г)</sub>	142,26	238,82	39,25	47,02	8,04	-9,04	298 – 1500
P <sub>бел.(г)</sub>	0	41,09	23,82	23,82	–	–	298 – 317
P <sub>красн.(г)</sub>	-17,45	22,80	21,39	16,95	14,89	–	298 – 870
P <sub>2(г)</sub>	143,85	217,94	32,05	36,13	0,85	-4,31	298 – 2000
P <sub>4</sub> O <sub>10(г)</sub>	-2984,03	228,86	211,71	93,30	407,19	–	298 – 630
PCl <sub>3(г)</sub>	-287,02	311,71	71,84	80,11	3,10	7,99	298 – 1000
PCl <sub>5(г)</sub>	-374,89	364,47	112,97	129,49	2,93	-16,40	298 – 1500
Pb <sub>0(г)</sub>	0	64,81	26,82	24,23	8,71	–	298 – 601
PbO <sub>(г)</sub>	-217,61	68,70	45,77	37,87	26,78	–	298 – 1000
PbO <sub>2(г)</sub>	-276,56	71,92	64,77	53,14	32,64	–	298 – 1000
Pb <sub>3</sub> O <sub>4(г)</sub>	-723,41	211,29	146,86	177,49	34,39	-29,29	298 – 1500
PbBr <sub>2(г)</sub>	-282,42	161,75	80,54	77,78	9,20	–	298 – 640
PbCl <sub>2(г)</sub>	-359,82	135,98	76,99	66,78	33,47	–	298 – 768
PbI <sub>2(г)</sub>	-175,23	175,32	81,17	75,31	19,66	–	298 – 680
PbSO <sub>4(г)</sub>	-920,48	148,57	103,22	45,86	129,70	17,57	298 – 1100

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
PbCO <sub>3(т)</sub>	-700,00	130,96	87,45	51,84	119,70	—	298 – 800
PbS <sub>(т)</sub>	-100,42	91,20	49,48	46,74	9,20	—	298 – 1392
Pt <sub>(т)</sub>	0	41,55	25,86	24,02	5,61	—	298 – 2000
PtCl <sub>2(т)</sub>	-106,69	219,79	75,52	67,78	25,98	—	298 – 854
PtCl <sub>4(т)</sub>	-229,28	267,88	150,86	112,21	129,70	—	298 – 600
S <sub>ромб(т)</sub>	0	31,92	22,68	22,68	—	—	273 – 368
S <sub>монокл(т)</sub>	0,38	32,55	23,64	23,64	—	—	368 – 392
S <sub>2(г)</sub>	128,37	228,03	32,51	36,11	1,09	-3,52	298 – 2000
SO <sub>2(г)</sub>	-296,90	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,70	298 – 2000
SOCl <sub>2(ж)</sub>	-247,00	278,60	—	—	—	—	—
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2(ж)</sub>	-394,13	216,31	133,89	133,89	—	—	219 – 342
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2(г)</sub>	-363,17	311,29	77,40	87,91	16,15	-14,23	298 – 1000
SO <sub>3(г)</sub>	-395,85	256,69	50,09	64,98	11,75	-16,37	298 – 1300
Sb <sub>(т)</sub>	0	45,69	25,23	23,10	7,28	—	298 – 900
Sb <sub>2</sub> O <sub>3(т)</sub>	-715,46	132,63	111,76	92,05	66,11	—	298 – 930
Sb <sub>2</sub> O <sub>5(т)</sub>	-1007,51	125,10	117,61	45,86	241,04	—	298 – 500
Sb <sub>2</sub> S <sub>3(т)</sub>	-157,74	181,59	123,22	101,29	55,23	—	298 – 820

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$Si_{(r)}$	0	18,83	19,99	22,82	3,86	-3,54	298 – 1685
$SiO_2$ кварц- $\alpha_{(r)}$	-910,94	41,84	44,43	46,99	34,31	-11,3	298 – 846
$SiCl_4(ж)$	-687,85	239,74	145,27	145,27	—	—	298 – 330
$SiF_4(r)$	-1614,94	282,38	73,64	91,46	13,26	-19,66	298 – 1000
$SiH_4(r)$	33,73	204,56	42,89	46,26	36,76	-12,77	298 – 1500
$Sn_{(r)}$	0	51,55	26,99	21,59	18,10	—	298 – 505
$SnS_{(r)}$	-110,17	77,00	49,25	35,69	31,30	3,77	298 – 875
$SnO_{(r)}$	-286,00	56,48	44,35	39,96	14,64	—	298 – 1200
$SnO_2(r)$	-580,74	52,34	52,59	73,89	10,04	-21,59	298 – 1500
$SnCl_2(r)$	-330,95	131,80	75,58	50,63	83,68	—	298 – 520
$SnCl_4(ж)$	-528,86	258,99	165,27	165,27	—	—	298 – 388
$Str_{(r)}$	0	55,69	26,36	22,22	13,89	—	298 – 830
$StrO_{(r)}$	-592,04	54,39	45,03	50,75	5,27	-6,49	298 – 1800
$StrSO_4(r)$	-1444,74	117,57	107,79	91,20	55,65	—	298 – 1600
$Te_{(r)}$	0	49,50	25,71	19,12	22,09	—	298 – 720
$TeO_2(r)$	-323,42	74,06	63,88	65,19	14,56	-5,02	

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Ti <sub>(г)</sub>	0	30,63	25,02	21,10	10,54	–	298 – 1155
TiCl <sub>4(г)</sub>	–763,16	354,80	95,45	107,18	0,47	–10,55	298 – 2000
TiO <sub>2, рутил(г)</sub>	–944,75	50,33	55,04	62,86	11,36	–9,96	298 – 2140
Tl-α <sub>(г)</sub>	0	64,18	26,32	22,01	14,48	–	273 – 500
Tl <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	–167,36	134,31	68,54	56,07	41,84	–	298 – 850
TlCl <sub>(г)</sub>	–204,18	111,29	52,70	50,21	8,37	–	298 – 700
W <sub>(г)</sub>	0	32,64	24,27	22,91	4,69	–	298 – 2500
WO <sub>3(г)</sub>	–843,00	75,90	72,79	87,65	16,17	–17,50	298 – 1050
Zn <sub>(г)</sub>	0	41,63	25,44	22,38	10,04	–	273 – 690
ZnO <sub>(г)</sub>	–348,11	43,51	40,25	48,99	5,10	–9,12	298 – 1600
ZnS <sub>(г)</sub>	–205,18	57,66	45,36	49,25	5,27	–4,85	298 – 1290
ZnCO <sub>3(г)</sub>	–812,53	80,33	80,08	38,91	138,07	–	298 – 500
ZnSO <sub>4(г)</sub>	–981,36	110,54	99,06	76,36	76,15	–	298 – 1020
Zr-α <sub>(г)</sub>	0	38,99	25,44	21,97	11,63	–	298 – 1135
ZrCl <sub>4(г)</sub>	–979,77	181,42	119,77	124,97	14,14	–8,37	298 – 607

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
ZrO <sub>2</sub> -α <sub>(г)</sub>	-1097,46	50,36	56,05	69,62	7,53	-14,06	298 – 1480

## 2. Органические соединения

Формула для вычисления теплоемкости  $C_p^0 = a + bT + cT^2$ , Дж/(моль·К)

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
Метан CH <sub>4(г)</sub>	-74,85	186,27	35,71	14,32	74,66	-17,43	298–1500
Ацетилен C <sub>2</sub> H <sub>2(г)</sub>	226,75	200,82	43,93	26,44	66,65	-26,48	298–1000
Этилен C <sub>2</sub> H <sub>4(г)</sub>	52,30	219,45	43,56	11,32	122,01	-37,90	298–1500
Этан C <sub>2</sub> H <sub>6(г)</sub>	-84,67	229,49	52,64	5,75	175,11	-57,85	298–1500
Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8(г)</sub>	-103,85	269,91	73,51	1,72	270,75	-94,48	298–1500
Бензол C <sub>6</sub> H <sub>6(ж)</sub>	49,04	173,26	135,14	59,50	255,02	–	281–353
Бензол C <sub>6</sub> H <sub>6(г)</sub>	82,93	269,20	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298–1000
Циклогексан C <sub>6</sub> H <sub>12(г)</sub>	-123,14	298,24	106,27	-51,72	598,77	-230,0	298–1000
Толуол C <sub>7</sub> H <sub>8(г)</sub>	50,00	320,66	103,64	-21,59	476,85	-190,33	298–1000
Муравьиный альдегид CH <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-115,90	218,78	35,39	18,82	58,38	-15,61	298–1500
Муравьиная кислота CH <sub>2</sub> O <sub>2(г)</sub>	-378,80	248,77	45,80	19,40	112,80	-47,50	298–1000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{p,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
Щавелевая кислота $H_2C_2O_{4(г)}$	-829,94	120,08	109,00	-	-	-	-
Оксид этилена $C_2H_4O_{(г)}$	-52,63	242,42	48,50	-2,02	190,60	-73,60	298–1000
Этиловый спирт $C_2H_5OH_{(ж)}$	-276,98	160,67	111,96	-	-	-	-
Этиловый спирт $C_2H_5OH_{(г)}$	-234,80	281,38	65,75	10,99	204,70	-74,20	298–1000
Этиленгликоль $C_2H_6O_{2(ж)}$	-454,90	167,32	151,00	-	-	-	-
Этиленгликоль $C_2H_6O_{2(г)}$	-389,32	323,55	93,30	44,26	200,50	-77,90	298–1000
Метиловый спирт $CH_3OH_{(ж)}$	-238,57	126,78	81,60	-	-	-	-
Метиловый спирт $CH_3OH_{(г)}$	-201,00	236,76	44,13	15,28	105,20	-31,04	298–1000
Пропанол-1 $C_3H_8O_{(г)}$	-257,53	324,80	87,11	13,10	277,50	-98,44	298–1000
Уксусная кислота $CH_3COOH_{(ж)}$	-484,09	159,83	123,46	-	-	-	-
Уксусная кислота $CH_3COOH_{(г)}$	-434,84	282,50	66,50	14,82	196,70	-77,70	298–1000
Ацетон $(CH_3)_2CO_{(ж)}$	-248,11	200,41	125,00	-	-	-	-

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
Ацетон $(CH_3)_2CO_{(г)}$	-217,57	294,93	74,90	22,47	201,80	-63,50	298–1500
Глицерин $C_3H_8O_{3(ж)}$	-668,60	204,47	223,01	—	—	—	—
Фенол $C_6H_5OH_{(г)}$	-164,85	144,01	134,70	—	—	—	—
Диметиловый эфир $(CH_3)_2O_{(г)}$	-184,05	267,06	65,81	16,18	183,90	-58,70	298–1000
Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11(г)}$	-2222,12	360,24	425,00	—	—	—	—
Тетрахлорметан $CCl_{4(г)}$	-100,42	310,12	83,76	59,36	97,00	-49,57	298–1000
Тетрахлорметан $CCl_{4(ж)}$	-132,84	216,19	131,70	—	—	—	—
Хлороформ $CHCl_{3(ж)}$	-132,21	202,92	116,30	—	—	—	—
Хлороформ $CHCl_{3(г)}$	-101,25	295,64	65,73	29,50	148,90	-90,70	298–773
Пиридин $C_5H_5N_{(ж)}$	99,95	177,90	132,72	—	—	—	—
Пиридин $C_5H_5N_{(г)}$	140,16	282,80	78,12	-18,45	370,10	-154,3	298–1000
Акрилонитрил $C_3H_3N_{(г)}$	184,93	273,93	63,76	20,46	164,50	-64,14	298–1000
Анилин $C_6H_5NH_{2(ж)}$	31,09	191,29	190,79	—	—	—	—
Анилин $C_6H_5NH_{2(г)}$	86,86	319,20	108,40	-6,00	439,40	-185,3	298–1000
Мочевина $(NH_2)_2CO_{(г)}$	-333,17	104,60	93,14	—	—	—	—
Нитробензол $C_6H_5NO_{2(ж)}$	15,90	224,26	186,00	—	—	—	—



Приложение 13

Термодинамические константы некоторых ионов  
в водных растворах

Ион	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)
$\text{Ag}^+$	105,478	77,05	72,732
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	—	–17,389	241,6
$[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$	—	–260,748	—
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	—	–1034,968	—
$\text{Al}^{3+}$	–524,7	–481,2	–313,4
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	—	2255,53	–167,2
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	—	–1270,26	—
$\text{AlO}_2^-$	—	–855,65	—
$\text{H}_2\text{AlO}_3^-$	—	–1066,74	—
$\text{AsO}_2^-$	–426,36	–349,699	41,382
$\text{AsO}_4^{3-}$	–887,289	–647,9	–162,6
$\text{HASO}_4^{2-}$	–905,47	–714,03	3,762
$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$	–714,111	–586,663	110,35
$\text{BO}_2^-$	—	–708,928	–83,6
$\text{BeO}_2^{2-}$	—	–649,154	–112,86
$\text{Bi}^{3+}$	—	82,764	—
$\text{BiOH}^{2+}$	—	–146,3	—
$\text{Ba}^{2+}$	–538,36	–560,7	13
$\text{Br}^-$	–120,92	–102,82	80,71
$\text{BrO}_3^-$	–83,60	45,6	161,1
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	–488,87	–375,39	—
$\text{CN}^-$	151,0	165,7	92,0
$\text{CNS}^-$	76,37	92,587	144,21
$\text{CO}_3^{2-}$	–676,26	–528,10	–53,1
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	–824,2	–674,9	51,0
$\text{Ca}^{2+}$	–542,96	–553,04	–55,2
$\text{Cd}^{2+}$	–72,38	–77,74	–61,1
$\text{CdOH}^+$	—	–269,53	—
$\text{Cl}^-$	–167,46	–131,17	55,10

Ион	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)
$\text{ClO}^-$	-107,65	-38,53	47,53
$\text{ClO}_2^-$	-69,0	14,6	100,4
$\text{ClO}_3^-$	-98,32	-2,59	163,2
$\text{ClO}_4^-$	-131,42	-10,75	180,7
$\text{Co}^{2+}$	-67,4	-51,5	-111,7
$\text{Co}^{3+}$	—	120,8	-111,61
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	—	-232,83	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	—	-230,74	—
$\text{Cr}^{2+}$	—	-175,98	—
$\text{Cr}^{3+}$	-231,99	—	—
$\text{CrO}_2^-$	—	-522,5	—
$\text{CrO}_4^{2-}$	-863,2	-706,3	38,5
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-1479,72	-1318,37	—
$\text{HCrO}_4^-$	-920,44	-772,88	—
$\text{C}^+$	-247,7	-282,04	133,1
$\text{Cu}^+$	71,5	50,2	39,3
$\text{Cu}^{2+}$	64,39	64,98	-98,7
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$	—	-11,7	—
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	—	—	26,33
$\text{F}^-$	-329,11	-276,48	-9,6
$\text{Fe}^{2+}$	-87,9	-84,94	-113,4
$\text{Fe}^{3+}$	-47,7	-10,54	-293,3
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	634,52	802,98	267,52
$\text{H}^+$	0	0	0
$\text{H}_3\text{O}^+$	-285,53	—	—
$\text{HCOO}^-$	-410,0	-334,7	91,6
$\text{HCO}_3^-$	-691,11	-587,06	95,0
$\text{Hg}_2^{2+}$	174,01	164,77	-22,0
$\text{Hg}^{2+}$	168,3	154,18	74,1
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	—	590,63	—
$\text{HgCl}_4^{2-}$	—	-450,19	—
$\text{HgI}_4^{2-}$	—	-172,22	—
$\text{IO}^-$	—	-34,69	—
$\text{IO}_3^-$	-230,1	-135,6	115,9

Ион	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)
$\text{IO}_4^-$	-147,49	—	—
$\text{I}^-$	-55,94	-51,67	109,37
$\text{K}^+$	-251,21	-282,28	102,5
$\text{Li}^+$	-278,46	-293,80	14,2
$\text{Mg}^{2+}$	-461,96	-456,01	-118,0
$\text{Mn}^{2+}$	-218,8	-223,4	-79,9
$\text{Mn}^{3+}$	-112,86	-81,93	—
$\text{MnO}_4^-$	-518,4	-425,1	190,0
$\text{MnO}_4^{2-}$	—	-503,27	—
$\text{HMnO}_2^-$	—	-505,36	—
$\text{Mo}^{2+}$	—	-57,68	—
$\text{MoO}_4^{2-}$	-995,68	-843,52	—
$\text{NH}_4^+$	-132,80	-79,50	112,84
$\text{NO}_2^-$	-106,3	-35,35	125,1
$\text{NO}_3^-$	-206,57	-110,50	-146,4
$\text{Na}^+$	-239,66	-261,87	60,2
$\text{Ni}^{2+}$	-64,0	-64,4	-123,0
$\text{O}^{2-}$	-50,16	—	143,21
$\text{OH}^-$	-220,94	-157,30	-10,54
$\text{HPO}_4^{2-}$	-1298,7	-1094,1	-36,0
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-1302,5	-1135,1	89,1
$\text{PO}_4^{3-}$	-1284,1	-1025,5	-218
$\text{H}_2\text{PO}_3^-$	-968,51	-845,41	79,42
$\text{Pb}^{2+}$	1,63	-24,31	21,3
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	-511,63	—	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$	-410,06	—	—
$\text{Rb}^+$	-246,4	-282,21	124,3
$\text{ReO}_4^-$	-786,68	-698,48	201,89
$\text{S}^{2-}$	41,8	83,7	-26,8
$\text{SO}_3^{2-}$	-643,94	-485,3	-29,26
$\text{SO}_4^{2-}$	-907,51	-742,99	17,2
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-643,72	-512,89	62,7
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	-745,29	-599,41	117,04
$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	-972,27	-790,02	104,5

Ион	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/(моль·К)
$S_2O_7^{2-}$	-1399,88	—	—
$S_2O_8^{2-}$	-1337,6	-1109,37	247,87
$S_4O_6^{2-}$	-1205,51	-1021,17	150,48
$HS^-$	-17,66	12,59	61,1
$HSO_3^-$	-627,98	-527,31	132,38
$HSO_4^-$	-885,75	-752,87	126,86
$Se^{2-}$	73,99	129,16	173,47
$SeO_3^{2-}$	-508,71	-369,51	12,54
$SeO_4^{2-}$	-598,58	-691,79	22,91
$HSe^-$	15,88	43,89	79,42
$HSeO_3^-$	-514,06	-411,14	138,36
$HSeO_4^-$	-581,02	-451,86	149,23
$Sr^{2+}$	-545,51	-557,3	-26,4
$Te^{2-}$	—	220,29	—
$TeO_3^{2-}$	-532,11	-451,44	—
$TeO_4^{2-}$	-716,87	—	—
$HTe^-$	—	157,59	—
$Ti^{2+}$	—	-313,92	—
$Ti^{3+}$	—	-349,45	—
$TiO^{2+}$	—	-576,84	—
$V^{2+}$	—	-228,65	—
$V^{3+}$	—	-253,31	—
$VO^{2+}$	—	-455,6	—
$VO_2^{2+}$	—	-455,6	-56,01
$WO_4^{2-}$	-1114,39	-919,6	62,7
$Zn^{2+}$	-152,42	-147,21	-106,48
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	-67,63	-53,59	—
$ZnOH^+$	—	-329,38	—
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	—	-862,13	—

Приложение 14

Энергии разрыва связей при температуре 25 °С

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
H–H	437	N–O	222	O–Br	201
O=O	499	N=O	607	Si–Si	177
N≡N	946	C–C	346	P–P	215
C=O оксид углерода (II)	1072	C=C	611	Se–Se	184
F–F	154	C≡C	837	H–Si	295
Cl–Cl	243	C–N	305	Si–C	290
Br–Br	194	C=N	616	Si–O	369
I–I	152	C≡N	891	S=O	502
H–F	563	C–O	358	Si–F	541
H–Cl	432	C=O оксид углерода (IV)	803	Si–Cl	359
H–Br	367	C=O формальдегид	695	Si–Br	289
H–I	300	C–F	486	Cl–F	251
C–H	413	C–Cl	339	P–F	505
N–H	391	C–Br	285	Br–F	199
O–H	463	C–I	214	P–Cl	319
S–H	348	C–S	273	P≡P	485
P–H	319	C=S	536	S=S	425
N–N	164	N–F	273	C <sub>графит</sub> –C	713
N=N	419	N–Cl	193	B–B	276
O–O	147	O–F	189	B–F	646
S–S	227	O–Cl	218		

## Приложение 15

Функции  $(H_T^0 - H_{298}^0)$  для некоторых веществ, кДж/моль

Вещество	Температура, К							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
H <sub>2</sub> O	0,084	3,743	6,945	10,54	14,22	18,03	21,96	26,024
H <sub>2</sub>	0,054	2,958	5,883	8,812	11,74	14,70	17,67	20,677
O <sub>2</sub>	0,054	3,025	6,084	9,242	12,50	15,84	19,24	22,707
CO <sub>2</sub>	0,084	4,017	8,326	12,92	17,78	22,80	28,03	33,388
CO	0,084	3,012	5,941	8,953	12,05	15,18	18,41	21,714
COCl <sub>2</sub>	0,126	6,234	12,84	19,79	27,02	34,43	42,00	49,706
HCl	0,084	2,971	8,889	8,870	11,84	14,85	17,94	21,046
NH <sub>3</sub>	0,084	3,807	7,824	12,21	16,86	21,84	27,11	32,635
NH <sub>4</sub> Cl	0,159	9,680	23,47	33,09	43,08	—	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,205	11,99	26,29	40,59	57,61	74,63	91,25	107,87
NaOH	0,109	6,350	13,30	34,20	42,74	51,29	59,72	68,157
S <sub>2</sub>	0,042	4,640	8,565	12,15	15,49	73,34	75,17	77,019
H <sub>2</sub> S	0,084	3,556	7,196	11,04	15,02	19,20	23,51	28,033

## Приложение 16

Температуры возгонки (кипения) некоторых неорганических веществ при давлении 101,3 кПа

Вещество	$T_{\text{возг. (кип.)}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{плавл.}}, ^\circ\text{C}$	Вещество	$T_{\text{возг. (кип.)}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{плавл.}}, ^\circ\text{C}$
AlCl <sub>3</sub>	108,2 ( )	192,4	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	113,6	0,7
AsCl <sub>3</sub>	130,4	−18,0	Na	892,0	97,5
BCl <sub>3</sub>	12,7	−107,0	P	280,0	44,1
BeB <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	90,0 (т)	123,0	PCl <sub>3</sub>	74,2	−11,8
BeCl <sub>2</sub>	487,0	405,0	PCl <sub>5</sub>	162,0 (т)	167,0
Br <sub>2</sub>	58,2	−7,3	SO <sub>2</sub>	−10,0	−73,2
Cl <sub>2</sub>	−33,8	−100,7	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	69,2	−54,1
HgCl <sub>2</sub>	304,0	277,0	SO <sub>3</sub>	51,6 (т)	62,1
HNO <sub>3</sub>	83,8	−41,7	SiCl <sub>4</sub>	56,8	−68,8
H <sub>2</sub> O	100,0	0,0	TiCl <sub>4</sub>	136,0	−30,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	158,0	−0,9	He	−268,8	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	330,0	10,5	Ne	−245,9	−248,5
I <sub>2</sub>	183,0	112,9	Ar	−185,7	−189,2
NH <sub>2</sub> OH	110,0	34,0	Kr	−152,2	−156,4
NH <sub>3</sub>	−33,6	−77,7	Xe	−106,9	−111,7

## Приложение 17

Температуры плавления и кипения некоторых органических веществ при давлении 101,3 кПа

Вещество		$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$
Формула	Название		
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	Дихлордифторметан	-29,8	-160
$\text{CCl}_2\text{O}$	Фосген	8,3	-104
$\text{CCl}_3\text{F}$	Трихлорфторметан	23,7	-111
$\text{CCl}_4$	Тетрахлорметан	76,8	-22,9
$\text{CHClF}_2$	Хлордифторметан	-40,8	-160
$\text{CHCl}_2\text{F}$	Дихлорфторметан	8,9	-135
$\text{CHCl}_3$	Трихлорметан	61,3	-63,5
$\text{CHN}$	Цианистый водород	25,8	-14
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Дихлорметан	40,7	-96,7
$\text{CH}_2\text{O}_2$	Муравьиная кислота	100,7	8,2
$\text{CH}_4\text{O}$	Метанол	64,5	-97,9
$\text{CO}_2$	Диоксид углерода	-78,2 (т)	-57,5
$\text{CS}_2$	Сероуглерод	46,2	-111,9
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	Тетрахлорэтилен	120,8	-19,0
$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$	Трихлоуксусная кислота	195,6	57
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$	Дихлоруксусная кислота	194,4	9,7
$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$	Хлоруксусная кислота	189,5	61,2
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Ацетонитрил	81,6	-44,9
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Уксусная кислота	118,1	16,8
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,2-Дихлорэтан	83,5	-35,9
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Этанол	78,4	-114,5
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Этиленгликоль	197,3	-15,6
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Ацетон	56,2	-95,4
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Метилацетат	57,8	-98,7
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Пропионовая кислота	141,1	-22
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Пропанол	97,2	-126,2
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Глицерин	290,0	17,9
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Масляная кислота	163,5	-4,7
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1,4-Диоксан	101,3	11,8

Вещество		$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{плавл.}}, ^\circ\text{C}$
Формула	Название		
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Этилацетат	77,2	-83,6
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Диэтиловый эфир	34,6	-116,3
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Бутанол	117,5	-79,9
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Pb}$	Тетраметилсвинец	110,0	-27,5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Пиридин	115,3	-41,8
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	Амиловый спирт	137,8	-78,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Бромбензол	156,2	-30,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Хлорбензол	132,2	-45,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	Иодбензол	188,6	-28,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Нитробензол	210,9	5,8
$\text{C}_6\text{H}_6$	Бензол	80,1	5,5
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	Фенол	181,9	40,6
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	Анилин	184,4	-6,2
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	Циклогексан	80,7	6,6
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	Гексан	68,7	-95,3
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Бензойная кислота	249,2	121,7
$\text{C}_7\text{H}_8$	Толуол	110,6	-95,0
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	Бензиловый спирт	204,7	-15,3
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	Гептан	98,4	-90,6
$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	Ацетофенон	202,4	20,5
$\text{C}_8\text{H}_{10}$	Этилбензол	136,2	-94,9
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	Октан	125,6	-56,8
$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Pb}$	Тетраэтилсвинец	183,0	-136,0
$\text{C}_{10}\text{H}_8$	Нафталин	217,9	80,2
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Камфора	209,2	178,5
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	Дифенил	254,9	69,5
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Антрацен	342,0	217,5



Приложение 18

Стандартные энтальпии кристаллических решеток  
некоторых ионных соединений

Вещество	$\Delta H_{\text{кр}}^0$ , кДж/моль	Вещество	$\Delta H_{\text{кр}}^0$ , кДж/моль
LiF	–1029	CsF	–745
LiCl	–837	CsCl	–657
LiBr	–791	CsBr	–623
LiI	–741	CsI	–588
NaF	–908	BeO	–1082
NaCl	–764	ZnO	–4033
NaBr	–713	MgO	–3925
NaI	–676	CaO	–3477
KF	–803	SrO	–3205
KCl	–699	BaO	–3041
KBr	–692	BeS	–3736
KI	–618	MgS	–3297
RbF	–744	CaS	–3075
RbCl	–682	SrS	–2870
RbBr	–630	BaS	–2070
RbI	–604	ZnS	–3540

Приложение 19

Первые и более высокие энthalпии ионизации металлов

Металл	$\Delta H_{\text{и}}^0$ , кДж/моль	Металл	$\Delta H_{\text{и}}^0$ , кДж/моль
Li	520 7298	Mg	738 1451 7733
Na	496 4562		
K	419 3051		
Rb	403 2633	Ca	590 1145 4912
Cs	376 2230	Sr	550 1064 4210
		Ba	503 965 3460
Be	932 1821 15385	Zn	906 1733

## Приложение 20

Энтальпии сродства к электрону  
некоторых атомов и одноатомных ионов

Элемент	$\Delta H_{\text{ср}}^0$ , кДж/моль
O	-141
O <sup>-</sup>	780
S	-200
S <sup>-</sup>	590
F	-328
Cl	-349
Br	-324
I	-295

## Приложение 21

Энтальпии атомизации металлов

Металл	$\Delta H_{\text{ат}}^0$ , кДж/моль	Металл	$\Delta H_{\text{ат}}^0$ , кДж/моль
Li	162	Be	324
Na	108	Mg	148
K	90	Ca	178
Rb	82	Sr	163
Cs	78	Ba	178
		Zn	131

# Периодическая система химических элементов

Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 1						H 1.00794 водород	He 4.0026 гелий
2	Li 6.941 литий	3Be 9.01218 бериллий	4B 10.81 бор	5C 12.011 углерод	6N 14.0067 азот	7O 15.9994 кислород	8F 18.9984 фтор	9Ne 20.179 неон
3	Na 22.98977 натрий	11Mg 24.305 магний	12Al 26.98154 алюминий	13Si 28.0855 кремний	14P 30.97376 фосфор	15S 32.06 сера	16Cl 35.453 хлор	17Ar 39.948 аргон
4	K 39.0983 калий	19Ca 40.08 кальций	20Zn 40.078 цинк	21Sc 44.9559 скандий	22Ti 47.88 титан	23V 50.9415 ванадий	24Cr 51.996 хром	25Mn 54.938 марганец
5	29Cu 63.546 медь	30Zn 65.38 цинк	31Ga 69.723 галлий	32Ge 72.59 германий	33As 74.9216 мышьяк	34Se 78.96 селен	35Br 79.904 бром	36Kr 83.8 кrypton
6	35Rb 85.467 рубидий	36Sr 87.62 стронций	37Y 88.9059 иттрий	38Zr 91.224 цирконий	39Nb 92.9063 ниобий	40Mo 95.94 молибден	41Tc 98.9062 технеций	42Ru 101.07 рутений
7	47Ag 107.8682 серебро	48Cd 112.411 кадмий	49In 114.82 индий	50Sn 118.69 олово	51Sb 121.75 сурьма	52Te 127.6 теллур	53I 126.9045 йод	54Xe 131.3 ксенон
8	55Ba 137.327 барий	56La 138.9055 лантан	57Ce 140.9076 церий	58Pr 140.9076 прмий	59Nd 144.242 ниобий	60Pm 144.9126 прометей	61Sm 150.36 самарий	62Eu 151.964 европий
9	63La 138.9055 лантан	64Ce 140.9076 церий	65Pr 140.9076 прмий	66Nd 144.242 ниобий	67Pm 144.9126 прометей	68Sm 150.36 самарий	69Eu 151.964 европий	70Gd 157.25 гадолиний
10	71Lu 174.967 лютеций	72Hf 178.49 hafnium	73Ta 180.9479 тантал	74W 183.85 вольфрам	75Re 186.207 рений	76Os 190.23 осмий	77Ir 192.22 иридий	78Pt 195.08 платина
11	79Au 196.9665 золото	80Hg 200.595 ртуть	81Tl 204.377 таллий	82Pb 207.2 свинец	83Bi 208.9804 висмут	84Po 209 полоний	85At 210 астат	86Rn 222 радон
12	87Fr 223.021 франций	88Ra 226.0254 радий	89Ac 227.028 актиний	90Th 232.0377 торий	91Pa 231.0368 протактиний	92U 238.0289 уран	93Np 237.0482 нептуний	94Pu 244.064 плутоний
13	95Am 243.061 амерсий	96Cm 247.07 курий	97Bk 247.07 берклий	98Cf 251.08 калфорний	99Es 252.083 эйзенштейний	100Fm 257.095 фермий	101Md 288.103 мendelevium	102No 289.101 нобелий
14	101Db 262.109 дубний	102Hs 265.109 хасений	103Mt 268.109 мейтнерий	104Lr 262.109 лоуренсий	105Nh 289.101 нобелий	106Lv 293.101 лверенсий	107Ts 304.101 теннессиум	108Og 304.101 оганесон

Учебное издание

Бахирева Ольга Ивановна,  
Соколова Мария Михайловна,  
Пан Лариса Сергеевна,  
Ходяшев Николай Борисович

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Учебное пособие

Редактор и корректор *Е.И. Герман*

---

Подписано в печать 03.02.2020. Формат 60×90/16.  
Усл. печ. л. 14,75. Тираж 71 экз. Заказ № 126/2020.

---

Издательство  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета.  
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.  
Тел. (342) 219-80-33.