

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Химический факультет  
Кафедра физической химии**

**СБОРНИК  
ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
Химическая термодинамика (Часть I)**

**Для студентов химических факультетов**

**Составители:  
Проф. Т.А. Кравченко  
Проф. А.В. Введенский  
Асс. О.А. Козадеров**

**ВОРОНЕЖ – 2002 г.**

**Сборник примеров и задач по физической химии. Химическая термодинамика (Часть I).** Для студентов химических факультетов университетов.

Составители: проф. Кравченко Тамара Александровна, проф. Введенский Александр Викторович, асс. Козадеров Олег Александрович.

Воронеж, 2002. – 63 с.

Сборник содержит фундаментальные положения и уравнения, необходимые для понимания и решения задач по химической термодинамике. В нем приведено большое количество примеров с подробным изложением хода решения задач. Даны наиболее типичные задачи и ответы на них по термохимии и термодинамическим потенциалам химических процессов (часть I), термодинамике растворов, фазовым и химическим равновесиям (часть II). Задания, включенные в настоящий сборник, апробированы на кафедре физической химии Воронежского государственного университета.

Рецензент: доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета Шапошник Владимир Алексеевич.

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |    |
|--|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ .....  | 4  |
| 1. ТЕРМОХИМИЯ .....  | 5  |
| 1.1. Термодинамические переменные химических систем.....   | 5  |
| 1.2. Закон постоянства сумм теплот Гесса .....   | 6  |
| 1.3. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции.<br>Закон Кирхгофа .....              | 9  |
| 1.4. Примеры решения задач .....   | 11 |
| 1.5. Задачи.....   | 24 |
| 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.....   | 35 |
| 2.1. Энтропия.....   | 35 |
| 2.2. Термодинамические потенциалы .....  | 37 |
| 2.3. Энтропия и термодинамические потенциалы индивидуальных веществ<br>и их фазовых превращений..... | 41 |
| 2.4. Примеры решения задач .....   | 44 |
| 2.5. Задачи.....   | 53 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ.....  | 61 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий Сборник содержит примеры и задачи по разделу курса физической химии – химической термодинамике. Написан он профессорами кафедры физической химии Воронежского государственного университета Тамарой Александровной Кравченко, Александром Викторовичем Введенским и ассистентом этой кафедры Олегом Александровичем Козадеровым.

Принципиально новым является введение в Сборник основ термодинамики с учетом важнейшего параметра химических реакций – химической переменной. Благодаря этому более обоснованными становятся законы химической термодинамики. Авторы отказались от традиционного изложения готовых формул, а показали способы их получения, аргументировали смысл основных уравнений и дали формулировки законов.

Написание Сборника продиктовано также необходимостью детального анализа решений типовых задач. Опыт показывает, что примеры решений должны содержать не только теоретические уравнения, но и подробный ход решения с указанием размерностей используемых величин, что для числовых расчетов имеет принципиальное значение. В известных задачниках такой анализ сильно сокращен.

Сборник содержит основные понятия и уравнения химической термодинамики, порядка 50 примеров и 300 задач. Весь материал разделен на четыре раздела: термохимию, термодинамические потенциалы (часть I), термодинамику растворов и фазовые равновесия, химические равновесия (часть II).

Авторы признательны доктору химических наук, профессору Шапошнику Владимиру Алексеевичу за плодотворное обсуждение содержания Сборника.

Сборник предназначен для студентов химических факультетов университетов.

# 1. ТЕРМОХИМИЯ

## 1.1. Термодинамические переменные химических систем

Термодинамическими переменными являются абсолютная температура  $T$ , давление  $P$ , объем  $V$ , масса системы  $m$  (или число моль  $n$ ). Переменные, подобные  $V$ ,  $m$ ,  $n$ , являются *экстенсивными*, так как их значения зависят от общего количества вещества в системе. Переменные, подобные  $T$ ,  $P$ , молярной доле  $i$ -го компонента  $x_i$ , являются *интенсивными*, то есть не зависят от общего количества вещества в системе. Экстенсивные переменные  $Z$  могут быть отнесены к 1 моль  $i$ -го компонента

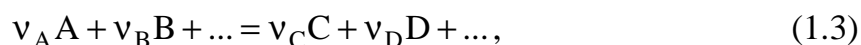
$$\bar{z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (1.1)$$

где  $\bar{z}_i$  – парциальное молярное свойство. Например,

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (1.2)$$

$\bar{v}_i$  – парциальный молярный объем, равный увеличению общего объема  $V$  при добавлении 1 моль  $i$ -го компонента к раствору, первоначальный объем которого очень велик по сравнению с молярным объемом  $i$ -го компонента.

Переменные, определяющие состав системы, в которой происходит химическая реакция



строго связаны между собой. Здесь  $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D, \dots$  – стехиометрические коэффициенты. Вводится химическая переменная  $\xi$ , называемая степенью полноты реакции, или просто *координатой реакции*. Она связана с изменением числа моль и стехиометрическими коэффициентами:

$$-\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B} = \dots = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = \dots = d\xi. \quad (1.4)$$

Начальное состояние соответствует  $\xi=0$ . Состояние с  $\xi=1$  соответствует превращению  $\nu_A, \nu_B, \dots$  моль  $A, B, \dots$  в  $\nu_C, \nu_D, \dots$  моль  $C, D, \dots$ . Если система перешла из состояния  $\xi=0$  в состояние  $\xi=1$ , то прошел один пробег реакции.

## 1.2. Закон постоянства сумм теплот Гесса

Термохимия изучает тепловые эффекты, которыми сопровождаются химические реакции. Известны два основных закона термохимии – закон постоянства сумм теплот Гесса и закон Кирхгофа, устанавливающий влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. В основе этих законов лежит **первое начало термодинамики** (принцип сохранения энергии), согласно которому теплота  $Q$ , подведенная к системе, затрачивается на совершение системой работы  $W$  и увеличение внутренней энергии  $U$

$$\delta Q = \delta W + dU. \quad (1.5)$$

Если совершается только работа расширения, то

$$\delta Q = PdV + dU. \quad (1.6)$$

Внутренняя энергия есть функция состояния и может быть выражена через независимые переменные, характеризующие состояние химической системы:  $U(T, V, \xi)$ . Полный дифференциал внутренней энергии

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi$$

или

$$dU = C_{V, \xi} dT + l_{T, \xi} dV + u_{T, V} d\xi, \quad (1.7)$$

где  $C_{V, \xi}$ ,  $l_{T, \xi}$ ,  $u_{T, V}$  – калорические коэффициенты. При постоянных  $T$  и  $V$  из уравнений (1.6) и (1.7) следует

$$\begin{aligned} \delta Q &= u_{T, V} d\xi, \\ u_{T, V} &= \left( \frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T, V}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Здесь  $u_{T, V}$  равно количеству теплоты, полученной (или выделенной) системой при увеличении степени полноты химической реакции на единицу при постоянных  $T$  и  $V$ . Если  $u_{T, V}$  отрицательна, реакция сопровождается выделением теплоты (*экзотермическая реакция*), положительная  $u_{T, V}$  соответствует поглощенной теплоте (*эндотермическая реакция*). Для одного эквивалента реакции ( $\Delta\xi=1$ ) тепловой эффект равен внутренней энергии реакции:

$$Q_{T,V} = \Delta U_{T,V}. \quad (1.9)$$

Другая функция состояния – энтальпия  $H = U + PV$  может быть аналогичным образом выражена через независимые переменные  $H(T,P,\xi)$ . Ее полный дифференциал равен

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

или

$$dH = C_{P,\xi} dT + h_{T,\xi} dP + h_{T,P} d\xi, \quad (1.10)$$

где  $C_{P,\xi}, h_{T,\xi}, h_{T,P}$  – соответствующие калорические коэффициенты.

При постоянных  $T$  и  $P$  из уравнений (1.6) и (1.10) следует

$$\delta Q = h_{T,P} d\xi, \quad (1.11)$$

где  $h_{T,P}$  – теплота реакции при увеличении степени полноты реакции на единицу при постоянных  $T$  и  $P$ . Для одного эквивалента реакции ( $\Delta\xi=1$ ) тепловой эффект равен энтальпии реакции:

$$Q_{T,P} = \Delta H_{T,P}. \quad (1.12)$$

Согласно (1.1), парциальная молярная энтальпия

$$\bar{h}_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j},$$

и для теплоты реакции можно записать

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot \frac{dn_i}{d\xi} = \sum_i \nu_i \bar{h}_i.$$

При  $\xi=0$  или 1 парциальные молярные величины равны соответствующим молярным величинам компонентов в чистом состоянии. Тогда для  $\Delta\xi=1$

$$\Delta H_{T,P} = \sum_i \nu_i \Delta H_i, \quad (1.13)$$

где  $\Delta H_i$  – молярная энтальпия  $i$ -го компонента. Таким образом, энтальпия химической реакции равна разности между суммой произведений молярных энтальпий  $\Delta H_i$  продуктов на соответствующие стехиометрические коэффициенты  $v_i$  и аналогичной суммой для реагирующих веществ.

Уравнения (1.9), (1.12) и (1.13) являются строгим термодинамическим обоснованием экспериментально открытого **закона Гесса**: тепловой эффект реакции, протекающей при постоянных  $T, V$  или  $T, P$ , не зависит от пути реакции, а определяется только природой компонентов реакции и их состоянием.

Из уравнения (1.13) вытекают следствия из закона Гесса:

- 1) энтальпия реакции равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ

$$\Delta H_{T,P} = \sum_i v_i \Delta H_{\text{обр.},i,\text{прод.}} - \sum_i v_i \Delta H_{\text{обр.},i,\text{исх.}}, \quad (1.14)$$

где  $\Delta H_{\text{обр.},i}$  – молярная энтальпия образования  $i$ -го компонента;

- 2) энтальпия реакции равна разности между суммой энтальпий сгорания исходных веществ и суммой энтальпий сгорания продуктов

$$\Delta H_{T,P} = \sum_i v_i \Delta H_{\text{сгор.},i,\text{исх.}} - \sum_i v_i \Delta H_{\text{сгор.},i,\text{прод.}}, \quad (1.15)$$

где  $\Delta H_{\text{сгор.},i}$  – молярная энтальпия сгорания  $i$ -го компонента.

Из закона Гесса также следует, что неизвестная энтальпия реакции может быть получена путем алгебраического суммирования известных энтальпий соответствующим образом подобранных химических реакций.

При сопоставлении энтальпий в химических реакциях эти величины относят к участникам реакций в точно указанном состоянии. Вещества рассматриваются в том агрегатном состоянии (газообразное, жидкое, твердое) и в той модификации, в каких они устойчивы при выбранных условиях. В силу того, что энтальпии образования или сгорания веществ зависят от температуры и давления, условились их относить к определенным стандартным состояниям. Стандартные молярные энтальпии вычисляются при давлении 101,325 кПа и указанной температуре (обычно 298,15 К) и обозначают  $\Delta H_{298,i}^0$ . Они приводятся в таблицах термодинамических величин. Пользуясь ими, можно вычислить стандартное значение энтальпии любой химической реакции по уравнениям (1.14) и (1.15).



### 1.3. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Закон Кирхгофа

Считая энтальпию  $H$  функцией  $T, P, \xi$ , получаем тождество

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi} = \frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial T} \text{ или } \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi},$$

из которого совместно с (1.10) имеем:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial C_{P,\xi}}{\partial \xi} \right)_{T,P}, \quad (1.16)$$

где  $C_{P,\xi}$  – теплоемкость всей системы при заданных  $P$  и  $\xi$ . Учитывая, что

$$\left( \frac{\partial C_{P,\xi}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \left( \frac{\partial C_{P,\xi}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot \frac{dn_i}{d\xi} = \sum_i v_i \bar{C}_{P,i}$$

(здесь  $\bar{C}_{P,i}$  – парциальная молярная теплоемкость  $i$ -го компонента), уравнение (1.16) приводим к виду

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i v_i \bar{C}_{P,i}. \quad (1.17)$$

Уравнение (1.17) называется **уравнением Кирхгофа**, согласно которому зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры определяется разностью парциальных молярных теплоемкостей продуктов и исходных веществ. При  $\Delta \xi = 1$

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \sum_i v_i C_{P,i}, \quad (1.18)$$

где  $C_{P,i}$  – молярная теплоемкость  $i$ -го компонента. В интегральной форме уравнение Кирхгофа записывается следующим образом:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i v_i \cdot C_{P,i} \cdot dT. \quad (1.19)$$

Температурная зависимость теплоемкости выражается в форме степенного ряда

$$C_{P,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots \quad (1.20)$$

или

$$C_{P,i} = a_i + b_i T + c'_i T^{-2} + \dots \quad (1.21)$$

Решение уравнения (1.19) с учетом (1.20) имеет вид

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \sum_i v_i a_i (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \sum_i v_i b_i (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \sum_i v_i c_i (T_2^3 - T_1^3) + \dots \quad (1.22)$$

Решение уравнения (1.19) с учетом (1.21) имеет вид

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \sum_i v_i a_i (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \sum_i v_i b_i (T_2^2 - T_1^2) - \sum_i v_i c'_i \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \dots \quad (1.23)$$

С помощью уравнений (1.22) и (1.23) можно рассчитать теплоту реакции при любой температуре, если эта величина известна для одной температуры и известны также зависимости молярных теплоемкостей  $C_{p,i}$  участвующих в реакции компонентов от температуры.

При неопределенном интегрировании  $T_1 = 0$ ,  $T_2 = T$ , и вместо  $\Delta H_{T_1}$  появляется постоянная интегрирования  $\Delta H_J$ . Уравнения (1.22) и (1.23) принимают вид

$$\Delta H_T = \Delta H_J + \sum_i v_i a_i T + \frac{1}{2} \sum_i v_i b_i T^2 + \frac{1}{3} \sum_i v_i c_i T^3 + \dots, \quad (1.24)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_J + \sum_i v_i a_i T + \frac{1}{2} \sum_i v_i b_i T^2 - \sum_i v_i c'_i \frac{1}{T} + \dots \quad (1.25)$$

Задаваясь стандартными значениями теплового эффекта реакции  $\Delta H_{298}^0$  и температуры 298,15 K, из (1.24) и (1.25) нетрудно найти постоянную интегрирования  $\Delta H_J^0$ .

### 1.3. Примеры решения задач

**Пример 1.1.** Аргон, находящийся под давлением 101300 Па, расширяется обратимо адиабатически от  $0,5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>. Начальная температура равна 298 К. Какова конечная температура, сколько работы проделано при расширении?

Решение:

Любая работа расширения может быть найдена по уравнению

$$\delta W = P \cdot dV. \quad (\text{П-1.1})$$

Работа, совершаемая системой в адиабатическом процессе, согласно первому началу термодинамики равна изменению внутренней энергии, взятому с противоположным знаком:

$$\delta W = -dU. \quad (\text{П-1.2})$$

Если считать аргон идеальным газом, то в соответствии с законом Джоуля (*внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры*) полный дифференциал внутренней энергии (см. уравнение (1.7)) в отсутствие химической реакции ( $\xi=0$ ) для  $n$  моль газа имеет следующий вид:

$$dU = n \cdot C_V \cdot dT, \quad (\text{П-1.3})$$

где  $C_V$  – теплоемкость газа при постоянном объеме. Таким образом,

$$\delta W = -n \cdot C_V \cdot dT. \quad (\text{П-1.4})$$

Общая работа адиабатического процесса будет представлять собой интеграл

$$W_a = -n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT. \quad (\text{П-1.5})$$

Так как теплоемкость идеального газа не зависит от температуры, имеем:

$$W_a = -n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1). \quad (\text{П-1.6})$$

Молярная теплоемкость аргона  $C_V=12,476$  Дж/(моль·К) (согласно таблице 1 Приложения). Количество аргона находим по уравнению состояния, используя начальные  $P$ ,  $V$ ,  $T$ :

$$n = \frac{PV_1}{RT_1} = \frac{101300 \text{ Па} \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} = 0,02 \text{ моль}.$$

Для поиска конечной температуры скомбинируем уравнения (П–1.1) и (П–1.4); получим:

$$-n \cdot C_V \cdot dT = P \cdot dV.$$

Считая аргон идеальным газом, делаем подстановку  $P = \frac{nRT}{V}$ :

$$\begin{aligned} -n \cdot C_V \cdot dT &= \frac{nRT}{V} \cdot dV, \\ C_V \cdot \frac{dT}{T} &= -R \cdot \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

После интегрирования получаем:

$$C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

$$C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_V}}.$$

$$T_2 = T_1 \cdot \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_V}} = 298 \text{ К} \cdot \left( \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \right)^{\frac{8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})}{12,476 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})}} = 188 \text{ К}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} W_a &= -nC_V(T_2 - T_1) = \\ &= -0,02 \text{ моль} \cdot 12,476 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot (188 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 27,45 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

**Пример 1.2.** Алюминий плавится при 931,5 К, его скрытая удельная энтальпия плавления равна 386,6 Дж/г. Вычислить, сколько тепла потребуется на плавление 500 г алюминия, если начальная температура была равна 298 К. Температурная зависимость молярной теплоемкости алюминия при постоянном давлении выражается уравнением:

$$C_{P,м.}(Al) = 20,67 + 12,38 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))}.$$

Решение:

Согласно выражению (1.10), для бесконечно малого изменения энтальпии в процессе нагревания  $n$  моль или  $m$  г любого вещества (химическая реакция отсутствует,  $\Delta \xi = 0$ ) имеем:

$$dH = n \cdot C_{P,м.}(T) \cdot dT, \quad (\text{П-1.7})$$

если дана молярная теплоемкость вещества, и

$$dH = m \cdot C_{P,уд.}(T) \cdot dT, \quad (\text{П-1.8})$$

если известна удельная теплоемкость вещества. Интегрируя уравнения (П-1.7) и (П-1.8), получаем конечное изменение энтальпии при нагревании вещества от температуры  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\Delta H = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{P,м.}(T) \cdot dT; \quad (\text{П-1.9})$$

$$\Delta H = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{P,уд.}(T) \cdot dT. \quad (\text{П-1.10})$$

Рассчитаем количество алюминия:  $n = \frac{m}{M} = \frac{500 \text{ г}}{27 \text{ г/моль}} = 18,52 \text{ моль}$ . Искомая

теплота равна сумме теплот, затраченных на нагревание от 298 К до температуры плавления и на плавление 18,52 моль алюминия:  $\Delta H = \Delta H_{T_1}^{T_{пл}} + \Delta H_{пл}$ . В нашем случае теплота, затраченная на нагревание, вычисляется по уравнению (П-1.9):

$$\begin{aligned}\Delta H_{T_1}^{T_{пл}} &= n \cdot \int_{T_1}^{T_{пл}} C_{p,м.}(T) \cdot dT = 18,52 \text{ моль} \cdot \int_{298 \text{ К}}^{931,5 \text{ К}} \left( 20,67 + 12,38 \cdot 10^{-3} T \right) \cdot dT = \\ &= 18,52 \text{ моль} \cdot \left[ 20,67 \cdot (931,5 - 298) + \frac{12,38}{2} \cdot 10^{-3} (931,5^2 - 298^2) \right] \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = \\ &= 18,52 \text{ моль} \cdot 17915 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 331794 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Теплота, требуемая на плавление, рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned}\Delta H_{пл.} &= m \cdot \Delta H_{уд.пл.}; \\ \Delta H_{пл} &= 500 \text{ г} \cdot 386,6 \frac{\text{Дж}}{\text{г}} = 193300 \text{ Дж}.\end{aligned} \quad (\text{П-1.11})$$

Таким образом, всего затрачивается

$$\Delta H = \Delta H_{T_1}^{T_{пл}} + \Delta H_{пл} = 331794 \text{ Дж} + 193300 \text{ Дж} = 525094 \text{ Дж}.$$

**Пример 1.3.** В калориметре смешаны 50 г льда, взятого при 273 К, и 150 г воды, взятой при 323 К. Определить конечную температуру системы, если удельная энтальпия плавления льда  $\Delta H_{уд.пл.} = 334,7 \text{ Дж/г}$  и удельная теплоемкость воды  $C_B = 4,184 \text{ Дж/(К} \cdot \text{г)}$ .

Решение:

Рассмотрим происходящие в калориметре процессы и соответствующие им тепловые эффекты:

- 1) Охлаждение воды, находящейся при 323 К, до искомой температуры  $T_X$  (процесс экзотермический,  $\Delta H_{охл.} < 0$ );
- 2) Плавление льда, контактирующего с теплой водой (процесс эндотермический,  $\Delta H_{пл.} > 0$ );
- 3) Нагревание растаявшего льда от 323 К до искомой температуры  $T_X$  (процесс эндотермический,  $\Delta H_{нагр.} > 0$ ).

Калориметр – адиабатически изолированная система, следовательно, общее изменение энтальпии

$$\Delta H = \Delta H_{охл.} + \Delta H_{пл.} + \Delta H_{нагр.} = 0. \quad (\text{П-1.12})$$

Запишем выражения для тепловых эффектов процессов 1–3, пользуясь интегральной формулой (П–1.10). Учтем, что удельная теплоемкость воды  $C_B$  есть величина постоянная в данном интервале температур:

$$1) \Delta H_{\text{охл.}} = m_{\text{в}} \cdot \int_{T_{\text{в}}}^{T_{\text{х}}} C_{\text{в}} \cdot dT = m_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot (T_{\text{х}} - T_{\text{в}});$$

$$2) \Delta H_{\text{пл.}} = m_{\text{л}} \cdot \Delta H_{\text{уд.пл.}};$$

$$3) \Delta H_{\text{нагр.}} = m_{\text{л}} \cdot \int_{T_{\text{л}}}^{T_{\text{х}}} C_{\text{в}} \cdot dT = m_{\text{л}} \cdot C_{\text{в}} \cdot (T_{\text{х}} - T_{\text{л}}).$$

Согласно уравнению теплового баланса (П–1.12), запишем:

$$m_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot (T_{\text{х}} - T_{\text{в}}) + m_{\text{л}} \cdot \Delta H_{\text{уд.пл.}} + m_{\text{л}} \cdot C_{\text{в}} \cdot (T_{\text{х}} - T_{\text{л}}) = 0;$$

$$m_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot T_{\text{х}} - m_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot T_{\text{в}} + m_{\text{л}} \cdot \Delta H_{\text{уд.пл.}} + m_{\text{л}} \cdot C_{\text{в}} \cdot T_{\text{х}} - m_{\text{л}} \cdot C_{\text{в}} \cdot T_{\text{л}} = 0.$$

Отсюда находим конечную температуру  $T_{\text{х}}$ :

$$T_{\text{х}} = \frac{m_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot T_{\text{в}} - m_{\text{л}} \cdot (\Delta H_{\text{в}} - C_{\text{в}} \cdot T_{\text{л}})}{C_{\text{в}} (m_{\text{в}} + m_{\text{л}})};$$

$$T_{\text{х}} = \frac{150 \text{ г} \cdot 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \cdot 323 \text{ К} - 50 \text{ г} \cdot \left( 334,7 \frac{\text{Дж}}{\text{г}} - 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \cdot 273 \text{ К} \right)}{4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} (150 \text{ г} + 50 \text{ г})} = 290,5 \text{ К}.$$

**Пример 1.4.** Истинная молярная теплоемкость серебра в интервале температур от 273 К до 1234 К выражается уравнением

$$C_p(T) = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,25 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \text{ (Дж / (К · моль))}.$$

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

Решение:

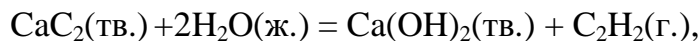
Средняя теплоемкость в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  рассчитывается по уравнению:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \cdot dT, \quad (\text{П–1.13})$$

где  $C_p(T)$  – истинная теплоемкость. Подставляя в уравнение (П–1.13) выражение для  $C_p(T)$  и температуру из условия задачи, получаем:

$$\begin{aligned}\bar{C}_p &= \frac{1}{700 \text{ K} - 298 \text{ K}} \cdot \int_{298 \text{ K}}^{700 \text{ K}} \left( 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \left( \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right) \right) \cdot dT = \\ &= \left( 23,97 + 0,5 \cdot 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot (298 + 700) - \frac{0,25 \cdot 10^5}{298 \cdot 700} \right) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} = 26,48 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}.\end{aligned}$$

**Пример 1.5.** Определить энтальпию реакции



пользуясь данными о стандартных молярных энтальпиях образования веществ (см. Приложение, таблица 2).

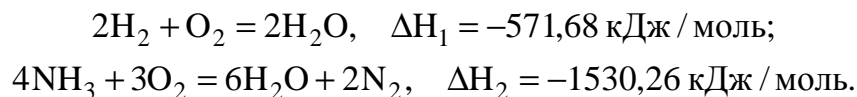
Решение:

Энтальпию реакции определим, пользуясь законом Гесса. Согласно уравнению (1.14), тепловой эффект химической реакции равен

$$\begin{aligned}\Delta H_r &= \left[ \left( \Delta H_{\text{обр.}, \text{Ca}(\text{OH})_2} + \Delta H_{\text{обр.}, \text{C}_2\text{H}_2} \right) - \left( \Delta H_{\text{обр.}, \text{CaC}_2} + 2 \cdot \Delta H_{\text{обр.}, \text{H}_2\text{O}} \right) \right] = \\ &= (-986,59 \text{ кДж/моль} + 226,75 \text{ кДж/моль}) - \\ &- (-62,76 \text{ кДж/моль} + 2 \cdot (-285,83 \text{ кДж/моль})) = -125,42 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Размерность теплового эффекта энергия/количество вещества (Дж/моль) связана с новым в СИ определением физической величины количеством вещества и его единицей (моль). Согласно этому определению тепловой эффект химической реакции можно относить к любому из исходных веществ или продуктов реакции или ко всем реагентам. В нашем случае тепловой эффект  $\Delta H = -125,42 \text{ кДж/моль}$  относится к 1 моль  $\text{CaC}_2$  (тв.), или к 1 моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (тв.), или к 1 моль  $\text{C}_2\text{H}_2$  (г.), или к 1 моль  $2\text{H}_2\text{O}$  (ж.). Однако к какому бы из участников ни относили тепловой эффект, эта величина характеризует реакцию в целом.

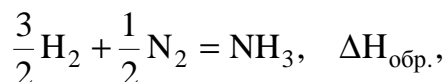
**Пример 1.6.** Найти молярную энтальпию образования аммиака на основании данных о реакциях в газовой фазе:



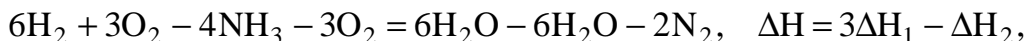
Решение:

Напишем реакцию образования аммиака





где  $\Delta H_{\text{обр.}}$  – искомая теплота образования.  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  не входят в наше уравнение, поэтому исключим их из уравнений, приведенных в условии. Для этого первое уравнение умножим на 3 и вычтем из него второе. Получим:



или

$$6\text{H}_2 + 2\text{N}_2 = 4\text{NH}_3, \quad \Delta H = 3 \cdot (-571,68 \text{ кДж/моль}) - (-1530,26 \text{ кДж/моль}) = -184,78 \text{ кДж/моль}.$$

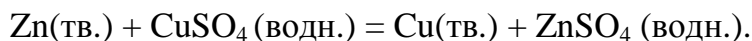
Сравнив полученное уравнение с уравнением образования аммиака, получим:

$$\Delta H_{\text{обр.}} = \frac{\Delta H}{4} = -\frac{184,78 \text{ кДж/моль}}{4} = -46,2 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 1.7.** Вычислить стандартный тепловой эффект реакции растворения цинка в разбавленном водном растворе сульфата меди, взяв необходимые данные из справочных таблиц (см. Приложение).

Решение:

Требуется найти  $\Delta H_{298}^{\circ}$  для реакции



Эту реакцию можно записать так:



По таблице 2 Приложения находим:  $\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{Zn}^{2+}(\text{водн.})) = -152,40$  кДж/моль; для  $\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{Cu}^{2+}(\text{водн.})) = 64,39$  кДж/моль. В соответствии с уравнением (1.14) и с учетом того, что стандартные теплоты образования простых веществ равны нулю, получим:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (-152,40 \text{ кДж/моль} - 64,39 \text{ кДж/моль}) = -216,79 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 1.8.** Энтальпия растворения 1 моль  $\text{BaCl}_2$  в воде равна  $-8,66$  кДж. Энтальпия растворения кристаллогидрата 1 моль  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна  $20,5$  кДж. Чему равна энтальпия гидратации хлорида бария?

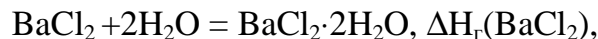
Решение:

Раствор хлорида бария можно получить двумя путями:

Первый путь: 1 моль  $\text{BaCl}_2$  растворить в большом количестве воды; процесс растворения – экзотермический:  $\Delta H_p(\text{BaCl}_2) = -8,66$  кДж/моль.

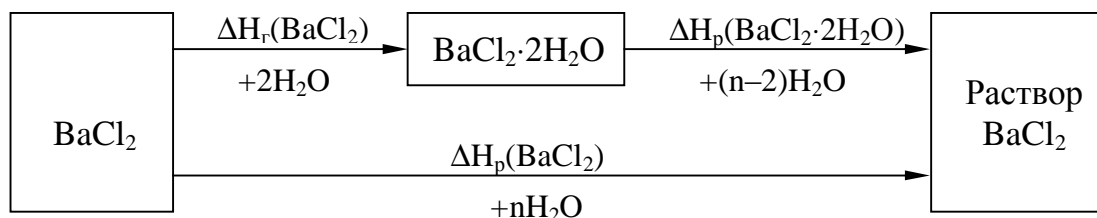
Второй путь состоит из двух этапов:

1) Сначала провести реакцию гидратации по уравнению:



2) Затем полученный кристаллогидрат растворить в большом количестве воды; тепловой эффект этого процесса равен  $\Delta H_p(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 20,5$  кДж/моль.

На основании закона Гесса составим термохимическую схему:



Так как тепловой эффект получения раствора не зависит от пути процесса, то энтальпия растворения  $\text{BaCl}_2$  равна сумме энтальпий процессов гидратации хлористого бария и растворения кристаллогидрата:

$$\Delta H_p(\text{BaCl}_2) = \Delta H_r(\text{BaCl}_2) + \Delta H_p(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

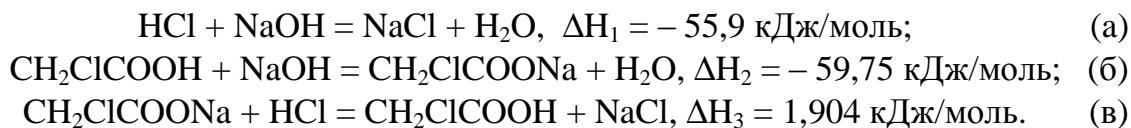
Отсюда следует, что **энтальпия гидратации соли равна разности энтальпий растворения кристаллической соли и соответствующего кристаллогидрата:**

$$\begin{aligned} \Delta H_r(\text{BaCl}_2) &= \Delta H_p(\text{BaCl}_2) - \Delta H_p(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), & (\text{П-1.14}) \\ \Delta H_r(\text{BaCl}_2) &= -8,66 \text{ кДж/моль} - 20,5 \text{ кДж/моль} = -29,16 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

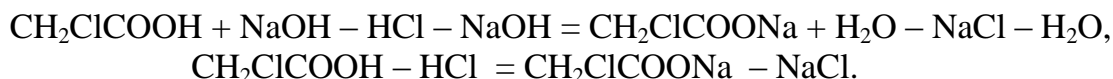
**Пример 1.9.** Энтальпия нейтрализации 1 моль соляной кислоты раствором гидроксида натрия равна  $-55,9$  кДж, а энтальпия нейтрализации 1 моль монохлоруксусной кислоты  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  тем же раствором  $\text{NaOH}$  равна  $-59,75$  кДж. Чему равна энтальпия диссоциации монохлоруксусной кислоты? Какая часть соли разлагается при прибавлении 1 моль  $\text{HCl}$  к 1 М раствору  $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ , если при этом поглощается  $1,904$  кДж?

Решение:

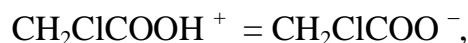
Запишем уравнения протекающих реакций с соответствующими тепловыми эффектами:



Вычитая уравнение (а) из уравнения (б), получаем:



Переписывая последнее уравнение в краткой ионной форме, получаем:



или



Прибавим к правой и левой части  $\text{H}_2\text{O}$ , тогда



Уравнение (г) есть уравнение диссоциации монохлоруксусной кислоты в водной среде. Тепловой эффект этого процесса находим как разность тепловых эффектов реакций (б) и (а). Отсюда следует, что **энтальпия диссоциации слабой кислоты равна разности энтальпий нейтрализации слабой и сильной кислот**:

$$\Delta H_{\text{дисс.слабой}} = \Delta H_{\text{нейтр.слабой}} - \Delta H_{\text{нейтр.сильной}}. \quad (\text{П-1.15})$$

В применении к нашей задаче имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{дисс}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) &= \Delta H_{\text{нейтр}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) - \Delta H_{\text{нейтр}}(\text{HCl}), \\ \Delta H_{\text{дисс}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) &= -59,75 \text{ кДж/моль} - (-55,9 \text{ кДж/моль}) = -3,85 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Уравнение реакции (в), наоборот, получается при вычитании из (а) уравнения (б). Однако тепловой эффект третьего процесса зависит от доли ( $\alpha$ ) разложившейся соли  $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ , и не равен разности тепловых эффектов ( $\Delta H_{\text{нейтр.сильн.}} - \Delta H_{\text{нейтр.слаб.}}$ ), а определяется выражением:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{разл.}}(\text{CH}_2\text{ClCOONa}) &= \alpha \cdot (\Delta H_{\text{нейтр.}}(\text{HCl}) - \Delta H_{\text{нейтр.}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH})) = \\ &= -\alpha \cdot \Delta H_{\text{дисс}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH}). \end{aligned}$$

Таким образом,

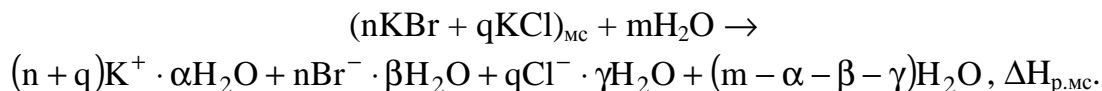
$$\alpha = -\frac{\Delta H_{\text{разл}}(\text{CH}_2\text{ClCOONa})}{\Delta H_{\text{дисс}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH})} = -\frac{1,904 \text{ кДж/моль}}{-3,85 \text{ кДж/моль}} = 0,49.$$

**Пример 1.10.** Вычислить энтальпию образования 1 моль твердого раствора  $n\text{KBr} \cdot q\text{KCl}$  из индивидуальных веществ при 298 К. Состав твердого раствора:  $n=1$  моль  $\text{KBr}$  на  $q=8$  моль  $\text{KCl}$ . Энтальпия растворения 2 г твердого раствора в 100 мл воды  $-460$  Дж, а энтальпия растворения 2 г механической смеси ( $\text{KBr}+8\text{KCl}$ ) в 100 мл воды равна  $-471$  Дж.

Решение:

Воспользуемся тем, что раствор смеси хлорида и бромида калия можно получить двумя путями:

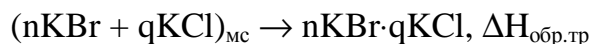
1) Приготовить механическую смесь из  $n$  моль  $\text{KBr}$  и  $q$   $\text{KCl}$  и растворить в  $m$  моль воды:



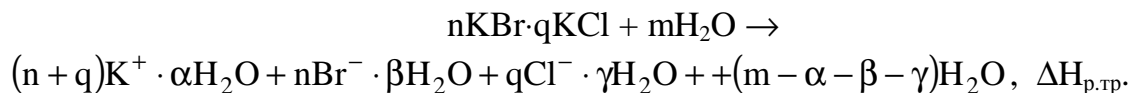
(здесь  $\alpha, \beta, \gamma$  – числа гидратации ионов). Отметим, что тепловой эффект этого процесса согласно закону Гесса равен сумме энтальпий отдельных процессов растворения солей с соответствующими коэффициентами:

$$\Delta H_{\text{р.мс}} = n \cdot \Delta H_{\text{р}}(\text{KBr}) + q \cdot \Delta H_{\text{р}}(\text{KCl}).$$

2) Предварительно приготовить твердый раствор:



Затем растворить его в  $m$  моль воды:



Согласно закону Гесса запишем:

$$\Delta H_{\text{р.мс}} = \Delta H_{\text{обр.тр}} + \Delta H_{\text{р.тр}}.$$

Отсюда находим энтальпию образования твердого раствора:

$$\Delta H_{\text{обр.тр}} = \Delta H_{\text{р.мс}} - \Delta H_{\text{р.тр}}.$$

Энтальпия образования 2 г твердого раствора  $\text{KBr} \cdot 8\text{KCl}$  равна:

$$\Delta H_{\text{обр}} (2 \text{ г } \text{KBr} \cdot 8\text{KCl}) = -471 \text{ Дж} - (-460 \text{ Дж}) = -9 \text{ Дж}.$$

Для пересчета на молярную энтальпию образования необходимо разделить полученную величину энтальпии на число молей  $v$  твердого раствора

$$v_{\text{тр}} = \frac{m_{\text{тр}}}{M_{\text{тр}}},$$

где  $m_{\text{тр}} = 2 \text{ г}$ , а  $M_{\text{тр}}$  – масса 1 моль твердого раствора, рассчитываемая по формуле:

$$M_{\text{тр}} = \frac{n \cdot M_{\text{KBr}} + q \cdot M_{\text{KCl}}}{n + q} = \frac{1 \cdot 119,5 \text{ г/моль} + 8 \cdot 74,5 \text{ г/моль}}{9} = 79,5 \text{ г/моль},$$

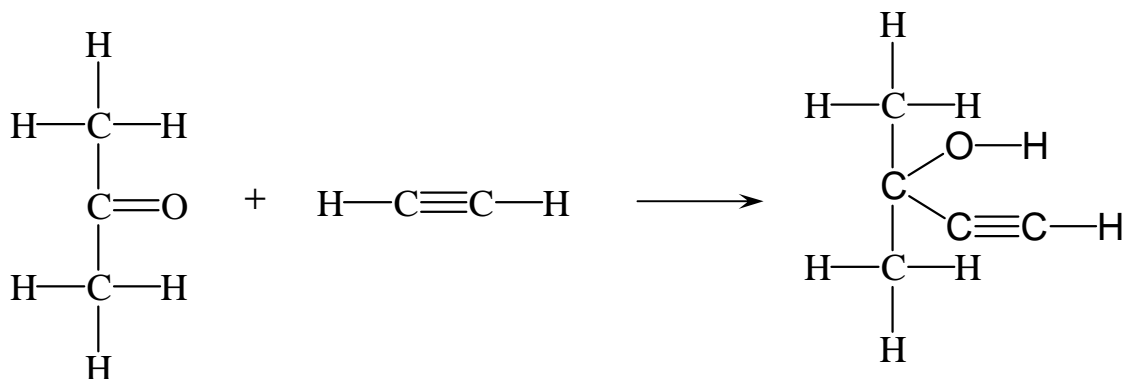
$$v_{\text{тр}} = \frac{2 \text{ г}}{79,5 \text{ г/моль}} = 0,0251 \text{ моль}.$$

Таким образом, молярная энтальпия образования твердого раствора равна

$$\Delta H_{\text{обр.,м.}} (\text{KBr} \cdot 8\text{KCl}) = \frac{\Delta H_{\text{обр}} (2 \text{ г } \text{KBr} \cdot 8\text{KCl})}{v_{\text{тр}}} = \frac{-9 \text{ Дж}}{0,0251 \text{ моль}} = -358,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Отметим, что процесс образования твердого раствора идет с выделением теплоты, что говорит об отрицательных отклонениях от идеальности.

**Пример 1.11.** Определить тепловой эффект реакции, протекающей в газовой фазе



при 298,15 К и 101325 Па.

Решение:

В этом случае воспользоваться законом Гесса нельзя, так как в справочнике отсутствуют значения тепловых эффектов образования конечного продукта из простых веществ или сгорания его до высших оксидов. Поэтому используем данные об энергиях разрыва связей (см. Приложение, таблица 3). Найдем количество связей C–H, C≡C, C–O, O–H, C=O, C–C в продукте и реагентах. Тепловой эффект образования продукта будет определяться выражением:

$$\Delta H = \sum_i n_i \epsilon_i^0, \quad (\text{П-1.16})$$

где  $n_i$  – число связей с энергией разрыва  $\epsilon_i^0$  (для исходных веществ  $n_i$  берутся со знаком “плюс”, для продуктов – со знаком “минус”).

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \left( 8 \cdot \epsilon_{\text{C-H}}^0 + 2 \cdot \epsilon_{\text{C-C}}^0 + 1 \cdot \epsilon_{\text{C=O}}^0 + 1 \cdot \epsilon_{\text{C}\equiv\text{C}}^0 \right) - \\ &- \left( 7 \cdot \epsilon_{\text{C-H}}^0 + 3 \cdot \epsilon_{\text{C-C}}^0 + 1 \cdot \epsilon_{\text{C-O}}^0 + 1 \cdot \epsilon_{\text{O-H}}^0 + 1 \cdot \epsilon_{\text{C}\equiv\text{C}}^0 \right) = \\ &= \epsilon_{\text{C-H}}^0 - \epsilon_{\text{C-C}}^0 - \epsilon_{\text{O-H}}^0 + \epsilon_{\text{C=O}}^0 - \epsilon_{\text{C-O}}^0 = \\ &= 432,1 - 421 - 314 + 418 - 682 = -566,9 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

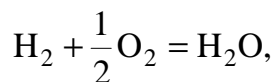
**Пример 1.12.** Теплоемкости при постоянном давлении газообразных водорода, кислорода и воды равны 28,830; 29,350 и 33,600 Дж/(К·моль). Энтальпия образования газообразной воды при 298 К равна –241,82 кДж/моль. Какой она будет при 373 К?

Решение:

Воспользуемся законом Кирхгофа (1.18). Считая, что теплоемкость вещества не зависит от температуры, интегрирование этого уравнения дает:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \sum_i \nu_i C_{p,i} \cdot (T_2 - T_1). \quad (\text{П-1.17})$$

В нашем случае необходимо найти тепловой эффект химической реакции образования 1 моль водяного пара



для которой

$$\sum_i \nu_i C_{p,i} = 1 \cdot C_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{г.})} - 1 \cdot C_{p,\text{H}_2(\text{г.})} - \frac{1}{2} \cdot C_{p,\text{O}_2(\text{г.})}. \quad (\text{П-1.18})$$

Подставляя (П–1.18) в интегральное выражение закона Кирхгофа (П–1.17), получим:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \left( C_{p, H_2O(g)} - C_{p, H_2(g)} - \frac{1}{2} \cdot C_{p, O_2(g)} \right) \cdot (T_2 - T_1);$$

$$\Delta H_{373\text{ К}} = -241820 \text{ Дж/моль} +$$

$$+ (33,600 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} - 28,830 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} - 0,5 \cdot 29,350 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}) \cdot 75 \text{ К} =$$

$$= -241820 \text{ Дж/моль} - 743 \text{ Дж/моль} = -242563 \text{ Дж/моль}.$$

**Пример 1.13.** Найти тепловой эффект реакции  $\text{CuS} + \text{O}_2 = \text{Cu} + \text{SO}_2$  при 1000 К и 101325 Па на основании данных о стандартных энтальпиях образования и температурных зависимостях теплоемкостей реагентов и продуктов реакции:

$$C_p(\text{CuS}) = 44,35 + 1,11 \cdot 10^{-2} T \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))};$$

$$C_p(\text{Cu}) = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))};$$

$$C_p(\text{SO}_2) = 33,97 + 28,55 \cdot 10^{-3} T - 8,80 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))}.$$

Решение:

Стандартные энтальпии образования  $\text{CuS}$  и  $\text{SO}_2$  при 298,15 К и 101325 Па, согласно таблице 2 Приложения, равны соответственно  $-48,53$  и  $-296,9$  кДж/моль.

Искомый тепловой эффект найдем по уравнению (П–1.17), где в качестве  $\Delta H_{T_1}$  выступает энтальпия реакции при 298,15 К. Последнюю находим по стандартным энтальпиям образования  $\text{CuS}$  и  $\text{SO}_2$  (энтальпии образования простых веществ кислорода и серы равны нулю):

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{\text{SO}_2} - \Delta H_{\text{CuS}} = -296,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - \left( -48,53 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = -248,37 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Величина  $\sum_i \nu_i C_{p,i}$  в данном случае определяется выражением:

$$\sum_i \nu_i C_{p,i} = C_p(\text{Cu}) + C_p(\text{SO}_2) - (C_p(\text{CuS}) + C_p(\text{O}_2)) =$$

$$= 22,64 + 33,97 - 44,35 - 29,96 + (6,28 + 28,55 - 11,1 - 4,18) \cdot 10^{-3} T -$$

$$- 8,80 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))} =$$

$$= -17,7 \cdot 10^{-3} + 19,55 \cdot 10^{-6} T - 8,80 \cdot 10^{-9} T^2 + 1,67 \cdot 10^2 T^{-2} \text{ (кДж/(К} \cdot \text{моль))}.$$

Подставляя  $\Delta H_{298}$  и  $\sum_i \nu_i C_{p,i}$  в уравнение (П–1.15), получаем:

$$\begin{aligned}
\Delta H_{1000} &= -248,37 \text{ кДж/моль} + \\
&+ \int_{298}^{1000} \left( -17,7 \cdot 10^{-3} + 19,55 \cdot 10^{-6} T - 8,80 \cdot 10^{-9} T^2 + 1,67 \cdot 10^2 T^{-2} \right) (\text{кДж/(К} \cdot \text{моль)}) \cdot dT = \\
&= -248,37 \text{ кДж/моль} - 17,7 \cdot 10^{-3} (\text{кДж/(К} \cdot \text{моль)}) \cdot (1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) + \\
&+ 19,55 \cdot 10^{-6} \left( \frac{1000^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right) \text{кДж/моль} - 8,80 \cdot 10^{-9} \left( \frac{1000^3}{2} - \frac{298^3}{2} \right) \text{кДж/моль} - \\
&- 1,67 \cdot 10^2 \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{1000} \right) = -248,37 \text{ кДж/моль} - 12,42 \text{ кДж/моль} + \\
&+ 8,90 \text{ кДж/моль} - 2,85 \text{ кДж/моль} + 0,39 \text{ кДж/моль} = -254,68 \text{ кДж/моль}.
\end{aligned}$$

#### 1.4. Задачи

1. Рассчитать работу, проделанную при растворении 50 г железа в соляной кислоте в а) закрытом сосуде; б) открытом стакане при температуре 298 К.  
*Ответ:* а) 0; б) 2212 Дж.
2. В сосуде сечением 100 см<sup>2</sup> с незакрепленной перегородкой проводится химическая реакция. Во время реакции эта перегородка перемещается на 10 см против внешнего давления 101325 Па. Какая работа совершается при этом?  
*Ответ:* 101,325 Дж.
3. Карбонат кальция в количестве 1 моль нагрет до 973 К, при этом он разлагается. Операция проводилась в контейнере, закрытом поршнем, который вначале соприкасался с образцом и прижимался к нему атмосферным давлением. Сколько работы проделано при полном разложении? Сколько работы было бы проделано, если бы разложение проводилось в открытом сосуде?  
*Ответ:* 8090 Дж; 8090 Дж.
4. Полоска магния массой 15 г опущена в лабораторный стакан с разбавленной соляной кислотой, при этом поддерживается постоянная температура 298,15 К. Какая работа будет проделана над окружающей атмосферой при протекании реакции?  
*Ответ:* 1530,1 Дж.
5. Определить изменение внутренней энергии при испарении 20 г этанола при температуре кипения, если удельная энтальпия испарения его равна 857,7 Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения – 607 см<sup>3</sup>/г. Объемом жидкости пренебречь.  
*Ответ:* 15,924 кДж.



6. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения. Рассчитать работу  $W$ , изменение внутренней энергии  $\Delta U$  и энтальпии  $\Delta H$  для этого процесса, если молярная энтальпия испарения воды равна 40,6 кДж/моль.  
*Ответ:* 172 кДж; 2084 кДж; 2256 кДж.
7. Азот объемом 0,002 м<sup>3</sup>, взятый при 273,15 К и 506625 Па, расширяется изотермически до давления 101325 Па. Вычислить работу и энтальпию процесса.  
*Ответ:* 1630,8 Дж; 1630,8 Дж.
8. Температура аммиака в результате адиабатического расширения понизилась с 300 К до 270 К. Чему равно конечное давление, если начальное было равно 101325 Па?  
*Ответ:* 64539 Па.
9. Азот массой 10 г, взятый при 290 К, сжимается адиабатически от 0,008 до 0,005 м<sup>3</sup>. Определить конечную температуру и затраченную работу.  
*Ответ:* 350 К; -445,5 Дж.
10. Гремучий газ заключен в цилиндр с поршнем весом 5 кг. После взрыва поршень поднялся на 12 м и выделилось 335 Дж тепла. Определить изменение внутренней энергии.  
*Ответ:* -923,6 Дж.
11. Органическое вещество массой 1,52 г сгорает в калориметре, теплоемкость которого вместе с продуктами сгорания равна 10460 Дж/К. Повышение температуры равно 1,845 К. Чему равна удельная энтальпия сгорания взятого вещества?  
*Ответ:* -12696,5 Дж/г.
12. Раствор 0,4М HCl объемом 150 см<sup>3</sup> нейтрализуется в калориметре эквивалентным количеством NH<sub>4</sub>OH. Повышение температуры равно 2,36 К. Вычислить молярную энтальпию нейтрализации соляной кислоты, если теплоемкость системы равна 1318 Дж/К.  
*Ответ:* -51842 Дж/моль.
13. Образец циклопропана сожгли в кислороде в адиабатическом пламенном калориметре (который работает при постоянном давлении) с теплоемкостью 1,823 кДж/К. Когда было израсходовано 0,608 г газа, температура калориметра поднялась на 16,58 К. Какова молярная энтальпия сгорания циклопропана? Каково изменение внутренней энергии в процессе сгорания?  
*Ответ:* 2088 кДж/моль; 2082 кДж/моль.
14. В калориметр было отвешено 0,727 г D-рибозы C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> и затем подожжено искрой в избытке кислорода. Температура калориметра поднялась на 0,91 К от комнатной (298 К). В отдельном опыте в том же аппарате подожгли 0,825 г бензойной кислоты, для которой точно известна величина внутренней энергии сгорания, равная -3251 кДж/моль; при этом температура поднялась на 1,94 К. Рассчитать молярную внутреннюю энергию сгорания, молярную энтальпию сгорания и молярную энтальпию образования D-рибозы.  
*Ответ:* -2128 кДж/моль; -2128 кДж/моль; -1268,7 кДж/моль.

15. При окислении 0,4362 г нафталина  $C_{10}H_8$  до  $CO_2$  и  $H_2O$  в адиабатическом калориметре температура повышается на 1,707 К. Теплоемкость калориметра и воды 10293 Дж/К. Определить молярную энтальпию сгорания нафталина.

*Ответ:* –5156 кДж/моль.

16. Зависимость истинной молярной теплоемкости от температуры для сульфида серебра в интервале температур от 298 до 452 К можно выразить уравнением  $C_p = 42,38 + 110,46 \cdot 10^{-3} \cdot T$  Дж/(К·моль). Рассчитать среднюю молярную теплоемкость в указанном интервале температур.

*Ответ:* 83,8 Дж/(К·моль).

17. Истинная удельная теплоемкость твердой меди может быть рассчитана по уравнению  $C_p = 0,3538 + 9,81 \cdot 10^{-5} \cdot T$  Дж/(К·г). Медь плавится при 1338 К, теплота плавления 179,9 Дж/г. К 1 кг меди, взятому при 288 К, подведено 541,2 кДж. Какое количество меди расплавилось?

*Ответ:* 478 г.

18. Истинная удельная теплоемкость свинца может быть рассчитана по уравнению  $C = 0,1068 + 5,656 \cdot 10^{-4} \cdot T + 463,32 \cdot T^{-2}$  Дж/(К·г). Температура плавления свинца равна 599 К. Какое количество теплоты необходимо подвести, чтобы расплавить 1 кг металла, взятого при 290 К?

*Ответ:* 134,5 кДж.

19. Средняя удельная теплоемкость  $CO_2$  при постоянном давлении выражается уравнением  $\bar{C}(T) = 1,0033 + 1,027 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,94 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2}$  (Дж/(К·г)). Найти истинную молярную теплоемкость  $CO_2$  при 773 К.

*Ответ:* 49,7 Дж/(К·моль).

20. Количество теплоты, расходуемое на нагревание 1 кг оксида железа  $Fe_2O_3$  от 273 К до  $T$  выражается уравнением  $\Delta H(T) = 0,054 \cdot T^2 + 154,7 \cdot T - 46285,2$  (Дж/кг). Найти уравнение зависимости истинной молярной теплоемкости оксида железа от температуры.

*Ответ:*  $1,728 \cdot 10^{-2} \cdot T + 24,752$  (Дж/(К·моль)).

21. Молярная теплоемкость кварца  $SiO_2$  выражается уравнением

$$C_p = 11,22 + 8,212 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,7 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Найти уравнение для вычисления энтальпии, расходуемой на нагревание 1 кг кварца от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ .

*Ответ:*  $187 \cdot (T_2 - T_1) + 6,84 \cdot 10^{-2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + 4,5 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$  (Дж).

22. Энтальпия сгорания углерода до  $CO_2$  равна –393,51 кДж/моль. При полном сгорании 0,674 г углерода в калориметре температура повысилась на 2,05 К. Пренебрегая теплоемкостью газов, определить постоянную калориметра.

*Ответ:* 2,94 кДж/К.

23. Определить конечную температуру системы, полученной при смешении 5 кг воды при 353 К с 10 кг воды при 293 К в изолированном сосуде.

*Ответ:* 313 К.

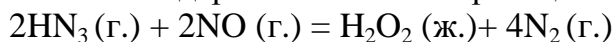
24. Определить теоретическую температуру пламени водородно-кислородной горелки, если при сгорании  $1 \text{ м}^3$  водорода выделяется  $10933 \text{ кДж}$ , и газы поступают в горелку при  $273 \text{ К}$ . Средняя теплоемкость  $1 \text{ м}^3$  водяного пара в пределах от  $273 \text{ К}$  до  $T$  выражается уравнением  $\bar{C}(T) = 1,251 + 0,00063 \cdot T$  (кДж/К).

*Ответ:* 3460 К.

25. Определить теоретическую температуру горения водорода в сухом воздухе, если при сгорании  $1 \text{ м}^3$  водорода выделяется  $10933 \text{ кДж}$ , и газы поступают в горелку при  $273 \text{ К}$ . Средние теплоемкости  $1 \text{ м}^3$  водяного пара и азота в пределах от  $273 \text{ К}$  до  $T$  выражаются уравнениями:  $\bar{C}_{\text{H}_2\text{O}}(T) = 1,251 + 0,00063 \cdot T$  (кДж/К);  $\bar{C}_{\text{N}_2}(T) = 1,237 + 0,000113 \cdot T$  (кДж/К).

*Ответ:* 2256 К.

26. Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции



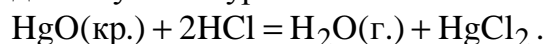
по стандартным молярным энтальпиям участников реакции.

*Ответ:*  $-956,3 \text{ кДж/моль}$ .

27. Определить, сколько теплоты выделится при сгорании  $5 \text{ моль}$   $\text{C}_2\text{H}_2$ , используя данные о стандартных энтальпиях образования участников реакции  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{CO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ .

*Ответ:*  $6498 \text{ кДж}$ .

28.  $\text{HgO}$  и  $\text{HCl}$  взаимодействуют по уравнению



Определить, сколько выделится теплоты, если в реакцию вступает  $433,2 \text{ г}$   $\text{HgO}$ .

*Ответ:*  $391,04 \text{ кДж}$ .

29. Определить, сколько теплоты поглотится при восстановлении  $1 \text{ кг}$  сульфида цинка (кб.) водородом.

*Ответ:*  $1892 \text{ кДж}$ .

30. Энтальпия реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$  равна  $-26,77 \text{ кДж/моль}$ . Определить энтальпию образования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Ответ:*  $-822,2 \text{ кДж/моль}$ .

31. Энтальпия сгорания нафталина  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  до  $\text{CO}_2$  и жидкой воды равна  $-5156,8 \text{ кДж/моль}$ . Какова его энтальпия образования?

*Ответ:*  $78,38 \text{ кДж/моль}$ .

32. Энтальпия разложения желтого твердого аддукта  $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{SO}_2$  равна  $40 \text{ кДж/моль}$ . Какова энтальпия его образования?

*Ответ:*  $-383,09 \text{ кДж/моль}$ .

33. Определить энтальпию диссоциации  $0,001 \text{ м}^3$   $\text{NO}_2$ , взятого при  $298,15 \text{ К}$  и  $101,325 \text{ кПа}$ , если реакция идет по уравнению  $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ .

*Ответ:*  $2,34 \text{ кДж/моль}$ .

34. В результате реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ , протекавшей в стандартных условиях, образовалось  $0,01 \text{ м}^3$   $\text{CO}$ . Определить количество поглощенной теплоты.

*Ответ:* 35,25 кДж.

35. Энтальпия сгорания метана равна  $-890,32$  кДж/моль. Рассчитать энтальпию образования метана при условиях: 1)  $P=\text{const}$ ; 2)  $V=\text{const}$  и температуре  $298,15$  К.

*Ответ:* 1)  $-74,85$  кДж/моль; 2)  $-72,37$  кДж/моль.

36. Энтальпия образования этилена  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г.})$  равна  $52,28$  кДж/моль. Какова энтальпия сгорания этилена до углекислого газа и жидкой воды при 1)  $P=\text{const}$ ; 2)  $V=\text{const}$  и температуре  $298,15$  К?

*Ответ:* 1)  $-1410,96$  кДж/моль; 2)  $-1415,92$  кДж/моль.

37. При  $298$  К энтальпия сгорания газообразного пропана до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$  равна  $-2220$  кДж/моль, а молярная энтальпия испарения жидкого пропана равна  $15$  кДж/моль. Какова энтальпия сгорания жидкости при этой температуре? Какое значение имеет  $\Delta U$  для процесса сгорания?

*Ответ:*  $-2205$  кДж/моль;  $-2200$  кДж/моль;  $-2212,6$  кДж/моль.

38. При  $298,15$  К энтальпия сгорания графита равна  $-393,51$  кДж/моль, а энтальпия сгорания алмаза равна  $-395,41$  кДж/моль. Какова энтальпия фазового перехода графит $\rightarrow$ алмаз при этой температуре?

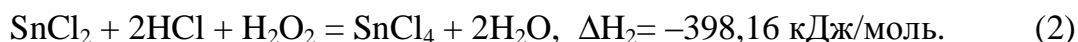
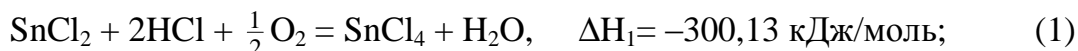
*Ответ:*  $1,90$  кДж/моль.

39. Рассчитать энтальпию образования  $\text{PCl}_5(\text{тв.})$ , если даны теплоты следующих реакций при  $298$  К:



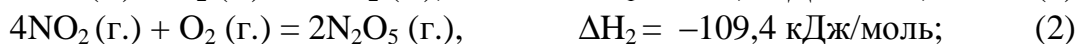
*Ответ:*  $-435,6$  кДж/моль.

40. Найти энтальпию разложения пероксида водорода на основании следующих данных:



*Ответ:*  $-98,03$  кДж/моль.

41. Рассчитать энтальпии образования  $\text{N}_2\text{O}_5$  на основе следующих данных:



*Ответ:*  $11,3$  кДж/моль.

42. Найти энтальпию образования  $\text{AgCl}$  на основании следующих данных:



*Ответ:*  $-127,1$  кДж/моль.

43. Тепловые эффекты реакций при  $298,15$  К и постоянном давлении  $101,325$  кПа следующие:



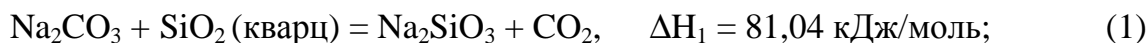


Рассчитать при тех же условиях тепловые эффекты следующих реакций:



*Ответ:*  $-110,52 \text{ кДж/моль}$ ;  $90,13 \text{ кДж/моль}$ ;  $131,30 \text{ кДж/моль}$ ;  
 $-172,47 \text{ кДж/моль}$ .

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



*Ответ:*  $15293 \text{ кДж}$ .

45. Рассчитать тепловой эффект реакции восстановления 5 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  металлическим алюминием при стандартных условиях.

*Ответ:*  $-4269 \text{ кДж}$ .

46. Образцы D-арабинозы ( $M=150,1 \text{ г/моль}$ ) и  $\alpha$ -D-глюкозы ( $M=180,2 \text{ г/моль}$ ) сожгли полностью в отдельных опытах в одном и том же микрокалориметре. 0,088 г D-арабинозы подняли температуру на 0,761 К, а 0,102 г глюкозы – на 0,881 К. Энтальпия образования  $\alpha$ -D-глюкозы равна  $-1274 \text{ кДж/моль}$ . Каковы энтальпии: а) образования; б) сгорания D-арабинозы?

*Ответ:* а)  $-1062,4 \text{ кДж/моль}$ ; б)  $-2334,7 \text{ кДж/моль}$ .

47. Энтальпия растворения  $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{тв.})$  при 291 К равна  $-11,30 \text{ кДж/моль}$ , а энтальпия гидратации этой соли при переходе в  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{тв.})$  равна  $-58,16 \text{ кДж/моль}$ . Определить энтальпию растворения кристаллогидрата.

*Ответ:*  $46,86 \text{ кДж/моль}$ .

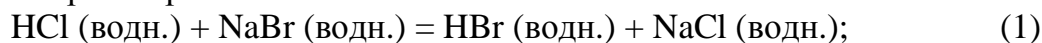
48. Энтальпия растворения безводной сернокислой меди равна  $-66,12 \text{ кДж/моль}$ ; энтальпия растворения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равна  $11,51 \text{ кДж/моль}$ . Определить тепловой эффект реакции  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

*Ответ:*  $-77,63 \text{ кДж/моль}$ .

49. При 291 К энтальпия растворения  $\text{MgSO}_4$  равна  $-84,94 \text{ кДж/моль}$ , энтальпия растворения  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  равна  $-17,74 \text{ кДж/моль}$ . Удельная энтальпия испарения воды при 291 К равна  $2,456 \text{ кДж/г}$ . Определить тепловой эффект реакции  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O (г.)}$ .

*Ответ:*  $244,03 \text{ кДж/моль}$ .

50. Рассчитать тепловой эффект при 298,15 К для следующих реакций в разбавленных растворах:



по стандартным энтальпиям образования ионов в водном растворе.

*Ответ:* 1) 0; 2) 11,32 кДж/моль; 3) –445,91 кДж/моль.

51. При 298 К стандартная энтальпия образования  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  составляет –784,99 кДж/моль, стандартная энтальпия растворения –90,08 кДж/моль, а стандартная энтальпия образования иона  $\text{NO}_3^-$  –206,56 кДж/моль. Вычислите стандартную энтальпию образования иона  $\text{Mg}^{2+}$  при этой температуре.

*Ответ:* –461,95 кДж/моль.

52. Энтальпия растворения хлорида калия равна 17,24 кДж/моль. Определить, пользуясь данными об энтальпиях образования ионов, энтальпию образования твердого KCl.

*Ответ:* –435,90 кДж/моль.

53. Энтальпия образования гидроксида лития равна –489,01 кДж/моль; энтальпия его растворения равна –19,37 кДж/моль; энтальпия образования иона  $\text{OH}^-$  равна –229,94 кДж/моль. Определить энтальпию образования иона лития.

*Ответ:* –278,44 кДж/моль.

54. Энтальпия нейтрализации раствора, содержащего 1 моль NaOH, раствором, содержащим 1 моль азотной кислоты, равна –57,15 кДж, а раствором, содержащим 1 моль дихлоруксусной кислоты, равна –62,05 кДж. Определить энтальпию диссоциации дихлоруксусной кислоты.

*Ответ:* –4,90 кДж/моль.

55. При прибавлении раствора, содержащего 1 моль NaOH, к очень разбавленному раствору, содержащему 1 моль  $\text{HNO}_3$  и 1 моль дихлоруксусной кислоты, выделяется 58,41 кДж теплоты. В каком соотношении будут получены  $\text{NaNO}_3$  и дихлоруксусный натрий? Используйте данные, приведенные в условии задачи 54.

*Ответ:* 2,891:1.

56. Энтальпии нейтрализации соляной, уксусной и масляной кислот гидроксидом натрия соответственно равны –55,9; –56,07; –57,74 кДж/моль. Какова энтальпия диссоциации уксусной и масляной кислот?

*Ответ:* –0,17 кДж/моль; –1,84 кДж/моль.

57. Рассчитать энтальпию атомизации аммиака а) на основании данных об энтальпиях химических связей; б) по энтальпиям образования  $\text{NH}_3$  и атомов Н и N (для решения используйте данные таблиц 3 и 4 Приложения).

*Ответ:* а) 1172,5 кДж/моль; б) 1166,99 кДж/моль.

58. Рассчитать энтальпию реакции  $6\text{C}(\text{г.}) + 6\text{H}(\text{г.}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{г.})$  а) из энергий химических связей, предполагая, что бензол имеет три связи  $\text{C}=\text{C}$ , три связи  $\text{C}-\text{C}$  и шесть связей  $\text{C}-\text{H}$ ; б) из энтальпий образования газообразных  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Н, С.

*Ответ:* а) –5568 кДж/моль; б) –5513 кДж/моль.

59. Найти энтальпию диссоциации HCl (газ) на атомы, исходя а) энтальпий образования; б) энергий химических связей.

*Ответ:* а) 429,15 кДж/моль; б) 431,6 кДж/моль.

60. Составьте цикл Борна-Хабера для определения энтальпии сольватации иона  $\text{Mg}^{2+}$  водой, используя следующие данные: энтальпия сублимации  $\text{Mg}(\text{тв.})$  167,2 кДж/моль; первый потенциал ионизации  $\text{Mg}$  737,76 кДж/моль; второй потенциал ионизации 1450,73 кДж/моль; энтальпия диссоциации  $\text{Cl}_2(\text{г.})$  241,6 кДж/моль; сродство к электрону  $\text{Cl}(\text{г.})$  –364,73 кДж/моль; энтальпия образования  $\text{MgCl}_2(\text{тв.})$  –639,5 кДж/моль; энтальпия растворения  $\text{MgCl}_2(\text{тв.})$  –150,5 кДж/моль; энтальпия гидратации  $\text{Cl}(\text{г.})$  –383,7 кДж/моль.

*Ответ:* –1890,43 кДж/моль.

61. Молярная энтальпия испарения этилового спирта при 288 К равна 27,6 кДж/моль. Средние удельные теплоемкости жидкого спирта и его паров в пределах от 273 К до 351 К соответственно равны 2,2 и 1,5 Дж/(К·г). Определить количество теплоты, необходимого для испарения 500 г спирта при 333 К.

*Ответ:* 284,25 кДж.

62. Найти молярную энтальпию испарения воды при 393 К. Удельная энтальпия испарения воды при 373 К равна 2,26 Дж/г. Удельные теплоемкости жидкой воды и пара соответственно равны 4,184 и 1,88 Дж/(К·г).

*Ответ:* 39,851 кДж/моль.

63. Средняя удельная теплоемкость бензола в пределах от 273 до 353 К равна 1,715 Дж/(К·г). Молярная теплоемкость ацетилена в том же интервале температур равна 43,64 Дж/(моль·К). Тепловой эффект реакции  $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$  при 298 К и постоянном давлении равен –631156 Дж/моль. Найти тепловой эффект этой реакции при 348 К и постоянном давлении.

*Ответ:* –631014 Дж/моль.

64. Тепловой эффект реакции  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$  при 298 К и постоянном давлении равен –116,44 кДж/моль. Определить энтальпию образования  $\text{HCl}$  при постоянном давлении и 423 К, если средние удельные теплоемкости имеют следующие значения:  $C_p(\text{H}_2) = 14,518$  Дж/(К·г);  $C_p(\text{Cl}_2) = 0,49$  Дж/(К·г);  $C_p(\text{HCl}) = 0,7983$  Дж/(К·г). Энтальпия образования водяного пара при 298 к и  $P = \text{const}$  равна –241,82 кДж/моль.

*Ответ:* –92,2 кДж/моль.

65. Найти энтальпию образования оксида цинка при 500 К и постоянном давлении, если его энтальпия образования при 298 К и постоянном давлении равна –350,6 кДж/моль. Молярные теплоемкости  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{O}_2$  выражаются уравнениями:

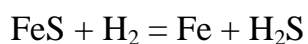
$$C_p(\text{ZnO}) = 48,99 + 5,1 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{Zn}) = 21,97 + 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 24,07 + 13,97 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:* –348,6 кДж/моль.

66. Определить количество теплоты, выделяющееся при образовании 100 г  $\text{FeS}$  при 800 К и 101,325 кПа, на основании следующих данных: энтальпия реакции



при 298 К и 101,325 кПа равна 79,4 кДж/моль; энтальпия образования  $\text{H}_2\text{S}$  в тех же условиях равна  $-21$  кДж/моль;

$$C_p(\text{FeS}) = 50,33 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{Fe}) = 17,28 + 26,69 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{S}_2) = 30,10 + 7,91 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:* 108,4 кДж.

67. Энтальпии образования  $\text{FeO}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  соответственно равны  $-264,8$ ;  $-110,52$  и  $-393,51$  кДж/моль при 298 К и 101,325 кПа. Определить количество теплоты, которое выделится при восстановлении 100 кг  $\text{FeO}$  оксидом углерода (II) при 1200 К и постоянном давлении, если

$$C_p(\text{Fe}) = 17,28 + 26,69 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 31,55 + 19,03 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{CO}) = 26,53 + 7,68 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{Fe}) = 48,12 + 9,97 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:* 31338 кДж.

68. Молярные теплоемкости водяного пара, водорода и кислорода выражаются уравнениями:

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,12 + 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

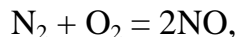
$$C_p(\text{H}_2) = 28,9 + 0,502 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 21,14 + 23,81 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Энтальпия сгорания 1 г водорода с образованием воды при постоянном давлении и 298 К равна  $-142,915$  кДж. Скрытая удельная энтальпия испарения воды при 298 К равна  $2,443$  кДж/г. Определить энтальпию образования водяного пара при постоянном давлении и 373 К.

*Ответ:*  $-242,6$  кДж/моль.

69. Найти температурную зависимость теплового эффекта реакции



если  $\Delta H_{298}^0 = 180,5$  кДж/моль и молярные теплоемкости даются уравнениями:

$$C_p(\text{NO}) = 29,58 + 3,85 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,586 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{N}_2) = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,76 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:*  $\Delta H(T) = 181,02 - 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 259 \cdot T^{-1}$  (кДж/моль).

70. Найти уравнение зависимости энтальпии от температуры для реакции



на основании следующих данных:

$$\Delta H_{298}^0 = 172470 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(\text{CO}) = 26,53 + 7,68 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,535 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{C}) = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,786 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

*Ответ:*  $\Delta H(T) = 180,6 - 8,23 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,03 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1730 \cdot T^{-1}$  (кДж/моль).



71. Зависимость теплового эффекта реакции  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$  от температуры выражается уравнением

$$\Delta H(T) = -185276 + 11,55 \cdot T + 4,184 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,088 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} \text{ (кДж/моль)}.$$

Молярные теплоемкости  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$  выражаются уравнениями

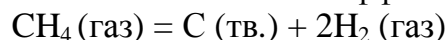
$$C_p(\text{CaO}) = 48,83 + 4,52 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Найти уравнение зависимости теплоемкости  $C_p(\text{CaCO}_3)$  от температуры.

*Ответ:*  $C_{p,\text{CaCO}_3}(T) = 104,52 + 2,19 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,594 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ (кДж/(К·моль))}.$

72. Вывести уравнение зависимости теплового эффекта реакции



от температуры, а также вычислить тепловой эффект этой реакции при 1000 К, если его значение при стандартных условиях равно 74,85 кДж/моль, а молярные теплоемкости реагентов составляют:

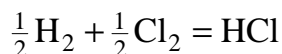
$$C_p(\text{C}) = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{CH}_4) = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,12 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:*  $\Delta H(T) = 61072 + 48300 \cdot T - 21,50 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,886 \cdot 10^5 T^{-1} - 0,373 \cdot 10^{-6} \cdot T^3;$   
87887 Дж/моль.

73. Определить температурную зависимость теплового эффекта реакции



при постоянном давлении. Рассчитать тепловой эффект данной реакции при 1273 К. Молярные теплоемкости реагентов выражаются уравнениями:

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{Cl}_2) = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,52 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{HCl}) = 26,53 + 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,09 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

При 298 К тепловой эффект равен -92,3 кДж/моль.

*Ответ:*  $\Delta H(T) = -90,079 - 5,455 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,223 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,099 \cdot 10^2 \cdot T^{-1} \text{ (кДж/моль)}.$

$$\Delta H(1273 \text{ К}) = -95,206 \text{ кДж/моль}.$$

74. Вычислить тепловой эффект образования  $\text{AlCl}_3$  из простых веществ при 423 К и стандартном давлении. Тепловой эффект при стандартных условиях равен -704,2 кДж/моль. Зависимость теплоемкостей от температуры выражается уравнениями:

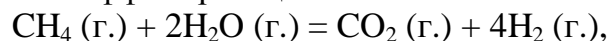
$$C_p(\text{AlCl}_3) = 55,44 + 117,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{Al}) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{Cl}_2) = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,52 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:* -701,7 кДж/моль.

75. Вычислить тепловой эффект реакции



при 773 К, если при стандартных условиях он равен 164,98 кДж/моль, а значения молярных теплоемкостей следующие:

$$C_p(\text{CH}_4) = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,12 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

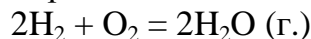
$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,33 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:* 184,2 кДж/моль.

- 76.** Рассчитать тепловой эффект реакции



при 1000 К, если значения молярных теплоемкостей следующие:

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,77 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,33 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:* –495,86 кДж/моль.

- 77.** Стандартная энтальпия образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (тв.) –1676 кДж/моль. Рассчитать энтальпию образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (тв.) при 600 К, пользуясь следующими выражениями для молярных теплоемкостей:

$$C_p(\text{Al}) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,77 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} \cdot T - 34,31 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:* –1675,3 кДж/моль.

- 78.** Зависимость теплового эффекта реакции  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  от температуры выражается уравнением  $\Delta H(T) = 180,6 - 8,23 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,03 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1730 \cdot T^{-1}$  (кДж/моль). Найти  $\Delta C_p$  при 1000 К.

*Ответ:* –4,44 кДж/(К·моль).

- 79.** Молярные теплоемкости  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{O}_2$  при постоянном давлении имеют следующие значения (Дж/(К·моль)):

| Вещество       | $C_p$ при 500 К | $C_p$ при 1000 К |
|----------------|-----------------|------------------|
| FeO            | 54,647          | 58,727           |
| Fe             | 30,627          | 43,974           |
| O <sub>2</sub> | 31,639          | 34,392           |

Энтальпия образования  $\text{FeO}$  при 750 К и постоянном давлении равна –263 кДж/моль. Найти уравнение зависимости энтальпии образования  $\text{FeO}$  от температуры при постоянном давлении.

*Ответ:*  $\Delta H(T) = -271,142 + 18,8445 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,065 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$  (кДж/моль).

- 80.** При 2500 К и давлении 101,325 кПа степень диссоциации  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  равна 0,165. Энтальпии образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  при 298 К соответственно равны –393,51 и –110,52 кДж/моль. Молярные теплоемкости  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  выражаются уравнениями:

$$C_p(\text{CO}_2) = 36,074 + 3,841 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{CO}) = 26,535 + 7,682 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 26,656 + 5,288 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Сколько теплоты поглотится, если углекислый газ, взятый в количестве 1 кг, диссоциирует при 2500 К и 101,325 кПа?

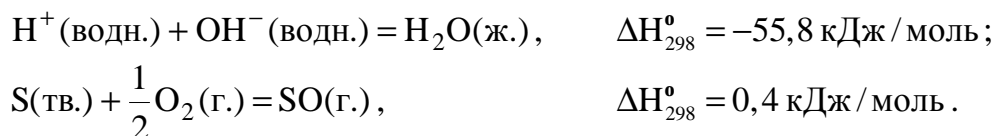
*Ответ:* 1167,4 кДж.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

### 2.1. Энтропия

На основании первого закона термодинамики и вытекающих из него законов термохимии нельзя сделать заключение о направлении химического процесса и состоянии равновесия. Ответ дает второй закон термодинамики. С этой целью вводятся понятия энтропии и термодинамических потенциалов.

Реальные химические процессы протекают в определенном направлении. Это самопроизвольные процессы. Они происходят сами собой (без затраты энергии извне) и приближают систему к состоянию равновесия. Самопроизвольные химические реакции могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими. Например,



Следовательно, энтальпия не может быть критерием самопроизвольности реакции. Второе начало термодинамики утверждает, что сообщение системе теплоты меняет ее состояние и соответственно функцию состояния, от нее зависящую, – энтропию  $S$ . Состояние системы определяется переменными  $T$ ,  $V$ ,  $\xi$  или  $T$ ,  $P$ ,  $\xi$ , так что  $S = f(T, V, \xi)$  или  $S = f(T, P, \xi)$ . Для обратимых процессов

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.1)$$

Для необратимых процессов

$$dS - \frac{\delta Q}{T} > 0. \quad (2.2)$$

Большинство реально протекающих процессов относятся к необратимым. Предельным случаем реальных процессов являются обратимые процессы. При бесконечно малом изменении условий они протекают последовательно через ряд равновесных состояний. Достаточно бесконечно мало изменить условия, чтобы процесс мог протекать в противоположном направлении. При этом система может возвратиться в начальное состояние таким образом, что в окружающей среде не останется каких-либо изменений.

В уравнениях (2.1) и (2.2) теплота  $\delta Q$  есть определенное количество энергии, которой система обменивается с внешним миром. Объединяя уравнения (2.1) и (2.2), запишем

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}. \quad (2.3)$$

Величина  $\delta Q'$  носит название некомпенсированной теплоты Клаузиуса. Для обратимых процессов  $\delta Q' = 0$ , для необратимых  $\delta Q' > 0$ . Некомпенсированная теплота  $\delta Q'$  возникает вследствие протекания необратимых процессов внутри самой системы.

Обозначив

$$dS_{\text{внешн.}} = \frac{\delta Q}{T}; \quad dS_{\text{внутр.}} = \frac{\delta Q'}{T},$$

уравнение (2.3) можно представить в виде

$$dS = dS_{\text{внешн.}} + dS_{\text{внутр.}}. \quad (2.4)$$

Из уравнения (2.4) следует, что энтропия системы может изменяться вследствие двух и только двух причин: либо в результате переноса (транспорта) энтропии из внешней среды или во внешнюю среду через границы системы, либо в результате возникновения энтропии в самой системе. Возникновение энтропии всегда положительно, так как необратимые процессы могут лишь создавать энтропию, но не уничтожать ее.

В изолированной системе

$$dS = dS_{\text{внутр.}} > 0. \quad (2.5)$$

Энтропия изолированной системы возрастает. Для неизолированной системы энтропия может как возрастать, так и убывать. Обязательно положительным должно быть не общее изменение энтропии  $dS$ , а ее возникновение  $dS_{\text{внутр.}}$ , обусловленное изменениями внутри системы (**принцип возрастания энтропии**).

В неизолированных системах для обратимых процессов при заданных  $T$  и  $P$  равенство (2.1) сводится к

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (2.6)$$

или в интегральной форме

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (2.7)$$

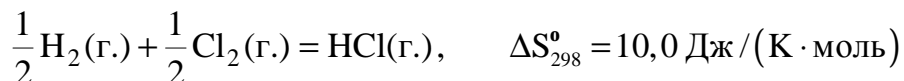
Уравнение (2.7) позволяет рассчитать энтропию обратимого процесса по значениям энтальпии.

Для химической реакции изменение энтропии определяется как разность

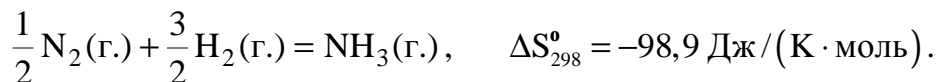
$$\Delta S = \sum_i \nu_i S_{i,\text{прод.}} - \sum_i \nu_i S_{i,\text{исх.}}, \quad (2.8)$$

где  $S_i$  – молярная энтропия  $i$ -го участника реакции. В таблицах термодинамических величин приводятся молярные энтропии отдельных веществ в стандартных условиях  $S_{298,i}^0$  ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $P = 101,325 \text{ кПа}$ ).

Например, в стандартных условиях самопроизвольная реакция



сопровождается возрастанием энтропии. Для других самопроизвольных реакций может иметь место уменьшение энтропии, в частности,



Данные примеры говорят о том, что без условия изолированности системы по значениям энтропии  $\Delta S$  нельзя решить вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса. В неизолированных системах о направлении процесса возможно судить по термодинамическим потенциалам, в частности, по энергии Гиббса, одновременно учитывающей энтальпию и энтропию при заданных температуре и давлении.

## 2.2. Термодинамические потенциалы

Используя (1.6) и (2.3), можно сочетать оба начала термодинамики. Для бесконечно малого необратимого изменения будем иметь

$$dU = TdS - PdV - \delta Q'. \quad (2.9)$$

Отсюда для всех необратимых изменений, протекающих при постоянных  $S$  и  $V$ ,

$$dU = -\delta Q'$$

или с учетом того, что  $\delta Q' > 0$ ,

$$\delta Q' = -dU_{S,V} > 0. \quad (2.10)$$

Следовательно, любое необратимое изменение при постоянных энтропии и объеме сопровождается убывью функции состояния – внутренней энергии.

Внутренняя энергия при постоянных  $S$  и  $V$  является **термодинамическим (изохорно-изоэнтروпийным) потенциалом**.

Можно ввести другие функции состояния, играющие роль термодинамических потенциалов для процессов, проводимых при других условиях. К ним относятся энтальпия  $H$ , энергия Гельмгольца  $F$  и энергия Гиббса  $G$ , представляющие **изобарно-изоэнтروпийный, изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы** соответственно:

$$\begin{aligned} H &= U + PV, \\ F &= U - TS, \\ G &= H - TS. \end{aligned} \quad (2.11)$$

и

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP - \delta Q', \\ dF &= -SdT - PdV - \delta Q', \\ dG &= -SdT + VdP - \delta Q'. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Эти функции связаны с некомпенсированной теплотой Клаузиуса соотношениями

$$\begin{aligned} \delta Q' &= -dH_{S,P} > 0, \\ \delta Q' &= -dF_{T,V} > 0, \\ \delta Q' &= -dG_{T,P} > 0. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Все термодинамические потенциалы указывают на наличие необратимых изменений в системах, в которых соответствующие параметры поддерживаются постоянными.

Для обратимых процессов  $\delta Q' = 0$ . Положим, что помимо работы против сил внешнего давления, система совершает полезную работу, которая в обратимом процессе является максимальной  $W'_{\max}$ . Тогда из (1.5) и (2.3) имеем

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV - \delta W'_{\max}, \\ dH &= TdS + VdP - \delta W'_{\max}, \\ dF &= -SdT - PdV - \delta W'_{\max}, \\ dG &= -SdT + VdP - \delta W'_{\max}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
-dU_{S,V} &= \delta W'_{\max}, \\
-dH_{S,P} &= \delta W'_{\max}, \\
-dF_{T,V} &= \delta W'_{\max}, \\
-dG_{T,P} &= \delta W'_{\max}.
\end{aligned}
\tag{2.15}$$

При осуществлении любого обратимого или необратимого процесса система будет в состоянии произвести работу  $W' > 0$ . Следовательно, при самопроизвольном процессе термодинамические потенциалы убывают и по достижении равновесия принимают минимальные значения

$$dU_{S,V} \leq 0, \quad dH_{S,P} \leq 0, \quad dF_{T,V} \leq 0, \quad dG_{T,P} \leq 0,$$

что и является критерием самопроизвольности процесса и равновесия в системе.

Таким образом, все самопроизвольные химические превращения при постоянных  $T$  и  $P$  идут в направлении уменьшения энергии Гиббса. Необходимо обратить внимание на то, что они могут сопровождаться увеличением или уменьшением энтальпии и энтропии, но энергия Гиббса при этом всегда уменьшается,  $dG_{T,P} < 0$ . Когда система достигает равновесия, ее энергия минимальна и  $dG_{T,P} = 0$ . Следовательно, в неизолированных системах при заданных  $T$  и  $P$  энергия Гиббса служит движущей силой химической реакции и мерой ее способности к самопроизвольному протеканию.

Величина  $dG$ , согласно (2.11), может быть найдена по известным значениям энтальпии и энтропии химической реакции

$$dG = dH - TdS \tag{2.16}$$

или в интегральном виде

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{2.17}$$

При стандартных условиях уравнение (2.17) принимает вид

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0. \tag{2.18}$$

Поскольку для системы, в которой происходит химическая реакция,  $G=f(T,P,\xi)$ , то с учетом (1.1) и (1.4)

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot \frac{dn_i}{d\xi} = \sum_i \nu_i \bar{G}_i. \tag{2.19}$$

Здесь  $\bar{G}_i$  – парциальная молярная энергия Гиббса  $i$ -го компонента. При одном эквиваленте реакции  $\Delta\xi=1$

$$\Delta G_{T,P} = \sum_i v_i \Delta G_{i,\text{прод.}} - \sum_i v_i \Delta G_{i,\text{исх.}}, \quad (2.20)$$

где  $\Delta G_i$  – молярная энергия Гиббса  $i$ -го компонента. Согласно (2.20), энергия Гиббса химической реакции  $\Delta G_{T,P}$  равна разности между суммой произведений молярных энергий Гиббса  $\Delta G_i$  продуктов на соответствующие стехиометрические коэффициенты  $v_i$  и аналогичной суммой для реагирующих веществ. Величины  $\Delta G_i$  могут быть рассчитаны по данным об энтальпии и энтропии отдельных участников реакции.

При стандартных условиях ( $T=298,15$  К и  $P=101,325$  кПа) молярные энергии Гиббса индивидуальных веществ  $\Delta G_{298,i}^0$ , приведены в справочной литературе по термодинамическим величинам.

Иллюстрацией важности энергии Гиббса в определении направления химического превращения являются эндотермические реакции. В этих реакциях  $\Delta H > 0$ , то есть система спонтанно переходит в состояние с более высокой энтальпией. Например, растворение в воде хлорида аммония дает  $\Delta H_{298}^0 = 34,7$  кДж/моль. Изменение энтропии в ходе растворения  $\Delta S_{298}^0 = 167,1$  Дж/(К · моль). Это значение довольно велико и связано с разрушением кристаллической решетки хлорида аммония. В результате  $\Delta G_{298}^0 = -15,1$  кДж/моль. Отрицательное значение энергии Гиббса говорит о самопроизвольном растворении соли при 298 К.

Зависимость термодинамических потенциалов от температуры описывается **уравнением Гиббса-Гельмгольца**

$$\Delta F_{T,V} = \Delta U_{T,V} + T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V, \quad (2.21)$$

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H_{T,P} + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (2.22)$$

или для максимальной полезной работы

$$W'_{\text{max},T,V} = -\Delta U_{T,V} + T \left( \frac{\partial W'_{\text{max}}}{\partial T} \right)_V, \quad (2.23)$$

$$W'_{\text{max},T,P} = -\Delta H_{T,P} + T \left( \frac{\partial W'_{\text{max}}}{\partial T} \right)_P \quad (2.24)$$



### 2.3. Энтропия и термодинамические потенциалы индивидуальных веществ и их фазовых превращений

Для идеального газа изменение внутренней энергии в обратимом процессе ( $\delta Q' = 0$ ), согласно (2.9), выражается уравнением

$$dU = TdS - PdV$$

или

$$dS = \frac{dU}{T} + PdV.$$

Произведем замену  $dU = C_V dT$  на основании (1.7) и  $P = \frac{RT}{V}$ . После неопределенного интегрирования получим уравнение для молярной энтропии газа.

$$S = S_0 + C_V \ln T + R \ln V, \quad (2.25)$$

где  $S_0$  – постоянная величина.

Принимая во внимание (2.12), при изотермическом процессе молярные энергии Гельмгольца и Гиббса могут быть выражены следующим образом:

$$\begin{aligned} F &= F(T) - RT \ln V, \\ G &= G(T) + RT \ln P, \end{aligned} \quad (2.26)$$

где  $F(T)$  и  $G(T)$  – постоянные величины при  $T = \text{const}$ .

Для реального газа вместо  $P$  вводится новая термодинамическая функция  $f$  – летучесть (фугитивность). Мерой отличия реального давления от идеального является коэффициент летучести

$$\gamma = \frac{f}{P}. \quad (2.27)$$

При  $P \rightarrow 0$ ,  $f \rightarrow P$ ,  $\gamma \rightarrow 1$ . В таком случае

$$G = G(T) + RT \ln f \quad (2.28)$$

и

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP, \quad (2.29)$$

где поправка  $\alpha = \frac{RT}{P} - v$  учитывает различие в молярных объемах идеального и реального газа.

Согласно принципу соответственных состояний, для всех веществ существует одна и та же функция

$$\varphi\left(\frac{P}{P_{кр}}, \frac{V}{V_{кр}}, \frac{T}{T_{кр}}\right) = 0,$$

где  $P_{кр}$ ,  $V_{кр}$  и  $T_{кр}$  – критические давление, объем и температура. Коэффициент летучести газа есть универсальная функция приведенного давления  $\pi$ , температуры  $\tau$  и не зависит от величин, характеризующих данное вещество:

$$\gamma = f(\pi, \tau), \quad (2.30)$$

где  $\pi = \frac{P}{P_{кр}}$ ,  $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$ . На рис. 1 приведены схематически зависимости  $\gamma$  от  $\pi$ .

Точные числовые значения этой зависимости даны в справочной литературе. По ним можно найти значение  $\gamma$  при любых заданных условиях.

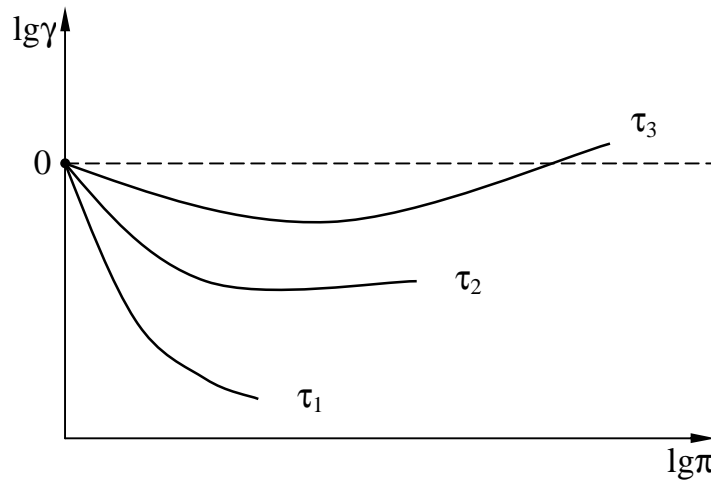


Рис. 1. Зависимость коэффициента летучести от приведенного давления  $\pi$  при различных приведенных температурах  $\tau$  ( $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ )

Равновесный переход индивидуального вещества из одного агрегатного состояния в другое при изменении  $T$  и  $P$  характеризуется равенством

$$dG_1 = dG_2, \quad (2.31)$$

где  $dG_1$  и  $dG_2$  – соответствующее изменение термодинамических потенциалов фазы 1 и фазы 2. С учетом (2.12) для обратимого процесса ( $\delta Q' = 0$ )

$$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT.$$

Отсюда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (2.32)$$

При температуре фазового перехода, согласно (2.7),

$$S_2 - S_1 = \frac{\Delta H}{T},$$

где  $\Delta H$  – молярная энтальпия фазового перехода, поглощенная или выделенная при переходе 1 моль вещества из фазы 1 в фазу 2,  $V_2 - V_1$  есть разность молярных объемов двух фаз. Тогда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}. \quad (2.33)$$

Это **уравнение Клапейрона-Клаузиуса**. Оно устанавливает зависимость давления насыщенного пара от температуры и приложимо ко всем фазовым переходам чистых веществ, то есть к превращениям агрегатных состояний.

Для процессов испарения и возгонки (2.33) преобразуется в

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (2.34)$$

Приближенное интегрирование, считая  $\Delta H \neq \Delta H(T)$ , дает

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{n} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (2.35)$$

С учетом зависимости  $\Delta H(T)$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0}{n} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta \alpha}{n} \cdot \ln T + \frac{\Delta \beta}{2n} \cdot T + \frac{\Delta \gamma}{3n} \cdot T^2 + \dots + j \quad (2.36)$$

Здесь  $\Delta H_0$  и  $j$  – постоянные интегрирования,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – коэффициенты степенного ряда теплоемкости,  $\Delta \alpha$ ,  $\Delta \beta$ ,  $\Delta \gamma$  – разность коэффициентов в процессе перехода вещества из фазы 1 в фазу 2. Величина  $j$  называется истинной химической переменной. Ее значения  $j_i$  для  $i$ -х веществ приведены в справочной литературе по термодинамическим величинам.

## 2.4. Примеры решения задач

**Пример 2.1.** Найти изменение энтропии при превращении 100 г воды, взятой при 273 К, в пар при 393 К. Удельная энтальпия испарения воды при 373 К равна 2255 Дж/г. Удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(К·г). Удельная теплоемкость пара при постоянном давлении равна 1,912 Дж/(К·г).

Решение:

Общее изменение энтропии при превращении воды, взятой при 293 К, в пар при 393 К равно сумме трех ее изменений, а именно:

1) при нагревании 100 г воды от 273 К до точки кипения

$$(\Delta S)_1 = m \cdot C_{p,ж} \cdot \int_{T_1}^{T_{кип}} \frac{dT}{T} = m \cdot C_{p,ж} \cdot \ln \frac{T_{кип}}{T_1} = 100 \text{ г} \cdot 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{г}} \cdot \ln \frac{373 \text{ К}}{273 \text{ К}} = 130,6 \text{ Дж/К};$$

2) при испарении при температуре кипения

$$(\Delta S)_2 = m \cdot \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} = 100 \text{ г} \cdot \frac{2255 \text{ Дж/К}}{373 \text{ К}} = 604,6 \text{ Дж/К};$$

3) при нагревании пара от 373 К до 393 К

$$(\Delta S)_3 = m \cdot C_{p,г} \cdot \int_{T_{кип}}^{T_2} \frac{dT}{T} = m \cdot C_{p,г} \cdot \ln \frac{T_2}{T_{кип}} = 100 \text{ г} \cdot 1,912 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{г}} \cdot \ln \frac{393 \text{ К}}{373 \text{ К}} = 10 \text{ Дж/К}.$$

Общее изменение энтропии

$$\Delta S = (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2 + (\Delta S)_3 = 130,6 \text{ Дж/К} + 604,6 \text{ Дж/К} + 10 \text{ Дж/К} = 745,2 \text{ Дж/К}.$$

**Пример 2.2.** Определить изменение энтропии при превращении 1 г переохлажденной воды в лед при 263 К, считая теплоемкость воды равной 4,184 Дж/(К·г), теплоемкость льда равной 1,883 Дж/(К·г) и энтальпию плавления льда равной 334,72 Дж/г.

Решение:

Заменим необратимый процесс затвердевания переохлажденной воды тремя последовательными процессами, сохранив неизменными начальное и конечное состояние системы, и определим суммарное изменение энтропии.

1) Изменение энтропии при обратимом повышении температуры воды от 263 К до 273 К

$$(\Delta S)_1 = m \cdot C_{p,ж.} \int_{T_1}^{T_{\text{плав}}} \frac{dT}{T} = m \cdot C_{p,ж.} \cdot \ln \frac{T_{\text{плав}}}{T_1} = 1 \text{ г} \cdot 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{г}} \cdot \ln \frac{273 \text{ К}}{263 \text{ К}} = 0,156 \text{ Дж/К}.$$

2) Изменение энтропии при обратимой кристаллизации воды при 273 К (учтем, что по закону Лавуазье-Лапласа *тепловой эффект прямого процесса равен по абсолютной величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратного процесса*)

$$(\Delta S)_2 = m \cdot \frac{\Delta H_{\text{крист}}}{T_{\text{кип}}} = m \cdot \left( -\frac{\Delta H_{\text{плав}}}{T_{\text{кип}}} \right) = 1 \text{ г} \cdot \left( -\frac{334,72 \text{ Дж/К}}{273 \text{ К}} \right) = -1,226 \text{ Дж/К};$$

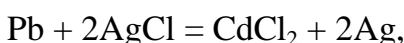
3) изменение энтропии при обратимом охлаждении льда от 273 К до 263 К

$$(\Delta S)_3 = m \cdot C_{p,тв.} \int_{T_{\text{плав}}}^{T_1} \frac{dT}{T} = m \cdot C_{p,тв.} \cdot \ln \frac{T_1}{T_{\text{плав}}} = 1 \text{ г} \cdot 1,883 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{г}} \cdot \ln \frac{263 \text{ К}}{273 \text{ К}} = -0,07 \text{ Дж/К}.$$

Общее изменение энтропии необратимого процесса кристаллизации переохлажденной воды равно сумме изменений энтропии обратимых процессов, так как энтропия является функцией состояния:

$$\Delta S = (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2 + (\Delta S)_3 = 0,156 \text{ Дж/К} - 1,226 \text{ Дж/К} - 0,07 \text{ Дж/К} = -1,140 \text{ Дж/К}.$$

**Пример 2.3.** Найти изменение энтропии в результате реакции



проводящейся в гальваническом элементе при 101325 Па и 298 К в условиях, когда электродвижущая сила  $E = 0,6753 \text{ В}$ . Стандартные энтальпии образования хлорида кадмия и хлорида серебра соответственно равны  $-390,8$  и  $-127,1$  кДж/моль.

Решение:

Тепловой эффект реакции в соответствии с законом Гесса связан с энтальпиями образования  $\Delta H_{\text{обр},i}$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{обр},\text{CdCl}_2} - 2 \cdot \Delta H_{\text{обр},\text{AgCl}} = \\ &= -390,8 \text{ кДж/моль} - 2 \cdot (-127,1 \text{ кДж/моль}) = -136,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Так как реакция необратима, то

$$\Delta S > \frac{\Delta H}{T},$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + \frac{W}{T}.$$

Для расчета  $\Delta S$  необходимо провести реакцию обратимо. Проведя реакцию обратимо в гальваническом элементе, мы получили бы работу

$$W = z \cdot F \cdot E,$$

где  $z$  – валентность реагирующего иона;  $E$  – электродвижущая сила элемента;  $F$  – число Фарадея. В данном случае

$$W = 2 \cdot 96485 \text{ (Кл/моль)} \cdot 0,6753 \text{ В} = 130313 \text{ Дж/моль}.$$

Так как  $\Delta H$  не зависит от пути процесса, то и при обратимом процессе  $\Delta H$  будет иметь такое же значение; поэтому

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + \frac{W}{T} = \frac{-136600 \text{ Дж/моль}}{298,15 \text{ К}} + \frac{130313 \text{ Дж/моль}}{298,15 \text{ К}} = -21,087 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}},$$

то есть энтропия в процессе взаимодействия кадмия с хлоридом серебра энтропия уменьшается (независимо от того, протекает ли реакция обратимо или необратимо).

**Пример 2.4.** Вычислить изменение энергии Гиббса, сопровождающее сжатие 7 г азота при 300 К от 50660 Па до 303975 Па.

Решение:

Воспользуемся уравнением  $\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V(P)$ , интегрированием которого получаем

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V(P) \cdot dP. \quad (\text{П-2.1})$$

Принимая, что азот – идеальный газ, имеем  $V = \frac{nRT}{P}$ , где  $n$  – число моль газа,

$n = \frac{m}{M} = \frac{7 \text{ г}}{14 \text{ г}} = 0,5 \text{ моль}$ . Подставляя последнее выражение в интеграл (П–2.1), получаем выражение для расчета изменения энергии Гиббса в изотермическом процессе при изменении давления от  $P_1$  до  $P_2$ :

$$\Delta G = nRT \cdot \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1};$$

$$\Delta G = 0,5 \text{ моль} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 300 \text{ К} \cdot \ln \frac{303975 \text{ Па}}{50660 \text{ Па}} = 2234,56 \text{ Дж}.$$

**Пример 2.5.** Вычислить стандартные изменения энергии Гиббса химической реакции при 298,15 К по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий (см. Приложение, таблица 2). Все реакции проводятся между чистыми твердыми, жидкими и газообразными веществами (не в растворе).

- 1)  $2\text{CO}_2(\text{г.}) = 2\text{CO}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.})$ ;
- 2)  $\text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.})$ .

Решение:

Расчет изменения энергии Гиббса ведется по формуле (2.18)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298 \cdot \Delta S^0,$$

где

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{\text{обр.,i,прод.}}^0 - \sum_i \nu_i \Delta H_{\text{обр.,i,исх.}}^0,$$

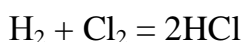
$$\Delta S^0 = \sum_i \nu_i S_{i,\text{прод.}}^0 - \sum_i \nu_i S_{i,\text{исх.}}^0.$$

Значения изменений стандартных энтальпий образования и абсолютных энтропий находим по таблице 2.

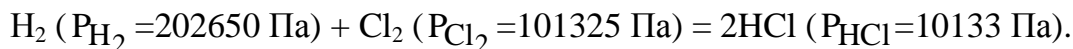
$$\begin{aligned} 1) \quad \Delta G_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 = \\ &= \left( 2 \cdot \Delta H_{\text{обр.CO,298}}^0 - 2 \cdot \Delta H_{\text{обр.CO}_2,298}^0 \right) - 298 \cdot \left( 2 \cdot S_{\text{CO,298}}^0 - 2 \cdot S_{\text{CO}_2,298}^0 \right) = \\ &= \left( 2 \cdot \left( -110520 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) - 2 \cdot \left( -393510 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \right) - \\ &\quad - 298 \cdot \left( 2 \cdot 197,54 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - 2 \cdot 213,68 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) = 575599 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2) \quad \Delta G_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 = \\
&= \left( \Delta H_{\text{обр. CO}_2, 298}^0 - \Delta H_{\text{обр. CO}, 298}^0 - \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O, ж}, 298}^0 \right) - \\
&\quad - 298,15 \cdot \left( S_{\text{CO}_2, 298}^0 - S_{\text{CO}, 298}^0 - S_{\text{H}_2\text{O, ж}, 298}^0 \right) = \\
&= \left( -393510 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - \left( -110520 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) - \left( -285830 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \right) - \\
&\quad - 298 \cdot \left( 213,68 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - 197,54 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - 70,08 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) = 18914 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.
\end{aligned}$$

**Пример 2.6.** Стандартное изменение энергии Гиббса для реакции



при 298 К и давлении 101325 Па равно  $-183,6$  кДж/моль. Найти изменение энергии Гиббса при той же температуре для реакции



Решение:

Запишем уравнение (2.26) применительно к индивидуальному газу в форме:

$$G = G^0 + \nu RT \cdot \ln \frac{P}{P_0}. \quad (\text{П-2.2})$$

Здесь  $G$  – энергия Гиббса при давлении  $P$ ,  $G^0$  – при стандартном давлении  $P_0 = 101325$  Па. Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции определяется по уравнению (2.20)

$$\Delta G = \sum_i \nu_{i, \text{прод}} \Delta G_{i, \text{прод}} - \sum_i \nu_{i, \text{исх}} \Delta G_{i, \text{исх}}. \quad (\text{П-2.3})$$

Подставляя (П-2.2) в (П-2.3), получаем:

$$\begin{aligned}
\Delta G &= \sum_i \left( \nu_{i, \text{прод}} \Delta G_{i, \text{прод}}^0 - \nu_{i, \text{исх}} \Delta G_{i, \text{исх}}^0 \right) + RT \cdot \sum_i \left( \nu_{i, \text{прод}} \ln \frac{P_{i, \text{прод}}}{P_0} - \nu_{i, \text{исх}} \ln \frac{P_{i, \text{исх}}}{P_0} \right) \\
\Delta G &= \Delta G^0 + RT \cdot \sum_i \left( \ln \frac{P_{i, \text{прод}}^{\nu_{i, \text{прод}}}}{P_{i, \text{исх}}^{\nu_{i, \text{исх}}}} \right) = \Delta G^0 + RT \cdot \frac{\prod_i P_{i, \text{прод}}^{\nu_{i, \text{прод}}}}{\prod_i P_{i, \text{исх}}^{\nu_{i, \text{исх}}}}, \quad (\text{П-2.4})
\end{aligned}$$



где  $\Delta G^0$  – изменение энергии Гиббса в ходе реакции при стандартном давлении. Подставляя в уравнение (П–2.3) данные задачи, получаем:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}} = \\ &= -183600 \text{ Дж/моль} + 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \frac{10133^2}{202650 \cdot 101325} = -196727 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

**Пример 2.7.** Для реакции  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{г.})$  стандартное изменение энтальпии равно  $-241,82 \text{ кДж/моль}$ , а стандартное изменение энергии Гиббса равно  $-228,61 \text{ кДж/моль}$ . Вычислить изменение энергии Гиббса реакции при  $600 \text{ К}$ , если

$$C_p (\text{H}_2\text{O}) = 30,12 + 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))};$$

$$C_p (\text{H}_2) = 28,9 + 0,502 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))};$$

$$C_p (\text{O}_2) = 21,14 + 23,81 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К} \cdot \text{моль))}.$$

Решение:

Температурная зависимость энергии Гиббса выражается уравнением  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ , где  $S$  – энтропия. Так как по определению  $G = H - TS$ , имеем  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T}$ . Рассмотрим выражение  $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G \left[\frac{\partial(1/T)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T} \cdot \left\{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T}\right\}$ . Подставим выражение для  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ ; при этом слагаемое  $\frac{G}{T}$  сократится, и получится  $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}$ . В применении к химическим реакциям последнее выражение принимает вид  $\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$ , где  $\Delta H$  – энтальпия реакции. Интегрируя это выражение от стандартной температуры до температуры  $T$ , получаем:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta G_{298}^0}{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta H_T^0}{T^2} \cdot dT,$$

или

$$\Delta G_T^0 = \frac{\Delta G_{298}^0}{298} \cdot T - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta H_T^0}{T^2} \cdot dT, \quad (\text{П-2.5})$$

где в случае данной задачи

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P(T) \cdot dT = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \left( C_{P,H_2O} - C_{P,H_2} - \frac{1}{2} C_{P,O_2} \right) \cdot dT = \\ &= -241820 + \int_{298}^T \left( 30,12 + 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot T - 28,9 - 0,502 \cdot 10^{-3} \cdot T - \right. \\ &\quad \left. - 0,5 \cdot 21,14 - 0,5 \cdot 23,81 \cdot 10^{-3} \cdot T \right) \cdot dT = -241820 + \int_{298}^T \left( -9,35 - 1,107 \cdot 10^{-3} \cdot T \right) \cdot dT = \\ &= -241820 - 9,35 \cdot (T - 298) - 1,107 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{T^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right) = \\ &= -239085 - 9,35 \cdot T + 5,535 \cdot 10^{-4} \cdot T^2. \end{aligned}$$

Подставляя выражение для  $\Delta H_T^0$  в (П-2.5) и интегрируя от 298 К до T, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \frac{\Delta G_{298}^0}{298} \cdot T - T \cdot \int_{298}^T \frac{-239085 - 9,35 \cdot T + 5,535 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{T^2} \cdot dT = \\ &= \frac{-228610}{298} \cdot T - T \cdot \int_{298}^T \left( \frac{-239085}{T^2} - \frac{9,35}{T} + 5,535 \cdot 10^{-4} \right) \cdot dT = \\ &= -767 \cdot T - T \cdot \left( -239085 \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) - 9,35 \cdot \ln \frac{T}{298} + 5,535 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298) \right) = \\ &= -239085 + 88,105 \cdot T + 5,535 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 9,35 \cdot T \cdot \ln T. \end{aligned}$$

Подстановкой в последнее выражение  $T = 600$  К получаем искомый результат:

$$\begin{aligned} \Delta G_{600}^0 &= -239085 + 88,105 \cdot 600 + 5,535 \cdot 10^{-4} \cdot 600^2 - 9,35 \cdot 600 \cdot \ln 600 = \\ &= -221910 \text{ (Дж/моль)}. \end{aligned}$$

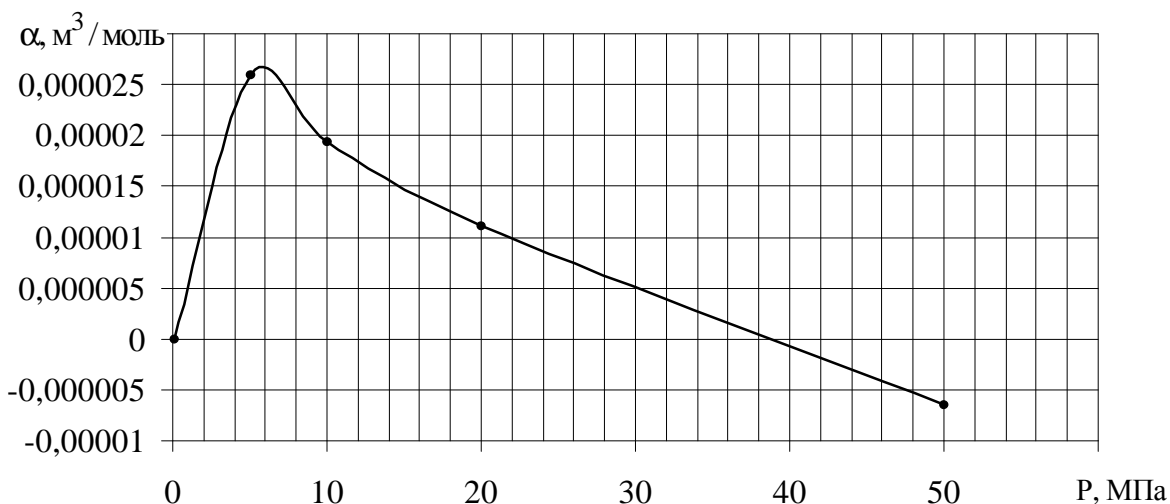
**Пример 2.8.** Зависимость молярного объема кислорода от давления при 273 К дана в таблице. Определить летучесть кислорода при 273 К при 32 МПа.

| Р, МПа                          | 0,1                   | 5                      | 10                     | 20                     | 50                     |
|---------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\nu$ ,<br>м <sup>3</sup> /моль | $22,41 \cdot 10^{-3}$ | $0,4280 \cdot 10^{-3}$ | $0,2076 \cdot 10^{-3}$ | $0,1024 \cdot 10^{-3}$ | $0,0519 \cdot 10^{-3}$ |

Решение:

Воспользуемся уравнением (2.29) в форме  $RT \ln \frac{f}{P} = - \int_0^P \alpha dP$ . Найдем значения  $\alpha = \frac{RT}{P} - \nu$  для всех приведенных в условии давлений:

| Р, МПа                          | 0,1 | 5                    | 10                   | 20                   | 50                   |
|---------------------------------|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\alpha$ , м <sup>3</sup> /моль | 0   | $2,59 \cdot 10^{-5}$ | $1,94 \cdot 10^{-5}$ | $1,11 \cdot 10^{-5}$ | $-6,5 \cdot 10^{-6}$ |



Построив график зависимости  $\alpha$  от  $P$ , находим по нему интеграл  $\int_0^{32 \text{ МПа}} \alpha dP \cong 410$

Дж/моль. Отсюда летучесть при  $P = 32$  МПа

$$8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 273 \text{ К} \cdot \ln \frac{f}{32 \text{ МПа}} = -410 \text{ Дж/моль},$$

$$\ln \frac{f}{32 \text{ МПа}} = -0,1806; f = 26,7 \text{ МПа}.$$

**Пример 2.9.** Плотности жидкого и твердого олова при температуре плавления (505,06 К) соответственно равны 6,988 и 7,184 г/см<sup>3</sup>. Энтальпия плавления олова равна 7071 Дж/моль. Определить температуру плавления олова под давлением  $1,013 \cdot 10^7$  Па.

Решение:

Используем уравнение Клапейрона-Клаузиуса (2.32) в интегральной форме  $\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ , где изменение энтропии равно отношению энтальпии фазового перехода к температуре фазового перехода:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{7071 \text{ Дж/моль}}{505,06 \text{ К}} = 14 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}},$$

а изменение удельного объема связано с изменением плотности олова при фазовом переходе:

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{мол}} &= \Delta V_{\text{уд}} \cdot M(\text{Sn}) = (V_{\text{ж,уд}} - V_{\text{тв,уд}}) \cdot M(\text{Sn}) = \left( \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{тв}}} \right) \cdot M(\text{Sn}) = \\ &= \left( \frac{1}{6,988 \text{ г/см}^3} - \frac{1}{7,184 \text{ г/см}^3} \right) \cdot 118,69 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,4634 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} = 4,634 \cdot 10^{-7} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}, \end{aligned}$$

где  $M(\text{Sn})$  – молярная масса олова. Изменение давления определяется условиями задачи:

$$\Delta P = 10130000 \text{ Па} - 101325 \text{ Па} = 10028675 \text{ Па}.$$

Таким образом, изменение температуры плавления равно

$$\Delta T = \frac{\Delta P \cdot \Delta V}{\Delta S} = \frac{10028675 \text{ Па} \cdot 4,634 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 / \text{моль}}{14 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})} = 0,33 \text{ К}.$$

Температура плавления олова при давлении  $1,013 \cdot 10^7$  Па равна

$$T = 505,06 \text{ К} + 0,33 \text{ К} = 505,39 \text{ К}.$$

**Пример 2.10.** Давление пара метилового спирта при 293 К равно 12529 Па, а при 313 К – 34575 Па. Определить среднее значение теплоты испарения спирта в указанном интервале температур.

Решение:

Воспользуемся уравнением Клапейрона-Клаузиуса (2.35) в виде:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где  $\Delta H$  – средняя молярная теплота испарения спирта:

$$\Delta H = \frac{R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot \ln \frac{34575 \text{ Па}}{12529 \text{ Па}}}{\left( \frac{1}{293 \text{ К}} - \frac{1}{313 \text{ К}} \right)} = 38699 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

## 2.5. Задачи

81. При 300 К и 101,325 кПа 0,001 м<sup>3</sup> азота смешано с 0,002 м<sup>3</sup> кислорода. Определить изменение энтропии, считая азот и кислород идеальными газами.  
*Ответ:* 0,645 Дж/К.
82. Смешано 0,002 м<sup>3</sup> гелия и 0,002 м<sup>3</sup> аргона при 300 К и 101,325 Па каждый. После изотермического смешения газовая смесь нагрета до 600 К при постоянном объеме. Вычислить общее возрастание энтропии.  
*Ответ:* 2,3408 Дж/К.
83. Образец водорода заключен в цилиндр, снабженный поршнем сечением 5 см<sup>2</sup>. Он занимает 500 см<sup>3</sup> при температуре 298 К и оказывает давление 202650 Па. Каково изменение энтропии газа при изотермическом выдвигании поршня на 100 см?  
*Ответ:* 0,236 Дж/К.
84. Найти молярную энтропию неона при 500 К, если его энтропия при 298 К равна 146,22 Дж/(К·моль). Принять, что объем постоянен.  
*Ответ:* 152,68 Дж/(К·моль).
85. Определить изменение энтропии при плавлении 1 кг меди. Удельная энтальпия плавления меди равна 204,56 Дж/г. Температура плавления меди 1356 К.  
*Ответ:* 150,85 Дж/К.
86. Найти изменение энтропии при нагревании 1 моль серебра от 298 до 498 К. Молярная теплоемкость серебра выражается уравнением  $C_p(\text{Ag}) = 23,4 + 6,234 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (Дж/(К·моль)).  
*Ответ:* 13,27 Дж/К.
87. Молярная теплоемкость молибдена Мо(тв.) выражается уравнением  $C_p(\text{Mo}) = 24,31 + 4,81 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,452 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$  (Дж/(К·моль)). Найти изменение энтропии при нагревании 1 моль молибдена от 273 К до температуры плавления 2893 К.  
*Ответ:* 70,95 Дж/К.

88. Молярная энтропия свинца при стандартных условиях равна 64,81 Дж/(К·моль). Определить энтропию 1 моль твердого свинца при температуре плавления (600,55 К), если  $C_p(\text{Pb}) = 23,93 + 8,7 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (Дж/(К·моль)).  
*Ответ:* 84,19 Дж/К.
89. Молярная теплоемкость водорода выражается уравнением  
 $C_p(\text{H}_2) = 29,08 - 0,8368 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,008 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$  (Дж/(К·моль)).  
 Стандартная энтропия водорода при 298 К равна 130,52 Дж/(К·моль). Определить  $S_{596}^0(\text{H}_2)$ .  
*Ответ:* 150,70 Дж/К.
90. Энтропия аммиака при 298 К равна 192,6 Дж/(К·моль). Его теплоемкость изменяется по уравнению  $C_p(\text{NH}_3) = 29,75 + 25,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$  (Дж/(К·моль)). Какова энтропия аммиака при а) 373 К; б) 773 К?  
*Ответ:* а) 200,85 Дж/(К·моль); б) 232,14 Дж/(К·моль).
91. Брусек меди массой 500 г первоначально находился при 293 К в тепловом контакте с электрическим нагревателем, имеющим сопротивление 1000 Ом и пренебрежимо малую массу. В течение 15 с пропускали электрический ток в 1 А. Как изменилась энтропия меди? Принять, что молярная теплоемкость меди  $C_p(\text{Cu}) = 24,4$  Дж/(К·моль) во всем интервале температур.  
*Ответ:* 45,3 Дж/К.
92. Лед массой 1 г, взятый при 273,15 К, прибавлен к 10 г воды, взятой при температуре кипения. Какова конечная температура и чему равно изменение энтропии? Энтальпия плавления льда равна 333,46 Дж/г, удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(К·г).  
*Ответ:* 356,81 К; 0,466 Дж/К.
93. Как изменится энтропия, если 50 г горячей воды при 353 К вылить в 100 г холодной воды при 283 К в изолированном сосуде? Принять, что теплоемкость воды  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ж.}) = 75,5$  Дж/(К·моль).  
*Ответ:* 3,49 Дж/К.
94. Рассчитать изменение энтропии при добавлении 200 г воды при 273,15 К к 200 г воды при 363,15 К в изолированном сосуде. Теплоемкость воды 4,184 Дж/(К·г).  
*Ответ:* 16,91 Дж/К.
95. Рассчитать изменение энтропии при добавлении 200 г льда при 273,15 К к 200 г воды при 363,15 К в изолированном сосуде. Энтальпия плавления льда равна 333,46 Дж/г. Молярная теплоемкость воды 75,5 Дж/(К·моль).  
*Ответ:* 37,19 Дж/К.
96. Молярная теплоемкость СО выражается уравнением  
 $C_p(\text{CO}) = 26,535 + 7,682 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (Дж/(К·моль)).  
 Вычислить молярную энтропию СО при 596 К и 202650 Па, если  $S_{298}^0(\text{CO}) = 197,54$  Дж/(К·моль).  
*Ответ:* 223,985 Дж/К.
97. Молярная теплоемкость метана выражается уравнением  
 $C_p(\text{CH}_4) = 28,16 + 42,68 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,68 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$  (Дж/(К·моль)).

Стандартная энтропия метана при 298 К равна 186,19 Дж/(К·моль). Определить энтропию 0,001 м<sup>3</sup> метана при 800 К и 101325 Па.

*Ответ:* 3,55 Дж/К.

98. Найти изменение энтропии при нагревании 1 моль кадмия от 298 до 1000 К, если температура плавления 594 К и энтальпия плавления равна 6230 Дж/моль. Теплоемкость жидкого кадмия  $C_p(\text{ж.}) = 29,83 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ ; теплоемкость твердого кадмия выражается уравнением  $C_p(\text{тв.}) = 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}))$ .

*Ответ:* 45,0 Дж/К.

99. Молярная энтропия  $\alpha$ -железа при 298 К и 101,325 кПа равна 27,15 Дж/(К·моль). Его молярная теплоемкость выражается уравнением  $C_p(\text{Fe}) = 17,28 + 26,7 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}))$ . При 1041 К  $\alpha$ -Fe превращается в  $\beta$ -Fe. Теплота, поглощаемая при превращении, равна 1531 Дж/моль. Определить энтропию  $\beta$ -Fe при 1041 К.

*Ответ:* 70,07 Дж/(К·моль).

100. Определить изменение энтропии при нагревании 100 г серы от 300 до 400 К на основании следующих данных:

$$C_p(S_{\text{ромб.}}) = 14,98 + 26,11 \cdot 10^{-3} T \text{ (Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}));$$

$$C_p(S_{\text{монокл.}}) = 14,89 + 29,12 \cdot 10^{-3} T \text{ (Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})).$$

Температура перехода  $S_{\text{ромб.}} \rightarrow S_{\text{монокл.}}$   $T = 368,6 \text{ К}$ . Энтальпия перехода  $\Delta H = 297,1 \text{ Дж/моль}$ .

*Ответ:* 24,42 Дж/К.

101. Твердый хлорид водорода претерпевает фазовый переход при 98,36 К, при этом энтальпия изменяется на 1,19 кДж/моль. Рассчитать молярную энтропию перехода. Этот образец приведен в контакт с бруском меди при термической изоляции от окружающей среды. Каково изменение энтропии меди при фазовом переходе?

*Ответ:* 12,1 Дж/(К·моль); -12,1 Дж/(К·моль).

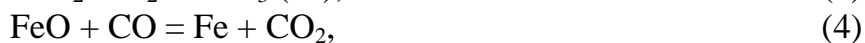
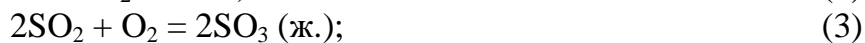
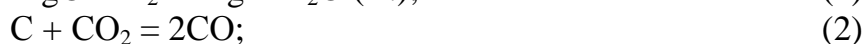
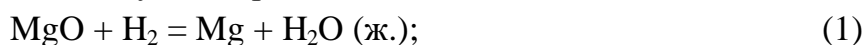
102. Молярная теплоемкость СО выражается уравнением

$$C_p(\text{CO}) = 26,535 + 7,682 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})).$$

Найти значения производных  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  и  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$  при  $T = 500 \text{ К}$  для 1 моль СО.

*Ответ:* 30,376 Дж/К; 0,060752 Дж/К<sup>2</sup>.

103. Определить  $\Delta S_{298}^0$  для следующих реакций:



пользуясь табличными данными о стандартных молярных энтропиях.

*Ответ:* 1) -54,64; 2) 175,66; 3) -457,24; 4) -17,46 (Дж/(К·моль)).

**104.** Определить  $\Delta S_{500}^0$  для реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ , если

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,12 + 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{H}_2) = 28,9 + 0,502 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 21,14 + 23,81 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:*  $-98,77 \text{ (Дж/(К·моль))}$ .

**105.** Найти уравнение зависимости  $\Delta S^0$  от  $T$  для реакции  $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$ , если молярные теплоемкости реагентов выражаются уравнениями:

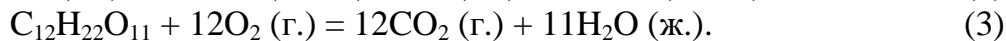
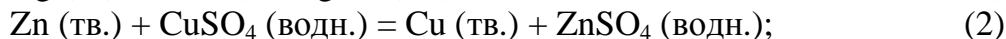
$$C_p(\text{FeCO}_3) = 48,66 + 112,1 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{FeO}) = 52,8 + 6,24 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,2 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:*  $\Delta S_T^0 = -73,74 + 48,28 \cdot \ln T - 96,82 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,865 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}$ .

**106.** Найти изменение энтропии в следующих реакциях при 298,15 К:



*Ответ:* 1)  $-158,78$ ; 2)  $-16,28$ ; 3)  $514,36 \text{ Дж/(К·моль)}$ .

**107.** При термохимическом исследовании азота были получены следующие данные:

$$\int_0^{T_{\text{фп}}} \frac{C_{p,\text{мол}}}{T} \cdot dT = 27,2 \frac{\text{Дж}}{\text{К·моль}}; \int_{T_{\text{фп}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p,\text{мол}}}{T} \cdot dT = 23,4 \frac{\text{Дж}}{\text{К·моль}}; \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p,\text{мол}}}{T} \cdot dT = 11,4 \frac{\text{Дж}}{\text{К·моль}}.$$

При температуре  $T_{\text{фп}} = 35,61 \text{ К}$  азот претерпевает фазовое превращение, энтальпия которого равна  $229 \text{ Дж/моль}$ . Температура плавления  $T_{\text{пл}} = 63,14 \text{ К}$ , энтальпия плавления  $721 \text{ Дж/моль}$ ; температура кипения и энтальпия испарения при этой температуре равны соответственно  $77,32 \text{ К}$  и  $5580 \text{ Дж/моль}$ . Какова абсолютная энтропия газообразного азота в точке кипения?

*Ответ:*  $152,02 \text{ Дж/(К·моль)}$ .

**108.** Вычислить изменение энергии Гиббса, сопровождающее изотермическое сжатие  $0,005 \text{ м}^3$  кислорода, взятого при  $273 \text{ К}$  и  $10133 \text{ Па}$ , до  $101330 \text{ Па}$ .

*Ответ:*  $116,66 \text{ Дж}$ .

**109.** Рассчитать изменение энергии Гиббса для  $1 \text{ моль}$  водорода, рассматривая его как идеальный газ, при изотермическом сжатии от  $101,325 \text{ Па}$  до  $10132,5 \text{ Па}$  при  $298 \text{ К}$ .

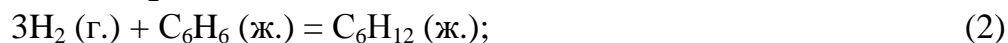
*Ответ:*  $11,41 \text{ кДж}$ .

**110.** Давление в центре Земли, вероятно, превышает  $3 \cdot 10^{11} \text{ Па}$ , а температура около  $4300 \text{ К}$ . Каково изменение энергии Гиббса при переходе от земной коры к ядру для реакции, в которой изменение объема  $\Delta V_{\text{мол}} = 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  и изменение энтропии  $\Delta S_{\text{мол}} = 2,1 \text{ Дж/(К·моль)}$ ?

*Ответ:*  $\approx 292 \text{ кДж/моль}$ .

**111.** Определить изменение молярной энергии Гиббса для приведенных ниже реакций при  $298,15 \text{ К}$  и установить, являются ли они спонтанными в прямом и обратном направлениях:





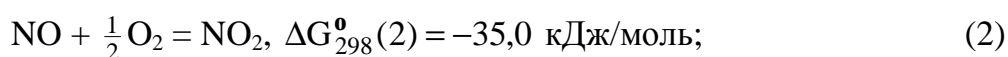
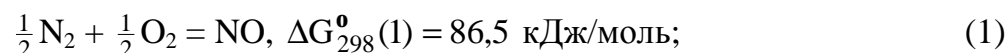
*Ответ:* 1)  $-237,3$ ; 2)  $-162,8$ ; 3)  $-255,7$  (кДж/моль).

- 112.** Определить стандартное изменение энергии Гиббса при 298,15 К для реакций



*Ответ:* 1) 63,4; 2) 166,8 (кДж/моль).

- 113.** Определить  $\Delta G_{298}^0$  для реакции образования  $\text{N}_2\text{O}_4$  на основании следующих данных:



*Ответ:* 97,6 кДж/моль.

- 114.** Стандартное изменение молярной энергии Гиббса реакции



равно 26,120 кДж/моль. Энтальпия растворения тригидрата равна 55,000 кДж/моль. Найти изменение молярной энтропии при образовании раствора при 298,15 К и определить величину стандартной молярной энтропии ферроцианидного иона в водном растворе.

*Ответ:* 96,864 Дж/(К·моль); 74,624 Дж/(К·моль).

- 115.** Энтальпия фазового перехода графит  $\rightarrow$  алмаз равна 1,8961 кДж/моль, а изменение энтропии равно  $-3,2552$  Дж/(К·моль). Какова молярная энергия Гиббса для перехода при 298 К?

*Ответ:* 2,8661 кДж/моль.

- 116.** Определить  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$  при испарении 1 моль воды при 373,15 К и 101325 Па, если удельный объем жидкой воды  $1,044 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг, удельный объем пара 1,673 м<sup>3</sup>/кг, изменение энтальпии в процессе парообразования воды 2271,5 Дж/г.

*Ответ:* 0;  $-3049,88$  Дж; 109,57 Дж/К.

- 117.** Найти  $\Delta G$  и  $\Delta F$  химических реакций из электрохимических данных. Изменением объемов твердых и жидких веществ при реакции пренебречь.



*Ответ:* 1)  $-109,2$ ;  $-108,0$ ; 2)  $-481,7$ ;  $-479,2$  (кДж/моль).

- 118.** Энтальпия плавления льда при 273,15 К равна 333,46 Дж/г. Удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(К·г). Удельная теплоемкость льда равна 2,01 Дж/(К·г). Найти  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для процесса превращения 1 моль переохлажденной воды при 268 К в лед.

*Ответ:*  $-111,11$  Дж;  $-5800,75$  Дж;  $-21,23$  Дж/К.

- 119.** Давления пара воды и льда при 268 К равны соответственно 421,7 и 401,2 Па. Рассчитать изменение молярной энергии Гиббса для процесса превращения воды в лед при 268 К.

*Ответ:* –111,04 Дж/моль.

- 120.** При образовании 1 моль AgCl (тв.)  $\Delta G_{298}^0 = -109,8$  кДж/моль. Определить  $\Delta G_{298}$ , если хлор взят под давлением, равным 13332 Па.

*Ответ:* –107,3 кДж/моль.

- 121.** Для реакции  $\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$   $\Delta G_{298}^0 = -66,19$  кДж/моль. Вычислить  $\Delta G_{298}$  для этой реакции, если давление  $\text{CO}_2$  равно 1013,25 Па.

*Ответ:* –54,78 кДж/моль.

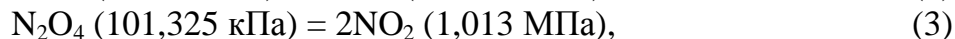
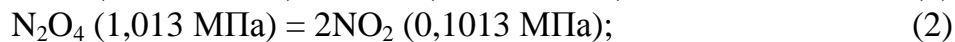
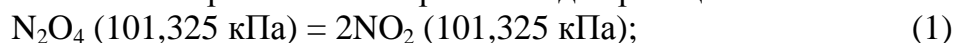
- 122.** Найти изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль  $\text{NH}_3$  при 298 К под давлением 50663 Па из водорода, взятого под давлением 506625 Па, и азота, взятого под давлением 1013,25 кПа, если  $\Delta G_{298}^0 = -16,71$  кДж/моль.

*Ответ:* –27,3 кДж/моль.

- 123.** При образовании жидкой воды  $\Delta G_{298}^0 = -237,24$  кДж/моль. Найти  $\Delta G_{298}$ , если водород взят под давлением 1013,25 Па, а кислород – под давлением 25331,25 Па.

*Ответ:* –224,11 кДж/моль.

- 124.** Вычислить изменение энергии Гиббса при 298 К для реакций:



если  $\Delta G_{298}^0$  для реакции  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$  равно 5,4 кДж/моль.

*Ответ:* 1) 5,4 кДж/моль; 2) –304 Дж/моль; 3) 16,81 кДж/моль.

- 125.** Стандартная энтальпия реакции  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$  равна –285,83 кДж/моль при 298 К, а теплоемкости имеют следующие значения:  $C_p(\text{H}_2\text{O})=75,3$  Дж/(К·моль);  $C_p(\text{H}_2)=28,83$  Дж/(К·моль);  $C_p(\text{O}_2)=29,35$  Дж/(К·моль). Изменение энергии Гиббса для реакции равно –237,24 кДж/моль в стандартных условиях. Какова его величина при 330 К?

*Ответ:* –232,08 кДж/моль.

- 126.** Для возгонки золота  $\text{Au} (\text{тв.}) \rightarrow \text{Au} (\text{г.})$   $\Delta H_{298}^0 = 378652$  Дж/моль ;  $\Delta G_{298}^0 = 338904$  Дж/моль;  $C_p(\text{Au,г.})=20,92$  Дж/(К·моль);  $C_p(\text{Au,тв.})=23,68+5,2 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (Дж/(К·моль)). Найти зависимость  $\Delta G^0$  от температуры и вычислить  $\Delta G_{1000}^0$ .

*Ответ:*  $\Delta G_T^0 = 379705 - 153,5 \cdot T + 2,6 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,76 \cdot T \cdot \ln T$ ;

$\Delta G_{1000}^0 = 247,87$  кДж/моль.

- 127.** Найти зависимость  $\Delta G^0$  от температуры для реакции  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{HCl}$ , если

$$\Delta H_{298}^0 = -91800 \text{ Дж/моль}; \Delta G_{298}^0 = -94790 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(H_2) = 29,08 - 0,837 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,008 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(Cl_2) = 36,69 + 1,046 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,523 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p(HCl) = 26,53 + 4,602 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,088 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

*Ответ:*  $\Delta G_T^0 = -94292 + 1,2 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 6,355 \cdot T \cdot \ln T + 32,52 \cdot T +$   
 $+ 2,249 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,168 \cdot 10^{-6} \cdot T^3.$

**128.** Для реакции  $FeCO_3 = FeO + CO_2$

$$\Delta G_T^0 = 73626 + 126,02 \cdot T - 48,28 \cdot T \cdot \ln T + 48,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,862 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}.$$

Определить  $\Delta H_{500}^0$  и  $\Delta S_{500}^0$ .

*Ответ:* 88005 Дж/моль; -176,22 Дж/(К·моль).

**129.** Вычислить летучесть аммиака при 473 К и 1) 10 МПа; 2) 40 МПа на основании следующих данных:

| P, МПа                                  | 2     | 6     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30   | 40    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| $V \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{моль}$ | 186,6 | 57,08 | 31,09 | 17,67 | 10,74 | 7,418 | 5,96 | 4,768 |

*Ответ:* 1) 8,2 МПа; 2) 18,7 МПа.

**130.** При нагревании ромбическая сера переходит в моноклинную; изменение объема при фазовом переходе  $1,38 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{г}$ . Температура перехода при 101,325 кПа равна 369,85 К, а ее изменение с давлением определяется коэффициентом  $(\partial T / \partial P) = 3,257 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$ . Определить молярную энтальпию фазового перехода.

*Ответ:* 501,46 Дж/моль.

**131.** Зависимость температуры плавления нафталина  $C_{10}H_8$  от давления выражается уравнением:

$$T_{пл} = 353,25 + 3,681 \cdot 10^{-7} \cdot P - 1,87 \cdot 10^{-16} \cdot P^2, [P] = \text{Па}.$$

Найти изменение энтальпии при плавлении 1 моль нафталина под давлением 101325 Па, если изменение объема равно  $1,458 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{г}$ .

*Ответ:* 17913 Дж/моль.

**132.** Связь давления и температуры для жидкого аргона было предложено выражать зависимостью следующего вида

$$\lg P = -\frac{339,3}{T} + 1,75 \cdot \lg T - 0,00673 \cdot T + 8,8434, [P] = \text{Па}.$$

Найти энтальпию испарения аргона при 87,5 К.

*Ответ:* 6782 Дж/моль.

**133.** Плотности твердого и жидкого железа при температуре плавления соответственно равны 7,865 и 6,88 г/см<sup>3</sup>. Изменение энтропии при плавлении равно 8,368 Дж/(К·моль). Определить изменение температуры плавления при повышении давления на 101325 Па.

*Ответ:* 0,01234 К.

**134.** Когда бензол замерзает при 278,683 К и давлении 101,325 кПа, его плотность изменяется от 0,879 до 0,891 г/см<sup>3</sup>. Энтальпия плавления равна 10,59

кДж/моль. Оцените температуру замерзания бензола при давлении 101,325 МПа.

*Ответ:* 281,88 К.

- 135.** Какое изменение температуры кипения воды (при 101,325 кПа  $T_{\text{кип}} = 373,15$  К) произойдет при изменении давления на 1333 Па? Энтальпия испарения воды 40,66 кДж/моль.

*Ответ:* 0,37 К.

- 136.** Энтальпия плавления ртути равна 2,29 кДж/моль, а ее температура замерзания равна 234,26 К при давлении 101,325 кПа, при этом изменение объема составляет 0,517 см<sup>3</sup>/моль. При какой температуре будет замерзать дно столба ртути высотой 10 м? Плотность ртути равна 13,5 г/см<sup>3</sup>.

*Ответ:* 234,32 К.

- 137.** Давление пара  $\text{BCl}_3$  при 283,15 К равно 75,03 кПа. Молярная теплота испарения  $\text{BCl}_3$  24886 Дж/моль. При какой температуре  $\text{BCl}_3$  закипит под давлением 101,325 кПа?

*Ответ:* 291,43 К.

- 138.** Давление пара ртути в зависимости от температуры выражается уравнением

$$\ln P = -\frac{7654}{T} - 0,848 \cdot \ln T + 29,144, [P] = \text{Па}.$$

Определить энтальпию испарения ртути при температуре кипения (629,81 К) и удельную теплоемкость жидкой ртути, принимая пары ртути за идеальный газ.

*Ответ:* 59195 Дж/моль; 0,1388 Дж/(К·г).

- 139.** Давление пара жидкого брома изменяется с температурой по уравнению:

$$\lg P = -\frac{2210}{T} - 4,08 \cdot \lg T + 21,945, [P] = \text{Па}.$$

Найти: 1) уравнение зависимости энтальпии испарения брома от температуры; 2) изменение энтропии при испарении 1 моль брома при температуре кипения (332,35 К).

*Ответ:* 1)  $\Delta H(T) = 42318 - 33,92 \cdot T$  (Дж/моль); 2) 93,41 Дж/(К·моль).

- 140.** Молярная энтальпия испарения четыреххлористого углерода изменяется с температурой по уравнению  $\Delta H(T) = 45857 - 44,06 \cdot T$  (Дж/моль). Определить давление насыщенного пара  $\text{CCl}_4$  при 333 К, если известно, что  $\text{CCl}_4$  кипит при 349,9 К под давлением 101,325 кПа.

*Ответ:* 59427 Па.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Молярные теплоемкости  $C_V$  и  $C_P$  реальных газов при 298,15 К  $\left( \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right)$

| Газ                           | $C_V$  | $C_P$  |
|-------------------------------|--------|--------|
| He, Ne, Ar, Kr, Xe            | 12,476 | 20,790 |
| H <sub>2</sub>                | 20,516 | 28,830 |
| O <sub>2</sub>                | 21,036 | 29,350 |
| N <sub>2</sub>                | 20,786 | 29,100 |
| NH <sub>3</sub>               | 27,290 | 35,600 |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 35,326 | 43,640 |
| H <sub>2</sub> O              | 25,286 | 33,600 |

Таблица 2

Стандартные молярные энтальпии образования  $\Delta H_{\text{обр.},298}^{\circ}$ , энергии Гиббса образования  $\Delta G_{\text{обр.},298}^{\circ}$  и энтропии  $S_{298}^{\circ}$  для некоторых простых веществ, химических соединений и ионов в водном растворе

| Вещество                  | $\Delta H_{\text{обр.},298}^{\circ}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{\text{обр.},298}^{\circ}$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^{\circ}$ ,<br>Дж/(К·моль) |
|---------------------------|--|--|------------------------------------|
| Простые вещества          |  |  |                                    |
| $\alpha$ -Fe              | 0  | 0  | 27,15                              |
| C (графит)                | 0  | 0  | 5,74                               |
| Cl <sub>2</sub>           | 0  | 0  | 222,90                             |
| Cu                        | 0  | 0  | 33,15                              |
| H <sub>2</sub>            | 0  | 0  | 130,52                             |
| Hg (ж.)                   | 0  | 0  | 75,90                              |
| Mg                        | 0  | 0  | 32,70                              |
| Ne                        | 0  | 0  | 146,22                             |
| O <sub>2</sub>            | 0  | 0  | 205,03                             |
| Pb                        | 0  | 0  | 64,81                              |
| S (монокл.)               | 0  | 0  | 32,55                              |
| S (ромб.)                 | 0  | 0  | 31,88                              |
| Zn                        | 0  | 0  | 41,63                              |
| Неорганические соединения |  |  |                                    |
| AgCl                      | -127,10  | -109,80  | 96,11                              |
| Ag <sub>2</sub> O         | -31,10   | -11,30   | 121,00                             |

| Вещество  | $\Delta H_{\text{обр.}, 298}^{\circ}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{\text{обр.}, 298}^{\circ}$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^{\circ}$ ,<br>Дж/(К·моль) |
|---|---|---|------------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | -1676,00  | -1582,00  | 50,92                              |
| CaC <sub>2</sub>  | -62,76  | -67,80  | 70,30                              |
| Ca(OH) <sub>2</sub>                                     | -986,59   | -896,80   | 76,10                              |
| CO  | -110,52   | -137,14   | 197,54                             |
| CO <sub>2</sub>   | -393,51   | -394,38   | 213,68                             |
| CaCO <sub>3</sub>                                       | -1206,90  | -1128,80  | 92,90                              |
| CuS   | -48,53  | -53,60  | 66,50                              |
| FeCO <sub>3</sub>                                       | -738,15   | -665,10   | 95,40                              |
| FeO   | -264,80   | -244,30   | 60,75                              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | -822,20   | -740,30   | 87,40                              |
| HCl   | -91,80  | -94,79  | 186,80                             |
| HgCl <sub>2</sub>                                       | -228,20   | -180,90   | 140,02                             |
| HgO (кр.)   | -90,90  | -58,60  | 70,29                              |
| HN <sub>3</sub>   | 294,00  | 328,00  | 238,80                             |
| H <sub>2</sub> O (г.)                                   | -241,82   | -228,61   | 188,72                             |
| H <sub>2</sub> O (ж.)                                   | -285,83   | -237,24   | 70,08                              |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                           | -187,80   | -120,40   | 109,50                             |
| H <sub>2</sub> S  | -21,00  | -33,80  | 205,70                             |
| KCl   | -435,90   | -408,00   | 82,56                              |
| K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O | -1423,80  | -1097,50  | 598,00                             |
| LiOH  | -489,01   | -442,20   | 42,80                              |
| MgO   | -601,80   | -569,60   | 26,90                              |
| NH <sub>3</sub>   | -46,19  | -16,71  | 192,60                             |
| NiS   | -79,00  | -76,90  | 52,97                              |
| NiO   | -239,70   | -211,60   | 37,99                              |
| NO  | 90,25   | 86,58   | 210,60                             |
| NO <sub>2</sub>   | 33,00   | 51,50   | 240,20                             |
| PbO   | -219,30   | -189,10   | 66,10                              |
| PbSO <sub>4</sub>                                       | -920,60   | -813,80   | 148,60                             |
| SO <sub>2</sub>   | -296,90   | -300,20   | 248,10                             |
| SO <sub>3</sub> (г.)                                    | -398,20   | -373,20   | 256,23                             |
| SO <sub>3</sub> (ж.)                                    | -439,00   | -368,40   | 122,00                             |
| ZnO   | -350,60   | -320,70   | 43,64                              |
| ZnS (кб.)   | -205,40   | -200,70   | 57,74                              |
| Органические соединения                                 |   |   |                                    |
| CH <sub>4</sub>   | -74,85  | -50,79  | 186,19                             |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                           | 226,75  | 209,20  | 200,80                             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                           | 52,28   | 68,12   | 219,40                             |

| Вещество                                  | $\Delta H_{\text{обр.},298}^{\circ}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{\text{обр.},298}^{\circ}$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^{\circ}$ ,<br>Дж/(К·моль) |
|---|--|--|------------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_6$ (г.)               | 48,99  | 124,14   | 49,03                              |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}$ (ж.)            | -156,20  | 113,81   | 298,20                             |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (г.)      | -236,44  | -168,50  | 277,78                             |
| $\text{CH}_3\text{CHO}$ (г.)              | -166,40  | -133,72  | 265,70                             |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$ (ж.)             | -484,20  | -392,46  | 159,80                             |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ | -2222,00   | -1545,00   | 360,20                             |
| Ионы в водном растворе                    |  |  |                                    |
| $\text{K}^+$                              | -251,20  | -282,28  | 102,50                             |
| $\text{Li}^+$                             | -278,44  | -293,80  | 14,20                              |
| $\text{Ca}^{2+}$                          | -541,96  | -553,04  | -55,20                             |
| $\text{Cu}^{2+}$                          | 64,39  | 65,03  | -98,70                             |
| $\text{Zn}^{2+}$                          | -152,40  | -147,21  | -106,50                            |
| $\text{Cl}^-$                             | -167,45  | -131,17  | 55,10                              |
| $\text{OH}^-$                             | -229,94  | -157,30  | -105,40                            |

Таблица 3

Стандартные молярные энтальпии разрыва химических связей  $\epsilon_i^{\circ}$  (кДж/моль)

| Химическая связь | $\epsilon_i^{\circ}$ | Химическая связь                | $\epsilon_i^{\circ}$ |
|------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| C – C (бензол)   | 438,1                | H – H                           | 348                  |
| C – C (неаром.)  | 421                  | H – Cl                          | 263                  |
| C = C            | 313,4                | $\text{H}_2\text{N} - \text{H}$ | 413                  |
| C – H (бензол)   | 945,3                | $\text{HN} - \text{H}$          | 358                  |
| C – H (неаром.)  | 432,1                | N – H                           | 431,6                |
| C – O            | 682                  | $\text{N} \equiv \text{N}$      | 653                  |
| C = O            | 418                  | O – H                           | 314                  |

Таблица 4

Стандартные молярные энтальпии образования  $\Delta H_{\text{обр.},298}^{\circ}$   
атомов некоторых химических элементов (кДж/моль)

| Атом                                 | H      | Cl    | N      | C      |
|--------------------------------------|--------|-------|--------|--------|
| $\Delta H_{\text{обр.},298}^{\circ}$ | 216,05 | 121,3 | 472,65 | 716,68 |

Составители: Кравченко Тамара Александровна  
Введенский Александр Викторович  
Козадеров Олег Александрович

Редактор Тихомирова О.А.