

*Министерство образования и науки
Российской Федерации*

*Московский физико-технический институт
(Государственный университет)*

**И. В. Захаров, А. Т. Никитаев,
В. Н. Простов, А. П. Пурмаль.**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
(ЗАДАЧИ • ПРИМЕРЫ • ЗАДАНИЯ)**

Учебное пособие

Москва 2007

ББК 24.53я73
УДК 544.3 (076)

Рецензенты:

Кафедра неорганической химии и методики преподавания химии
Московского педагогического государственного университета.
Доктор физико-математических наук, профессор О.М. Саркисов.

Захаров И.В., Никитаев А.Т., Простов В.Н., Пурмаль А.П.

Химическая термодинамика (задачи • примеры • задания)
Учебное пособие / под ред. В.Н. Простова.– М.: МФТИ, 2007.–
126 с.

Издание 3-е, исправленное и дополненное.

Пособие охватывает основные разделы химической термодинамики: расчеты тепловых эффектов химических превращений, истинных и средних энергий связей, положений химических равновесий. Показаны возможности использования молекулярно-физических характеристик молекул для расчета термодинамических функций вещества и их изменений. Предлагаются задачи по расчёту физических и химических равновесий. Каждый раздел включает краткое теоретическое введение и разбор нескольких примеров. Приведены варианты домашних заданий и комплексных задач повышенной сложности. К задачам под чётными номерами приведены ответы. Учебный материал расширяет и закрепляет теоретическую подготовку в области химических взаимодействий в современных технологиях применительно к приоритетным направлениям «Топливо и энергетика» и «Живые системы». Пособие предназначено для студентов 2 – 3-го курсов факультета молекулярной и биологической физики МФТИ, обучающихся по направлению «Прикладные математика и физика».

© МФТИ, 2007

© Захаров И.В., 2007

© Никитаев А.Т.,

© Простов В.Н.,

© Пурмаль А.П.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
1. Энергетика химических реакций	6
2. Расчеты положений химических равновесий	25
3. Расчеты термодинамических функций с использованием методов статистической термодинамики	41
4. Физические равновесия	59
5. Химические равновесия	78
6. Домашние задания	95
7. Комплексные задачи	98
8. Приложения	103
8.1. Физико-химические константы и полезные соотношения.....	103
8.2. Энергетические характеристики и молекулярные постоянные частиц.....	104
8.3. Ответы к задачам.....	122
Заключение	124
Список литературы	125

*Эта книга посвящается памяти вдохновителя
указанных изданий, неизменного автора профессора
Анатолия Павловича Пурмалия.*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Это учебное пособие по химической термодинамике предназначено для студентов II курса бакалавриата МФТИ, обучающихся по направлению «Прикладные математика и физика». Оно базируется на изданных ранее ведущими профессорами кафедры учебных пособиях:

1. *Шляпнтох В.Я., Замараев К.И., Пурмаль А.П.* Химическая термодинамика. – М.: МФТИ, 1975.
2. *Пурмаль А.П., Шляпнтох В.Я.* Химическая термодинамика, (примеры•упражнения•задачи) – М.: МФТИ, 1979.
3. *Никитаев А.Т., Пурмаль А.П.* Химическая термодинамика, (задачи•примеры•задания) – М.: МФТИ, 1985.
4. *Захаров И.В., Никитаев А.Т., Простов В.Н., Пурмаль А.П.* Химическая термодинамика (задачи•примеры•задания) – 2-е изд. – М.: МФТИ, 2000.

Надо отметить, что идеология, стиль и направленность большинства задач этих изданий определялся всем составом преподавателей кафедры молекулярной физики, ведущих занятия со студентами по курсу химической термодинамики. Кроме авторов изданий, перечисленных выше, в работе над задачиком в разное время участвовали преподаватели Бутягин П.Ю., Веденеев В.И., Казанский В.Б., Казанский К.С., Козлов Ю.Н., Максимычев А.В., Попова О.Г., Рамбиди Н. Г., Чайкин А.М.

Пособие включает все лучшие задачи прежних изданий и дополнено рядом задач исследовательского характера. Изложение учебного материала приведено в соответствие с читаемым курсом Основы химической физики, расширяющим теоретическую подготовку в области физико-химических взаимодействий в

современных технологиях применительно к приоритетным направлениям «Топливо и энергетика» и «Живые системы»

Материал приведен в порядке, который сложился в преподавании курса Основы химической физики в факультетском цикле. Исправлены обнаруженные ошибки предыдущего издания. Еще раз решены спорные задачи, и результаты внесены в ответы. Исправлены и дополнены краткие введения к разделам задачника. Раздел пятый написан фактически заново. Дополнительно введены таблицы термодинамических свойств для ряда простых веществ, неорганических и органических соединений, ионов в водных растворах.

Авторы надеются, что использование данного пособия позволит улучшить методику и эффективность семинарских занятий по химической термодинамике. Это в свою очередь будет способствовать более глубокому усвоению материала и формированию у студентов новых навыков при исследовании и моделировании сложных химических систем. Полагаем, что пособие окажется полезным не только для студентов МФТИ, но и для студентов других вузов.

Критические замечания всех, кто использует задачник в учебной работе или для целей самообразования будут с признательностью приняты авторами по электронному адресу: bio@pop3.mipt.ru

Выражаем благодарность аспирантке факультета молекулярной и биологической физики Тодиновой А.В. за подготовку рукописи к изданию.

И. В. Захаров, В. Н. Простов

1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Внутренняя энергия вещества U складывается из энергий взаимодействия нуклонов в ядрах, ядер с окружающими их электронами, энергии связи или связей атома с другими атомами в молекулах вещества, энергии поступательного и вращательного движений молекул, энергии колебаний атомов в молекулах и энергии межмолекулярного взаимодействия.

При физических или химических превращениях веществ происходит изменение их внутренней энергии, не затрагивающее самых больших её ядерных составляющих. В **адиабатических** условиях это изменение проявляется в нагреве или охлаждении веществ. В **изотермических** условиях контакта системы с окружающей средой тепловой эквивалент изменения внутренней энергии передается в окружающую среду или потребляется из окружающей среды. Характер превращения или перехода принято обозначать нижним левым индексом символа U по первым буквам английских терминов: r – reaction, f – formation, m – melting, ev – evaporation, ad – adsorbtion и т. п.

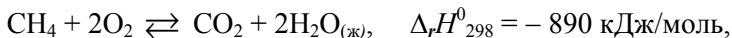
Если **давление** в химической системе поддерживается постоянным, этот тепловой эквивалент изменения внутренней энергии называют тепловым эффектом реакции, или энтальпией реакции, и обозначают как $\Delta_r H^1$). С изменением внутренней энергии при постоянном объеме его связывает простое соотношение:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r U + \Delta_r n \cdot R \cdot T, \quad (1.1)$$

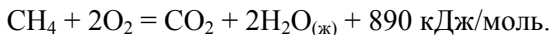
где $\Delta_r n$ – изменение числа газовых молей при полном прохождении реакции. Если реакцию проводят в стандартных условиях, т.е. при 298,15 К и $P = 1$ атм, тепловой эффект обозначают как **стандартный тепловой эффект реакции (стандартная**

¹⁾ Знак оператора “ Δ ” в химической термодинамике всегда отражает разность между термодинамическими характеристиками продуктов реакции и исходных веществ-реагентов.

энтальпия реакции) $\Delta_r H^0_{298}$ и включают в термохимическое уравнение реакции:



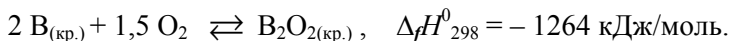
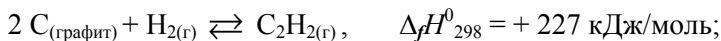
или



Сочетание в одном уравнении энергетической характеристики и химических символов веществ правомерно при том, что каждому символу вещества соответствует некая энергетическая характеристика, которой является **тепловой эффект образования данного вещества из простых веществ H_2 , N_2 , Fe, Na, ... в их наиболее устойчивых и распространенных в стандартных условиях формах $\Delta_f H^0_{298}$.**

По согласованию было принято, что для всех простых веществ в их наиболее устойчивых и распространенных формах $\Delta_f H^0_{298} = 0$, т.е. стандартный тепловой эффект образования равен нулю для O_2 , но не для O или O_3 , для графита, но не для алмаза, карбина (линейная модификация углерода) или фуллерена C_{60} (сферическая модификация углерода). Величины $\Delta_f H^0_{298}$ табулированы и приводятся в различных справочных изданиях от кратких справочников физико-химических величин [1] до наиболее полных отечественных справочников [2].

Очевидно, что, как и $\Delta_r H$, значение $\Delta_f H$ может быть и положительным, и отрицательным:



Принято считать *положительным* тепловой эффект реакции, протекающей с поглощением тепла. Такие реакции называют **эндотермическими**, а в случае выделения тепла при *отрицательном* знаке теплового эффекта – **экзотермическими**.

Значение $\Delta_f H$ в приведенных реакциях определяется суммой **принципиально положительного** значения ΔH атомизации реа-

гентов и **принципиально отрицательным** значением ΔH образования связей между атомами при создании структуры сложного вещества:

$$\Delta_f H(C_2H_{2(r)}) = 2L(C) + \varepsilon(H-H) - 2\varepsilon(C-H) - \varepsilon(HC=CH), \quad (1.2)$$

где $L(C)$ – теплота сублимации графита.

Тем же способом через энергии разрываемых и образующихся связей определяется и $\Delta_r H$. Так, для реакции окисления CH_4 , приведённой выше,

$$\Delta_r H = \varepsilon(CH_3-H) + \varepsilon(CH_2-H) + \varepsilon(CH-H) + \varepsilon(C-H) + 2 \cdot \varepsilon(O=O) - 2 \cdot \varepsilon(O-H) - 2 \cdot \varepsilon(HO-H) - \varepsilon(C=O) - \varepsilon(OC=O), \quad (1.3)$$

или в общем виде

$$\Delta_r H = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i - \sum_j m_j \cdot \varepsilon_j. \quad (1.4)$$

В приближённых расчётах вместо **истинных** энергий связи пользуются величинами **средних** энергий связи. Выражение (1.3) в этом приближении будет иметь вид

$$\Delta_r H \approx 4 \cdot \bar{\varepsilon}(C-H) + 2 \cdot \bar{\varepsilon}(O=O) - 2 \cdot \bar{\varepsilon}(C=O) - 4 \cdot \bar{\varepsilon}(O-H).$$

Очевидно, что $\Delta_r H$ любой реакции можно рассчитать, пользуясь значениями $\Delta_f H$, участвующих в реакции веществ:

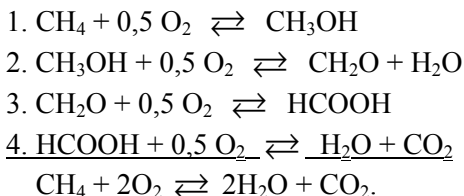
$$\Delta_r H = \sum_j m_j \cdot \Delta_f H_j - \sum_i n_i \cdot \Delta_f H_i \quad (1.5)$$

Обширная сводка величин энергий связи приведена в [3]. Следует упомянуть и справочное издание [4]. В этом справочнике можно найти значения $\Delta_f H^0_{298}$ для веществ, не фигурирующих в других справочниках. Они не определялись экспериментально, а получены методом сравнительного расчета свойств М.Х. Карапетьянца. Суть этого метода в сопоставлении одного и того же свойства в двух подобных химических рядах. Так, например, если известны $\Delta_f H^0_{298}$ для веществ ряда MgF_2 , $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2 , а

для веществ ряда BeF_2 , BeCl_2 , BeBr_2 , BeI_2 известны все значения, кроме $\Delta_f H^0_{298}(\text{BeI}_2)$. Построив график $\Delta_f H^0_{298}(\text{BeX}_2) = f[\Delta_f H^0_{298}(\text{MgX}_2)]$, по значению для MgI_2 находят $\Delta_f H^0_{298}$ для BeI_2 . Линейный характер графика и его «45-градусность» являются критериями правильности выбора рядов подобия.

В таблице 1.1 приведены выборочные величины $\Delta_f H^0_{298}$. **Решение большей части приведенных далее задач требует использования этих величин.**

Как следует из (1.5), значение $\Delta_r H_{(T)}$ определяется лишь начальным и конечным состоянием химической системы, т.е. её величина не зависит от того, каким химическим путем, через какие промежуточные вещества осуществлялся переход от состояния «реагенты» к состоянию «продукты». Так, например, переход от состояния $(\text{CH}_4 + 2\text{O}_2)$ к состоянию $(\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ может быть осуществлен сжиганием метана, а может и в результате последовательных реакций окисления:



Очевидно, что $\Delta_r H_{(T)} = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 + \Delta_r H_4$.

Эта запись отображает, что и $\Delta_r U$, и $\Delta_r n$, т.е. работы расширения $\Delta_r n \cdot R \cdot T$ будут одинаковы и для прямого, и для «обходного» пути. **Независимость теплового эффекта реакции от химического пути при постоянстве давления – формулировка закона Гесса.** Этот закон позволяет рассчитать экспериментально не измеренное значение $\Delta_r H_x$, если известны все другие значения $\Delta_r H_i$ на пути перехода от реагентов к продуктам:

$$\Delta_r H_4 = \Delta_r H_{(T)} - \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 - \Delta_r H_3.$$

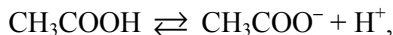
Т а б л и ц а 1.1

Величины стандартных энтальпий (тепловых эффектов) образования $\Delta_f H^0_{298}$ простых веществ, неорганических и органических соединений и ионов в водном растворе

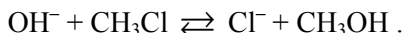
Частица	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	Частица	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	Частица	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
C _{графит}	0	Cl _{2(г)}	0	S _(монокл)	+0.3
C _{алмаз}	+1,90	Cl _(г)	+121	S _(ромб)	0
C _(г)	+717	H _{2(г)}	0	S _(г)	+277
CH _(г)	+594	HD _(г)	+0,16	SO _{2(г)}	-297
CH _{2(г)}	+382	H _(г)	+218	SO _{3(г)}	-395
CH _{3(г)}	+142	F _{2(г)}	0	NO _(г)	+90,0
CH _{4(г)}	-75,0	F _(г)	+79	NO _{2(г)}	+34,0
C ₂ H _{6(г)}	-85,0	K _(кр)	0	N _{2(г)}	0
н. C ₄ H _{10(г)}	-125	K _(г)	+90,0	O _{2(г)}	0
C ₆ H _{6(г)}	+83,0	HCl _(г)	-92,0	O _{3(г)}	+142
CCl _{4(г)}	-107	HF _(г)	-268	O _(г)	+249
CF _{4(г)}	-908	H ₂ O _(г)	-242	CO _(г)	-110
I _{2(кр)}	0	H ₂ O _(ж)	-286	CO _{2(г)}	-394
I _{2(г)}	+62	H ₂ O _(кр)	-292	KCl _(кр)	-436
I _(г)	+107	XeF _{2(г)}	-113	KI _(кр)	-328
OH ⁻ _(р-р)	-230	K ⁺ _(р-р)	-251	Fe ³⁺ _(р-р)	-48,0
NH ₄ ⁺ _(р-р)	-133	Fe ²⁺ _(р-р)	-88,0	Ag ⁺ _(р-р)	+106

Термохимические расчеты на основе закона Гесса, сформулированного применительно к тепловым эффектам процессов, могут использоваться в той же форме и для расчета величин $\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0$.

В термохимических расчетах процессов с участием ионов в водных растворах величины $\Delta_r H^0_{298}$, $\Delta_r G^0_{298}$, $\Delta_r S^0_{298}$, для $\mathbf{H}^+_{(p-p)}$ условно приняты равными нулю. Эта условность не сказывается на истинности результатов расчета стандартных термодинамических характеристик для процессов с участием ионов. Такой расчет всегда включает либо суммирование относительных термодинамических характеристик ионов разного знака:



либо вычитание этих величин для ионов одного знака:



В результате этого расчет с использованием относительных термодинамических характеристик ионов приводит к истинным величинам $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ для процесса в целом.

Закон сохранения энергии лежит не только в основе закона Гесса, но и другого термохимического **закона Кирхгофа о зависимости $\Delta_r H^0$ от температуры**. Логика его вывода близка к логике вывода закона Гесса.

Для того чтобы определить $\Delta_r H^0_{(T)}$, следует мысленно нагреть реагенты от 298 К до T , затратив на это энергию $\int_{298}^T \sum_i C_p(T) \cdot dT$, провести реакцию при T с неизменными значениями $\Delta_r H^0_{(T)}$ и охладив продукты, отобрав от системы $\int_T^{298} \sum_j C_p(T) \cdot dT$, где $\sum_i C_p(T)$ и $\sum_j C_p(T)$ – суммы теплоемкостей реагентов и продуктов. Поскольку $\Delta_r H^0_{298}$ не зависит от пути перехода из состояния «реагенты» в состояние «продукты», то

$$\Delta_r H^0_{298} = \int_{298}^T \sum_i C_p(T) \cdot dT + \Delta_r H^0_T + \int_T^{298} \sum_j C_p(T) \cdot dT,$$

или

$$\Delta_r H_{(T)}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T [\sum_j C_p(T) - \sum_i C_p(T)] \cdot dT. \quad (1.6)$$

Обычно интегральный член в (1.6) является поправочным к значению $\Delta_r H_{298}^0$ и может считаться равным $\Delta_r C_p \cdot (T - 298)$. При относительно небольших по модулю значениях $\Delta_r H_{298}^0$ или при большой разности температур используют в расчетах не $C_{p,298}$ для реагентов и продуктов, а эмпирические степенные ряды, описывающие температурную зависимость теплоемкости и также приводимые в справочниках.

Для проведения инженерных расчетов удобнее закон Кирхгофа использовать в другой форме:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{(T_0)}^0 + \Delta_r [H_{(T)}^0 - H_{(T_0)}^0]. \quad (1.7)$$

Значение T_0 равно либо 0 К, либо 298,15 К. Величину $[H_{(T)}^0 - H_{(T_0)}^0]$ для каждого участника реакции можно рассчитать статистическими методами термодинамики (раздел 3). Значения $H_{(T)}^0 - H_{(T_0)}^0$ для веществ в широком температурном интервале даны, например, в [2].

Сугубо приближенные, оценочные термохимические расчеты можно проводить, используя средние энергии связей. В таблице 1.2 приведены величины средних значений энергий связи между атомами С, Н, О в органических соединениях. Эти величины рассчитаны с использованием значения теплоты сублимации графита $\Delta_r H_{298}^0(C_{(r)}) = +717$ кДж/моль.

Т а б л и ц а 1.2

Средние энергии связей атомов С, Н, О

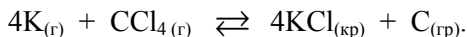
Связь	$\bar{\epsilon}$, кДж/моль	Связь	$\bar{\epsilon}$, кДж/моль	Связь	$\bar{\epsilon}$, кДж/моль
С–С	350	С–О	365	С–СО	390*
С=C	600	С=О	730	С=О	615*
С≡С	825	О–О	160	С–О	430*
С–Н	410	О–Н	440	О–Н	500*

*Для связей в составе карбоксильных, сложно-эфирных групп.

Значения $\Delta_r H(T)$ необходимы для расчета значений констант равновесия и определения максимального термодинамического выхода продуктов реакции. В инженерных расчётах произведение процента превращения на $\Delta_r H(T)$ необходимо для определения мощности нагревательных или охладительных систем.

Примеры решения задач

Задача 1. Определить величину $\Delta_r H^0_{1000}$ для реакции получения порошка графита:



Теплоёмкости при постоянном давлении и температуре 298 К в Дж/(моль·К) равны для $\text{CCl}_{4(г)}$ – 83,4; $\text{KCl}_{(кр)}$ – 51,5; $\text{C}_{(гр)}$ – 8,5.

Решение. Расчет проводится по уравнению

$$\Delta_r H^0_{1000} = \Delta_r H^0_{298} + \Delta_r C_{P,298} \cdot (1000 - 298).$$

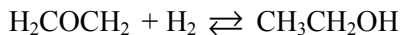
Величины $\Delta_f H^0_{298}$ для $\text{K}_{(г)}$, $\text{KCl}_{(кр)}$, $\text{CCl}_{4(г)}$ приведены в таблице 1.1. Для $\text{C}_{(гр)}$ – графита, как для простого вещества в его стабильной форме $\Delta_r H^0_{298}$ по определению равно нулю.

Таким образом,

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298} (\text{C}_{(гр)}) + 4 \cdot \Delta_f H^0_{298} (\text{KCl}_{(кр)}) - 4 \cdot \Delta_f H^0_{298} (\text{K}_{(г)}) - \Delta_f H^0_{298} (\text{CCl}_{4(г)}) = 0 + 4 \cdot (-436) - 4 \cdot 90 - (-107) = -1997 \text{ кДж/моль}.$$

Эта большая по модулю величина показывает, что нет нужды учитывать в расчете то, что $\Delta_r C_P = f(T)$. Достаточно учета величины $\Delta_r C_{P,298}$, полагаемой постоянной. Величина $C_{P,298}$ для $\text{K}_{(г)}$ равна, очевидно, $5/2R$, т.е. 20,8 Дж/(моль·К) и $\Delta_r C_{P,298} = 48$ Дж/(моль·К), для $\Delta_r H^0_{1000}$ получим соответственно величину -1963 кДж/моль. Столь малое различие величины $\Delta_r H^0_{1000}$ и $\Delta_r H^0_{298}$ показывает, что учет зависимости $\Delta_r H^0$ от T в случае большой по модулю величины $\Delta_r H^0_{298}$ был, пожалуй, излишним.

Задача 2. Тепловой эффект реакции



равен -183 кДж/моль. Оценить энергию разрыва С–О связи в оксиде этилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и сопоставить со средней энергией С–О связей, характерной для других органических веществ.

Решение. Величина энтальпии реакции может быть определена через величины энергий разрывааемых и образующихся связей. В данном случае

$$\Delta_r H^0 = \varepsilon(\text{C}-\text{O})_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} + \varepsilon(\text{H}-\text{H}) - \bar{\varepsilon}(\text{O}-\text{H}) - \bar{\varepsilon}(\text{C}-\text{H}).$$

Средние энергии связи О–Н и С–Н находим в табл. 1.2. Энергия связи (Н–Н) равна тепловому эффекту реакции

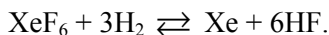
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$, т.е. $\varepsilon(\text{H}-\text{H}) = 2 \cdot \Delta_f H^0_{(\text{H})} = 436$ кДж/моль (см. табл. 1.1). Для $\varepsilon(\text{C}-\text{O})_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ получим

$$\varepsilon(\text{C}-\text{O})_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = -183 + 440 + 410 - 436 = 231 \text{ кДж/моль.}$$

Средняя энергия связи С–О в других органических соединениях, представленная в таблице 1.2, $\bar{\varepsilon}(\text{C}-\text{O}) = 365$ кДж/моль. Столь существенное различие можно связать с «напряжением» связи С–О из-за сильного искажения валентного угла $\angle \text{COC}$ в оксиде этилена.

Задача 3. Адиабатическая бомба постоянного давления заполнена смесью газов H_2 и XeF_6 состава 6:1 при $P_0 = 1$ атм. Смесью взрывают. Оценить максимальные величины температуры и давления взрыва (T_M и P_M). Стандартная энтальпия образования XeF_6 при 298 К равна -280 кДж/моль.

Решение. Тепловыделение происходит в результате реакции



Используя величину $\Delta_r H^0_{(\text{HF})} = -268$ кДж/моль из таблицы 1.1, находим $\Delta_r H^0_{298} = 6 \cdot (-268) - (-280) = -1328$ кДж/моль.

Поскольку взрыв происходит в условиях постоянного объема, величину $\Delta_r H^0_{298}$ следует считать равной изменению внутренней энергии $\Delta_r U^0_{298}$.

В результате реакции происходит увеличение числа молей газообразных веществ: $\Delta_r n = 3$. Учет этого дает небольшую поправку на величину $3R \cdot T = 7,45$ кДж/моль, т.е. $\Delta_r U^0_{298} = -1335$ кДж/моль. Максимальный характер расчетных P_M и T_M определяется тем, что в таком простейшем расчете не учитывается расход тепла на термическую диссоциацию продуктов реакции.

Процесс взрыва мысленно разделяется на два: процесс изотермического проведения реакции при 298 К и процесс последующей передачи продуктам реакции тепла, выделившегося в результате реакции. По завершении реакции в газовой смеси на каждый моль Хе будет приходиться 6 молей HF и 3 избыточных, не прореагировавших моля водорода. Теплоемкости компонентов C_V [Дж/(моль·К)] конечной смеси Хе, HF и H₂ равны соответственно $1,5 \cdot R = 12,42$ для Хе, $19,4 + 2,93 \cdot 10^{-3} \cdot T$ для HF и $19,0 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5 \cdot 10^{-4}/T^2$ для H₂. Для HF и H₂ данные взяты из справочника [1].

Суммарная теплоемкость конечной смеси

$$\sum m_i C_{V_i} = 186 + 27,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \text{ Дж/К.}$$

Остается приравнять тепловыделение химической реакции поглощению тепла при нагреве продуктов реакции от 298 до T_M , т.е. решить относительно T_M уравнение

$$1335 \cdot 10^3 = \int_{298}^{T_M} (186 + 27,4 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot dT,$$

которое сводится к алгебраическому уравнению

$$T_M^2 + 13,57 \cdot 10^3 \cdot T_M - 1,024 \cdot 10^8 = 0.$$

²⁾ Член $5 \cdot 10^{-4}/T^2$ составляет при 298 лишь 0,6% общей теплоемкости и еще меньше его величина при более высоких T . Пренебрежение им не вносит ошибки в расчет.

Найдя величину $T_M = 5400$ К, нетрудно рассчитать и величину максимального давления взрыва P_M :

$$P_M = P_0 \cdot \frac{(T_M) \cdot m_{\text{прод.}}}{(T_0) \cdot m_{\text{реар.}}},$$

где $m_{\text{прод.}} = 1 \cdot m_{\text{Xe}} + 6 \cdot m_{\text{HF}} + 3 \cdot m_{\text{H}_2} = 10$ моль;

$m_{\text{реар.}} = 6 \cdot m_{\text{H}_2} + 1 \cdot m_{\text{XeF}_6} = 7$ моль.

Подставляя куда $m_{\text{прод.}}$, $m_{\text{реар.}}$, $T_0 = 298$ К, $P_0 = 1$ атм, $T_M = 5400$ К, получим $P_M = 25,9$ атм.

Приведенный расчет является приближенным. Это связано с тем, что табличные выражения для теплоемкостей H_2 и HF , приведенные в форме полиномов, верны для H_2 в интервале $T = 298 \div 3000$ К, а для HF при $T = 298 \div 2000$ К. Знакомящимся с термохимическими расчетами предлагается предсказать – будет ли уточненная величина T_M выше или ниже полученной в приближенном расчете величины 5400 К.

ЗАДАЧИ

Для решения многих задач этого раздела необходимо использовать данные, приведённые в таблицах 1.1 и 1.2.

1.1. Рассчитайте величины изменения энтальпии, внутренней энергии и энтропии для $\text{KCl}_{(\text{кр})}$, $\text{CCl}_{4(\text{ж})}$, $\text{CO}_{(\text{г})}$, $\text{H}_{2(\text{г})}$ при изотемическом увеличении давления от одной до 100 атмосфер.

1.2. Чему будет равна разность $(\Delta_f H^0_{298} - \Delta_f U^0_{298})$ для $\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{O}_{3(\text{г})}$, $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}$, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$?

1.3. Величины стандартных теплот сгорания веществ при постоянном давлении приведены ниже в единицах кДж/моль. На сколько процентов больше будет выделяться тепла при сгорании их в условиях постоянного объема?

- 1) метан, $\text{CH}_4 - 838$;
- 2) метанол, $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} - 636$;
- 3) тиомочевина, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - 969$;
- 4) дихлорметан, $\text{CH}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})} - 460$;
- 5) метилнитрат, $\text{CH}_3\text{NO}_{3(\text{ж})} - 595$;
- 6) пентаборан, $\text{B}_5\text{H}_{9(\text{ж})} - 4200$;
- 7) сероуглерод, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} - 519$;
- 8) формамид, $\text{HCONH}_{2(\text{ж})} - 500$.

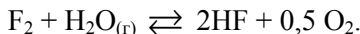
1.4. Оцените энтальпию и энтропию при 1000 К и $P = 1$ атм для $\text{K}_{(\text{кр})}$, $\text{K}_{(\text{г})}$, $\text{KCl}_{(\text{кр})}$. Величины S^0_{298} для этих веществ равны 64, 160 и 83 Дж/(моль·К).

1.5. Рассчитать в стандартных условиях тепловой эффект образования следующих веществ:

- 1) $\text{KCl}_{(\text{кр})}$ из $\text{K}_{(\text{г})}$ и $\text{Cl}_{2(\text{г})}$,
- 2) $\text{CO}_{2(\text{г})}$ из графита и $\text{O}_{3(\text{г})}$,
- 3) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ из $\text{O}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_{(\text{г})}$,
- 4) $\text{CH}_{4(\text{г})}$ из $\text{C}_{(\text{г})}$ и $\text{H}_{2(\text{г})}$,
- 5) $\text{CF}_{4(\text{г})}$ из графита и $\text{F}_{(\text{г})}$,
- 6) $\text{SO}_{2(\text{г})}$ из $\text{S}_{(\text{г})}$ и $\text{O}_{3(\text{г})}$,
- 7) $\text{SO}_{3(\text{г})}$ из $\text{S}_{(\text{г})}$ и $\text{O}_{(\text{г})}$,
- 8) $\text{CCl}_{4(\text{г})}$ из $\text{C}_{(\text{г})}$ и $\text{Cl}_{(\text{г})}$,
- 9) $\text{NH}_4^+_{(\text{р-р})}$ из $\text{N}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_{(\text{г})}$,
- 10) $\text{OH}^-_{(\text{р-р})}$ из $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{(\text{г})}$.

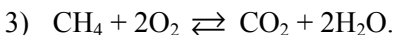
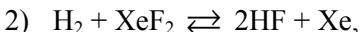
1.6. Продуктами разложения тетранитрометана $C(NO_2)_4$ может быть сажа, CO , CO_2 , N_2 , NO , NO_2 , O_2 . Какое термохимическое уравнение соответствует наибольшему выделению тепла при разложении тетранитрометана?

1.7. Фтор и хлор горят в атмосфере водорода. В атмосфере же водяных паров горит лишь фтор:



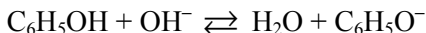
Приведите термохимическое объяснение этому различию.

1.8. Выберите ту реакцию, взрывное протекание которой в замкнутом объеме приведет к образованию продуктов с наибольшей температурой:

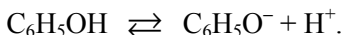


1.9. Потенциал ионизации атомарного водорода равен 13,6 эВ, а его сродство к электрону 0,75 эВ. Для молекулярного водорода эти величины соответственно равны 15,43 эВ и -0,72 эВ. Определить величины энергий связи в частицах H_2^+ и H_2^- в кДж/моль.

1.10. Реакция нейтрализации фенола щелочью



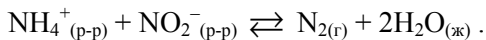
сопровождается выделением 31,7 кДж/моль. Определить тепловой эффект реакции кислотной диссоциации фенола



1.11. Растворение $\text{KCl}_{(\text{кр})}$ с образованием раствора концентрации 1 моль/л (М) при 298 К сопровождается выделением 17,5 кДж/моль тепла. При сливании же этого раствора с равным объемом 1 М AgNO_3 выпадает осадок и выделяется 66 кДж. Рассчитать $\Delta_f H^0_{298}$ для $\text{AgCl}_{(\text{кр})}$.

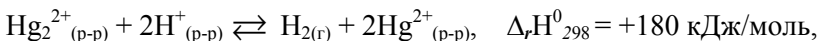
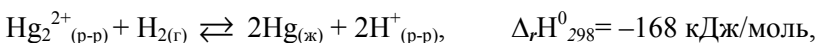
1.12. Под действием света в актинометре (прибор для измерения интенсивности света) происходит реакция окисления оксалат-иона ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ионами железа Fe^{3+} в водном растворе с образованием $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{р-р})}$ и выделением 44 кДж/моль окисленного оксалата. Определить $\Delta_f H^0_{298}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{(\text{р-р})}$.

1.13. При контакте 50 мл 0,1 М раствора NaOH с 10 мл 0,5 М раствора HCl в адиабатическом калориметре температура в смеси повышается от 25 до 25,5 °С. При контакте таких же количеств растворов NaNO_2 и NH_4Cl тех же концентраций температура повышается до 28 °С в результате реакции



Найдите приближенную величину $\Delta_f H^0_{298}$ для $\text{NO}_2^-_{(\text{р-р})}$.

1.14. Используя известные стандартные энтальпии реакций



определите стандартную энтальпию реакции восстановления $\text{Hg}^{2+}_{(\text{р-р})}$ до металлической ртути ионами железа $\text{Fe}^{2+}_{(\text{р-р})}$.

1.15. Для $\text{OH}_{(\text{г})}$ $\Delta_f H^0_{298} = +36$ кДж/моль, а сродство к электрону составляет 2,65 эВ. Потенциал ионизации атомарного водорода равен 13,6 эВ. Определить суммарный тепловой эффект перевода $\text{H}^+_{(\text{г})}$ и $\text{OH}^-_{(\text{г})}$ в водный раствор.

1.16. Энергия ионизации атомарного калия равна 419 кДж/моль, а сродство к электрону атомарного хлора равно 349 кДж/моль. Рассчитать энергию кристаллической решетки KCl, т.е. тепловой эффект образования $KCl_{(кр)}$ из газовых ионов K^+ и Cl^- .

1.17. В приведенной выдержке из таблицы термодинамических свойств не все величины отнесены правильно к соответствующему агрегатному состоянию вещества. Исправьте эти ошибки.

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}$, Дж/(моль·К)
Hg _(кр)	0	175	20,8
Hg _(ж)	-2,6	76	25,0
Hg _(г)	-60,8	65	27,8

1.18. Используя выражения температурной зависимости теплоёмкости при постоянном объёме

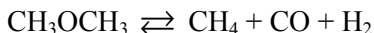
$$C_V = a + b \cdot T + c' / T^2 \quad \text{и} \quad C_V = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

для приведенных в таблице веществ, определите долю колебательной составляющей теплоемкости при 298, 1000 К и величину предельной доли $C_{кол}$. Прокомментируйте эти величины.

Вещество	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$	$C_{V,298}$, Дж/(моль·К)
HCl _(г)	18,2	4,60	1,09	–	–	20,9
H ₂ O _(г)	21,7	10,7	0,33	–	–	25,3
CH ₄ (г)	9,1	60,5	–	-1,1	-7,20	27,5
CO ₂ (г)	35,8	9,04	-8,53	–	–	28,8
CCl ₄ (г)	89,3	9,62	-15,1	–	–	75,1
C ₆ H ₅ F(г)	-25,9	532	–	-376	98	86,1

1.19. Представьте в качественной форме графики зависимостей $\Delta_r H^0 = f(T)$ и $\Delta_r U^0 = \varphi(T)$ для реакции диссоциации двухатомной молекулы в газовой фазе для широкого диапазона температур.

1.20. В ограниченном диапазоне температур ($298 \div T$) для реакции разложения диметилового эфира



энтальпия реакции $\Delta_r H^0_T = (34,5 \cdot T - 10\,280)$ Дж/моль, а энтропия реакции $\Delta_r S^0_T = (34,5 \cdot \ln T - 50)$ Дж/(моль · К). Рассчитать $\Delta_r H^0_{298}$ и S^0_{298} для CH_3OCH_3 , если S^0_{298} для CH_4 , CO и H_2 равна соответственно 186, 197, 131 Дж/(моль · К).

1.21. Для реакции диссоциации $\text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2 \text{I}_{(\text{г})}$

$$\Delta_r H^0_T = (150\,000 + 4,7 \cdot T) \text{ Дж/моль,}$$

$$\Delta_r S^0_T = (74 + 4,7 \cdot \ln T) \text{ (Дж/моль · К).}$$

Теплота сублимации $\text{I}_{2(\text{кр})}$ при 298 К равна 62,2 кДж/моль. Приведите величины $\Delta_r H^0_{298}$, S^0_{298} и $C_{P,298}$ для компонентов этого равновесия $\text{I}_{(\text{г})}$, $\text{I}_{2(\text{г})}$.

1.22. Укажите, какой из способов учета температурной зависимости энтальпии реакции целесообразно использовать в приведенных химических превращениях:

А) $\Delta_r C_P = 0$, Б) $\Delta_r C_P = \text{const}$, В) $\Delta_r C_P = f(T)$.

Химические превращения	$\Delta_r H^0_{298}$, кДж/моль	Диапазон T , К
1. $2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	+50	298÷450
2. $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$	-90	298÷700
3. $\text{SiO}_{2(\text{кр})} + 2\text{C}_{(\text{кр})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{SiC}_{(\text{кр})}$	+397	298÷1800
4. $2\text{NaCl}_{(\text{кр})} + \text{BaO}_{(\text{кр})} \rightleftharpoons \text{BaCl}_{2(\text{кр})} + \text{Na}_2\text{O}_{(\text{кр})}$	+89	298÷1200

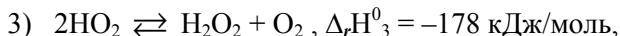
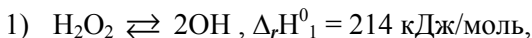
1.23. Определить величины энергии связи в молекулах и радикалах: $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{F}$, $\text{H}-\text{C}$, $\text{H}-\text{CH}$. $\text{H}-\text{CH}_2$, $\text{H}-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{OC}=\text{O}$, $\text{O}_2\text{S}=\text{O}$, $\text{ON}=\text{O}$, CH_3-CH_3 .

1.24. Определить величины средних энергий связи: $\text{C}=\text{O}$ в CO_2 ; $\text{S}=\text{O}$ в SO_2 , SO_3 ; $\text{H}-\text{O}$ в H_2O ; $\text{C}-\text{H}$ в CH_2 , CH_3 , CH_4 ; $\text{C}-\text{Cl}$ в CCl_4 ; $\text{C}-\text{F}$ в CF_4 ; $\text{O}-\text{O}$ в O_3 ; $\text{Xe}-\text{F}$ в XeF_2 .

1.25. Для газообразного диметилового эфира $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(г)}$ стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^0_{298} = -185$ кДж/моль. Определить среднюю энергию связи $\text{C}-\text{O}$ в $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$.

1.26. Как будет отличаться средняя энергия $\text{C}-\text{C}$ связи в нормальном бутане $\text{n}-\text{C}_4\text{H}_{10}$ от средней энергии $\text{C}-\text{C}$ связи в циклопропане C_3H_6 ? Величина $\Delta_f H^0_{298}(\text{C}_3\text{H}_6) = +53$ кДж/моль.

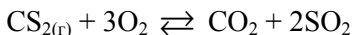
1.27. С использованием термохимических уравнений:



рассчитайте величину энергии связи $\text{H}-\text{O}_2-\text{H}$ и $\text{HO}-\text{O}$.

1.28. При взаимодействии $\text{H} + \text{XeF}_2 \rightleftharpoons \text{HF} + \text{XeF}$ выделяется 306 кДж/моль. Рассчитать величины энергий связи $\text{Xe}-\text{F}$ и $\text{FXe}-\text{F}$.

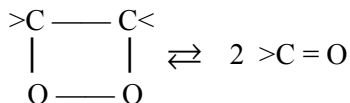
1.29. Теплота сгорания CS_2 при постоянном объеме и 298 К



равна 1100 кДж/моль. Приблизительно принимая, что $\varepsilon(\text{OC}=\text{O}) : \varepsilon(\text{C}=\text{O}) = \varepsilon(\text{SC}=\text{S}) : \varepsilon(\text{C}=\text{S})$, оценить величину энергии связи $\varepsilon(\text{C}=\text{S})$ в молекуле CS_2 .

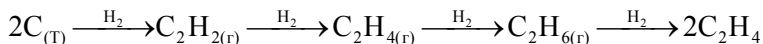
1.30. Какие из углеводородов $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ – пропилен, C_5H_{10} – циклопентан, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – бутадиен, C_2H_2 – ацетилен. C_6H_{14} – гексан образуются из простых веществ с выделением и какие – с поглощением тепла?

1.31. При взаимодействии синглетного кислорода с непредельными соединениями образуются нестабильные "диокс" – соединения, распадающиеся по реакции:



Оценить величину тепловыделения для такой реакции.

1.32. Оцените, какие из последовательных стадий гидрогенизации угля протекают с выделением и какие с поглощением тепла:



С точностью до знака оцените величины $\Delta_r S$ этих стадий.

1.33. Проведите оценку величин $\Delta_r H^0$ для реакций:

- 1) $2\text{CCl}_{4(г)} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons 5\text{C}_{(тв)} + 8\text{HCl}$,
- 2) $\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$,
- 3) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

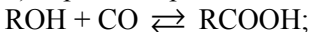
С точностью до знака оцените $\Delta_r S^0$ для этих реакций.

1.34. Для вещества $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ теплота сгорания равна 1350 кДж/моль. В пользу какой из возможных структур – этиленгликоля ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$) или диметилпероксида ($\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3$) свидетельствует приведенная величина?

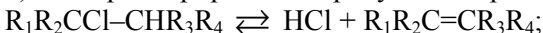
1.35. Следует ли для обеспечения изотермического режима нагревать или охлаждать реактор, в котором осуществляются процессы:

1) полимеризация непредельных соединений;

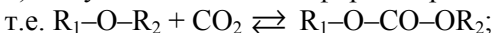
2) карбонилирование спиртов в кислоты, т.е.



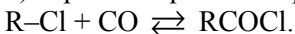
3) дегидрохлорирование хлоруглеводородов, т.е.



4) получение сложных эфиров карбоксилацией простых,

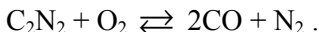


5) карбонилирование хлоруглеводородов, т.е.



1.36. Горючая смесь CO с O₂ состава 1:1 разбавляется в 1,5 раза добавками веществ: 1) O₂; 2) CO; 3) CO₂; 4) H₂; 5) He; 6) Xe. Расположите эти газовые смеси в порядке уменьшения максимальной температуры горения.

1.37. Для дициана $\Delta_f H_{298}^0 = +345$ кДж/моль. Берется горючая смесь состава C₂N₂ : O₂ = 1:1, в которой после поджига протекает реакция



Температурная зависимость теплоемкости продуктов сгорания описывается полиномами:

$$C_p(\text{CO}) = 28,4 + 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,6 \cdot 10^{-4} / T^2 \text{ [Дж/(моль}\cdot\text{K)]},$$

$$C_p(\text{N}_2) = 27,9 + 4,3 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [Дж/(моль}\cdot\text{K)]}.$$

Адиабатическая бомба при давлении P_0 заполняется горючей смесью, разбавленной гелием $P_{\text{He}}/P_{\text{г.с.}} = \beta$. Рассчитать величины максимальной температуры и максимального давления взрыва для приведенных в таблице смесей:

№	1	2	3	4	5	6	7	8
P_0 , атм	1,0	0,8	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
β	2	2	2	2	4	6	8	10

