

Министерство образования и науки РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
Кафедра "Общая и неорганическая химия"

Элементы химической термодинамики
в курсе общей химии

Методические указания к лабораторным и практическим
занятиям по курсу химии для студентов химических и
нехимических специальностей

Нижний Новгород 2010

Составители: В.И.Наумов, Ж.В. Мацулевич, Г.А. Паничева,
Т.В. Сазонтьева

УДК 54 (07)

Элементы химической термодинамики в курсе общей химии: метод. указания к лабораторным и практическим занятиям по курсу общей химии для студентов химических и нехимических специальностей/ НГТУ; сост.: В.И.Наумов, Ж.В. Мацулевич и др. Н.Новгород, 2010. 49 с.

Предложены основные теоретические вопросы и задачи для домашних и практических занятий, а также описание лабораторных работ по теме " ТЕРМОХИМИЯ".

Научный редактор Л.Н.Четырбок

Редактор Э.Б. Абросимова

Подп. к печ.01.07.2010 Формат 60x84 1/16. Бумага газетная. Печать офсетная.
Печ.л.3,25. Уч.-изд.л.2,8.Тираж 2000 экз. Заказ .

Нижегородский государственный технический университет.
Типография НГТУ. 603950, Н.Новгород, ул. Минина, 24.

© Нижегородский государственный
технический университет, 2010

Теоретическая часть

Принято различать общую, техническую и химическую термодинамику.

Общая термодинамика изучает наиболее общие законы превращения энергии.

Техническая термодинамика рассматривает взаимопревращения теплоты и механической работы, происходящие в тепловых машинах.

Химическая термодинамика изучает: 1. Переходы химической энергии в тепловую, электрическую, световую и обратно, а также устанавливает количественные законы этих переходов.

2. Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы и зависимость их от условий протекания данных процессов;

3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в рассматриваемых условиях.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Объектом изучения термодинамики является система.

Термодинамическая система – это часть пространства, заполненная веществом или веществами, находящимися между собой во взаимодействии, фактически или мысленно обособленная от окружающей среды.

Изолированная система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Закрытая система – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом.

Открытая система – система, которая обменивается с окружающей средой и веществом и энергией.

Совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенные от остальных частей системы поверхностью раздела, называется **фазой**.

Системы, состоящие из одной фазы, называются **гомогенными** или однофазными. Например, в системе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ все

вещества находятся в газообразном состоянии и между ними отсутствует поверхность раздела.

Системы, содержащие несколько фаз, называются **гетерогенными**. Например, в системе $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{к})}$ имеются три фазы, отделенные друг от друга поверхностями раздела.

Энергия – это способность системы к совершению работы или переносу тепла. Это общая качественная мера движения и взаимодействия материи.

Формы перехода энергии от одной системы к другой могут быть разбиты на две группы.

В первую группу входит перенос энергии за счет теплопроводности и излучения.

Перенос энергии за счет теплопроводности совершается путем хаотических столкновений молекул двух соприкасающихся тел или сред (кристалл-кристалл, кристалл-жидкость, кристалл-газ, жидкость-газ).

Перенос энергии за счет излучения осуществляется путем облучения тела квантами света любого диапазона длин волн. Энергия квантов передается поверхностным атомам или молекулам облучаемого кристалла, жидкой или газовой сред, в результате чего энергия этих атомов или молекул повышается и далее, более глубоко лежащим атомам, энергия передается либо за счет облучения вторичными квантами света, генерирующимися в процессе перехода атома из возбужденного состояния в основное, либо за счет теплопроводности соприкасающихся атомов или молекул.

И в первом и втором случаях мерой энергии, передаваемой за счет неупорядоченного движения частиц, является теплота.

Во вторую группу включаются различные формы движения, общей чертой которых является направленное перемещение масс, охватывающих очень большое число молекул, под действием каких-либо сил. Сюда следует отнести: поднятие тел в поле тяготения, перенос некоторого количества электричества за счет разности потенциалов через обмотки электродвигателя, который с помощью дополнительных устройств перемещает (поднимает) грузы, вращает колеса автомобиля, гребной винт судна и т.д. К этой же категории следует отнести расширение газа в

двигателе внутреннего сгорания или паровой машине, который давит на поршень, перемещает его и совершает работу.

Общей мерой передаваемого таким способом движения является работа – форма передачи энергии путём упорядоченного движения частиц. Работа всегда связана с перемещением масс против действия некоторых сил и является одной из форм передачи энергии в ходе процесса.

Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии от одной части материи к другой. Теплота и работа не могут содержаться в теле. Теплота и работа возникают только тогда, когда возникает процесс и характеризуют только этот процесс. В статических условиях теплота и работа не существуют.

Функция состояния - это функция, изменение которой не зависит от пути перехода из одного состояния в другое, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Энергетические характеристики системы

Внутренняя энергия - U (кДж/моль) – это энергия движения и взаимодействия всех частиц, составляющих данное вещество или совокупность веществ (молекул, атомов, ионов, ядер, электронов и др.). Под этим подразумевается потенциальная и кинетическая энергия отдельных атомов, молекул, ядер и их электронов, колебательная и вращательная энергия отдельных атомов, молекул, а также отдельных фрагментов молекул относительно друг друга, энергия взаимного отталкивания и притяжения частиц, внутриядерная энергия (энергия взаимодействия протонов и нейтронов), лучистая энергия и т.д. Внутренняя энергия – это полная энергия системы без учета кинетической энергии движения системы как целого и потенциальной энергии положения системы (например, относительно земли).

Запас внутренней энергии зависит от природы и физического состояния вещества (твёрдое, жидкое, газообразное) и прямо пропорционален массе вещества.

Абсолютное значение внутренней энергии системы неизвестно, так как неизвестны условия, при которых внутренняя энергия равна нулю. Даже при $T = 0$ К остаются внутриядерные взаимодействия и движение электронов в поле ядра, так что их суммарная энергия не равна нулю, а следовательно, и внутренняя энергия тоже не равна нулю.

В то же время можно измерить ее изменение ΔU , например, относительно некоторого значения, соответствующего стандартным условиям.

За стандартные условия в термодинамике принята температура **298 К**, давление **10^5 Па** (1 атм) и концентрация вещества $[C] = 1$ моль/л.

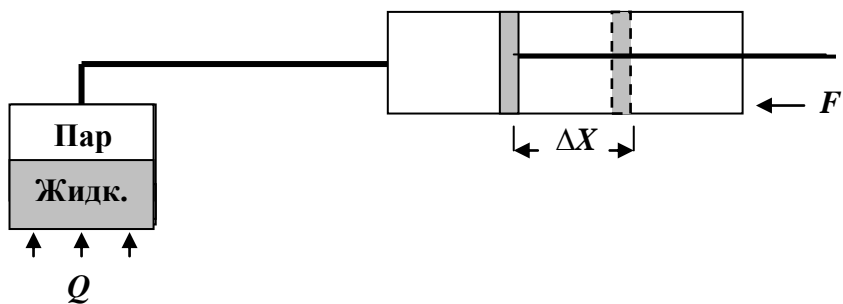
Считается, что если в ходе какого-либо процесса внутренняя энергия возрастает, то ΔU является положительной величиной, если убывает - то отрицательной.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Этот закон является одной из форм закона сохранения энергии и имеет несколько формулировок, из которых наиболее распространенными являются: **1. Энергия не создается из ничего и не уничтожается, она лишь переходит из одной формы в другую; 2. В любом процессе тепло, поглощенное системой, идет на увеличение внутренней энергии и на совершение работы.**

Первое начало термодинамики представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем, или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой Q , работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU .

Рассмотрим первое начало термодинамики на примере работы паровой машины.



Здесь Q – подводимое к паровому котлу тепло, которое расходуется на увеличение теплосодержания жидкости и на ее испарение.

Генерируемый в котле пар давит на поршень и перемещает его на расстояние ΔX , увеличивая при этом объем рабочей камеры паровой машины на величину $\Delta V = \Delta X \cdot S$. Здесь S – площадь поршня. Так, с помощью поршня совершается работа против внешних сил F .

Таким образом, тепло, подводимое к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение работы. В математической форме первый закон термодинамики можно записать в виде ур. 1.

$$Q = \Delta U + A. \quad (1)$$

Здесь $A = p\Delta V$, p – давление, создаваемое паром в рабочей камере паровой машины, а ΔV – изменение ее объема.

Рассмотрим первое начало термодинамики в приложении к различным условиям (мы будем рассматривать простейший случай – паровую машину).

Изохорный процесс. ($V = \text{const}$; $\Delta V = 0$). Объем рабочей камеры машины в этом случае не меняется – поршень застопорен.

Поскольку работа расширения равна произведению давления на изменение объема $p\Delta V$, а $\Delta V = 0$, то для изохорного процесса получаем:

$$\Delta U = Q_V. \quad (2)$$

Как видно, в изохорных условиях ($V = \text{const}$) все подведенное к системе тепло расходуется только на увеличение внутренней энергии системы: $A = 0$; $Q_V = \Delta U$.

Изобарный процесс. ($P = \text{const}$). Большинство химических процессов протекает при $p = \text{const}$, то есть в открытых сосудах, например в колбах, пробирках, открытых реакторах и ваннах, причем чаще всего при $p = 1$ атм. Тогда подводимое к системе тепло расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение работы расширения газа:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \quad \text{или} \quad Q_p = U_2 - U_1 + A.$$

Это уравнение можно переписать в форме

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1); \quad (3)$$

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Из уравнения (3) следует, что подводимая в изобарных условиях к системе теплота расходуется на приращение некоторой функции состояния, которая называется **энтальпией**, или - энергией расширенной системы:

$$H = U + pV \quad (\text{кДж/моль}). \quad (4)$$

Таким образом, изменение энтальпии – это теплота, подведенная к системе при изобарном процессе ($Q_p = \Delta H$), которая расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение работы.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, зависит от природы, физического состояния и от количества вещества.

Условно считается, что энтальпии образования (про энтальпии образования веществ смотри ниже) простых газов, простых твердых и жидких веществ в одной из наиболее устойчивых аллотропных модификаций в стандартных условиях равны нулю. Например ΔH°_{298} образования:

- C (графит) - (0 кДж/моль); алмаз - (1,828 кДж/моль);
- Sn (белое) - (0 кДж/моль); Sn (серое) - (-2,1 кДж/моль);
- P (красный) - (-17,6 кДж/моль); P (белый) - (0 кДж/моль);
- S (ромб) - (0 кДж/моль); S (моноклин) - (0,38 кДж/моль);

Закон Гесса

При химических реакциях имеют место качественные изменения в системе - исчезают одни вещества и образуются другие. При этом происходит изменение внутренней энергии системы, которое может проявиться в виде теплоты или в виде работы. Работа расширения при химических процессах большей частью мала, а теплота может быть значительной, например, при сжигании газа или угля, при растворении концентрированной H_2SO_4 в воде, когда раствор быстро достигает точки кипения и т.д.

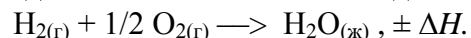
Практически каждый химический процесс сопровождается выделением или поглощением теплоты.

Изучением теплот химических реакций занимается определенный раздел химии - **термохимия**.

Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект химической реакции при различных условиях её проведения.

Химические уравнения, в которых наряду с химическими формулами веществ указаны тепловые эффекты реакций, называются **термохимическими**. Обычно термохимические уравнения, если это специально не оговорено, содержат тепловые эффекты реакций при постоянном давлении ΔH , а поскольку величина значений ΔH зависит от того, в каком агрегатном состоянии взяты реагенты, в термохимических уравнениях указывают их состояние буквами: (к) – кристаллическое или (тв) – твердое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное. Кроме того, указывают модификацию вещества, например, С (графит), S (монокл) и т.п. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние вещества очевидно.

Например, термохимическую реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде



Тепловой эффект относят к числу молей веществ, участвующих в реакции, в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами.

Для данной реакции тепловой эффект ΔH (кДж) рассчитывают на 1 моль (2 г) водорода, 1/2 моль (16 г) кислорода или 1 моль (18 г) воды.

Взаимосвязь между ΔH и ΔU . Сопоставление уравнений $Q_p = \Delta H$ и $Q_p = \Delta U + p\Delta V$ показывает, что разность между ΔH и ΔU определяется величиной работы расширения (сжатия):

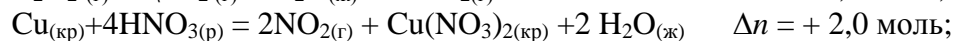
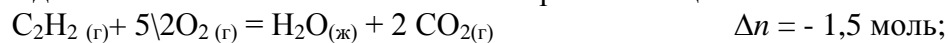
$$\Delta H - \Delta U = p\Delta V.$$

Если в реакции участвуют вещества, находящиеся только в конденсированном состоянии (твердом или жидком), $p\Delta V$ – мало и $\Delta H \cong \Delta U$.

Если в реакции участвуют газообразные вещества, а изменение числа молей этих веществ в ходе процесса равно Δn , то, заменяя $p\Delta V$ на ΔnRT , получим

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа моль газообразных веществ.



Если в реакции участвуют газообразные вещества, но число их молей в процессе не меняется ($\Delta n = 0$), то $\Delta H = \Delta U$.

Стандартная энтальпия образования вещества – это энтальпия реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, взятых в наиболее устойчивой модификации при 298 К и $p = 10^5$ Па (или 1 атм.).

Как указывалось, энтальпии образования простых веществ в наиболее устойчивых аллотропных формах принимаются равными нулю.

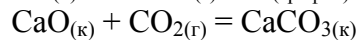
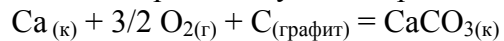
Рассмотрим энтальпии следующих реакций:



Первое уравнение описывает процесс образования 1 моль $\text{HI}_{(\text{г})}$ ($\Delta H^0_{298 \text{ обр HI}}$), так как здесь водород и йод взяты в наиболее устойчивых агрегатных состояниях.

Во втором случае происходит образование двух молей HI , поэтому энтальпия этой реакции соответствует 2 ($\Delta H^0_{298 \text{ обр HI}}$).

Рассмотрим следующие процессы:

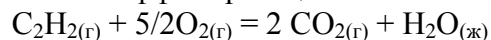


Первое уравнение описывает процесс образования 1 моль $\text{CaCO}_{3(к)}$ ($\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}} \text{CaCO}_3$), так как здесь кальций и кислород взяты в наиболее устойчивых агрегатных состояниях при стандартных условиях и являются простыми веществами.

Энтальпия второй реакции не равна энтальпии образования, так как в данном случае образование 1 моль CaCO_3 идет из сложных веществ $\text{CaO}_{(к)}$ и $\text{CO}_{2(г)}$.

Энтальпия сгорания вещества – энтальпия реакции окисления 1 моль вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$.

Например, тепловой эффект реакции:



соответствует энтальпии сгорания $\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}$ 1 моль ацетилена.

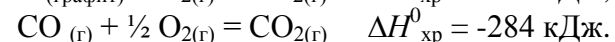
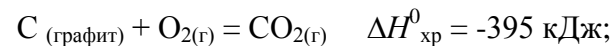
Основным законом термохимии является закон **Гесса**, являющийся частным случаем первого начала термодинамики.

Формулировка закона гласит: **тепловой эффект химической реакции зависит только от природы, начального и конечного состояния веществ и не зависит от пути реакции.**

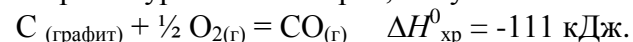
Это значит, что если из данных веществ можно получить определенные продукты, проводя реакцию различными способами (различными путями), то, независимо от выбранного способа, тепловой эффект реакции будет одним и тем же.

Отсюда следует, что **тепловой эффект химической реакции равен сумме тепловых эффектов всех ее промежуточных стадий.**

С помощью закона Гесса можно рассчитывать тепловые эффекты реакций, которые недоступны для непосредственного измерения в калориметре (прибор для измерения тепловых эффектов). Например, теплоту образования CO из углерода и кислорода непосредственно измерить невозможно, так как часть углерода будет окисляться до CO_2 . $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ xp}}$ можно рассчитать по закону Гесса из следующих опытных данных:



Вычитая из первого уравнения второе, получим:



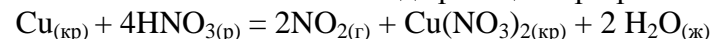
Химические реакции, идущие с выделением теплоты, называются экзотермическими, а с поглощением тепла – эндотермическими.

Для определения энтальпий реакций пользуются 1-м и 2-м следствиями закона Гесса:

1-е следствие: Энтальпия химической реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на их стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ xp}} = \sum (\nu_i \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}})_{\text{исх}}. \quad (5)$$

Рассчитаем изменение энтальпии в ходе реакции при $p = \text{const.}$:



$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}}$

кДж/моль 0 -174 33 -305,3 -286

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ xp}} = \sum (\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}})_{\text{прод}} - \sum (\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}})_{\text{исх}} = [2 \cdot 33 + (-305) + 2(-286)] - [4(-174) + 0] = -115 \text{ кДж}$$

Видно, что $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ xp}}$ отрицательна (реакция экзотермическая), идет с выделением тепла и при этом внутренняя энергия системы убывает (рис.1).

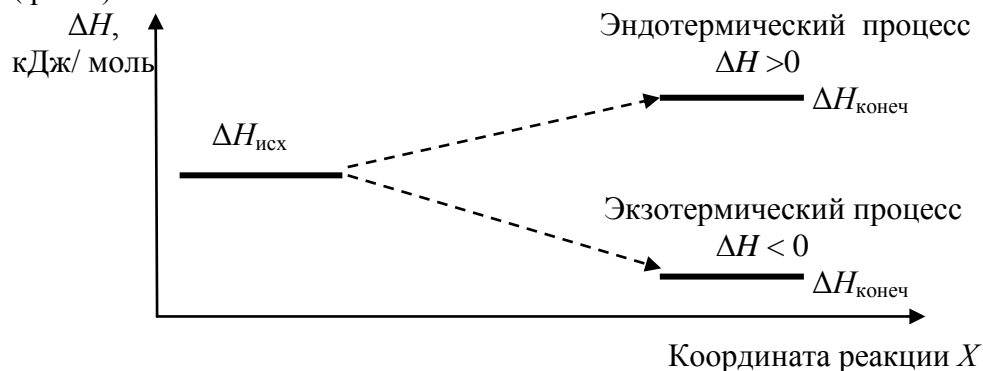


Рис.1. Энергетические диаграммы экзотермических и эндотермических реакций

2-е следствие: Энтальпия химической реакции равна разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на их стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H^{\circ}_{298\text{кр}} = \sum (\nu_i \Delta H^{\circ}_{298\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\nu_j \Delta H^{\circ}_{298\text{сгор}})_{\text{прод}} \quad (6)$$

Теплотворная способность топлива и пищи

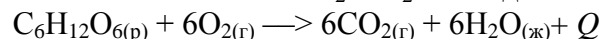
Наиболее распространенными химическими реакциями, используемыми для получения теплоты, являются реакции горения.

Энергия, выделяемая при сгорании топлива или пищи, называется **теплотворной способностью или калорийностью топлива** и измеряется в кДж/кг.

Калорийность пищевых продуктов

В процессе пищеварения пища перерабатывается с образованием глюкозы, жира и других веществ, при окислении которых выделяется энергия.

В качестве примера рассмотрим расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Глюкоза растворима в крови и переносится потоком крови к клеткам организма, где реагирует с кислородом в несколько стадий, превращаясь в конечном итоге в CO_2 и H_2O с выделением энергии:



$$\Delta H^{\circ}_{298\text{кр}} = [6\Delta H^{\circ}_{298\text{обр}}(H_2O) + 6\Delta H^{\circ}_{298\text{обр}}(CO_2)] -$$

$$[\Delta H^{\circ}_{298\text{обр}}(C_6H_{12}O_6)] = -2816 \text{ кДж}$$

Изменение энтальпии реакции в данном случае рассчитано на 1 моль глюкозы, т.е. на $1 \text{ моль} \cdot 180 \text{ г/моль} = 180 \text{ г}$.

Изменение энтальпии при окислении 1 кг глюкозы определяется из соотношения:

$$0,18 \text{ кг глюкозы} - 2816 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ кг глюкозы} - X \text{ кДж}$$

Отсюда калорийность глюкозы составляет $\Delta H^{\circ}_{298} = 15644 \text{ кДж/кг}$ или $15,644 \text{ кДж/г}$.

Разложение углеводов происходит быстро, поэтому их энергия сразу же поступает в организм. Из-за быстрого окисления и высокой растворимости углеводов в организме запасается их небольшое количество и по этой причине они не могут быть долговременными источниками энергии.

Жиры также окисляются до CO_2 и H_2O . Например, сгорание типичного жира стеарина $C_{57}H_{110}O_6$ происходит по уравнению



Молекулярный вес стеарина равен 890 г. Отсюда калорийность жира составляет $37760 : 890 = 42,426 \text{ кДж/г}$ или 42426 кДж/кг .

Сгорание жиров по калорийности сравнимо со сгоранием бензина, калорийность которого в зависимости от его сорта (марки 76, 92, 95) колеблется в пределах $42000 - 48000 \text{ кДж/кг}$.

Существуют 2 причины, по которым жиры оказываются более удобными для хранения энергии в организме человека: жиры выделяют больше энергии в расчете на 1 г, и они нерастворимы в воде, что позволяет им накапливаться.

В среднем взрослому человеку требуется около 6300 кДж/сутки , если он находится в покое и теплом помещении. При выполнении работы эта цифра возрастает до $10000 - 13000 \text{ кДж/сутки}$.

С точки зрения 1-го закона термодинамики нет никаких препятствий тому, что весь тепловой эффект химической реакции, например, горения угля или газа был бы превращен в паровой машине в работу. Весь опыт человечества показывает, что только часть тепловой энергии Q может быть превращена в работу A . Отношение $\eta = Q/A$ называется **КПД** (коэффициент полезного действия), который всегда меньше единицы $\eta < 1$.

Влияние температуры и давления на величину тепловых эффектов

В большинстве случаев температура и давление, при которых протекает реакция, отличаются от стандартных. Опыт показывает, что энтальпия и внутренняя энергия зависят от температуры и давления, но изменения ΔH и ΔU , а следовательно, и соответствующие тепловые эффекты реакций, мало меняются с температурой. Так, например, если реакция $C_{(графит)} + CO_{2(r)} = 2CO_{(r)}$

протекает при 500 К, то $\Delta H^0_{500\text{кр}} = 174,3$ кДж, а при 1500 К $\Delta H^0_{1500\text{кр}} = 165,9$ кДж, то есть изменение температуры на 1000° вызывает изменение ΔH всего на 4,8 %.

Изменение давления также мало сказывается на изменении ΔH . Так, для реакции синтеза аммиака $\text{N}_{2(\text{r})} + 3 \text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ повышение давления от 1 до 500 атм приводит к уменьшению ΔH также на 5 %.

По этой причине в прикидочных технических расчетах влиянием температуры и давления на $\Delta H_{\text{кр}}$ обычно пренебрегают.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики позволяет рассчитать тепловой эффект процесса, однако не дает ответов на вопросы о направлении и глубине протекания реакции; будет ли реакция протекать самопроизвольно или для её осуществления необходимо подвести энергию извне.

Самопроизвольные процессы идут сами по себе и не требуют затрат внешней энергии. Более того, за счет протекания самопроизвольных процессов может быть получена полезная работа: падающая вода может вращать турбину; расширяющиеся за счет высоких температур продукты горения бензина (соляра) в камере двигателя внутреннего сгорания приводят поршень в движение и далее через трансмиссию вращают колеса автомобиля или тепловоза.

Второй закон термодинамики дает возможность определить, какой из процессов будет протекать самопроизвольно и какое количество работы может быть при этом получено, а также насколько глубоко будет протекать процесс.

Самопроизвольные процессы в конечном итоге всегда приходят к состоянию равновесия, т.е. к состоянию, когда переход в прямом направлении и обратном равновероятен.

Суть обобщенных формулировок второго закона заключается в следующем: **если некая реальная система получила от нагревателя определенное количество теплоты Q и совершила при этом работу A , то эта работа всегда меньше полученной теплоты, т.е. $A < Q$.**

Таким образом, можно принять, что внутренняя энергия системы состоит из двух составляющих: "свободной" X и "связанной" Y энергий, причем "свободная" энергия может быть переведена в работу, а "связанная" энергия рассеивается в окружающем пространстве в виде теплоты.

$$U = X + Y. \quad (10)$$

Мерой связанной энергии является новая термодинамическая функция состояния, называемая энтропией.

ЭНТРОПИЯ. Состояние системы характеризуют непосредственно измеряемыми свойствами вещества: давлением, плотностью, объемом, температурой и т.д. Эти величины характеризуют средние свойства большого числа частиц (молекул и атомов), то есть **макросостояние** вещества.

Если указываются мгновенные характеристики каждой частицы или элементарного объема вещества, т.е. определяются местоположение и скорость перемещения частицы, давление, температура, плотность, вязкость и т.д. в данном элементарном объеме, то эти параметры характеризуют **микросостояние** вещества.

Любой системе в данный момент времени соответствует множество микросостояний, которые реализуются во множестве элементарных объемов системы и которые меняются в каждый последующий момент времени. В любом элементарном объеме все время меняются температура, давление, плотность, вязкость и т.д., что в жидкостях и газах связано с броуновским движением частиц (молекул, атомов, ионов). Если в микрообъеме частицы сталкиваются, то в нем повышаются давление, температура, плотность и т.д., если частицы разлетаются в разные стороны, то, наоборот, происходит уменьшение этих величин. В твердых телах микросостояния меняются из-за тепловых колебаний атомов или молекул в узлах кристаллической решетки.

Появление того или иного конкретного микросостояния или их комбинаций в системе заранее предсказать невозможно, и по этой причине появление той или иной комбинации микросостояний можно охарактеризовать только с позиций теории вероятности.

Например, равномерное распределение молекул газа по всему объему более вероятно, чем скопление всех частиц в одной части сосуда. Переход от второго расположения молекул к первому является переходом от маловероятного состояния к более вероятному.

Частицам всегда присуще стремление смещаться, рассеиваться, диффундировать, т.е. приходиться в более хаотичное состояние. Если привести в соприкосновение два газа, то они будут самопроизвольно диффундировать друг в друга и при этом неупорядоченность системы увеличится.

Расширение газа, испарение жидкости, растворение твердого вещества и другие самопроизвольные процессы практически всегда сопровождаются ростом неупорядоченности системы. В этих процессах конечное состояние всегда более вероятно, чем начальное.

Таким образом, чем большее число микросостояний приводит к данному макросостоянию, тем более вероятно появление этого макросостояния.

Число микросостояний, посредством которых данное макросостояние вещества может осуществляться, называется термодинамической вероятностью его состояния (W); другими словами, W – это число способов реализации данного состояния.

Чем меньше число возможных микросостояний в системе, тем система более упорядочена, численные значения W малы и больше вероятность появления данного макросостояния.

Например, в совершенном кристалле (без дефектов и без примесей) при температурах, близких к 0 К, мы имеем одну, не меняющуюся со временем, комбинацию микросостояний ($W = 1$). Картина статична, атомы в решетке не колеблются и не вращаются.

Если система состоит всего из 10 частиц, то согласно расчетам $W \cong 10^4$ (число возможных перестановок частиц).

В обычных условиях мы имеем дело с огромным числом молекул (например, в 1 моле любого вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц), а следовательно, число возможных микросостояний колоссально. Это связано с тем, что во всех элементарных объемах системы (вещества) постоянно меняются координаты и импульсы

частиц, а следовательно, в каждом микрообъеме постоянно меняются давление, вязкость, плотность, температура и другие параметры. Действительно, если в элементарном объеме импульс частиц направлен в центр объема (частицы сталкиваются), то в этом случае локально возрастают давление, температура и плотность вещества, а в примыкающих объемах, где будет наблюдаться разрежение, наоборот, давление, температура и плотность вещества падают. Все эти параметры постоянно меняются в каждый последующий момент времени.

Таким образом, число возможных комбинаций различных микросостояний в системе, приводящих к появлению данного макросостояния, может изменяться в очень широких пределах ($1 \leq W \leq \infty$).

Охарактеризовать термодинамическую вероятность состояния вещества W с помощью таких больших чисел практически невозможно.

По этой причине за меру неупорядоченности системы, приняли логарифмическую функцию, которую назвали энтропией:

$$S = R \cdot \ln W \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)} \quad (11)$$

Здесь R – газовая постоянная, W – число возможных микросостояний системы, приводящих к появлению данного макросостояния.

Таким образом, энтропия вещества характеризует степень неупорядоченности системы и пропорциональна логарифму вероятности W нахождения вещества в этом состоянии.

Энтропия данного вещества всегда возрастает в процессах, вызываемых движением частиц, т.е. при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении связей между атомами и при их разрыве.

Наоборот, упрочнение связей, охлаждение вещества, отвердевание, конденсация, сжатие - все эти процессы связаны с увеличением упорядоченности, а значит с уменьшением энтропии.

Энтропия возрастает с усложнением однопипных молекул, например:

	$S_{(\text{газ})}$	$S_{2(\text{газ})}$
S_{298}° , Дж/моль·К	168	228

S°_{298} , Дж/моль·К	UCl₂	UCl₃	UCl₄	UCl₅
	79	150	198	213
	NO	NO₂	N₂O₃	N₂O₅
S°_{298} , Дж/моль·К	211	240	307	356

Химические реакции, связанные с увеличением объема, сопровождаются возрастанием энтропии:



Здесь Δn – изменение числа молей газообразных веществ, которые вносят наибольший вклад в изменение энтропии химической реакции.

Чаще всего мы имеем дело с тремя агрегатными состояниями веществ. Для большинства веществ с ростом температуры характерны переходы: ТВ → ЖИДК → ГАЗ (вода, металлы, большинство металлоидов). Для них изменение энтропии с температурой имеет вид (рис.2).

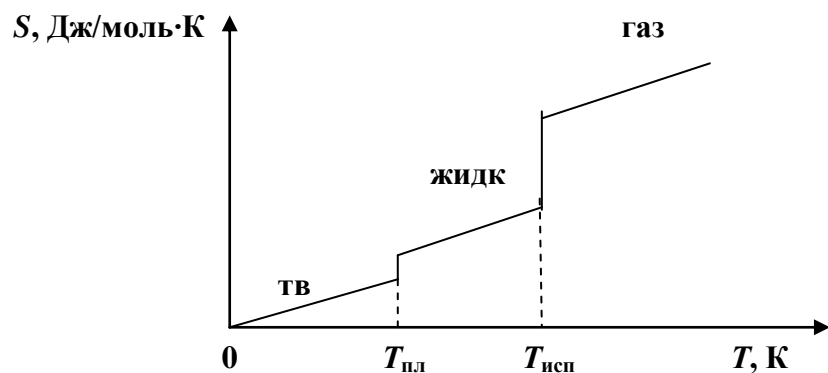


Рис. 2. Изменение энтропии в зависимости от температуры при наличии фазовых переходов твердое тело – жидкость – газ

Для некоторых веществ промежуточное жидкое состояние отсутствует, и твердое вещество сразу же переходит в газовую фазу.

Этот процесс называется сублимацией. Такие переходы наблюдаются для $J_{2(\text{ТВ})} \rightarrow 2J_{(\text{газ})}$; $S_{(\text{ТВ})} \rightarrow S_{(\text{газ})}$. Для этого случая изменение энтропии с температурой меняется согласно рис. 3.

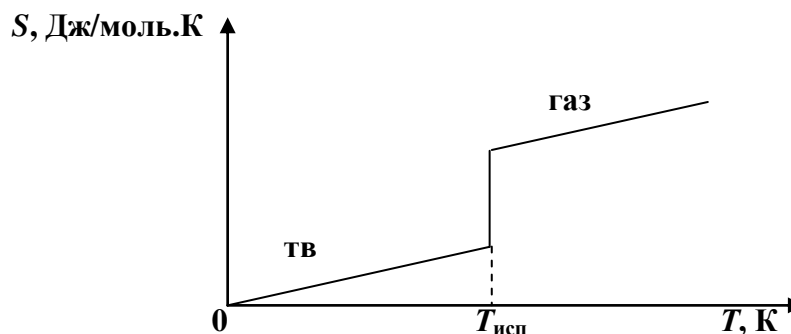


Рис. 3. Изменение энтропии в зависимости от температуры при наличии процесса сублимации вещества

Для фазовых переходов, происходящих в изобарно-изотермических условиях, наблюдается равновесие между двумя агрегатными состояниями вещества, например, пар-жидкость или твердое тело-жидкость. При равновесии энергия Гиббса (см. ниже) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ и, следовательно, изменение энтропии равно

$$\Delta S_{\text{фп}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T_{\text{фп}} \quad (p = \text{const}). \quad (12)$$

Энтропия проявляет аддитивные свойства, т.е. пропорциональна массе вещества, а в системе, состоящей из двух частей, энтропия равна сумме энтропий ее составных частей:

$$S = S_1 + S_2 = R \ln W_1 + R \ln W_2 = R \ln(W_1 W_2). \quad (13)$$

Изменение энтропии для реакции $aA + bB = cC + dD$ может быть рассчитано по уравнению (например, для стандартных условий):

$$\Delta S^{\circ}_{298\text{хр}} = [cS^{\circ}_{298}(\text{C}) + dS^{\circ}_{298}(\text{D})] - [aS^{\circ}_{298}(\text{A}) + bS^{\circ}_{298}(\text{B})] \quad (14)$$

или
$$\Delta S^{\circ}_{298\text{хр}} = \sum (\nu_i S^{\circ}_{298})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i S^{\circ}_{298})_{\text{исх}}. \quad (15)$$

ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (Постулат Планка)

В 1911 г. М. Планк высказал постулат: **Энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю.**

Следует подчеркнуть, что вещество в этом случае должно быть абсолютно чистым, а сам кристалл не должен иметь дефектов, так как все эти факторы увеличивают число микросостояний вещества, а значит и энтропию.

Изменение энтропии при переходе от $T = 0$ К к температуре 25°C равно

$$\Delta S = S^{\circ}_{298} - S_0. \quad (16)$$

но $S_0 = 0$ и поэтому энтропия веществ при стандартных условиях в таблицах показана не как ΔS , а как S°_{298} .

КРИТЕРИИ НАПРАВЛЕНИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Все самопроизвольные процессы всегда сопровождаются понижением энергии системы.

Таким образом, направление самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет более общий принцип – принцип минимума свободной энергии.

Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах, были введены новые термодинамические функции состояния: а) **свободная энергия Гиббса**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (p, T = \text{const}); \quad (17)$$

б) **свободная энергия Гельмгольца**

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (V, T = \text{const}). \quad (18)$$

Энергии Гиббса и Гельмгольца измеряются в единицах кДж/моль.

Свободная энергия это как раз та часть энергии, которая может быть превращена в работу (см. ур.10). Она равна максимальной работе, которую может совершить система $\Delta G = -A_{\text{макс}}$.

В реальных условиях $A_{\text{макс}}$ никогда не достигается, так как часть энергии рассеивается в окружающую среду в виде тепла, излучения, тратится на преодоление трения и т.д., что и учитывается введением КПД.

Таким образом, 1) самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; 2) система приходит в состояние равновесия, когда изменение свободной энергии становится равным нулю.

Вычисления изменений функции Гиббса (Гельмгольца), или свободной энергии, дают возможность сделать однозначные выводы о способности химических реакций к самопроизвольному протеканию в данных условиях.

Протекание самопроизвольных процессов всегда сопровождается уменьшением свободной энергии системы ($\Delta G < 0$ или $\Delta F < 0$).

Энергетические диаграммы, отвечающие термодинамически запрещенным, равновесным и самопроизвольным химическим процессам, представлены на рис.4.

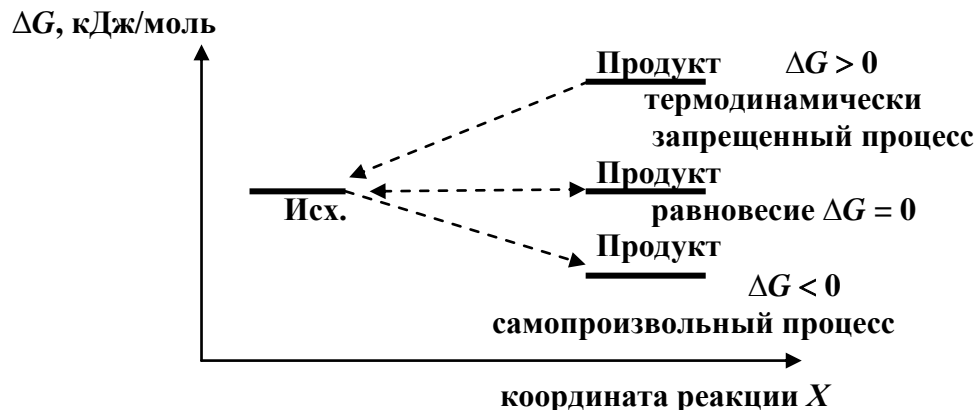


Рис. 4. Энергетические диаграммы термодинамически запрещенных, равновесных и самопроизвольных химических процессов

Условиями термодинамического равновесия в закрытой системе при различных условиях ведения процесса являются:

Изобарно-изотермические ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$): $\Delta G = 0$,

Изохорно-изотермические ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$): $\Delta F = 0$.

Таким образом, единственным критерием самопроизвольности химических процессов служит величина изменения свободной энергии Гиббса (или Гельмгольца), которая определяется двумя факторами: энтальпийным и энтропийным

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S;$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Большинство химических процессов является результатом действия двух факторов: 1) стремление системы перейти в состояние с меньшей энергией, что возможно при объединении частиц или создании частиц, обладающих меньшим запасом внутренней энергии (или энтальпии); 2) стремление системы к достижению состояния с более высокой энтропией, что отвечает более беспорядочному расположению частиц.

При низких температурах, когда тепловое движение частиц замедляется, преобладает первая тенденция.

С ростом температуры энтропия возрастает (см.рис. 2 и 3) и начинает превалировать вторая тенденция, т.е. стремление к достижению такого состояния системы, которое характеризуется большей неупорядоченностью.

При очень высоких температурах не может существовать ни одно химическое соединение. Любые соединения в этих условиях переходят в газообразное состояние и распадаются (диссоциируют) на свободные атомы, а при температурах плазмы ($T > 10000$ К) - на ионы, электроны и свободные радикалы, что соответствует наибольшей неупорядоченности системы, а следовательно, и максимальной энтропии.

Для определения, какой из факторов энтальпийный или энтропийный являются определяющими в данных условиях ведения процесса, производят сравнение абсолютных величин:

$|\Delta H| > |T\Delta S|$ – определяющим является энтальпийный фактор,

$|\Delta H| < |T\Delta S|$ - определяющим является энтропийный фактор.

В химии наиболее часто пользуются величиной энергии Гиббса, так как большинство химических и биологических процессов протекают в открытых ($p = p_{\text{атм}}$) или закрытых сосудах при постоянном давлении ($p \neq p_{\text{атм}}$) и поэтому в дальнейшем, чтобы не повторяться в отношении величины ΔF , если это специально не оговорено, мы будем оперировать величиной ΔG .

Для определения направления химического процесса типа $aA + bB = cC + dD$, протекающего в стандартных условиях, величину ΔG_{xp} можно рассчитать по значениям $\Delta H^0_{298\text{xp}}$ и $\Delta S^0_{298\text{xp}}$, используя ур.19. Если температура процесса $T \neq 298$ К, то расчет ведут по ур. 20.

$$\Delta G^0_{298\text{xp}} = \Delta H^0_{298\text{xp}} - 298 \cdot \Delta S^0_{298\text{xp}}, \quad (19)$$

$$\Delta G^0_{T\text{xp}} \approx \Delta H^0_{298\text{xp}} - T\Delta S^0_{298\text{xp}}. \quad (20)$$

Можно воспользоваться и таблицами стандартных термодинамических функций образования веществ $\Delta G^{\circ}_{298\text{обр}}$. В этом случае $\Delta G^{\circ}_{298\text{xp}}$ реакции рассчитывают аналогично $\Delta H^{\circ}_{298\text{xp}}$:

$$\Delta G^0_{298\text{xp}} = [c\Delta G^0_{298\text{обр}(C)} + d\Delta G^0_{298\text{обр}(D)}] - [a\Delta G^0_{298\text{обр}(A)} + b\Delta G^0_{298\text{обр}(B)}]. \quad (21)$$

Таким образом, чтобы определить, возможен или нет химический процесс в данных условиях, необходимо определить, каким будет знак изменений энергий Гиббса или Гельмгольца.

Часто требуется определить температуру, называемую температурой инверсии, выше или ниже которой реакция меняет свое направление на обратное. Температура инверсии определяется из условия равновесия реакции $\Delta G_{\text{xp}} = 0$.

$$\Delta G_{\text{xp}} = \Delta H_{\text{xp}} - T\Delta S_{\text{xp}} = 0 \quad (22)$$

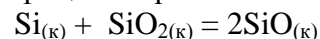
или

$$T_{\text{инв}} = \Delta H_{\text{xp}} / \Delta S_{\text{xp}}. \quad (23)$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1.

Определите возможное направление самопроизвольного протекания процесса при $t = 100^\circ\text{C}$. Рассчитать температуру инверсии.



Решение.

Рассчитаем величину ΔG°_{298} этой реакции. Воспользуемся табличными данными

	Si	SiO ₂	SiO
ΔH°_{298} , кДж/моль	0	-912	-438
S°_{298} , Дж/моль·К	19	42	27

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ xp}} = [2 \cdot (-438) - (-912 + 0)] = 36 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ xp}} = [2 \cdot (27) - (42 + 19)] = -7 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{xp}} = \Delta H^\circ_{298 \text{ xp}} - T \Delta S^\circ_{298 \text{ xp}} = 36 - 373 \cdot (-7) \cdot 10^{-3} = 38,6 \text{ кДж}.$$

Видно, что величина $\Delta G^\circ_{\text{xp}}$ положительна, и при 373 К реакция в прямом направлении протекать не может. Следовательно, SiO₂ устойчив в стандартных условиях.

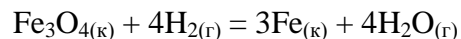
Для того, чтобы узнать возможен ли в принципе переход SiO₂ в SiO при каких – либо других температурах, надо рассчитать температуру инверсии, при которой система находится в состоянии термодинамического равновесия, т.е. в условиях, когда $\Delta G = 0$.

$$T_{\text{инв}} = \Delta H^\circ_{298 \text{ xp}} / \Delta S^\circ_{298 \text{ xp}} = 36 / (-7 \cdot 10^{-3}) = -5143 \text{ К}.$$

Отрицательной температуры в шкале абсолютных температур не существует и, следовательно, ни при каких условиях переход двуокиси кремния в окись кремния невозможен.

Задача 2.

Рассчитать тепловой эффект реакции получения 1 кг железа по уравнению:



$\Delta H^\circ_{298 \text{ обр}}$, кДж/моль	-1118	0	0	-241,8
---	-------	---	---	--------

Решение.

В соответствии со следствием из закона Гесса изменение энтальпии процесса равно:

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ xp}} = 4\Delta H^\circ_{298 \text{ обр}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_{298 \text{ обр}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 4(-241,8) - (-1118) = 150,8 \text{ кДж}$$

Изменение энтальпии реакции в данном случае рассчитано на 3 моль железа, т.е. на 3 моль · 56 г/моль = 168 г.

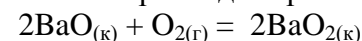
Изменение энтальпии при получении 1кг железа определяется из соотношения:

$$\begin{aligned} 168 \text{ г Fe} &- 150,8 \text{ кДж}; \\ 1000 \text{ г Fe} &- X \text{ кДж}; \end{aligned}$$

Отсюда $X = 897 \text{ кДж}$.

Задача 3

Определить верхний предел температуры, при которой может протекать процесс образования пероксида бария по реакции:



Решение.

Изменение энтальпии и энтропии реакции образования пероксида бария имеют следующие значения:

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ xp}} = 2\Delta H^\circ_{298 \text{ обр}}(\text{BaO}_2) - (2\Delta H^\circ_{298 \text{ обр}}(\text{BaO}) + \Delta H^\circ_{298 \text{ обр}}(\text{O}_2))$$

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ xp}} = -634,7 \cdot 2 - (-553,9 \cdot 2 + 0) = -161,6 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ xp}} = 2S^\circ_{298 \text{ обр}}(\text{BaO}_2) - (2S^\circ_{298 \text{ обр}}(\text{BaO}) + S^\circ_{298 \text{ обр}}(\text{O}_2))$$

$$\Delta S^\circ = 77,5 \cdot 2 - (70,5 \cdot 2 + 206) = -191 \text{ Дж/К} = -0,191 \text{ кДж/К}$$

Свободная энергия этого процесса выразится уравнением

$$\Delta G^\circ_{\text{xp}} = -161,6 + 0,191 \cdot T.$$

При стандартных условиях $\Delta G^\circ_{298 \text{ xp}} = -161,6 + 0,191 \cdot 298 = -104,68 \text{ кДж}$.

$\Delta G^\circ_{298 \text{ xp}} < 0$ и реакция при стандартных условиях протекать может.

Температуру инверсии можно найти из соотношения $\Delta G^\circ = 0$.

$$\Delta G^\circ = -161,6 + 0,191T = 0$$

$$\text{Отсюда } T = -161,6 - 0,191 = 846,07 \text{ К}$$

Ниже температуры 846,07 К, процесс образования BaO₂ может быть реализован.

Задача 4

Вычислить изменение энтропии при испарении 250 г воды при 25 °С, если молярная теплота испарения воды при этой температуре равна 44,08 кДж/моль.

РЕШЕНИЕ. При испарении энтропия вещества возрастает на величину

$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H / T.$$

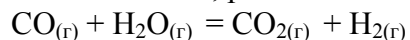
250 г воды составляют 250 г/18 г/моль = 13,88 моль. Отсюда теплота испарения воды равна: 13,88 моль · 44,08 кДж/моль = 611,83 кДж.

Изменение энтропии при испарении 250 г воды при $T = 25 + 273 = 298 \text{ К}$ равно

$$\Delta S_{\text{исп}} = 611,83 / 298 = 2,05 \text{ кДж.}$$

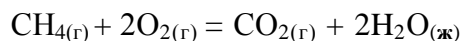
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Пользуясь табличными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции



Определить: а) ΔU°_{298} реакции; б) сколько граммов и сколько литров СО вступило в реакцию, если выделилось 14,66 кДж тепла (н.у.)?

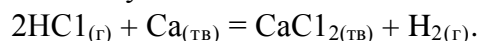
2. Пользуясь табличными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции



Определить; а) ΔU°_{298} реакции; б) сколько тепла выделится при сжигании 56 л метана (н.у.)?

3. Для реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{COCl}_{2(г)}$, пользуясь табличными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции. Вычислить: а) ΔU°_{298} реакции; б) сколько литров СО вступило в реакцию, если выделилось 338,13 кДж тепла (н.у.)?

4. Пользуясь табличными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



Рассчитать ΔU°_{298} реакции и найти, сколько литров HCl (при н.у.) вступило в реакцию, если в результате выделилось 419 кДж тепла.

5. ΔH°_{298} сгорания метана CH_4 равна - 891,6 кДж/моль. Вычислить: а) сколько тепла выделится при сгорании 1г метана; б) сколько тепла выделится при сгорании 5л метана (н.у.)?

6. Для реакции $2\text{Cu}_{(тв)} + 1/2\text{O}_{2(г)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(тв)}$, ΔH°_{298} которой составляет - 167,6 кДж, рассчитать: а) сколько литров кислорода вступило в реакцию, если выделилось 335,2 кДж тепла? б) ΔU°_{298} реакции.

7. ΔH°_{298} реакции $\text{Cd}_{(тв)} + 1/2\text{O}_{2(г)} = \text{CdO}_{(тв)}$ составляет -256,43 кДж. Определить: а) ΔU°_{298} реакции; б) сколько молей Cd необходимо взять, чтобы выделилось 628 кДж тепла?

8. ΔH°_{298} реакции $2\text{Bi}_{(тв)} + 3/2\text{O}_{2(г)} = \text{Bi}_2\text{O}_{3(тв)}$ составляет -578,22 кДж.

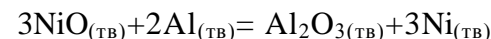
Сколько тепла выделится при образовании 0,5 моль Bi_2O_3 ?

9. По табличными значениями ΔH°_{298} образования реагентов рассчитать ΔH°_{298} сгорания метана CH_4 и ацетилена C_2H_2 , если сгорание идет до $\text{CO}_{2(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Определить, какой газ обладает большей теплотворной способностью (кДж/кг).

10. Сожжены равные массы водорода, фосфора, графита и магния. В каком случае выделится больше тепла?

11. Сожжены равные объемы водорода H_2 и ацетилена C_2H_2 . При каком процессе выделится больше тепла и во сколько раз, если в результате реакции образуется $\text{CO}_{2(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$?

12. Алюмотермическое восстановление монооксида никеля описывается уравнением



Пользуясь значениями ΔH°_{298} обр реагентов, рассчитать $\Delta H^{\circ}_{298\text{хр}}$. Определить:

а) $\Delta H^{\circ}_{298\text{хр}}$ в кДж на 1 моль Ni; б) $\Delta H^{\circ}_{298\text{хр}}$ в кДж на 1 кг Ni;

13. Пользуясь табличными значениями, определить $\Delta H^{\circ}_{298\text{хр}}$:

$\text{C}_2\text{H}_{4(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Какое количество тепла выделится, если в реакцию вступило: а) 14г этилена; б) 112л этилена (н.у.).

14. Пользуясь табличными данными, вычислить, сколько тепла поглотится при образовании 100 кг CaC_2 по реакции $\text{CaO}_{(тв)} + 3\text{C}_{(\text{графит})} = \text{CaC}_2_{(тв)} + \text{CO}_{(г)}$.

15. Энтальпия образования хлористого водорода составляет -92,5 кДж/моль. Сколько тепла выделится при взаимодействии 1л (н.у.) водорода с хлором?

28

16. Сколько тепла выделится при сгорании 38 г сероуглерода по реакции $\text{CS}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$?

17. Разложение гремучей ртути протекает по уравнению

$\text{Hg}(\text{CNO})_{2(\text{тв})} = \text{Hg}_{(\text{ж})} + 2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})}$, $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ кр}} = -364$ кДж. Определить объем выделившихся газов и количество тепла при взрыве 1 кг $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ при н.у.

18. Сколько тепла выделится при взрыве 8,4 л гремучего газа (смесь O_2 и H_2 в объемном соотношении 1 : 2) при н.у., если в результате реакции образуется $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$?

19. Сколько тепла выделится при образовании 1 кг кремния по реакции

$\text{SiO}_{2(\text{тв})} + 2\text{Mg}_{(\text{тв})} = 2\text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{Si}_{(\text{тв})}$, если $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ кр}} = -292$ кДж.

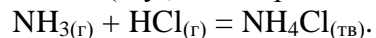
20. Сколько тепла выделится при взаимодействии 1л (н.у.) водорода со фтором, если образование 1 г $\text{HF}_{(\text{г})}$ сопровождается выделением 13,45 кДж тепла?

21. Рассчитать количество тепла, выделившегося в реакции $3\text{Mg}_{(\text{тв})} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} = 3\text{MgO}_{(\text{тв})} + 2\text{Fe}_{(\text{тв})}$, если в нее вступил 1 кг магния.

22. Сколько тепла выделится при восстановлении 8г CuO водородом с образованием $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$?

23. Сколько тепла выделится при сгорании 112л (н.у.) водяного газа, состоящего из равных объемов водорода и оксида углерода (II), если в результате реакции образуется оксид углерода (IV) и водяной пар?

24. Вычислить количество тепла, выделившегося при взаимодействии 10 л аммиака (н.у.) с хлористым водородом по реакции:



25. Определить ΔH°_{298} образования PH_3 по реакции

$2\text{PH}_{3(\text{г})} + 4\text{O}_{2(\text{г})} = \text{P}_2\text{O}_{5(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, если $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ кр}} = -2829,74$ кДж.

26. Вычислить ΔH°_{298} образования диоксида кремния, если для реакции $\text{SiO}_{2(\text{тв})} + 2\text{Mg}_{(\text{тв})} = 2\text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{Si}_{(\text{тв})}$, $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ кр}} = -292$ кДж.

27. Реакция горения метилового спирта протекает по уравнению $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. При этом сгорание 1 моля спирта сопровождается выделением 727,4 кДж тепла.

29

Рассчитать энтальпию образования $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$ по энтальпиям образования $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

28. При сгорании некоторого количества н-бутана $\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$ выделилось 12,44 кДж тепла. Сколько н-бутана сгорело: а) граммов; б) литров, если ΔH°_{298} сгорания этого вещества равно -2882,43 кДж/моль?

29. При восстановлении 80 г $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ алюминием выделилось 427,38 кДж тепла. Вычислить ΔH°_{298} образования $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$.

30. Для определения ΔH°_{298} образования ZnO в калориметрической бомбе было сожжено 3,25 г металлического цинка, при этом выделилось 17,47 кДж тепла. Вычислить ΔH°_{298} реакции окисления цинка кислородом.

31. При сгорании 3,6 г магния выделилось 90,5 кДж тепла. Рассчитать ΔH°_{298} образования MgO .

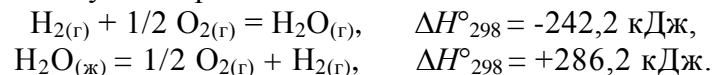
32. При сгорании 11 г пропана C_3H_8 выделилось 556 кДж тепла. Рассчитать энтальпию образования $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$.

33. Реакция окисления аммиака в некоторых условиях протекает по уравнению $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Образование 4,48 л азота при ну. сопровождается выделением 153,3 кДж тепла. Рассчитать ΔH°_{298} химической реакции. Сколько тепла выделится при окислении 1 г аммиака?

34. Образование 1 г $\text{FeO}_{(\text{тв})}$ сопровождается выделением 3,71 кДж тепла. Сколько тепла выделится при окислении кислородом 1 моль $\text{Fe}_{(\text{тв})}$?

35. Вычислить ΔH°_{298} следующего перехода: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ на основании данных для следующих реакций:

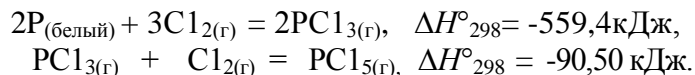


36. Определить ΔH°_{298} перехода ромбической серы в моноклиническую, если энтальпия сгорания ромбической серы составляет -297,96 кДж/моль, а энтальпия сгорания моноклинической серы равна -300,53 кДж/моль.

37. ΔH°_{298} образования $\text{HI}_{(\text{г})}$ из кристаллического I_2 и газообразного H_2 составляет 26 кДж/моль, а ΔH°_{298} образования $\text{HI}_{(\text{г})}$ из газообразных I_2 и H_2 равна - 5,2 кДж/моль. Вычислить ΔH°_{298} перехода $\text{I}_{2(\text{тв})} = \text{I}_{2(\text{г})}$.

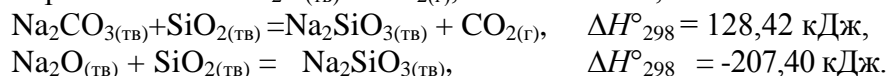
30

38. Рассчитать ΔH°_{298} реакции $2P_{(\text{белый})} + 5Cl_{2(\text{г})} = 2PCl_{5(\text{г})}$, если известно:

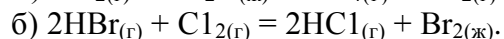


39. Найти тепловой эффект реакции превращения 1 моля кислорода в озон, если $3As_2O_{3(\text{тв})} + 3O_{2(\text{г})} = 3As_2O_{5(\text{тв})}$, $\Delta H^\circ_{298} = -1170,8 \text{ кДж}$, $3As_2O_{3(\text{тв})} + 2O_{3(\text{г})} = 3As_2O_{5(\text{тв})}$, $\Delta H^\circ_{298} = -886,2 \text{ кДж}$.

40. Определить расход тепла при разложении 1 кг $Na_2CO_{3(\text{тв})}$ с образованием $Na_2O_{(\text{тв})}$ и $CO_{2(\text{г})}$, если известно, что:



41. Пользуясь табличными значениями ΔG°_{298} образования веществ, определите возможное направление самопроизвольного протекания реакций: а) $CO_{2(\text{г})} + 2H_2O_{(\text{ж})} = CH_{4(\text{г})} + 2O_{2(\text{г})}$

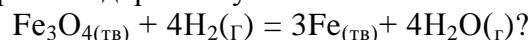


Не производя расчетов, определите знак ΔS°_{298} реакций.

42. При 25°C энтропия ромбической серы равна $31,98 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, а энтропия моноклинической серы = $32,59 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Энтальпии сгорания ромбической и моноклинической серы соответственно равны $-297,32$ и $-297,57 \text{ кДж/моль}$. Определить $\Delta G^\circ_{298 \text{ хр}}$:

$S_{(\text{ромб})} = S_{(\text{монокл})}$. Какая модификация серы более устойчива при данной температуре?

43. Определить, может ли данная реакция протекать в прямом направлении при стандартных условиях



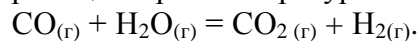
44. Получение синтез - газа (смесь оксида углерода (IV) и водорода) осуществляется по реакции $CH_{4(\text{г})} + H_2O_{(\text{г})} = CO_{(\text{г})} + 3H_{2(\text{г})}$. Определите:

- а) экзо- или эндотермической является данная реакция;
- б) увеличивается или уменьшается энтропия в ходе реакции;
- в) в каком направлении самопроизвольно идет реакция в стандартных условиях?

45. В каком направлении будет самопроизвольно протекать реакция $2NO_{2(\text{г})} = N_2O_{4(\text{г})}$ в стандартных условиях и при

температуре $+227^\circ\text{C}$? Какой фактор, энтальпийный или энтропийный, будет определяющим при низких и высоких температурах?

46. В каком направлении будет самопроизвольно протекать данная реакция при температуре $+1027^\circ\text{C}$?

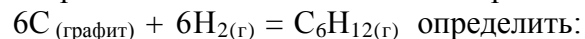


Какой фактор, энтальпийный или энтропийный, будет определяющим при низких и высоких температурах?

47. Рассчитать, при какой температуре начинается синтез дивинила (C_4H_6) по реакции $2C_2H_5OH_{(\text{г})} = C_4H_{6(\text{г})} + 2H_2O_{(\text{г})} + H_{2(\text{г})}$

48. Рассчитать, при какой температуре начинается реакция крекинга н-бутана по реакции $C_4H_{10(\text{г})} = C_2H_{6(\text{г})} + C_2H_{4(\text{г})}$. Энтальпийный или энтропийный фактор является определяющим при низких и высоких температурах?

49. На основании термодинамических данных для реакции

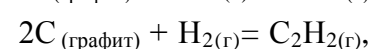
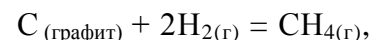


а) в каком направлении самопроизвольно будет протекать эта реакция при температуре 298 K ?

б) энтальпийный или энтропийный фактор будет определяющим в этих условиях?

в) нагревание или охлаждение будет способствовать более полному протеканию прямой реакции?

50. По табличными значениям термодинамических величин участников следующих реакций



определить:

а) какой из углеводородов можно получить синтезом из простых веществ при стандартных условиях;

б) какой из углеводородов можно синтезировать при повышенной температуре;

в) какой из углеводородов наиболее стоек к разложению при 298 K ?

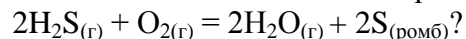
51. Написать уравнения реакций получения углеводородов:

$CH_{4(\text{г})}$, $C_2H_{6(\text{г})}$, $C_3H_{8(\text{г})}$, $C_4H_{10(\text{г})}$, $C_5H_{12(\text{г})}$ и $C_6H_{14(\text{г})}$ из простых веществ

(графит и водород) и по табличными значениям термодинамических величин ответить на вопросы:

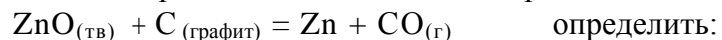
- возможен ли синтез этих веществ при стандартных условиях?
- как изменяется устойчивость углеводородов в этом ряду?
- в какой из реакций изменение энтропии будет наибольшим?
- как повлияет увеличение температуры на возможность получения этих веществ?

52. Будет ли химически устойчива смесь сероводорода и кислорода при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и парциальных давлениях газов, равных 1 атм, если взаимодействие возможно по реакции:



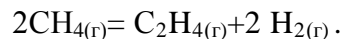
53. Рассчитать температуру, при которой окислительная способность кислорода и хлора будет одинакова $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$. Какой из газов (O_2 или Cl_2) будет проявлять более сильные окислительные свойства при низких температурах? Энтальпийный или энтропийный фактор будет определяющим при высоких и низких температурах?

54. На основании термодинамических данных реакции



- возможно ли осуществить восстановление ZnO при стандартных условиях?
- повышение или понижение температуры будет способствовать более глубокому протеканию данной реакции?
- при какой температуре восстановительная активность Zn и $\text{C}_{(\text{графит})}$ будет одинакова?
- чем обусловлено изменение энтропии в ходе реакции?

55. По табличным значениям термодинамических величин рассчитать температуру, при которой начинается пиролиз метана по реакции:



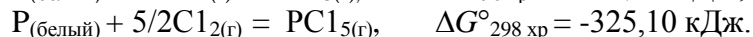
Какой из факторов, энтальпийный или энтропийный, является определяющим в направлении протекания данной реакции при низких и высоких температурах?

56. Для реакций:



указать, какой из сульфидов можно растворить в разбавленной соляной кислоте.

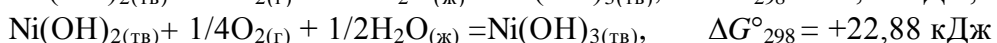
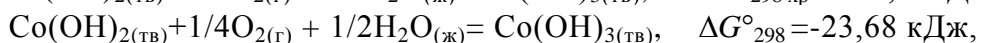
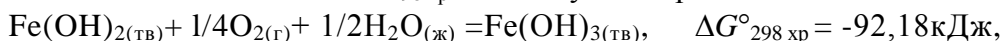
57. На основании следующих данных:



ответить на вопросы:

- можно ли синтезировать хлориды фосфора из простых веществ при стандартных условиях?
- повышение или понижение температуры будет способствовать более глубокому протеканию реакций?
- какой из хлоридов фосфора более устойчив к разложению?

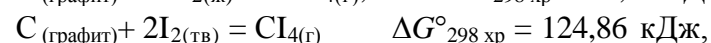
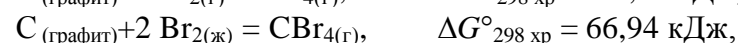
58. Исходя из значений $\Delta G^\circ_{298 \text{ кр}}$ для следующих реакций:



определить:

- какой из гидроксидов (II) или (III) каждого из элементов более устойчив при стандартных условиях;
- какой из гидроксидов (III) обладает большей устойчивостью при ст. усл.;
- какой из гидроксидов (II) наиболее устойчив к окислению;
- какая степень окисления (+2 или +3) более характерна для Fe, Co, Ni при ст. усл.?

59. На основании имеющихся данных:



определить: а) возможность получения тетрагалидов углерода из простых веществ при ст. усл.; б) изменение степени сродства галогенов к углероду; в) какой из тетрагалидов наиболее устойчив при ст. усл.

60. Напишите уравнения реакций, соответствующих табличным значениям $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ гидридов ($\text{H}_2\text{Э}$) элементов VI группы (O, S, Se, Te) и сделайте следующие выводы:

- а) как изменяется химическая активность этих элементов по отношению к водороду;
 б) возможен ли синтез данных гидридов из простых веществ при ст. усл.;

в) в какой из этих реакций изменение энтропии будет наибольшим?

61. Напишите уравнения реакций, соответствующих табличным значениям $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ галогенводородов и сделайте следующие выводы:

а) возможен ли синтез данных соединений из простых веществ при ст. усл.;

б) как изменяется относительная устойчивость галогенводородов при ст. усл.;

в) какой из галогенов проявляет наиболее сильные окислительные свойства и какой из галогенводородов - восстановительные;

г) в какой из реакций изменение энтропии будет наибольшим?

62. На основании следующих данных для оксидов элементов VI(B) группы

	CrO_3	MoO_3	WO_3
$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$, кДж/моль	-507	-679	-763

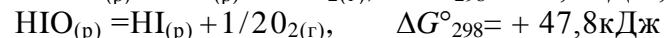
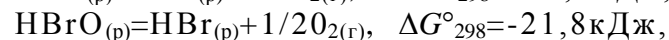
сделайте вывод, как изменяется устойчивость высших оксидов указанных элементов при ст. усл.?

63. На основании следующих данных для соединений Mn, Tc, Re

	Mn_2O_7	Tc_2O_7	Re_2O_7
$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$, кДж/ моль	-545	-939	-1068

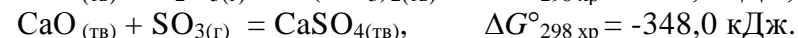
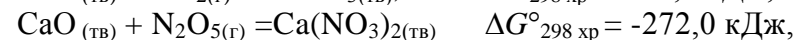
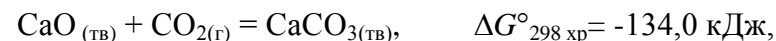
сделайте вывод об относительной устойчивости высших оксидов *d*-элементов VII группы.

64. Для реакций $\text{HClO}_{(p)} = \text{HCl}_{(p)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$, $\Delta G^{\circ}_{298} = -51,5$ кДж,

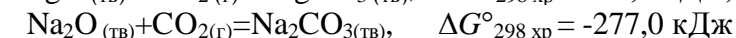
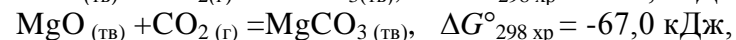
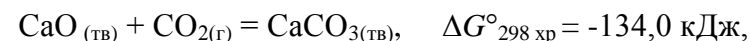


указать: а) какая из кислот будет наиболее устойчивой?

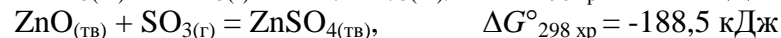
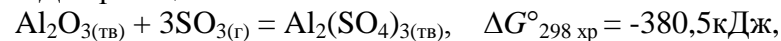
65. Определить, какой из оксидов, CO_2 , N_2O_5 или SO_3 , в большей степени проявляет кислотные свойства:



66. Какой из оксидов, Na_2O , CaO или MgO , проявляет более сильные основные свойства:

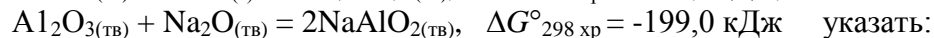
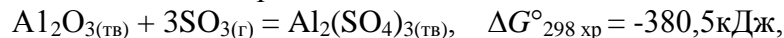


67. Для реакций:



указать, какой из оксидов проявляет более сильные основные свойства

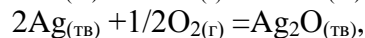
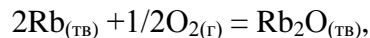
68. На основании реакций:



а) характер Al_2O_3 (основной, амфотерный или кислотный);

б) какой характер (кислотный или основной) выражен ярче?

69. Исходя из значения ΔG°_{298} для следующих процессов:

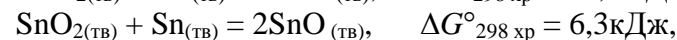
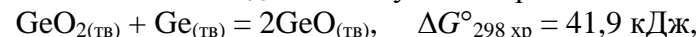


указать:

а) рубидий или серебро имеет большее сродство к кислороду;

б) какой из оксидов является более устойчивым?

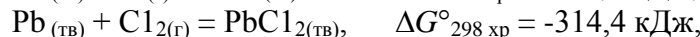
70. Исходя из значения ΔG°_{298} для следующих процессов:



а) возможность протекания реакций в прямом направлении;

б) наиболее характерную степень окисления данных элементов.

71. На основании следующих данных:



ответить на следующие вопросы:

а) возможно ли синтезировать галиды свинца из простых веществ?
 б) какой из галогенов проявляет наиболее сильные окислительные свойства?

в) какой из галидов обладает наибольшей устойчивостью к разложению?

г) в какой из реакций изменение энтропии будет наименьшим?

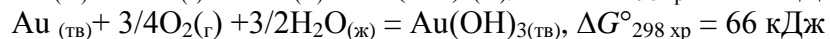
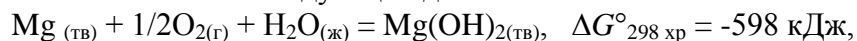
72. Даны $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ (кДж/моль) галидов калия и меди:

KF _(ТВ) -534,2	CuF _(ТВ) - 231,3
KCl _(ТВ) -408,5	CuCl _(ТВ) -119,4
KBr _(ТВ) -379,6	CuBr _(ТВ) -102,2
KI _(ТВ) - 322,6	CuI _(ТВ) -71,2

Написать уравнения реакций образования галидов, соответствующие этим значениям, и сделать следующие выводы для ст. усл.:

- а) можно ли синтезировать данные галиды из простых веществ?
 б) как изменяется относительная устойчивость галидов калия и меди?
 в) калий или медь обладают более сильными восстановительными свойствами?
 г) какой из галогенов обладает более сильными окислительными свойствами?
 д) какой из галидов обладает более сильными восстановительными свойствами?

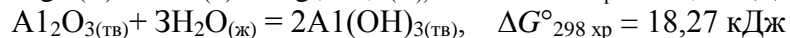
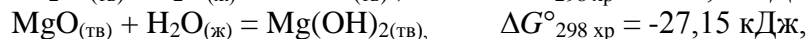
73. На основании следующих данных:



определить:

- а) какие из металлов способны окисляться при стандартных условиях?
 б) какой из гидроксидов обладает наибольшей устойчивостью?
 в) какой из металлов является наиболее сильным восстановителем?

74. Пересчитайте $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ хр}}$ на 1 эквивалент оксида:



и определите, какой из оксидов имеет наиболее сильные основные свойства.

75. Даны $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ йодидов металлов:

NaI	MgI ₂	AlI ₃
$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ (кДж/моль)	-285	-360 -314

Напишите уравнения реакций образования йодидов, пересчитайте $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ на 1 эквивалент соединения и сделайте следующие выводы:

- а) как изменяется устойчивость йодидов к нагреванию в данном ряду;
 б) как изменяется восстановительная активность соответствующих им металлов?

76. Даны $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ соединений *p*-элементов V группы с водородом

	NH ₃	PH ₃	AsH ₃
$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ (кДж /моль)	-17	13,39	156

Напишите уравнения реакций образования соединений, соответствующих этим величинам, и сделайте следующие выводы:

- а) как изменяется устойчивость данных соединений;
 б) как изменяется окислительная способность данных *p*-элементов;
 в) как изменяется в этом ряду восстановительная способность соединений?

77. Даны $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ соединений неметаллов

	PH _{3(Г)}	H ₂ S _(Г)	HCl _(Г)
$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ (кДж /моль)	13,39	-34	-96

Напишите уравнения реакций образования этих соединений и сделайте вывод: как изменяется устойчивость данных водородных соединений?

78. Изменение энтропии при плавлении 1 моль СН₃СООН равно 40,2 Дж/моль·К. Температура плавления кислоты равна 16,6°С.

Рассчитать теплоту плавления в Дж/г и в Дж/моль.

79. От лития к азоту энтропия меняется следующим образом:

	Li _(ТВ)	Be _(ТВ)	B _(ТВ)	C _(алмаз)	N _{2(Г)}
S°_{298} (Дж/моль·К)	28,07	9,55	5,87	2,83	191,5
<i>d</i> , г/см ³ при 20°С	0,534	1,848	2,340	3,515	-

Объясните, почему энтропия сначала уменьшается, а у азота резко возрастает?

80. Чему равно изменение энтропии (S°_{298}) при следующих фазовых переходах:

а) при плавлении 1 моля бензола C_6H_6 , если $t_{пл} = 5,49^{\circ}C$, а $\Delta H^{\circ}_{пл} = 126,54$ Дж/г?

б) при плавлении 1 моля алюминия в точке плавления при $t_{пл} = 660^{\circ}C$, если $\Delta H^{\circ}_{пл} = 10,43$ кДж/моль?

в) при испарении 2 молей хлористого этила C_2H_5Cl , если $t_{кип} = 14,5^{\circ}C$, а $\Delta H^{\circ}_{исп} = 377,1$ Дж/г?

г) при испарении 2 молей жидкого кислорода в точке кипения, если $t_{кип} = -193^{\circ}C$, а $\Delta H^{\circ}_{исп} = 6829,7$ Дж/моль?

д) при испарении 1,1 моля воды при $25^{\circ}C$, если молярная теплота испарения при этой температуре $\Delta H^{\circ}_{исп} = 44,08$ кДж/моль?

е) при переходе 1г кварца (SiO_2) из β - в α -модификацию при $t = 573^{\circ}C$, если ΔH° перехода равно $7,54$ кДж/моль?;

ж) при плавлении 1 моля сурьмы, если $t_{пл} = 630^{\circ}C$, а $\Delta H^{\circ}_{пл} = 20,11$ кДж/моль?

з) при плавлении 100 г хлорида натрия, при $t = 800^{\circ}C$, если $\Delta H^{\circ}_{пл} = 30251$ Дж/моль?

и) при плавлении 1 моля льда, при t° плавления, если $\Delta H^{\circ}_{пл} = 335,2$ Дж/г?

к) при плавлении 0,05 кг свинца, если $t_{пл} = 327,4^{\circ}C$, а $\Delta H^{\circ}_{пл} = 23,04$ Дж/г?

л) при испарении 1000 г воды при $25^{\circ}C$, если молярная теплота испарения при этой температуре $\Delta H^{\circ}_{исп} = 44,08$ кДж/моль?

81. Рассчитать изменение энтропии при плавлении 3 молей уксусной кислоты CH_3COOH , если ее $t^{\circ}_{пл} = 16,6^{\circ}C$, а теплота плавления $\Delta H^{\circ}_{пл} = 194$ Дж/г.

82. Теплота испарения бромбензола при $T = 429,8$ К равна 241 Дж/г. Определить ΔS° при испарении $1,25$ моля бромбензола.

83. Изменение энтропии при плавлении 100 г меди равно $1,28$ Дж/К. Рассчитать удельную теплоту плавления меди, если температура ее плавления равна $1083^{\circ}C$.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ "ТЕРМОХИМИЯ"

1. Теплота растворения солей и её определение

Количество тепла, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моля вещества в таком количестве растворителя, дальнейшее прибавление которого уже не вызывает изменения теплового эффекта, называется теплотой растворения.

При растворении солей в воде знак и величина теплового эффекта растворения ΔH определяется двумя величинами: энергией, затрачиваемой на разрушение кристаллической решетки вещества (ΔH_1) - эндотермический процесс, и энергией, выделяемой при физико-химическом взаимодействии частиц растворяемого вещества с молекулами воды (процесс гидратации) (ΔH_2) - экзотермический процесс. Тепловой эффект процесса растворения определяется алгебраической суммой тепловых эффектов этих двух процессов:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Тепловой эффект процесса растворения может быть как положительным, так и отрицательным.

Для практического определения теплот растворения обычно определяют количество тепла, поглощаемого или выделяемого при растворении произвольного количества соли. Затем эту величину пересчитывают на 1 моль, так как количество тепла прямо пропорционально количеству растворенного вещества.

Для термохимических измерений используют прибор, называемый калориметром.

Определение теплоты растворения ведут по изменению температуры раствора, поэтому точность определения зависит от цены деления (точности) используемого термометра. Обычно диапазон измеряемых температур лежит в интервале $2-3^{\circ}C$, а цена деления термометра не более чем $0,05^{\circ}C$.

ХОД РАБОТЫ

Для выполнения работы используйте калориметр, состоящий из теплоизоляционного корпуса, крышки со встроенными электрической мешалкой и термометром, а также отверстием с пробкой. Получите у преподавателя задание: тип растворяемого вещества.

Откройте пробку на крышке калориметра и залейте в него 200 мл воды, закройте пробку и выдержите 10-15 минут для установления постоянной температуры ($t_{\text{нач}}$). За это время на весах, используя кальку или часовое стекло, получите навеску вашего вещества (1,5 - 2,0 г) предварительно тщательно растертого в ступке. Полученную навеску, по возможности быстро, через отверстие в крышке поместите в калориметр при включенной мешалке. Следите за изменением температуры. После установления теплового равновесия (температура стабилизируется) запишите максимальную температуру раствора (t_{max}) и рассчитайте $\Delta t = t_{\text{max}} - t_{\text{нач}}$. По полученным данным рассчитайте теплоту растворения соли, используя уравнение:

$$\Delta H_{\text{раств}} = qM/m, \quad \text{Дж/моль}, \quad (1)$$

где q - теплота, выделившаяся (или поглотившаяся) в калориметре (кДж); m - навеска соли (г); M - молярная масса растворяемого вещества (г/моль);

Теплота q определяется на основании экспериментальных данных из соотношения:

$$q = (m_{\text{ст}}C_{\text{ст}} + m_{\text{р-ра}}C_{\text{р-ра}})\Delta t, \quad (2)$$

где $m_{\text{ст}}$ - масса стакана (г); $m_{\text{р-ра}}$ - масса раствора, равная сумме масс воды и соли в стакане (г); $C_{\text{ст}}$ - удельная теплоемкость стекла 0,753 Дж/г·К;

$C_{\text{р-ра}}$ - удельная теплоемкость раствора (воды) 4,184 Дж/г·К.

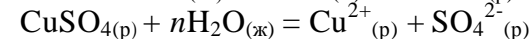
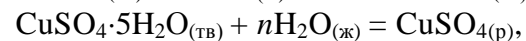
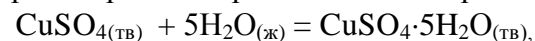
Сравнив полученный результат с данными табл.2, рассчитайте относительную ошибку опыта (в %).

2. Теплота гидратации соли и её определение

Физико-химический процесс взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами воды (растворителя) называется гидратацией. В процессе гидратации образуются сложные пространственные структуры, называемые гидратами, и при этом в окружающую среду выделяется энергия в виде тепла.

Тепловой эффект реакции образования 1 моль гидратированной соли из безводной соли называется теплотой гидратации.

При растворении в воде безводной соли, способной образовывать гидраты, последовательно протекают два процесса: гидратация и растворение образовавшегося кристаллогидрата. Например:



Растворение электролитов сопровождается процессом электролитической диссоциации. Теплота гидратации молекулы равна сумме теплот гидратации образовавшихся при этом ионов с учетом теплоты диссоциации. Процесс гидратации-экзотермический.

Приблизительно теплота гидратации вещества может быть определена как разность между теплотами растворения безводной соли и ее кристаллогидрата:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{безв}} - \Delta H_{\text{крист}}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{гидр}}$ - теплота гидратации молекул;

$\Delta H_{\text{безв}}$ - теплота растворения безводной соли;

$\Delta H_{\text{крист}}$ - теплота растворения кристаллогидрата.

Таким образом, для определения теплоты гидратации молекул необходимо предварительно определить теплоту растворения безводной соли и теплоту растворения кристаллогидрата этой соли.

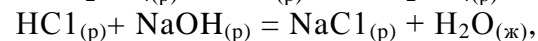
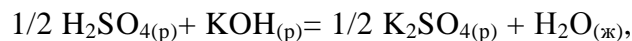
ХОД РАБОТЫ

Теплоту растворения безводного сульфата меди CuSO_4 и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо определить, используя лабораторный калориметр и методику проведения работы 1.

Для более точного определения теплоты гидратации необходимо получить навески по 10-15 г кристаллогидрата и безводной соли сульфата меди. Необходимо знать, что безводная соль меди легко поглощает воду из воздуха и переходит в гидратированное состояние, поэтому безводную соль необходимо взвешивать непосредственно перед опытом. По полученным данным необходимо рассчитать теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата, а затем из соотношения (3) определить теплоту гидратации. Рассчитайте относительную ошибку опыта в процентах, используя полученные данные и данные табл.2.

3. Теплота нейтрализации и её определение

Теплота нейтрализации равна количеству теплоты, выделяющейся при реакции нейтрализации эквивалентных количеств кислоты и щелочи с образованием одного моля жидкой воды. В случае разбавленных растворов нейтрализация сильных кислот сильным основанием сопровождается, независимо от их природы, выделением 55,9 кДж/моль тепла. Это связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, образуются молекулы воды:



или в ионно-молекулярном виде: $\text{H}^+_{(\text{p})} + \text{OH}^-_{(\text{p})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$

$$\Delta H^\circ_{298} = -55,9 \text{ кДж}.$$

Таким образом, теплота нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом основания равна теплоте образования одного моля жидкой воды из ионов водорода и гидроксид-ионов. Поэтому тепловые эффекты таких реакций одинаковы.

При нейтрализации разбавленного раствора слабой кислоты или слабого основания теплота нейтрализации может отличаться от указанной выше величины, так как процессу образования воды предшествует диссоциация слабого электролита. Теплота нейтрализации в этом случае складывается из двух величин: теплоты образования 1 моля воды из ионов H^+ и OH^- и теплоты диссоциации слабого электролита.

$$\Delta H = -55,9 + \Delta H_{\text{дисс}} \quad (4)$$

где ΔH - теплота нейтрализации (кДж/моль); $\Delta H_{\text{дисс}}$ - теплота диссоциации слабого электролита (кДж/моль). Теплота диссоциации может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Она определяется теплотой, поглощенной при распаде молекул слабого электролита на ионы и теплотой гидратации этих ионов молекулами растворителя.

ХОД РАБОТЫ

В сухой калориметр залейте, по указанию преподавателя, из бюретки 25 мл раствора NaOH или KOH определенной концентрации и закройте пробкой. Раствор выдержите в калориметре 10-15 минут до установления теплового равновесия и измерьте $t_{\text{нач}}$. Затем мерным цилиндром отмерьте 25 мл HCl или HNO₃, быстро прилейте в калориметр, хорошо перемешайте и замерьте максимальную температуру раствора $t^\circ_{\text{кон}}$.

Вычисление теплового эффекта реакции нейтрализации ведут по формуле

$$\Delta H = V\rho c\Delta t, \text{ Дж}, \quad (5)$$

где V - объем раствора в точке нейтрализации ($V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}$), (мл);

ρ - плотность раствора (принять равной 1 г/мл);

c - удельная теплоемкость раствора (воды); $c = 4,184 \text{ Дж/г}\cdot\text{К}$;

Δt - изменение температуры в процессе опыта.

Составьте уравнение реакции нейтрализации и рассчитайте теплоту нейтрализации эквивалента кислоты эквивалентом щелочи. Рассчитайте относительную ошибку опыта в процентах.

Таблица 1
Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	Фазовое состояние	$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обн}}$ кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/моль·К
Ag	ТВ	0	0	42,58
Ag ₂ O	ТВ	-31,15	-11,26	121,04
Al	ТВ	0	0	28,36
Al ₂ O ₃	ТВ	-1676,8	-1583,3	50,95
As	ТВ	0	0	35,63
As ₂ O ₃	ТВ	-619,2	-538,0	107,1
As ₂ O ₅	ТВ	-914,6	-772,4	105,4
Br ₂	Ж	0	0	152,31
Br ₂	Г	30,92	-3,13	245,35
Bi	ТВ	0	0	56,9
Bi ₂ O ₃	ТВ	-578,2	-497,7	151,0
C _(графит)	ТВ	0	0	5,74
C _(алмаз)	ТВ	1,89	2,83	2,38
CH ₄	Г	-74,86	-50,85	186,44
C ₂ H ₂	Г	226,17	208,61	200,97
C ₂ H ₄	Г	52,5	68,38	219,43
C ₂ H ₆	Г	-54,78	-33,00	229,65
C ₃ H ₈	Г	-103,92	-23,49	270,09
C ₄ H ₆	Г	110,24	150,77	278,92

Продолжение таблицы

Вещество	Фазовое состояние	$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обн}}$ кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/моль·К
н - C ₄ H ₁₀	Г	-126,23	-17,17	310,33
Н - C ₅ H ₁₂	Г	-146,54	-8,37	349,18
C ₆ H ₆	Г	82,98	129,75	269,38
C ₆ H ₁₂	Г	-123,22	31,78	298,44
н - C ₆ H ₁₄	Г	-167,30	-0,25	388,66
CH ₃ OH	Ж	-239,61	-167,20	126,69
C ₂ H ₅ OH	Г	-234,5	-168,18	282,60
COCl ₂	Г	-220,27	-206,88	283,91
CO	Г	-110,60	-137,23	197,67
CO ₂	Г	-393,77	-394,64	213,82
CS ₂	Г	116,14	65,96	237,94
Ca	ТВ	0	0	41,45
CaCl ₂	ТВ	-796,30	-1011,50	104,70
CaO	ТВ	-635,51	-604,45	39,77
CaC ₂	ТВ	-59,90	-64,90	70,00
Cu	ТВ	0	0	33,20
CuO	ТВ	-162,10	-129,50	42,73
Cu ₂ O	ТВ	-173,30	-150,60	92,99
Cl ₂	Г	0	0	223,17
F ₂	Г	0	0	202,85

Продолжение таблицы

Вещество	Фазовое состояние	$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/моль·К
Fe	ТВ	0	0	27,15
FeO	ТВ	-265,00	-244,46	60,79
Fe ₂ O ₃	ТВ	-822,70	-740,83	87,50
Fe ₃ O ₄	ТВ	-1117,90	-1014,84	146,29
H ₂	Г	0	0	130,60
HF	Г	-270,90	-272,99	173,79
HCl	Г	-92,36	-95,36	186,91
HBr	Г	-36,30	-53,37	198,79
HI	Г	25,94	1,78	206,30
HI	Р	-55,20	-51,50	111,30
H ₂ O	Ж	-286,02	-237,40	70,00
H ₂ O	ТВ	-291,85	-234,08	39,40
H ₂ O	Г	-241,98	-228,75	188,85
H ₂ S	Г	-20,15	-33,83	193,86
H ₂ Se	Г	33,00	19,72	218,97
H ₂ Te	Г	154,39	138,49	234,30
I ₂	Г	62,24	19,37	260,58
I ₂	ТВ	0	0	116,23
Cd	ТВ	0	0	51,77
CdO	ТВ	-260,00	-229,30	54,80
Mg	ТВ	0	0	32,70
MgO	ТВ	-602,10	-569,82	26,96
N ₂	Г	0	0	191,50

Продолжение таблицы

Вещество	Фазовое состояние	$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/моль·К
NO ₂	Г	33,50	51,58	240,32
NH ₃	Г	-45,80	-16,29	192,79
N ₂ O ₄	Г	9,60	98,01	340,00
Na	ТВ	0	0	51,33
Ni	ТВ	0	0	29,90
NiO	ТВ	-239,70	-211,60	37,90
O ₂	Г	0	0	205,00
O ₃	Г	142,30	162,70	238,80
P _(красный)	ТВ	-18,41	8,37	22,80
P _(белый)	ТВ	0	0	41,11
P ₂ O ₅	ТВ	-1506,24	-1363,98	135,98
P ₂ O ₅	Г	-2093,0	-1943,0	157,0
PCl ₃	Г	-279,70	-260,63	311,92
PCl ₅	Г	-367,20	-297,34	364,70
PH ₃	Г	5,44	13,39	210,10
Rb	ТВ	0	0	76,20
Rb ₂ O	ТВ	-330,11	-290,79	109,62
S _(ромб)	ТВ	0	0	31,88
S _(моноклин)	ТВ	0,38	0,19	32,55
SO ₂	г	-297,10	-300,41	248,24
SO ₃	г	-396,11	-371,41	256,86
Si	ТВ	0	0	18,84
SiO ₂	ТВ	-862,10	-803,60	27,80
Zn	ТВ	0	0	41,66
ZnO	ТВ	-350,86	-320,88	43,67

Окончание таблицы

Pb	ТВ	0	0	64,80
PbS	ТВ	-100,40	-98,80	91,20

Таблица 2

Теплоты растворения некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}}$ кДж/моль	Вещество	$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}}$ кДж/моль
NH ₄ NO ₃	26,90	K ₂ SO ₄	27,14
Na NO ₃	21,21	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	78,51
K NO ₃	36,02	Cu SO ₄	-66,54
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	66,58	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	11,70
NaOH	-42,28	Ca Cl ₂	-76,04

Варианты домашних заданий

№ варианта	№ задач	№ варианта	№ задач
1.	5,20,35,59,78	13.	12,26,42,59,80з
2.	6,21,36,51,76	14.	14,13,28,43,69,80и
3.	7,22,37,52,79	15.	16,39,47,65,82
4.	8,23,39,55,80б	16.	13,42,55,80а
5.	1,17,33,49,78	17.	9,25,41,57,80ж
6.	2,18,34,50,79	18.	10,26,42,58,80з
7.	3,19,35,51,80а	19.	11,27,43,59,80и
8.	4,20,36,52,80б	20.	12,28,44,60,80к
9.	5,21,37,53,80в	21.	13,29,45,61,80л
10.	6,22,38,54,80г	22.	14,30,46,64,81
11.	7,23,39,55,80д	23.	15,31,47,65,82
12.	8,24,40,56,80е	24.	16,32,48,66,83