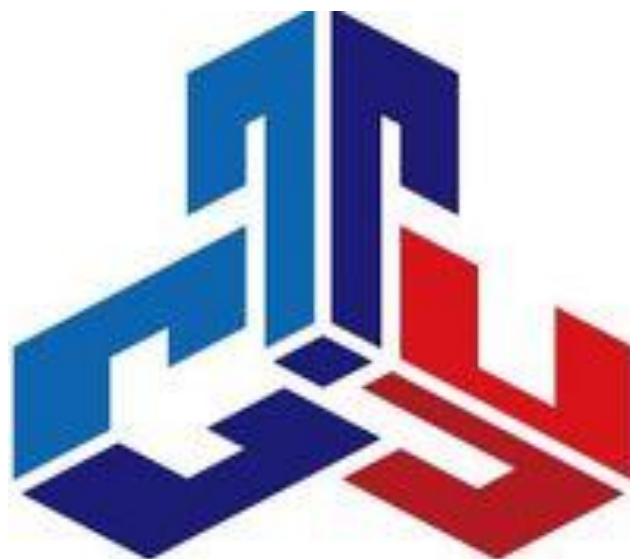


СОВРЕМЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

**методические указания
по решению задач**

Рязань 2018

УДК 621.184
ББК 38.3
Т 38

Техническая термодинамика. Методические указания по решению задач/сост. Ромашова И. А. к.х.н, проф. Ширяев А. Г.,
Совр. техн. универ-т. - Рязань, 2018. - 38 с.-50экз

Рецензент: доцент А.В.Брыков

В пособии рассмотрены основные законы и определения термодинамики, проанализированы термодинамические аспекты работы поршневых двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных двигателей, паровых теплосиловых установок, компрессоров. Рассмотрены основные термодинамические процессы с идеальными и реальными газами. Содержится информация об основах термодинамики необратимых процессов.

*Печатается по решению Ученого Совета
Современного технического университета.*

УДК621.184
ББК 31.3
Т 38

© И.А.Ромашова, А.Г. Ширяев
© Современный технический
университет

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ΔH_f^0 – стандартная энтальпия образования вещества при $T = 298 \text{ K}$, кДж/моль

ΔH_r^0 – изменение энтальпии в реакции при стандартных условиях, кДж

$\Delta H_{\text{пл}}^0$ – молярная энтальпия плавления вещества, кДж/моль

$\Delta H_{\text{исп}}^0$ – молярная энтальпия испарения вещества, кДж/моль

$S^0(\text{B})$ – стандартная энтропия вещества при $T = 298 \text{ K}$, Дж/моль·К

ΔS_r^0 – изменение энтропии в реакции при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$), Дж/К

ΔG_f^0 – стандартная энергии Гиббса образования вещества при $T = 298 \text{ K}$, кДж/моль

ΔG_r^0 – изменение энергии Гиббса реакции при стандартных условиях, кДж

T – температура, К

P – давление, Па

$m(\text{B})$ – масса вещества с формульной единицей В

$M(\text{B})$ – молярная масса вещества, г/моль

$n(\text{B}) = m(\text{B})/M(\text{B})$ – количество вещества, моль

$V^0(B)$ – объем газообразного вещества при нормальных условиях

$V_m^0(B)$ – молярный объем газообразного вещества при нормальных условиях, л/моль

$Z(B)$ – эквивалентное число

$n_{\text{эк}}(B) = n(B) \cdot Z(B)$ – количество вещества эквивалентов, моль-эк

$M_{\text{эк}}(B) = M(B) / Z(B)$ – молярная масса вещества эквивалентов, г/моль-эк

$V_{\text{эк}}^0(B) = V_m^0(B) / Z(B)$ – молярный объем эквивалентов газообразного вещества, л/моль-эк (н.у.)

(н.у.) – нормальные условия, $T=273\text{K}$, $P=101,3\text{кПа}$

(с.у.) – стандартные условия, $T=298\text{K}$, $P=101,3\text{кПа}$

С.О.(Э) – степень окисления элемента

I. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Теоретическая часть

В процессах химических превращений веществ из исходных реагентов (начальное состояние химической системы) в продукты реакции (конечное состояние) происходит изменение числа и свойств химических связей, а значит, и изменение энергии системы. Поэтому любая химическая реакция характеризуется некоторым энергетическим эффектом. Обычно энергетический эффект представляют как выделение или поглощение теплоты (Q) и называют тепловым эффектом

реакции, хотя в реакции могут изменяться и другие формы энергии (электрическая, электромагнитного излучения).

В изобарных условиях ($p = \text{const}$) тепловой эффект химической реакции Q_p равен изменению энтальпии реакции:

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

Энтальпия и другие термодинамические функции (внутренняя энергия, энтропия, свободная энергия Гиббса) являются *экстенсивными* величинами, т. е. величинами зависящими от количества вещества. Поэтому тепловой эффект химической реакции должен быть соотнесен с определенным числом молей вещества $n(B)$, участвующим в процессе.

При этом количество вещества связано с массой данной порции вещества или с объемом газообразного вещества при нормальных условиях соотношениями:

$$n(B) = m(B) / M(B) \quad (1),$$

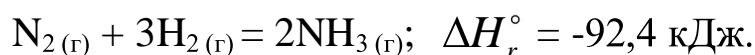
$$n(B) = V^0(B) / 22,4. \quad (2).$$

Таким образом, *тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$ и стандартных условиях ($p = 1 \text{ атм} = 101323 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$, газ идеальный), отнесенный к тем количествам веществ, которые указаны в уравнении реакции, называется стандартной энтальпией химической реакции $\Delta H_r^\circ(B)$ и измеряется в Дж или кДж. При этом количество определенного вещества равно соответствующему стехиометрическому коэффициенту в*

уравнении реакции ($\nu(B)$). Если теплота в ходе реакции выделяется $\Delta H_r^\circ < 0$, то реакция называется *экзотермической*.

Если теплота в ходе реакции поглощается, то $\Delta H_r^\circ > 0$ и реакция называется *эндотермической*. Уравнение реакции, записанное с указанием теплового эффекта и агрегатного состояния реагирующих веществ, называется *термохимическим уравнением*.

Например:

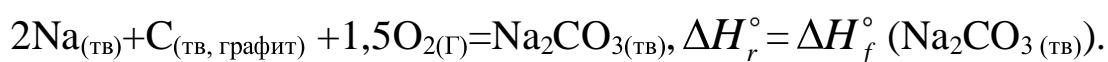


Данная запись означает, что при взаимодействии 1 моль азота ($\nu(\text{N}_2)$) и 3 моль водорода ($\nu(\text{H}_2)$) образуется 2 моль аммиака ($\nu(\text{NH}_3)$) и при этом выделяется соответствующее количество теплоты.

Одной из основных количественных характеристик вещества является его *стандартная энтальпия образования* $\Delta H_f^\circ(B)$. Эти величины молярные, отнесены на 1 моль вещества (кДж/моль) и являются справочными величинами. *Стандартной энтальпией образования сложного вещества называется тепловой эффект изобарного процесса (изменение энтальпии) образования 1 моль вещества при стандартных условиях из соответствующего количества молей простых веществ, находящихся в стандартном состоянии и при стандартных условиях.*

Стандартным состоянием вещества называется такое его химическое и агрегатное состояние, которое наиболее устойчиво при стандартных условиях. Стандартные энтальпии образования простых веществ ΔH_f° (В) принимаются равными нулю.

Например, стандартная энтальпия образования кристаллического Na_2CO_3 (ТВ) равна тепловому эффекту следующей реакции:



Данная запись означает, что при взаимодействии 2 моль твердого натрия (термодинамически устойчивое состояние при стандартных условиях) с 1 моль твердого углерода (графита, а не алмаза) и 1,5 моль газообразного молекулярного кислорода O_2 (стандартное состояние), образуется **1 моль** сложного вещества $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ТВ})}$. Важно, что в правой части уравнения 1 моль сложного вещества, а в левой части соответствующее количество простых веществ в стандартном состоянии (коэффициенты могут быть и дробными).

Зная величины стандартных энтальпий образования участвующих в химической реакции веществ ΔH_f° (В) можно рассчитать энтальпию химической реакции ΔH_r° . В основе расчетов лежит одно из следствий закона Гесса, которое для произвольной реакции:



может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum v_j \Delta H_f^\circ (\text{продукты}) - \sum v_i \Delta H_f^\circ (\text{исходные}) = \\ &= (v_C \Delta H_f^\circ (C) + v_D \Delta H_f^\circ (D)) - (v_A \Delta H_f^\circ (A) + v_B \Delta H_f^\circ (B)) \quad (4). \end{aligned}$$

Первый член этого уравнения является суммой произведений стандартных энтальпий образования продуктов реакции на соответствующие стехиометрические коэффициенты. Второй член – аналогичная сумма для исходных веществ. При расчете ΔH_r° не следует забывать о знаках энтальпий образования и помнить, что полученные величины ΔH_r° относятся к тому числу молей, которые указаны в уравнениях реакций (3).

Проводя ту или иную реакцию, совсем не обязательно берут строго стехиометрические количества реагентов, соответствующие коэффициентам в уравнении реакции $-v(B)$. Количество вещества может быть любым другим - $n(B)$. Тогда другим будет и тепловой эффект, обозначим его ΔH_x° . Но соотношение между количествами реагирующих и образующихся веществ останется прежним. Составим пропорцию:

на $v(B)$ моль вещества \rightarrow изменение энтальпии ΔH_r° ,

на $n(B)$ моль этого вещества \rightarrow изменение энтальпии ΔH_x° .

Решая пропорцию относительно ΔH_x° , получаем:

$$\Delta H_x^\circ = \Delta H_r^\circ \cdot n(\text{B})/v(\text{B}) \quad (5).$$

В данном разделе два основных типа задач:

1. Расчет теплового эффекта процесса $Q = \Delta H_x^\circ$ с использованием соотношения (5) при заданном количестве вещества $n(\text{B})$, массы $m(\text{B})$ или объема $V^0(\text{B})$;
2. Расчет количества вещества (массы, объема) с использованием соотношения (5) при известном количестве выделяемой или поглощаемой теплоты ΔH_x° .

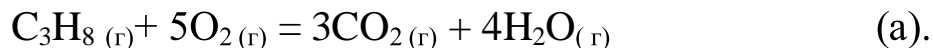
И в том и в другом случае энтальпия реакции рассчитывается по уравнению (4) с использованием справочных данных для $\Delta H_f^\circ(\text{B})$.

В приведенных задачах предполагается, что зависимостью величин энтальпии реакции от температуры можно пренебречь, а условия проведения процесса близки к стандартным.

Примеры решения задач

Задача 1. Какое количество теплоты выделится при сгорании 1 м³ (н.у.) природного газа, состоящего из пропана C₃H₈ (50%) и бутана C₄H₁₀ (50%)? В обоих случаях продуктами реакции являются CO_{2(г)} и H₂O_(г). В результате сгорания какого газа выделяется больше теплоты?

Решение. Запишем уравнение реакции горения пропана и расставим стехиометрические коэффициенты:



Рассчитаем по соотношению (4) энтальпию реакции ΔH_r° , т.е. количество теплоты, выделившейся при взаимодействии по уравнению реакции 1 моль C_3H_8 с 5 моль O_2 :

$$\Delta H_r^\circ = 3 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) + 4 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{г})) - 5 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{г})).$$

Данные для $\Delta H_f^\circ(\text{В})$ берем из справочной таблицы.

Заметим, что $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{г})) = 0$, т.к. это простое вещество в стандартном состоянии и при стандартных условиях.

$$\Delta H_r^\circ (\text{а}) = 3(-393,5) + 4(-241,8) - (-103,9) = - 2043,8 \text{ кДж}.$$

По условию задачи объем пропана составляет 50% от объема газовой смеси $V^0(\text{C}_3\text{H}_8) = 1 \cdot 50/100 = 0,5 \text{ м}^3 = 500 \text{ л}$.

Найдем количество вещества вступившего в реакцию пропана:

$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = V^0(\text{C}_3\text{H}_8)/22,4 = 500/22,4 = 22,3 \text{ моль}.$$

Обратите внимание на то, что объем должна быть выражен в литрах, поскольку единицей измерения молярного объема V_m^0 является л/моль.

Составим пропорцию (5):

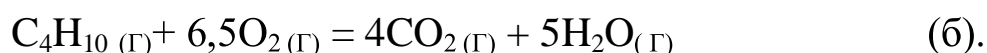
по уравнению на 1 моль $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow$ выделяется $\Delta H_r^\circ (\text{а})$ кДж,

по условию на 22,3 моль $C_3H_8 \rightarrow$ выделяется ΔH_x° (а) кДж.

Вычислив по пропорции ΔH_x° , получаем:

$$\Delta H_x^\circ (a) = \Delta H_r^\circ (a) \cdot 22,3/1 = -2043,8 \cdot 22,3 = -45576,7 \text{ кДж.}$$

Аналогичные расчеты проведем для реакции с бутаном:



$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ (б) &= 4 \Delta H_f^\circ (CO_2(\Gamma)) + 5 \Delta H_f^\circ (H_2O(\Gamma)) - \Delta H_f^\circ (C_4H_{10}(\Gamma)) = \\ &= 4(-393,5) + 5(-241,8) - (-124,7) = -2658,3 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$V^0(C_4H_{10}) = 1 \cdot 50/100 = 0,5 \text{ м}^3 = 500 \text{ л.}$$

$$n(C_4H_{10}) = V^0(C_4H_{10}) / V_m^0 = 500/22,4 = 22,3 \text{ моль.}$$

Вычисляем по пропорции (5) количество теплоты, выделяющейся при сгорании 500л бутана:

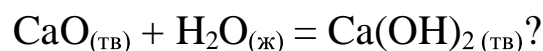
$$\Delta H_x^\circ (б) = \Delta H_r^\circ (б) \cdot n(C_4H_{10}) / \nu(C_4H_{10}) = -2658,3 \cdot 22,3/1 = -59280,1 \text{ кДж.}$$

Ответ. Суммарное количество выделившейся теплоты

$$Q = \Delta H_x^\circ (a) + \Delta H_x^\circ (б) = (-45576,7) + (-59280,1) = -104856,8 \text{ кДж.}$$

При сгорании одинакового количества пропана и бутана, в реакции (б) выделяется больше теплоты, $\Delta H_r^\circ (б) < \Delta H_r^\circ (a)$, т.е. теплотворная способность бутана как топлива выше.

Задача 2. Какое количество теплоты выделится (или поглотится) при получении 10 кг гашеной извести по реакции:



Решение. Рассчитаем по табличным данным энтальпию реакции ΔH_r° , т.е. тепловой эффект при взаимодействии 1 моль CaO и 1 моль H₂O с образованием 1 моль Ca(OH)₂:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{Ca(OH)}_{2(\text{ТВ})}) - \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta H_f^\circ (\text{CaO}_{(\text{ТВ})}) = 986,2 - (-285,8) - (-635,1) = -986,2 + 920,1 = -65,3 \text{ кДж.}$$

Поскольку для данной реакции $\Delta H_r^\circ < 0$, теплота выделяется.

Рассчитаем число молей Ca(OH)₂, образующихся в процессе:

$$n(\text{Ca(OH)}_2) = m(\text{Ca(OH)}_2)/M(\text{Ca(OH)}_2) = 10000/74 = 135,1 \text{ моль.}$$

Обратите внимание, что масса вещества должна быть выражена в граммах, поскольку единицей измерения молярной массы M(B) является г/моль.

Составим пропорцию и решим ее относительно ΔH_x° :

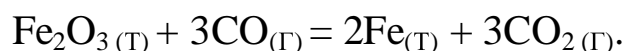
по уравнению на 1 моль Ca(OH)₂ → выделяется ΔH_r° кДж,

по условию на 135,1 моль Ca(OH)₂ → выделяется ΔH_x° кДж.

$$\Delta H_x^\circ = \Delta H_r^\circ \cdot n(\text{Ca(OH)}_2)/\nu(\text{Ca(OH)}_2) = -65,3 \cdot 135,1 = -8822 \text{ кДж.}$$

Ответ. Выделится 8822 кДж теплоты.

Задача 3. При получении железа в доменной печи протекает процесс:



Рассчитайте, какая масса железа образуется и какой объем

углекислого газа выделится (при н.у.), если в процессе выделилось 1000 кДж теплоты.

Решение. Из условия следует, что $\Delta H_x^0 = -1000$ кДж, т. к. реакция экзотермическая и теплота выделяется.

Рассчитаем по табличным данным энтальпию реакции ΔH_r^0 :

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= 3 \Delta H_f^0 (\text{CO}_2(\text{г})) - \Delta H_f^0 (\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т})) - 3 \Delta H_f^0 (\text{CO}(\text{г})) = \\ &= 3(-393,5) - (-821,3) - 3(-110,5) = -27,7 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Составим пропорцию (5):

по уравнению на 2 моль Fe \rightarrow выделяется ΔH_r^0 кДж,

по условию на n моль Fe \rightarrow выделяется ΔH_x^0 кДж.

Вычислив по пропорции n(Fe), получаем:

$$n(\text{Fe}) = \Delta H_x^0 \cdot \nu(\text{Fe}) / \Delta H_r^0 = (-1000 \cdot 2) / (-27,7) = 72,2 \text{ моль.}$$

Теперь найдем массу железа по соотношению:

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = 72,2 \cdot 56 = 4043 \text{ г} = 4,043 \text{ кг.}$$

Аналогично по пропорции (5) вычислим количество CO₂:

$$n(\text{CO}_2) = \Delta H_x^0 \cdot \nu(\text{CO}_2) / \Delta H_r^0 = (-1000) \cdot 3 / (-27,7) = 108,3 \text{ моль.}$$

Можно составить и другую пропорцию:

по уравнению на $\nu(\text{Fe}) = 2$ моль $\rightarrow \nu(\text{CO}_2) = 3$ моль,

по условию на n(Fe) = 72,2 моль \rightarrow n(CO₂) моль.

$$n(\text{CO}_2) = 72,2 \cdot 3/2 = 108,3 \text{ моль.}$$

Объем газа при н.у. находим умножением количества вещества

на молярный объем :

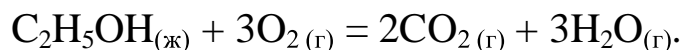
$$V^0(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot V_{\text{м}}^0 = 108,3 \cdot 22,4 = 2426 \text{ л.}$$

Ответ. $m(\text{Fe}) = 4043 \text{ г, } V^0(\text{CO}_2) = 2426 \text{ л.}$

Задача 4 . При сгорании 100 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ выделилось 2680 кДж теплоты и образовались газообразные CO_2 и H_2O . Напишите термохимическое уравнение.

Решение. Написать термохимическое уравнение - значит составить уравнение химической реакции и указать соответствующий именно этому уравнению тепловой эффект. Данная задача не предполагает использование справочных данных, можно обойтись и без них.

Запишем уравнение реакции и расставим коэффициенты:



По условию задачи при взаимодействии определенной порции вещества *выделилось* некоторое количество теплоты, т. е. $\Delta H_x^\circ = -2680 \text{ кДж.}$

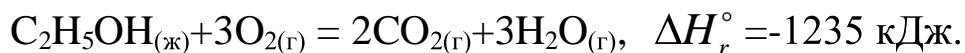
Найдем количество вступившего в реакцию вещества:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 100 / 46 = 2,17 \text{ моль.}$$

Рассчитаем по пропорции (5) энтальпию данной реакции:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_x^\circ \cdot \nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (-2680) \cdot 1 / 2,17 = 1235 \text{ кДж.}$$

Ответ. Термохимическое уравнение запишется так:



III. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Теоретическая часть

1). Рассчитать стандартную энтальпию образования какого-либо вещества ΔH_f° (B) можно с использованием выражения (4) (см. раздел II), известного как одно из следствий закона Гесса. При этом необходимо знать энтальпии образования всех остальных веществ и величину энтальпии реакции ΔH_r° . Выразим из уравнения (4) величину стандартной энтальпии образования вещества B ΔH_f° (B):

$$\Delta H_f^\circ$$
 (B) = ($v_C \Delta H_f^\circ$ (C) + $v_D \Delta H_f^\circ$ (D) - $v_A \Delta H_f^\circ$ (A) - ΔH_r°) / v_B .

При этом величину ΔH_r° можно вычислить по пропорции (5), если известно количество выделившейся или поглотившейся теплоты ΔH_x° на определенное количество любого участвующего в реакции вещества n (B).

2). Другой путь расчета стандартной энтальпии образования или теплового эффекта реакции – построение искомого уравнения реакции из определенного набора химических

реакций, для которых тепловые эффекты ΔH_r° известны.

Поскольку энтальпия реакции есть функция состояния при $p, T = \text{const}$ и не зависит от пути процесса, т.е. числа и последовательности промежуточных стадий, термохимическими уравнениями можно оперировать также, как и алгебраическими. Уравнения химических реакций и соответствующие им тепловые эффекты можно складывать, вычитать, умножать на соответствующие коэффициенты. Решение заключается в построении такой алгебраической суммы данных уравнений реакций, которая соответствует искомому уравнению реакции. Тогда и тепловой эффект искомой реакции будет равен алгебраической сумме известных тепловых эффектов.

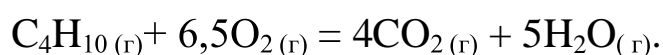
Оба способа основаны на одном принципе, вытекающем из I закона термодинамики и закона Гесса, – нахождении неизвестного теплового эффекта путем построения термохимического цикла. Только в первом случае заданными являются термохимические уравнения образования 1 моль сложных веществ из простых веществ в стандартном состоянии. Во втором случае могут быть любые другие уравнения с участием этих веществ.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте стандартную энтальпию образования

газообразного бутана C_4H_{10} , если при его сгорании образовались 224 л (н.у.) оксида углерода $CO_{2(g)}$, газообразная вода и выделилось 6647 кДж теплоты. Стандартные энтальпии образования $\Delta H_f^\circ (CO_{2(g)})$ и $\Delta H_f^\circ (H_2O_{(г)})$ известны.

Решение. Запишем уравнение реакции горения бутана и расставим стехиометрические коэффициенты:



При такой записи уравнения тепловой эффект реакции относится на 1 моль C_4H_{10} .

Запишем выражение для расчета теплового эффекта реакции:

$$\Delta H_r^\circ = 4 \Delta H_f^\circ (CO_{2(g)}) + 5 \Delta H_f^\circ (H_2O_{(г)}) - \Delta H_f^\circ (C_4H_{10(g)}).$$

Стандартная энтальпия образования $O_{2(g)}$ равна нулю. Величины $\Delta H_f^\circ (CO_{2(g)})$ и $\Delta H_f^\circ (H_2O_{(г)})$ берем из справочной таблицы.

Искомой величиной является $\Delta H_f^\circ (C_4H_{10(g)})$. Выразим уравнение относительно искомой величины:

$$\Delta H_f^\circ (C_4H_{10(g)}) = 4 \Delta H_f^\circ (CO_{2(g)}) + 5 \Delta H_f^\circ (H_2O_{(г)}) - \Delta H_r^\circ.$$

Теперь необходимо найти величину ΔH_r° из условия задачи.

Рассчитаем количество вещества оксида углерода:

$$n(CO_2) = V^0(CO_2) / V_m^0 = 224 / 22,4 = 10 \text{ моль.}$$

Воспользуемся пропорцией (5) и найдем тепловой эффект записанной нами реакции:

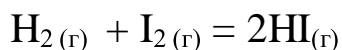
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_x^\circ \cdot \nu(\text{CO}_2) / n(\text{CO}_2) = (-6647) \cdot 4/10 = -2659 \text{ кДж.}$$

Теперь подставим данные в записанное нами ранее выражение:

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4(-393,5) + 5(-241,8) - (-2659) = -124 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ. $\Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}) = -124 \text{ кДж/моль.}$

Задача 2. При взаимодействии 508 г йода по реакции:



выделилось 20,4 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную энтальпию образования йодистого водорода, если известна энтальпия сублимации йода $\Delta H^\circ_{\text{субл}}(\text{I}_2) = 62 \text{ кДж/моль.}$

Решение. Запишем выражение для расчета теплового эффекта реакции:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (\text{HI}_{(\text{г})}) - \Delta H_f^\circ (\text{H}_{2(\text{г})}) - \Delta H_f^\circ (\text{I}_{2(\text{г})}).$$

Искомой величиной является $\Delta H_f^\circ (\text{HI}_{(\text{г})})$. Стандартная энтальпия образования водорода $\Delta H_f^\circ (\text{H}_{2(\text{г})})=0$, т.к. это простое вещество в стандартном состоянии. Для йода за стандартное принято твердое состояние, а не газообразное. Но нам известна энтальпия сублимации йода, т.е тепловой эффект процесса:

$$\text{I}_{2(\text{тв})} = \text{I}_{2(\text{г})}, \Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ_{\text{субл}}(\text{I}_2) = \Delta H_f^\circ (\text{I}_{2(\text{г})}) = 62 \text{ кДж/моль.}$$

Для расчета энтальпии образования HI необходимо знать

тепловой эффект реакции ΔH_r° , в которой он образуется.

Рассчитаем количество молей вступившего в реакцию йода:

$$n(\text{I}_2) = m(\text{I}_2) / M(\text{I}_2) = 508 / 254 = 2 \text{ моль.}$$

Составим пропорцию:

по уравнению на $\nu(\text{I}_2)$ моль \rightarrow выделяется ΔH_r° кДж,

по условию на $n(\text{I}_2)$ моль \rightarrow выделяется ΔH_x° кДж.

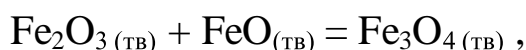
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_x^\circ \cdot \nu(\text{I}_2) / n(\text{I}_2) = (-20,4) \cdot 1 / 2 = -10,2 \text{ кДж.}$$

Теперь можно найти искомую величину из выражения для расчета теплового эффекта реакции:

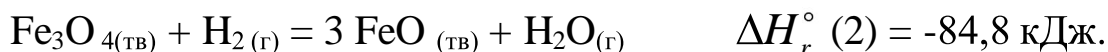
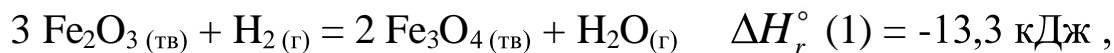
$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ (\text{HI}_{(г)}) &= (\Delta H_r^\circ + \Delta H_f^\circ (\text{I}_{2(г)})) / \nu(\text{HI}_{(г)}) = (-10,2 + 62) / 2 = \\ &= 25,9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ. $\Delta H_f^\circ (\text{HI}_{(г)}) = 25,9 \text{ кДж/моль.}$

Задача 3. Определите тепловой эффект ΔH_r° реакции

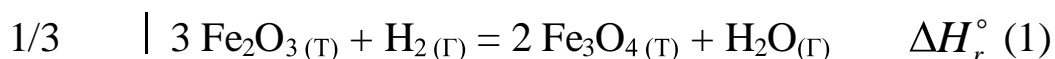


используя следующие данные:

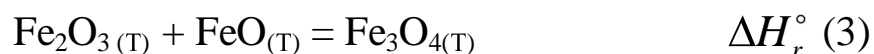


Решение. Решение заключается в построении такой алгебраической суммы данных термохимических уравнений реакций, которая соответствует искомому уравнению реакции.

Разделим оба уравнения на 3 (или умножим на 1/3), тем самым приведем к одному молю каждого из оксидов Fe₂O₃ и FeO, как в искомом уравнении. Вычтем из первого уравнения второе и получим искомое:



—



Внимание, при переносе формульной единицы из одной части уравнения в другую знак перед ней, естественно, меняется.

Тогда тепловой эффект $\Delta H_r^\circ(3)$ тоже равен алгебраической сумме заданных тепловых эффектов:

$$\Delta H_r^\circ(3) = 1/3(\Delta H_r^\circ(1) - \Delta H_r^\circ(2)) = 1/3(-13,3 - 84,8) = -32,7 \text{ кДж.}$$

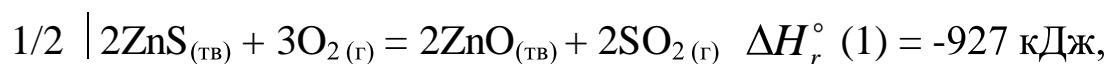
Ответ. Тепловой эффект реакции $\Delta H_r^\circ(3) = -32,7 \text{ кДж.}$

Задача 4. Определите стандартную энтальпию образования сульфата цинка $\Delta H_f^\circ(\text{ZnSO}_{4(\text{ТВ})})$ по следующим данным:

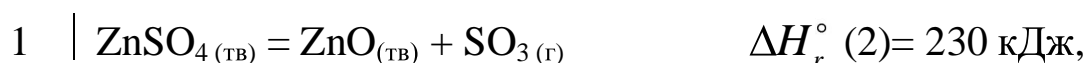




Решение. Определить $\Delta H_f^\circ(\text{ZnSO}_4)$ – значит надо рассчитать тепловой эффект такой реакции, в которой 1 моль этого вещества образуется из простых веществ в их стандартном состоянии ($\text{Zn}_{(\text{тв})}$, $\text{S}_{(\text{тв})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$). Для этого, как и в предыдущей задаче, скомбинируем заданные уравнения реакций таким образом, чтобы в итоге получилось искомое уравнение.



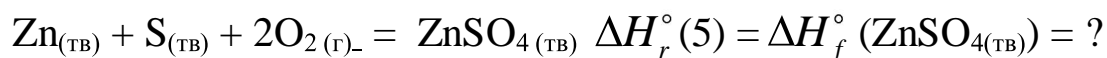
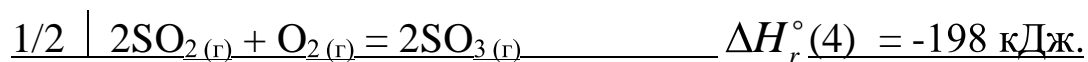
–



–



+



Тогда искомая энтальпия образования ZnSO_4 равна алгебраической сумме заданных тепловых эффектов:

$$\Delta H_f^\circ(\text{ZnSO}_4) = 1/2 \Delta H_r^\circ(1) - \Delta H_r^\circ(2) - \Delta H_r^\circ(3) - 1/2 \Delta H_r^\circ(4) = = 1/2(-927) - 230 - 189 - 1/2(-198) = -981,5 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ. $\Delta H_f^\circ(\text{ZnSO}_4) = -981,5 \text{ кДж/моль.}$

IV. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ

Теоретическая часть

В задачах данного раздела предполагается, что зависимостью величин энтропии реакции от температуры можно пренебречь, а условия проведения процесса мало отличаются от стандартных. Поэтому для расчета изменения энтропии в реакции можно использовать соотношение:

$$\Delta S(T) \approx \Delta S_r^\circ = \sum \nu_j S_j^\circ - \sum \nu_i S_i^\circ \quad (6).$$

Первый член этой разности является суммой произведений стандартных энтропий продуктов реакции на соответствующие стехиометрические коэффициенты. Второй член – аналогичная сумма для исходных веществ. Например, стандартная энтропия реакции $A + 2B = 3C$ рассчитывается по выражению:
$$\Delta S_r^\circ = 3S^\circ(C) - S^\circ(A) - 2S^\circ(B).$$

Определить направление самопроизвольного процесса в *изолированной* системе можно путем расчета величины ΔS_r° . Если $\Delta S_r^\circ > 0$, то самопроизвольной будет прямая реакция, при

$\Delta S_r^\circ < 0$ – обратная.

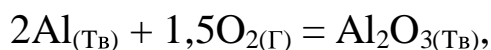
Энтальпия $\Delta H_{ф.п.}^\circ$ и энтропия $\Delta S_{ф.п.}^\circ$ фазового перехода соединения связаны между собой соотношением:

$$\Delta H_{ф.п.}^\circ = T_{ф.п.} \cdot \Delta S_{ф.п.}^\circ \quad (7).$$

Здесь $T_{ф.п.}$ – температура фазового перехода, К.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте изменение энтропии в процессе протекания реакции:



$$S^\circ \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 28,3 \quad 205,0 \quad 50,9$$

если известно, что при нормальных условиях израсходовалось 5 литров кислорода.

Решение. Найдем стандартную энтропию указанной реакции.

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ (\text{Al}_2\text{O}_{3(Тв)}) - 2 S^\circ (\text{Al}_{(Тв)}) - 1,5 S^\circ (\text{O}_{2(Г)}) =$$

$$50,9 - 2 \cdot 28,3 - 1,5 \cdot 205,0 = -313,2 \text{ Дж/К}.$$

Это изменение энтропии соответствует расходу по реакции $22,4 \cdot 1,5 = 33,6$ литров кислорода (1 моль газа при н.у. занимает объем 22,4 литра). Теперь можно составить пропорцию:

$$\text{по уравнению: } 33,6 \text{ л} \rightarrow -313,2 \text{ Дж/К} \quad \Delta S_r^\circ = -313,2 \text{ Дж/К}$$

по условию: $5 \text{ л} \rightarrow \Delta S_x^\circ \text{ Дж/К}$

Решив пропорцию относительно ΔS_x° получаем:

$$\Delta S_x^\circ = 5 \cdot (-313,2) / 33,6 = -46,6 \text{ Дж/К}$$

Ответ. Изменение энтропии составит -46,6 Дж/К.

Задача 2. Определить $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})})$, если известно что при испарении 9 граммов воды при с.у. поглощается 17,7 кДж тепла, а $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}) = 70,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Решение. Найдем молярную теплоту испарения, учитывая, что 9 г воды составляет $9/M(\text{H}_2\text{O}) = 9/18 = 0,5$ моля. Составим пропорцию:

$$0,5 \text{ моля} \rightarrow 17,7 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ моль} \rightarrow x \text{ кДж}$$

Отсюда: $x = 1 \cdot 17,7 / 0,5 = 35,4 \text{ кДж/моль} = \Delta H_{\text{исп}}$. Стандартным условиям отвечает температура 298 К. Согласно соотношению

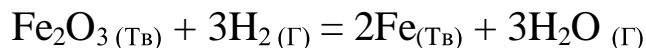
$$(7) \quad \Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} / T = 35,4 / 298 = 0,119 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К} = 119 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

$$\text{Далее, } \Delta S_{\text{исп}} = S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}).$$

$$\text{Поэтому } S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}) = \Delta S_{\text{исп}} + S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}) = 119 + 70,0 = 189 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Ответ. $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}) = 189 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Задача 3. Определить направление самопроизвольного процесса в изолированной системе для следующей реакции:



$$S^\circ \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 89,9 \quad 130,6 \quad 27,1 \quad 188,7$$

Решение. Направление самопроизвольного процесса в изолированной системе определяется знаком изменения энтропии. Найдем стандартную энтропию заданной реакции.

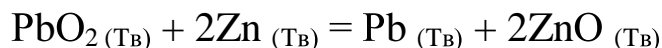
$$\Delta S_r^\circ = 3 S^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{Г})) + 2 S^\circ (\text{Fe}(\text{Т})) - S^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Т})) - 3 S^\circ (\text{H}_2(\text{Г})) = 3 \cdot 188,7 + 2 \cdot 27,1 - 89,9 - 3 \cdot 130,6 = 138,6 \text{ Дж/К.}$$

Ответ. Поскольку для заданной реакции $\Delta S_r^\circ > 0$, в изолированной системе самопроизвольно может протекать прямая реакция.

Задача 4. Смешали 1 моль $\text{PbO}_2(\text{Т})$ с 2 молями цинка при 25°C . Рассчитайте энтропию получившейся системы, предполагая:

а) полное отсутствие химического взаимодействия между этими веществами;

б) полное превращение этих веществ по реакции:



$$S^\circ \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 76,4 \quad 42,0 \quad 65,0 \quad 43,5$$

Решение. В случае а) энтропия системы будет равна суммарной энтропии веществ, составляющих систему, (реагентов) с учетом их количества. Таким образом, для заданной системы в

отсутствие взаимодействия:

$$S_a^\circ = S^\circ (\text{PbO}_{2(\text{TВ})}) + 2 \cdot S^\circ (\text{Zn}_{(\text{TВ})}) = 76,4 + 2 \cdot 42,0 = 160,4 \text{ Дж/К.}$$

В случае б) энтропия системы будет равна суммарной энтропии продуктов реакции:

$$S_b^\circ = S^\circ (\text{Pb}_{(\text{TВ})}) + 2 \cdot S^\circ (\text{ZnO}_{(\text{TВ})}) = 65,0 + 2 \cdot 43,5,0 = 152,0$$

Дж/К

Ответ. а) $S_a^\circ = 160,4$ Дж/К, б) $S_b^\circ = 152,0$ Дж/К.

V. НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Теоретическая часть

В задачах данного раздела предполагается, что зависимостью величин энтальпии и энтропии реакции от температуры можно пренебречь. Поэтому энергия Гиббса химической реакции при заданной температуре может быть рассчитана по соотношению:

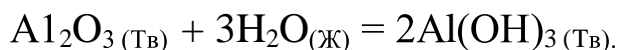
$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \quad (8).$$

Здесь T – температура К, ΔH_r° и ΔS_r° – стандартные энтальпия и энтропия реакции.

Возможность и направленность протекания реакции при заданной температуре определяется знаком величины ΔG_r° . Реакция возможна в прямом направлении, если $\Delta G_r^\circ < 0$. Иначе, если $\Delta G_r^\circ > 0$, то возможна реакция в обратном направлении. Влияние температуры на вероятность протекания реакции определяется знаком величины ΔS_r° . Если $\Delta S_r^\circ < 0$, то вероятность прямой реакции уменьшается с увеличением температуры. При уменьшении температуры вероятность увеличивается. Если $\Delta S_r^\circ > 0$, вероятность растет при увеличении и уменьшается при уменьшении температуры. При сравнении вероятности реакции, более вероятной будет реакция, отвечающая меньшему значению ΔG_r° . Температурой начала реакции называется величина $T_{н.р.} = \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ > 0$. Если $\Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ < 0$, температуры начала реакции не существует. При решении задач на сравнение устойчивости соединений следует принимать во внимание, что из сравниваемых соединений наибольшей термодинамической устойчивостью будет обладать то соединение, энергия Гиббса реакции разложения которого будет больше.

Примеры решения задач

Задача 1. Возможно ли взаимодействие оксида алюминия с водой при 100⁰С по реакции:



$$\Delta H_f^\circ \text{ кДж/моль} \quad -1675,0 \quad -285,8 \quad -1295,0$$

$$S^\circ \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 50,9 \quad 70,0 \quad 70,0$$

Как повлияет на вероятность протекания этой реакции повышение температуры?

Решение. Для решения задачи необходимо определить величину ΔG_r° по соотношению (8).

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (\text{Al}(\text{OH})_3_{(\text{ТВ})}) - \Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{ТВ})}) - 3 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}) = 2 \cdot (-1295,0) + 1675,0 + 3 \cdot 285,8 = -57,6 \text{ кДж}.$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 S^\circ (\text{Al}(\text{OH})_3_{(\text{ТВ})}) - S^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{ТВ})}) - 3 S^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}) = 2 \cdot 70,0 - 50,9 - 3 \cdot 70,0 = -120,9 \text{ Дж/К}.$$

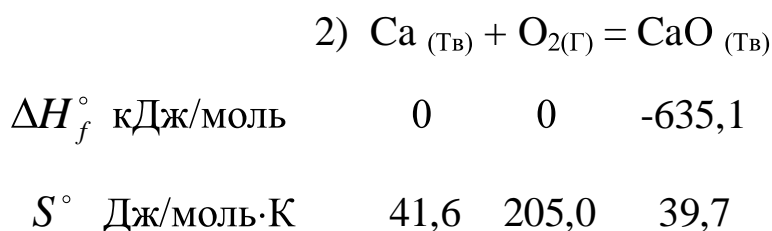
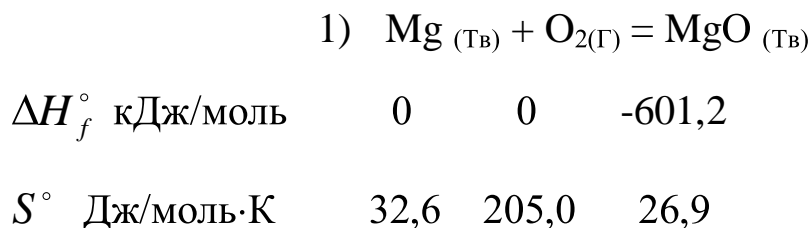
Учитывая, что 100⁰С = 373,15 К и соотношение размерностей ΔH_r° и ΔS_r° получим: $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -57,6 + 373,15 \cdot 120,9 \cdot 10^{-3} = -12,486 \text{ кДж}.$

Поскольку $\Delta S_r^\circ < 0$, увеличение температуры уменьшит вероятность протекания реакции.

Ответ. Так как $\Delta G_r^\circ < 0$, реакция в заданных условиях возможна. Увеличение температуры уменьшит вероятность

протекания реакции.

Задача 2. Какая из двух реакций более вероятна при температуре 298 К?



Решение. Ответить на поставленный вопрос можно, сопоставляя энергии Гиббса указанных реакций. Рассчитаем эти величины.

Для первой реакции: $\Delta H_{r1}^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{MgO}_{(Т)}) = -601,2$ кДж,

$\Delta S_{r1}^\circ = S^\circ (\text{MgO}_{(Т)}) - S^\circ (\text{Mg}_{(Т)}) - S^\circ (\text{O}_{2(Г)}) = 26,9 - 32,6 - 205,0 = -210,7$ Дж/К,

$\Delta G_{r1}^\circ = \Delta H_{r1}^\circ - T \Delta S_{r1}^\circ = -601,2 + 298 \cdot 0,2107 = -538,4$ кДж.

Для второй реакции: $\Delta H_{r2}^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CaO}_{(Т)}) = -635,1$ кДж,

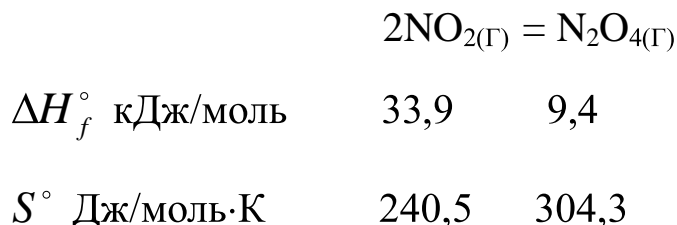
$\Delta S_{r2}^\circ = S^\circ (\text{CaO}_{(Т)}) - S^\circ (\text{Ca}_{(Т)}) - S^\circ (\text{O}_{2(Г)}) = 39,7 - 41,6 - 205,0 = -206,9$ Дж/К,

$$\Delta G_{r2}^{\circ} = \Delta H_{r2}^{\circ} - T \Delta S_{r2}^{\circ} = -635,1 + 298 \cdot 0,2069 = -573,4 \text{ кДж.}$$

Ответ. Поскольку $\Delta G_{r2}^{\circ} < \Delta G_{r1}^{\circ}$ вторая реакция более вероятна.

Задача 3. При какой температуре установится равновесие в системе, содержащей $\text{NO}_{2(\Gamma)}$ и $\text{N}_2\text{O}_{4(\Gamma)}$? В каком направлении будет возможно самопроизвольное протекание реакции, если понизить температуру?

Решение. Запишем уравнение химической реакции:



Определим температуру, отвечающую равновесию.

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} (\text{N}_2\text{O}_{4(\Gamma)}) - 2 \Delta H_f^{\circ} (\text{NO}_{2(\Gamma)}) = 9,4 - 2 \cdot 33,9 = -58,4 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S_r^{\circ} = S^{\circ} (\text{N}_2\text{O}_{4(\Gamma)}) - 2 S^{\circ} (\text{NO}_{2(\Gamma)}) = 304,3 - 2 \cdot 240,5 = -176,7 \text{ Дж.}$$

$$T_{н.р.} = \Delta H_r^{\circ} / \Delta S_r^{\circ} = 58400 / 176,7 = 330,5 \text{ К.}$$

Поскольку $\Delta S_r^{\circ} < 0$, при $T < T_{н.р.}$ реакция возможна в прямом направлении.

Ответ. $T_{н.р.} = 330,5 \text{ К}$, при понижении температуры возможна реакция в сторону образования $\text{N}_2\text{O}_{4(\Gamma)}$.

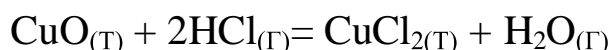
VI. РАСЧЕТ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕЛИЧИН ΔG_f°

Теоретическая часть

В задачах данного раздела неявно предполагается, что химические реакции осуществляются в условиях, когда отклонениями от стандартных условий можно пренебречь. Поэтому для расчета энергии Гиббса реакции можно использовать соотношение:

$$\Delta G_r \approx \Delta G_r^\circ = \sum \nu_j G_{fj}^\circ - \sum \nu_i G_{fi}^\circ \quad (9).$$

Первый член этой разности является суммой произведений стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции на соответствующие стехиометрические коэффициенты. Второй член – аналогичная сумма для исходных веществ. Например, для реакции



энергия Гиббса рассчитывается по соотношению:

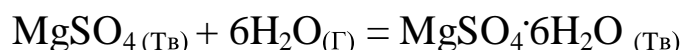
$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(T)}) + \Delta G_f^\circ (\text{CuCl}_{2(T)}) - 2 \Delta G_f^\circ (\text{HCl}_{(T)}) - \Delta G_f^\circ (\text{CuO}_{(T)})$$

Сравнительная устойчивость химических соединений, направленность химических процессов, возможность их осуществления и сравнительная вероятность их

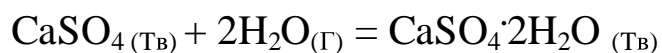
протекания определяются так же, как в предыдущем разделе.

Примеры решения задач

Задача 1. Кристаллогидраты сульфатов магния и кальция образуются по реакциям:



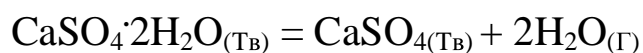
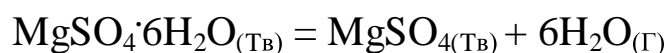
$$\Delta G_f^\circ \text{ кДж/моль} \quad -1173,3 \quad -228,6 \quad -2635,1$$



$$\Delta G_f^\circ \text{ кДж/моль} \quad -1322,0 \quad -228,6 \quad -1797,0$$

Определить, какой из этих кристаллогидратов более устойчив к обезвоживанию при 25°C.

Решение. Реакции обезвоживания кристаллогидратов, являются обратными по отношению к приведенным выше. Таким образом, для решения задачи следует проверить устойчивость кристаллогидратов по отношению к следующим реакциям:



Определим величины ΔG_r° для этих реакций. В соответствии с выражением (9):

$$\text{для первой реакции } \Delta G_r^\circ = 6 \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}) + \Delta G_f^\circ (\text{MgSO}_{4(\text{ТВ})}) -$$

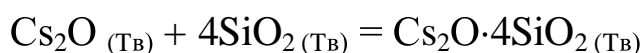
$$\Delta G_f^\circ (\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}) = 6 \cdot (-228,6) - 1173,3 + 2635,1 = 90,2 \text{ кДж};$$

для второй реакции $\Delta G_r^\circ = 2 \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}) + \Delta G_f^\circ (\text{CaSO}_{4(\text{ТВ})}) - \Delta G_f^\circ (\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}) = 2 \cdot (-228,6) - 1322,0 + 1797,0 = 17,8$ кДж.

Поскольку ΔG_r° для первой реакции больше, чем для второй, кристаллогидрат магния более устойчив к обезвоживанию.

Ответ. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$ более устойчив.

Задача 2. Определить направление самопроизвольного процесса при 25°C



ΔG_f° кДж/моль -274,5 -856,7 -4058,4

Найти величину изменения энергии Гиббса системы, если известно, что в этом процессе израсходовалось (или образовалось) 3 кг оксида кремния.

Решение. Для определения направления самопроизвольного процесса рассчитаем энергию Гиббса заданной реакции.

$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_{2(\text{ТВ})}) - \Delta G_f^\circ (\text{Cs}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}) - 4 \Delta G_f^\circ (\text{SiO}_{2(\text{ТВ})}) = -4058,4 + 274,5 + 4 \cdot 856,7 = -357,1$ кДж. Так как $\Delta G_r^\circ < 0$, самопроизвольной является прямая реакция.

Для ответа на второй вопрос задачи необходимо составить пропорцию. $M(\text{SiO}_2) = 60$ г/моль. Согласно уравнению, при участии в реакции четырех молей, т.е. $4 \cdot 60 = 240$ граммов

оксида кремния изменение энергии Гиббса системы составит -357,1 кДж. Требуется найти изменение энергии Гиббса отвечающее реакции 3000 г оксида кремния. Поэтому пропорция имеет вид:

по уравнению: $240 \text{ г} \rightarrow -357,1 \text{ кДж}$

по условию: $3000 \text{ г} \rightarrow x \text{ кДж}$

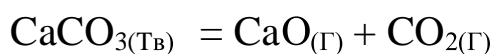
Отсюда $x = 3000 \text{ г} \cdot (-357,1 \text{ кДж}) / 240 \text{ г} = -4463,87 \text{ кДж}$.

Ответ. Самопроизвольной является прямая реакция, $\Delta G^\circ = -4463,87 \text{ кДж}$.

Задача 3. Определите, какой из двух процессов может осуществляться в прямом направлении при 25°C? Как повлияет на вероятность протекания этого процесса увеличение температуры?



ΔG_f° кДж/моль -379,3 -300,2 -1001,2



ΔG_f° кДж/моль -1128,4 -603,5 -394,4

Решение. Определим величины энергии Гиббса этих реакций. Для первой реакции:

$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{NaSO}_{3(\text{ТВ})}) - \Delta G_f^\circ (\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}) - \Delta G_f^\circ (\text{SO}_{2(\text{ТВ})}) = -1001,2 + 379,3 + 300,2 = -321,7 \text{ кДж}$.

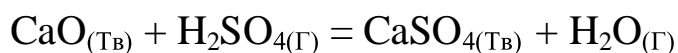
Для второй реакции:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{CO}_2 (\text{Г})) - \Delta G_f^\circ (\text{CaO}_{(\text{ТВ})}) - \Delta G_f^\circ (\text{CaCO}_{3(\text{ТВ})}) = 394,4 - 603,5 + 1128,4 = 130,5 \text{ кДж.}$$

Таким образом, для первой реакции $\Delta G_r^\circ < 0$, для второй $\Delta G_r^\circ > 0$. Это означает, что в прямом направлении может осуществляться только первый процесс. Для ответа на второй вопрос задачи необходимо определить знак изменения энтропии в этом процессе. Так как в результате этой реакции уменьшается количество вещества в газовой фазе, то $\Delta S_r^\circ < 0$. В соответствии с уравнением (8) при повышении температуры это приведет к увеличению ΔG_r° и, следовательно, к снижению вероятности реакции.

Ответ. В прямом направлении может осуществляться первый процесс. При повышении температуры его вероятность уменьшается.

Задача 4. При взаимодействии 10 г оксида кальция с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{Г})}$ по реакции:



$$\Delta G_f^\circ \text{ кДж/моль} \quad -603,5 \quad ? \quad -1322,0 \quad -228,6$$

энергия Гиббса системы уменьшилась на 52,7 кДж. Определить

$$\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{Г})}).$$

Решение. Запишем выражение для энергии Гиббса реакции. $\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}) + \Delta G_f^\circ (\text{CaSO}_{4(\text{ТВ})}) - \Delta G_f^\circ (\text{CaO}_{(\text{ТВ})}) - \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_{4(\Gamma)})$.

В этом уравнении два неизвестных ΔG_r° и $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_{4(\Gamma)})$. Согласно условию задачи при участии в реакции 10 г CaO величина ΔG составляет $-52,7$ кДж. Из уравнения реакции следует, что величина ΔG_r° отвечает участию в реакции одного моля оксида кальция ($M(\text{CaO}) = 56,1$ г/моль). Поэтому пропорция для определения величины ΔG_r° имеет вид:

по условию: $10 \text{ г} \rightarrow -52,7 \text{ кДж}$

по уравнению: $56,1 \text{ г} \rightarrow \Delta G_r^\circ$

Отсюда $\Delta G_r^\circ = -52,7 \cdot 56,1 / 10 = -295,6$ кДж. Выразив из уравнения

величину $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_{4(\Gamma)})$ можно получить:

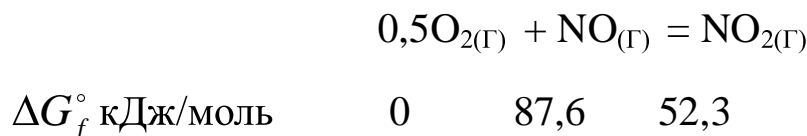
$$\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_{4(\Gamma)}) = \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}) + \Delta G_f^\circ (\text{CaSO}_{4(\text{ТВ})}) - \Delta G_f^\circ (\text{CaO}_{(\text{ТВ})}) - \Delta G_r^\circ = -228,6 - 1322,0 + 603,5 + 295,6 = -651,5 \text{ кДж.}$$

Ответ. $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_{4(\Gamma)}) = -651,5$ кДж.

Задача 5. Уменьшение энергии Гиббса при установлении равновесия в системе при стандартных условиях, состоящей из $\text{O}_{2(\Gamma)}$, $\text{NO}_{(\Gamma)}$, $\text{NO}_{2(\Gamma)}$, составило $44,5$ кДж. Определить, соответствующее изменение объема системы при нормальных

условиях (н.у.).

Решение. Между газами, указанными в условии задачи, возможна следующая реакция:



Для определения направления этой реакции в стандартных условиях рассчитаем величину стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{NO}_{2(\Gamma)}) - \Delta G_f^\circ (\text{NO}_{(\Gamma)}) - 0,5 \Delta G_f^\circ (\text{O}_{2(\Gamma)}) = 52,3 - 87,6 - 0,5 \cdot 0 = -35,3 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta G_r^\circ < 0$, реакция пойдет в прямом направлении. При этом величине $\Delta G_r^\circ = -35,3$ кДж соответствует уменьшение количество вещества газа на 0,5 моля. (0,5 моля $\text{O}_{2(\Gamma)}$ и 1 моль $\text{NO}_{(\Gamma)}$ превратились в 1 моль $\text{NO}_{2(\Gamma)}$).

Уменьшение числа молей в системе, соответствующее $\Delta G^\circ = -35,4$ кДж найдем по пропорции:

по реакции: $-35,3 \text{ кДж} \rightarrow 0,5 \text{ моля}$

по условию: $-44,5 \text{ кДж} \rightarrow x \text{ молей}$

Решив пропорцию получим: $x = 0,5 \cdot 44,5 / 35,3 = 0,630$ моль.

Поскольку при н. у. объем газа занимает 22,4 литра, уменьшение объема системы составит $22,4 \cdot 0,63 = 14,1$ литра.

Ответ. Объем системы уменьшится на 14,1 литра.

Подписано в печать 14.03.18. Формат 84x108/32
Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Усл. Печ. л. – 1,9.
Тираж 50 экз.

Издательство Современного технического университета
390048, г. Рязань, ул. Новоселов, 35А.
(4912) 30-06-30, 30 08 30