

Методические указания для самостоятельной работы ТХ физическая химия
Часть 1
«Основы химической термодинамики»

1. Основы химической термодинамики

1.1. Краткие теоретические сведения

Математическое выражение первого начала термодинамики в интегральной форме имеет вид

$$Q = \Delta U + W,$$

где Q – тепловой эффект процесса, ΔU – изменение внутренней энергии, W – работа.

Выражения для зависимости теплоты и работы от параметров системы – давления P , объема V и температуры T для основных состояний идеального газа приведены в таблице:

Процесс	Работа	Теплота	Уравнение состояния газа
Изотермический	$W = nRT \ln \frac{V_k}{V_i}$	$Q = nRT \ln \frac{P_i}{P_k}$	$PV = \text{const}$
Изохорный	$W = 0$	$Q = nC_V(T_k - T_i)$	$P/T = \text{const}$
Изобарный	$W = P(V_k - V_i)$	$Q = nC_P(T_k - T_i)$	$V/T = \text{const}$
Адиабатический	$W = nC_V(T_k - T_i)$	0	$VP^\gamma = \text{const}$ $TV^{1-\gamma} = \text{const}$ $TP^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$

Примечание: γ – коэффициент адиабаты, $\gamma = C_P/C_V$

При изохорном процессе количество теплоты равно изменению внутренней энергии.

При изобарном процессе количество теплоты связано с изменением внутренней энергии уравнением:

$$Q_P = \Delta U + p\Delta V$$

и называется изменением энтальпии, которое обозначается символом ΔH .

Выражение для взаимосвязи молярной теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении C_P и при постоянном объеме C_V имеет вид:

$$C_P - C_V = R,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме при сравнительно невысоких температурах равна

- для одноатомных молекул $C_V = 3/2R$;
- для двухатомных и линейных многоатомных молекул $C_V = 5/2R$;
- для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул $C_V = 3R$.

При решении задач следует обращать внимание на размерности исходных и искомых величин. В рамках международной системы единиц (СИ) рекомендованы следующие размерности: для выражения объема – м^3 , для температуры – К, для массы – кг, для энергии – Дж, для давления – Па.

Взаимосвязь между параметрами идеального газа и количеством вещества определяется уравнением Менделеева-Клапейрона

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \cdot 10^3,$$

где n – количество вещества газа, моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – температура, К; m – масса газа, кг; M – молярная масса газа, г/моль.

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы при условии, что давление и объем в течение всего процесса остаются постоянными, а температура начала и конца процесса одинакова.

Из закона Гесса следует уравнение расчета теплового эффекта химической реакции:

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum \nu_k \Delta_f H_{T,k}^\circ - \sum \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ,$$

где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. $\Delta_f H_T^\circ$ – тепловой эффект образования вещества, приведенный к стандартным условиям при температуре T .

За стандартные условия принято состояние вещества в чистом виде при давлении 1 атм. Стандартное состояние вещества отмечается верхним индексом «°». Тепловые эффекты образования веществ для температуры 298 К приводятся в справочной литературе.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT,$$

в котором под интегралом находится зависимость теплоемкости от температуры, которая выражается уравнениями:

$$C_p^\circ = a + bT + c'T^{-2} \text{ для неорганических веществ и}$$

$$C_p^\circ = a + bT + cT^2 \text{ для органических соединений.}$$

Коэффициенты a, b, c, c' определяются эмпирически или на основании молекулярно-статистических расчетов и приводятся в справочной литературе.

Знак « Δ_r » указывает на изменение теплоемкости системы в процессе химической реакции:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2},$$

для которого $\Delta_r a$, $\Delta_r b$ и $\Delta_r c'$ (или $\Delta_r c$ для органических соединений) вычисляются по закону Гесса.

При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать диссоциацию химических соединений. Для тех химических соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчетах нужно использовать стандартные теплоты образования соответствующих ионов, а для тех, которые не диссоциируют – стандартные теплоты образования соединений.

Для определения направления протекания процесса пользуются величиной энергии Гиббса ΔG . Энергия Гиббса складывается из изменения энтальпии процесса и так называемого энтропийного фактора:

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

где ΔS – изменение энтропии.

Если $\Delta G < 0$, то считается, что процесс термодинамически возможен.

Для изолированных систем энтропия является одним из критериев возможности протекания процесса.

Для расчета изменения энтропии в ходе химической реакции применим закон Гесса:

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum \nu_k S_{T,k}^\circ - \sum \nu_i S_{T,i}^\circ,$$

где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. S_T° – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре T .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается уравнением:

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT.$$

1.2. Примеры решения задач

Пример 1. Определить теплоту, работу и внутреннюю энергию при изобарном расширении 57,3 г азота от 0,05 до 0,1 м³ при давлении 1 атм. и начальной температуре $T_i = 25^\circ\text{C}$.

Решение. 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{57,3}{28} = 2,046 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость азота при постоянном объеме. Молекула азота – двухатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. Определить теплоемкость азота при постоянном давлении:

$$C_P = C_V + R = 20,775 + 8,31 = 29,085 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

4. Определить конечную температуру азота, пользуясь уравнением состояния газа при изобарном расширении $V/T = \text{const}$:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_k}{T_k} \Rightarrow T_k = \frac{V_k}{V_i} T_i = \frac{0,1}{0,05} 298 = 596 \text{ K.}$$

5. Вычислить количество теплоты:

$$\Delta H = n C_P (T_k - T_i) = 2,046 \cdot 29,085 \cdot (596 - 298) = 17733,36 \text{ Дж.}$$

6. Определить работу расширения газа:

$$W = P(V_k - V_i) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,1 - 0,05) = 5065 \text{ Дж.}$$

7. Вычислить изменение внутренней энергии:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - P\Delta V = \Delta H - P(V_k - V_i) = \\ &= 17733,36 - 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,1 - 0,05) = 12668,36 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Пример 2. Определить теплоту, работу, изменение внутренней энергии и конечное давление при изохорном нагревании 57,3 г оксида углерода (II) от 25 до 100°C при исходном давлении 1 атм.

Решение. 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{57,3}{28} = 2,046 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость CO при постоянном объеме. Молекула оксида углерода (II) – двухатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

3. Определить конечное давление процесса нагревания по уравнению состояния газа (при изохорном процессе $P/T = \text{const}$)

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_k}{T_k} \Rightarrow P_k = P_i \frac{T_k}{T_i} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \frac{373}{298} = 1,27 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

4. Вычислить теплоту процесса:

$$Q_V = nC_V(T_k - T_i) = 2,046 \cdot 20,775 \cdot (373 - 298) = 3187,9 \text{ Дж}.$$

5. Работа изохорного процесса равна нулю.

6. В изохорном процессе вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии, следовательно, $\Delta U = Q_V = 3187,9 \text{ Дж}$.

Пример 3. Определить теплоту, работу, изменение внутренней энергии и конечное давление при изотермическом расширении 60 г оксида углерода (IV) от 0,05 до 0,1 м³ при исходном давлении 1 атм.

Решение. 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{60}{44} = 1,36 \text{ моль}.$$

2. Вычислить теплоемкость CO₂ при постоянном объеме. Молекула оксида углерода (IV) – трехатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

3. Определить конечное давление процесса нагревания по уравнению состояния газа (при изохорном процессе $PV = \text{const}$)

$$P_i V_i = P_k V_k \Rightarrow P_k = P_i \frac{V_i}{V_k} = 1,013 \cdot 10^5 \frac{0,1}{0,05} = 2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

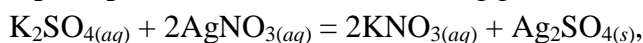
4. Вычислить теплоту процесса:

$$Q = nRT \ln \frac{P_i}{P_k}.$$

5. Работа изохорного процесса равна нулю.

6. В изохорном процессе вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии, следовательно, $\Delta U = Q_V = 3187,9 \text{ Дж}$.

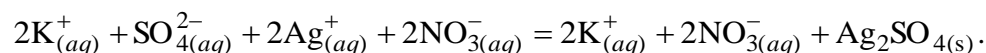
Пример 4. Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции



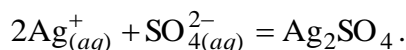
протекающей в водном растворе, при 298 К.

Решение. Для решения задачи следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции следует учитывать, что малорастворимые соединения, слабые электролиты (кислоты, основания), оксиды, газообразные вещества на ионы не диссоциируют.

1. Составить полное ионное уравнение для этой реакции, учитывая, что хлорид серебра относится к малорастворимым соединениям (осадок):



2. Сократив одинаковые компоненты по обе стороны уравнения, получить сокращенное ионное уравнение:



3. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$	$\text{Ag}_{(aq)}^{+}$	$\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-715,88	105,75	-909,26
$\Delta_f G_{298}^{\circ}$, кДж/моль			

4. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ} &= \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) - [2\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Ag}_{(aq)}^{+}) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SO}_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

5. Составить уравнение для расчета изменения энергии Гиббса реакции и выполнить необходимые вычисления

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^{\circ} &= \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) - [2\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Ag}_{(aq)}^{+}) + \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{SO}_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 5. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции $4\text{NH}_{3(g)} + 5\text{O}_{2(g)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 4\text{NO}_{(g)}$ при 298 К.

Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ} &= [6\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - \\ &- [4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [6(-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4(-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^{\circ} &= [6S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - \\ &- [4S_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = \\ &= 179,04 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

4. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая разность в размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta_r H_{298}^{\circ} - T\Delta_r S_{298}^{\circ} = \\ &= -902,06 - 298 \cdot 179,04 \cdot 10^{-3} = -955,41 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 6. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции $4\text{NH}_{3(g)} + 5\text{O}_{2(g)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 4\text{NO}_{(g)}$ при 850 К.

Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	NH _{3(g)}	O _{2(g)}	H ₂ O _(g)	NO _(g)
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64
a , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	25,48	3,39	10,71	3,85
$c' \cdot 10^{-5}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

2. Пользуясь законом Гесса, найти изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r a &= [6a(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4a(\text{NO}_{(g)})] - [4a(\text{NH}_{3(g)}) + 5a(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r b &= [6b(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4b(\text{NO}_{(g)})] - [4b(\text{NH}_{3(g)}) + 5b(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = \\ &= -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r c'_{298} &= [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_{3(g)}) + 5c'(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [(6 \cdot 0,33 + 4(-0,59)) - (4(-1,67) + 5(-3,77))] \cdot 10^5 = \\ &= 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

3. Вычислить тепловой эффект реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^{\circ} &= \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \\ &+ \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}) dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^{\circ} + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -902,06 \cdot 10^3 + 21,82(850 - 298) - \frac{39,21 \cdot 10^{-3}}{2}(850^2 - 298^2) - \\ &- 25,15 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = -896,96 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^{\circ} &= \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \\ &+ \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \Delta_r S_{298}^{\circ} + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) = \\
&= 179,04 + 21,82 \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3} (850 - 298) - \\
&\quad - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{850^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.
\end{aligned}$$

5. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\begin{aligned}
\Delta G_{850}^{\circ} &= \Delta_r H_{850}^{\circ} - T \Delta_r S_{850}^{\circ} = -896,96 - 850 \cdot 192,74 \cdot 10^{-3} = \\
&= -1060,789 \text{ кДж/моль}.
\end{aligned}$$

Пример ____. Вычислить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг ____ от 25 до 350 °С.

1.3. Задачи для решения

1.3.1 Расчеты с применением первого начала термодинамики

1. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 1 м³ воздуха от 0 до 10°С при постоянном давлении 1,013·10⁵ Па? Плотность воздуха при нормальных условиях 1,29 кг/м³, удельная теплоемкость при постоянном давлении $C_p = 1,01 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$.

2. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 5 г азота от 15 до 25°С при постоянном объеме.

3. Газ, расширяясь от 0,01 до 0,016 м³ при постоянном давлении 1,013·10⁵ Па, поглощает 126 Дж теплоты. Определить изменение внутренней энергии.

4. Определить количество теплоты, которое необходимо для нагревания при постоянном объеме 25 г кислорода, находящегося при температуре 350°С и давлении 101,3 кПа при возрастании давления до 506,5 кПа.

5. 0,005 м³ криптона, находящегося при нормальных условиях нагревают до 600°С при постоянном объеме. Вычислить конечное давление газа и количество теплоты, затраченной на нагревание.

6. Какое количество работы будет совершено 1 кг СО₂ при повышении его температуры на 200°С при постоянном давлении?

7. Найти изменение внутренней энергии гелия, изобарно расширяющегося от 0,005 до 0,01 м³ под давлением 1,96·10⁵ Па.

8. Определить количество теплоты и работы при расширении азота от 0,5 до 4 м³ при 26,8°С и 93,2 кПа.

9. При 25°С и 101,3 кПа в сосуде находится 1 кг азота. Вычислить количество теплоты, изменение внутренней энергии и работу при изохорном увеличении давления до 202,6 кПа и при изобарном расширении до трехкратного объема.

10. Вычислить работу расширения, если 100 г водорода при 50°С расширяются от объема 0,04 м³ до 0,2 м³.

11. В резервуаре вместимостью $0,05 \text{ м}^3$ при 10°C и избыточном давлении 5065 гПа содержится азот. Определить максимальное количество теплоты, которое можно сообщить газу, если стенки резервуара выдерживают давление, не превышающее 20260 гПа .

12. Вычислить работу, совершаемую при расширении газовой системы на $0,005 \text{ м}^3$ при постоянном давлении 1013 гПа .

13. Какое количество работы будет совершено 1 кг CO_2 при повышении его температуры на 200°C при постоянном давлении?

14. При постоянном давлении $9,56 \cdot 10^4 \text{ Па}$ нагревают 5 м^3 азота. Определить совершенную работу, если газ расширился до 8 м^3 .

15. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть 10 г паров ртути на 10° при постоянном давлении? (Пары ртути одноатомны).

16. При начальных давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, объеме $0,05 \text{ м}^3$ и постоянной температуре 15°C воздух расширился до $0,1 \text{ м}^3$. Определить работу, совершенную газом, и его конечное давление.

17. Найти изменение внутренней энергии при испарении $0,2 \text{ кг}$ этанола при температуре его кипения под давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Теплота парообразования спирта при температуре кипения равна $857,7 \text{ Дж/г}$, а удельный объем пара равен $0,607 \text{ м}^3/\text{кг}$. Объемом жидкости пренебречь.

18. Найти изменение внутренней энергии гелия, изобарно расширяющегося от $0,005$ до $0,01 \text{ м}^3$ под давлением $1,96 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

19. Вычислить работу расширения при нагревании 2 г воздуха от 0 до 1°C при давлении 1013 гПа . Плотность воздуха при нормальных условиях $1,29 \text{ кг/ м}^3$.

20. Определить количество теплоты и работы при расширении азота от $0,5$ до 4 м^3 при $26,8^\circ\text{C}$ и 932 гПа .

21. При 25°C и 1013 гПа в сосуде находится 1 кг азота. Вычислить количество теплоты, изменение внутренней энергии и работу при изохорном увеличении давления до 2026 гПа и при изобарном расширении до трехкратного объема.

22. Вычислить работу расширения, если 100 г водорода при 50°C расширяются от объема $0,04 \text{ м}^3$ до $0,2 \text{ м}^3$.

23. При 100°C 6 г кислорода занимают объем $0,004 \text{ м}^3$. Вычислить работу при изотермическом расширении этого газа до $0,0045 \text{ м}^3$.

24. Определить работу, необходимую для изотермического сжатия 1 кмоль диоксида углерода от $1,02 \cdot 10^5$ до $35,70 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 20°C .

25. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии $0,015 \text{ м}^3$ идеального газа при $36,8^\circ\text{C}$ и начальном давлении 1013 гПа , если его объем уменьшится в 5 раз?

26. При 0°C и начальном давлении 5065 гПа $0,002 \text{ м}^3$ азота расширяются изотермно до давления 1013 гПа . Вычислить работу и количество поглощенной теплоты.

27. Определить изменение внутренней энергии при испарении 20 г этанола при температуре кипения, если удельная теплота испарения равна $857,7 \text{ Дж/г}$, а удельный объем пара при температуре кипения составляет $607 \text{ см}^3/\text{г}$. Объемом жидкости пренебречь.

28. Определить работу адиабатного сжатия 1 моль двухатомного идеального газа при повышении температуры от 15 до 25°C .

29. При начальных условиях 27°C и $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ 8 г кислорода расширяются адиабатно до давления $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислить конечную температуру и работу, совершенную кислородом.

30. Вычислить работу адиабатного расширения 1 моль одноатомного идеального газа при понижении температуры от 100 до 25°C . Начальное давление $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$, конечное $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

1.3.2. Расчеты, связанные с применением закона Гесса для реакции в водном растворе

Уравнять реакцию (окислительно-восстановительные реакции надо опознать и применить метод полу-реакций). Составить краткое ионное уравнение. Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса при 298 К .

№	Схема реакции
31.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{BaCl}_2 (\text{aq}) = \text{AlCl}_3 (\text{aq}) + \text{BaSO}_4 (\text{тв.})$
32.	$\text{Br}_2 (\text{aq}) + \text{KCrO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{KBr} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
33.	$\text{C} (\text{графит}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
34.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CaSO}_4 (\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$ при 25°C для $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$: $\Delta_f G^\circ_{298} = -1143,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ_{298} = -1277,5 \text{ кДж/моль}$; $S^\circ_{298} = -222 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
35.	$\text{CaCl}_2 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) = \text{CaCO}_3 (\text{тв.}) + 2\text{NaCl} (\text{aq})$
36.	$\text{Cd} (\text{тв.}) + \text{CuSO}_4 (\text{aq}) = \text{CdSO}_4 (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{тв.})$
37.	$\text{CuO} (\text{тв.}) + \text{NH}_4\text{OH} (\text{aq}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{NH}_4\text{OH} (\text{aq})$: $\Delta_f G^\circ_{298} = -263,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ_{298} = -362,5 \text{ кДж/моль}$; $S^\circ_{298} = 102,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
38.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{HMnO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
39.	$\text{Hg} (\text{ж}) + \text{HNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{NO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
40.	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв.}) + \text{KNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{KCl} (\text{aq})$
41.	$\text{HI} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{I}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f G^\circ_{298} = 16,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6 \text{ кДж/моль}$; $S^\circ_{298} = 137,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
42.	$\text{I}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) = 2\text{HI} (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
43.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$

44.	$\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + \text{KCrO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж});$ для $\text{CrO}_2^-(\text{aq})$: $\Delta_f G^\circ_{298} = -612,1$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ_{298} = -620,5$ кДж/моль; $S^\circ_{298} = -28,0$ Дж/(моль·К) для $\text{I}_2(\text{aq})$: $\Delta_f G^\circ_{298} = 16$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $137,2$ Дж/(моль·К)
45.	$\text{KI}(\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{KIO}_3(\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
46.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}).$
47.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
48.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв}) + \text{KOH}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
49.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$
50.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaBr}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{NaBrO}_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
51.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) = \text{K}_2\text{MnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж});$ для $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$: $\Delta_f G^\circ_{298} = -449$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ_{298} = -655,2$ кДж/моль; $S^\circ_{298} = 64,9$ Дж/(моль·К)
52.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
53.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{KCl}(\text{aq}) + \text{MnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{л}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
54.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{г});$ для $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$: $\Delta_f G^\circ_{298} = -134,0$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ_{298} = -191,2$ кДж/моль; $S^\circ_{298} = 143,9$ Дж/(моль·К)
55.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж});$ для $\text{I}_2(\text{aq})$: $\Delta_f G^\circ_{298} = 16$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $137,2$ Дж/(моль·К)
56.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{KNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq})$
57.	$\text{MnO}_2(\text{тв}) + \text{NaHSO}_4(\text{aq}) = \text{NaMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaHSO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{SO}_2(\text{г}).$
58.	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{тв., } \alpha) + \text{C}(\text{графит}) = \text{Na}_2\text{S}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$
59.	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{тв., } \alpha) + \text{NaOH}(\text{aq}) = \text{NaAlO}_2(\text{тв}) + \text{NaF}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
60.	$\text{Pt}(\text{тв}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{H}_2[\text{PtCl}_6](\text{aq}) + \text{NO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

1.3.3. Вычисление термодинамических характеристик (энергии Гиббса) реакции при заданной температуре

№	Уравнение реакции	T, °C
61.	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) = \text{S}_2(\text{г}) + 2\text{CO}_2(\text{г})$	850
62.	$2\text{NaHCO}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г})$	900
63.	$2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) = \text{O}_2(\text{г}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$	800
64.	$4\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) = 3\text{S}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	850
65.	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$	700
66.	$4\text{CO}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) = \text{S}_2(\text{г}) + 4\text{CO}_2(\text{г})$	850
67.	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{CS}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$	850
68.	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	850
69.	$\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$	850
70.	$\text{CuS}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{Cu}(\text{тв}) + \text{SO}_2(\text{г})$	800
71.	$\text{CuSO}_4(\text{тв}) = \text{CuO}(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г})$	1000
72.	$\text{CuCO}_3(\text{тв}) = \text{CuO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г});$ для $\text{CuCO}_3(\text{тв})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -596$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 88$ Дж/(моль·К), $a = 92$ Дж/(моль·К), $b = 39 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -18 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
73.	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 3\text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}(\alpha) + 3\text{CO}_2(\text{г})$	700
74.	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + \text{C}(\text{графит}) = \text{Fe}(\alpha) + \text{CO}_2(\text{г})$	1500

75.	$MgCO_3 (г) = MgO (г) + CO_2 (г)$	800
76.	$Na_2SO_4 (α) + 2C_{(графит)} = Na_2S_{(ТВ)} + 2CO_2 (г)$	800
77.	$PbCO_3 (ТВ) + H_2S (г) = PbS_{(ТВ)} + H_2O (г) + CO_2 (г)$	500
78.	$SiO_2(кварц-α) + 4HF(г) = SiF_4 (г) + 2H_2O (г)$	600
79.	$CaCO_3 (кальцит) = CaO_{(ТВ)} + CO_2 (г)$	800
80.	$Al_2O_3 (корунд) + Na_2CO_3 (α) = 2NaAlO_2 (ТВ) + CO_2 (г)$	450
81.	$TiO_2 (рутил) + CCl_4 (г) = TiCl_4 (г) + CO_2 (г)$	700
82.	$2Fe(OH)_3 (ТВ) = Fe_2O_3(ТВ) + 3H_2O (г);$ для $Fe(OH)_3 (ТВ)$: $\Delta_f H^{\circ}_{298} = -823$ кДж/моль, $S^{\circ}_{298} = -105$ Дж/(моль·К), $a = 85,513$ Дж/(моль·К), $b = 123,24 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -15,121 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К),	900
83.	$2PbS_{(ТВ)} + 3O_2 (г) = 2PbO_{(ТВ)} + 2SO_2 (г)$	500
84.	$Ni(OH)_2 (ТВ) = NiO_{(ТВ)} + H_2O (г);$ для $Ni(OH)_2 (ТВ)$: $\Delta_f H^{\circ}_{298} = -547,1$ кДж/моль, $S^{\circ}_{298} = 88$ Дж/(моль·К), $a = 88$ Дж/(моль·К), $b = 93 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = 13 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
85.	$Cu(OH)_2 (ТВ) = CuO_{(ТВ)} + H_2O (г);$ для $Cu(OH)_2 (ТВ)$: $\Delta_f H^{\circ}_{298} = -443,09$ кДж/моль, $S^{\circ}_{298} = 81$ Дж/(моль·К), $a = 87$ Дж/(моль·К), $b = 23,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -5,4 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
86.	$4CuS_{(ТВ)} = 2Cu_2S_{(ТВ)} + S_2 (г)$	1200
87.	$Cu_2O_{(ТВ)} + FeS (α) = Cu_2S_{(ТВ)} + FeO_{(ТВ)}$	1200
88.	$6FeO_{(ТВ)} + 4O_2 (г) = 2Fe_3O_4 (ТВ)$	1400
89.	$3CaSO_4 (ТВ) + CaS_{(ТВ)} = 4CaO_{(ТВ)} + 4SO_2 (г)$	1000
90.	$CaSO_4 (ТВ) + 4CO (г) = CaS_{(ТВ)} + 4CO_2 (г)$	1000

1.3.4. Расчет количества теплоты при нагревании/охлаждении вещества

Оценить объем метана, необходимый для нагревания заданной массы вещества от 25 °С до заданной температуры.

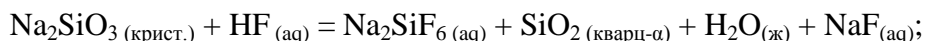
№	Вещество	Масса вещества, кг	Конечная температура, °С
91.	Ag	0,5	200
92.	Al ₂ O ₃ (корунд)	1000	450
93.	Au	0,2	500
94.	CaCO ₃ (кальцит)	150	900
95.	CaSO ₄	1500	800
96.	CO ₂	5	80
97.	Cu	1	800
98.	CuCO ₃	2	1000
99.	CuO	10	1200
100.	CuS	600	800
101.	CuSO ₄	150	1000
102.	Fe	15	1200
103.	Fe ₂ O ₃	1500	700

104.	FeS	15	800
105.	FeS ₂	180	1100
106.	H ₂ O (ж)	1	97
107.	KNO ₃	20	150
108.	Na ₂ CO ₃ (α)	500	450
109.	Na ₂ S	500	900
110.	Na ₂ S	50	90
111.	Na ₂ SO ₄ (α)	0,01	800
112.	Na ₃ AlF ₆	100	800
113.	NaCl	1000	1000
114.	NaF	40	400
115.	NiO	4000	1000
116.	Pb	40	800
117.	PbCO ₃	500	500
118.	PbS	40	500
119.	Pt	1	1000
120.	SiO ₂ (кварц-α)	60	600
121.	TiO ₂ (рутил)	7000	700

2. Примеры вариантов контрольной работы

Пример 1

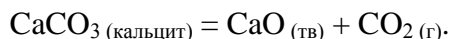
1. Рассчитайте изобарно-изотермический потенциал реакции при 25°C:



$$\Delta_f G^\circ_{298}(\text{HF} (\text{aq})) = -298 \text{ кДж/моль.}$$

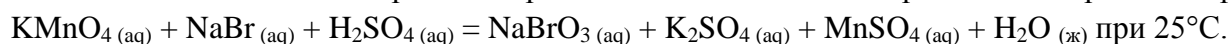
2. Найти энтальпию, энтропию и энергию Гиббса растворения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде при 25°C.

3. Рассчитайте тепловой эффект реакции при 900°C:

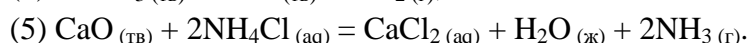
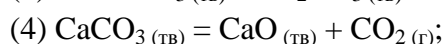
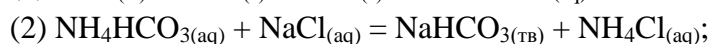
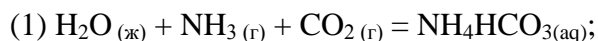


Пример 2

1. Рассчитайте изобарно-изотермический потенциал и определите направление реакции:



2. Рассчитайте тепловой эффект, приведенный к температуре 298 К, производства 1 т соды аммиачно-хлоридным методом по реакциям ($\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NaHCO}_3 (\text{тв})) = -947,3 \text{ кДж/моль}$):



3. Рассчитайте тепловой эффект реакции: $\text{Na}_2\text{SO}_4 (\alpha) + 2\text{C} (\text{графит}) = \text{Na}_2\text{S} (\text{тв}) + 2\text{CO}_2 (\text{г})$ при 800°C.