

## Практическое занятие № 1-2

### Основные определения и понятия термодинамики

**Пример 1.1.** Расчитайте изменение внутренней энергии при нагревании 10 г водорода (двухатомный идеальный газ) при постоянном объеме от 300 до 400 К.

**Решение.** Изохорная теплоемкость двухатомного газа –  $C_V = \frac{5}{2}R$ .

Изменение внутренней энергии при  $V = \text{const}$  равно:

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{m}{M}C_V(T_2 - T_1) = \frac{10}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (400 - 300) = 10387,5 \text{ Дж} = 10,39 \text{ кДж},$$

где  $M$  – молярная масса. Молярная масса водорода равна 2 г/моль.

**Пример 1.2.** Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 8 г гелия (одноатомный газ) от 288 до 298 К,  $V = \text{const}$ ,  $M_{\text{He}} = 4$  г/моль.

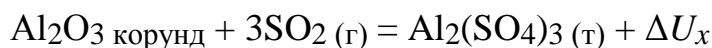
**Решение.** Изохорная теплоемкость одноатомного газа ( $C_V$ ) равна  $\frac{3}{2}R$ .

Количество теплоты  $Q$  рассчитывается следующим образом:

$$Q_V = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{m}{M}C_V(T_2 - T_1) = \frac{8}{4} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot (298 - 288) = 249,3 \text{ Дж}.$$

### Термохимия. Закон Гесса

**Пример 1.3.** Определите тепловой эффект реакции



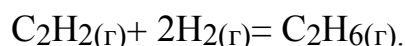
если реакция протекает при 298 К в автоклаве при постоянном объеме, а тепловой эффект при  $P = \text{const}$  равен – 573,4 кДж.

**Решение.** Тепловой эффект при постоянном объеме рассчитаем по формуле: изменение числа молей газообразных продуктов реакции  $\Delta n = -3$ , т.к.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – твердые вещества:

$$\Delta_r U_{298} = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta n RT = -573,4 \cdot 10^3 + 3 \cdot 8,31 \cdot 298 = -566,0 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

**Пример 1.4.** Рассчитайте тепловой эффект реакции гидрирования ацетилена по теплотам образования веществ.

**Решение.** Уравнение реакции гидрирования ацетилена:



Тепловой эффект реакции определяется по первому следствию из закона Гесса. Необходимые для решения данные выпишем из справочника [4] (табл.1.1).

Таблица 1.1

Теплоты образования веществ

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$
$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	226,75	0	-84,67

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_2) = (-84,67 - 226,75) = \\ &= -311,42 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

**Пример 1.5.** Определите тепловой эффект при 500 К реакции образования газообразного ацетона из метана и диоксида углерода при  $P$  и  $V = \text{const}$ :



Известно, что

$$C_{P\text{H}_2\text{O}} = 30,146 \cdot 10^3 + 11,305T \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}),$$

$$C_{P\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 22,489 \cdot 10^3 + 201,926T - 63,576 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}),$$

$$C_{P\text{CO}_2} = 44,173 \cdot 10^3 + 9,044T - 8,541 \cdot 10^3 T^2 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}),$$

$$C_{P\text{CH}_4} = 17,484 \cdot 10^3 + 60,502T - 1,118 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}),$$

**Решение.** Необходимые для решения задачи энтальпии образования выпишем из справочника [4] (табл.1.2).

Таблица 1.2

Теплоты образования веществ

Вещество	CH <sub>4</sub> (г)	CO <sub>2</sub> (г)	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (г)	H <sub>2</sub> O(г)
$\Delta H_{298}^0 \cdot 10^6$ , Дж/кмоль	-74,9	-393,8	-216,8	-242

Определяем тепловой эффект реакции  $\Delta_r H_{298}^0$ , используя первое следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{298}^0(\text{CH}_3\text{COCH}_3)) - (\Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) + \Delta H_{298}^0(\text{CH}_4)) = 84,802 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Согласно уравнению Кирхгофа после интегрирования тепловой эффект реакции  $\Delta H$  может быть выражен уравнением

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

Следовательно,

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^0 - a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 - \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 + \frac{\Delta c'}{298}.$$

$$\Delta a = \sum a_{\text{прод}} - \sum a_{\text{реак}} = [(30,146 + 22,489) - (44,173 + 2 \cdot 17,481)] \cdot 10^3 = -26,512 \cdot 10^3;$$

$$\frac{\Delta b}{2} = \frac{1}{2} (\sum b_{\text{прод}} - \sum b_{\text{реак}}) = \frac{1}{2} [(11,305 + 201,926) - (9,044 + 2 \cdot 60,502)] = -41,5591 \cdot 10^3;$$

$$\frac{\Delta c}{3} = \frac{1}{3} (\sum c_{\text{прод}} - \sum c_{\text{реак}}) = \frac{1}{3} (-63,567 - 2 \cdot 1,118) \cdot 10^{-3} = -21,93 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = -(-8,541) \cdot 10^8 = 8,541 \cdot 10^8;$$

$$\Delta H_0 = 84,802 \cdot 10^6 + 26,512 \cdot 10^3 \cdot 298 - 41,591 \cdot 298^2 + 21,93 \cdot 10^3 \cdot 298^3 + \frac{8,541 \cdot 10^3}{298} = 97,4864 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выразится уравнением:

$$\Delta H_T = 97,4864 \cdot 10^6 - 26,512 \cdot 10^3 T + 41,591 T^2 - 21,934 \cdot 10^{-3} T^3 - \frac{8,541 \cdot 10^8}{T}$$

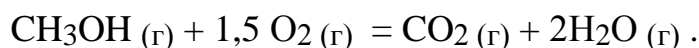
или

$$\Delta H_{500} = 97,4864 \cdot 10^6 - 26,512 \cdot 10^3 \cdot 500 + 41,591 \cdot 500^2 - 21,934 \cdot 10^{-3} \cdot 500^3 - \frac{8,541 \cdot 10^8}{500} = 92,1794 \text{ Дж.}$$

Далее определяем тепловой эффект при постоянном объеме по формуле:  $\Delta n = 2 - 3 = -1$ ,

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT = 92,1794 \cdot 10^6 - 8,315 \cdot 10^3 \cdot 500 (-1) = 96,3369 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

**Пример 1.6.** Определите тепловой эффект химической реакции при 500 К и стандартном давлении



Теплоемкости всех веществ, участвующих в химической реакции, постоянны.

**Решение.** Тепловой эффект реакции при  $T = 298$  К находим по уравнению (1.19). Необходимые для решения задачи данные приведены в справочнике [4] (табл.1.3).

Таблица 1.3

Теплоты образования и теплоемкости веществ

Вещество	CH <sub>3</sub> OH (г)	O <sub>2</sub> (г)	CO <sub>2</sub> (г)	H <sub>2</sub> O (г)
$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	- 201,2	0	- 393,51	- 241,84
$\Delta C_{P,298}^0$ , Дж/(моль·К)	43,9	29,36	37,13	33,56

Согласно первому следствию из закона Гесса:

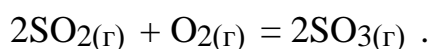
$$\Delta_r H_{298}^0 = (- 393,51) + 2(-241,84) - (-201,2) = - 675,99 \text{ кДж.}$$

$$\Delta C_{P,298}^0 = 37,13 + 2 \cdot 33,56 - 43,9 - 1,5 \cdot 29,36 = 16,31 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta_r H_{500}^0 = -675,99 \cdot 10^3 + 16,31(500 - 298) = -672,7 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

## 2. Энтропия

**Пример 2.1.** Определите стандартное изменение энтропии при температуре 298 К для реакции:



Решение.

Изменение энтропии для химической реакции рассчитывают по уравнению (2.16). Необходимые для решения задачи данные возьмем из справочника [4] (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Значение энтропии веществ

Вещество	SO <sub>2(г)</sub>	O <sub>2(г)</sub>	SO <sub>3(г)</sub>
S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , Дж/(моль·К)	248,1	205,0	256,7

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298}^0(\text{SO}_{3(\text{г})}) - 2S_{298}^0(\text{SO}_{2(\text{г})}) - S_{298}^0(\text{O}_{2(\text{г})}) = 2 \cdot 256,7 - 2 \cdot 248,1 - 205,0 = -187,8 \text{ Дж/(К).}$$

**Пример 2.2.** Определить изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от 101,3 до 10,1 кПа.

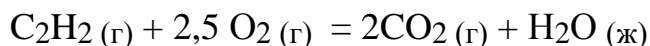
**Решение.** Для вычисления энтропии воспользуемся формулой (2.10).

$$\Delta S = 8,314 \cdot 2,3 \cdot \lg(1,013 \cdot 10^5 / 0,1013 \cdot 10^5) = 19,11 \text{ Дж/(моль·К).}$$

## Энергия Гиббса

**Пример 2.3.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции горения ацетилена и определите возможность ее протекания при стандартных условиях.

**Решение.** Запишем уравнение реакции:



Изменение энергии Гиббса для химической реакции рассчитывают по уравнению (2.20). Необходимые для решения задачи справочные данные приведены в справочнике [4] (табл.2.2).

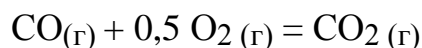
Таблица 2.2

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_2 (\text{г})$	$\text{O}_2 (\text{г})$	$\text{CO}_2 (\text{г})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	209,2	0	- 394,4	- 237,3

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= 2 \Delta G_{298}^0 (\text{CO}_2) + \Delta G_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{298}^0 (\text{C}_2\text{H}_2) - 2,5 \Delta G_{298}^0 (\text{O}_2) = \\ &= -1235,3 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно в данных условиях, т.к.  $\Delta G < 0$ .

**Пример 2.4.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при температуре 500 К.

**Решение.** Термодинамические данные при стандартных условиях выпишем из справочника [4] (табл.2.3).

## Термодинамические характеристики веществ

Вещество	CO(г)	O <sub>2</sub> (г)	CO <sub>2</sub> (г)
$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	-110,5	0	-393,5
$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	197,6	205,0	213,7
$C_p$ , Дж/(моль·К)	29,14	29,40	34,57

Для вышеприведенной реакции рассчитаем  $\Delta_r H_{298}^0$ ,  $\Delta_r S_{298}^0$  по формулам:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) - \Delta H_{298}^0(\text{CO}) - 0,5 \Delta H_{298}^0(\text{O}_2) = \\ &= -393,5 + 110,5 = -283,0 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= \Delta S_{298}^0(\text{CO}_2) - \Delta S_{298}^0(\text{CO}) - 0,5 \cdot \Delta S_{298}^0(\text{O}_2) = \\ &= 213,7 - 197,6 - 0,5 \cdot 205,0 = -86,4 \text{ Дж/К.}\end{aligned}$$

Пусть  $\Delta C_p = \text{const}$ .

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{CO}_2) - C_p(\text{CO}) - 0,5 \cdot C_p = 34,57 - 29,14 - 0,5 \cdot 29,40 = -9,27 \text{ Дж/К.}$$

Стандартный тепловой эффект реакции при температуре 500 К рассчитываем по формуле Кирхгофа в интегральной форме:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{500}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = -283000 + (-9,27) \cdot (500 - 298) = \\ &= -284,9 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_r S_{500}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -86,4 + (-9,27) \cdot \ln(500/298) = -91,2 \text{ Дж/К.}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К рассчитаем по формуле:

$$\Delta_r G_{500}^0 = \Delta_r H_{500}^0 - T \cdot \Delta_r S_{500}^0 = -284900 - 500 \cdot (-91,2) = -239,3 \text{ кДж.}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно в данных условиях, т.к.  $\Delta G < 0$ .