

### Практическое занятие № 3

#### Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)<sup>1</sup>

Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется **термодинамикой**. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях. При химических, реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется **термохимией**. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются **экзотермическими**, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, - **эндотермическими**. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы - закона сохранения материи. Теплота ( $Q$ ), поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и на совершение работы ( $A$ ):  $Q = \Delta U + A$ .

Внутренняя энергия системы  $U$  - это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т. д. Внутренняя энергия - это полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение  $U$  веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является **функцией состояния**, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс  $\Delta U = U_2 - U_1$ , где  $\Delta U$  - изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния ( $U_1$ ) в конечное ( $U_2$ ).

Если  $U_2 > U_1$ , то  $\Delta U > 0$ ;

---

<sup>1</sup> При решении задач этого раздела см. табл. 1.

$$\gg U_2 < U_1, \gg \Delta U < 0.$$

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях  $A$  - это работа против внешнего давления, т. е. в первом приближении  $A = p\Delta U$ , где  $\Delta U$  - изменение объема системы ( $U_2 - U_1$ ). Так как большинство химических реакций проводят при постоянном давлении, то для изобарно - изотермического процесса ( $p = const, T = const$ ) теплота  $Q_p$  будет равна

$$Q_p = \Delta U + p\Delta U;$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + (V_2 - V_1)p;$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Сумму  $U + pV$  обозначим через  $H$ , тогда  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ . Величину  $H$  называют **энтальпией**. Таким образом, теплота при  $p = const$  и  $T = const$ , приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно - изотермическом процессе  $Q_p$  равна изменению энтальпии системы  $\Delta H$  (если единственным видом работы является работа расширения).  $Q_p = \Delta H$

Энтальпия ( $H$ ), как и внутренняя энергия ( $U$ ), является функцией состояния, ее изменение ( $\Delta H$ ) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода.

Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ( $Q_v$ ) ( $V = const; T = const$ ), при котором  $\Delta V = 0$ , равна изменению внутренней энергии системы  $\Delta U$ .  $Q_v = \Delta U$ . Теплоты химических процессов, протекающих при  $p, T = const$ ; и  $V, T = const$ , называют **тепловыми эффектами**.

При экзотермических реакциях  $Q_p > 0$  энтальпия системы уменьшается и  $\Delta H < 0$  ( $H_2 < H_1$ ), а при эндотермических  $Q_p < 0$  энтальпия системы увеличивается и  $\Delta H > 0$  ( $H_2 > H_1$ ). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через  $\Delta H$ . В основе термохимических расчетов лежит закон Г. И. Гесса (1840): «Тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода». Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: «Тепловой эффект реакции ( $\Delta H_{x, p}$ ) равен сумме теплот образования ( $\Delta H_{обр}$ ) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ, с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в

уравнении реакции».

В табл. 1 даны стандартные теплоты (энтальпии) образования  $\Delta H^0_{298}$  некоторых веществ, значениями которых следует пользоваться при решении соответствующих задач.

Таблица 1

**Стандартные теплоты (энтальпии) образования некоторых веществ**

Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль
CS <sub>2</sub>	Г	+115,28
NO	Г	+90,37
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Г	+82,93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Г	+52,28
H <sub>2</sub> S	Г	-20,15
NH <sub>3</sub>	Г	-46,19
CH <sub>4</sub>	Г	-74,85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Г	-84,67
HCl	Г	-92,31
CO	Г	-110,52
CH <sub>3</sub> OH	Г	-201,17
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OH	Г	-235,31
H <sub>2</sub> O	Г	-241,83
H <sub>2</sub> O	Ж	-285,84
NH <sub>4</sub> Cl	К	-315,39
CO <sub>2</sub>	Г	-393,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	-822,10
Ca(OH) <sub>2</sub>	К	-986,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	-1669,80

**Пример 1.** При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (+5) с парами воды образуются жидкая хлорокись POCl<sub>3</sub> и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

*Решение.* Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых

эффектов, называются **термохимическими**. Термохимические уравнения, если это специально не оговорено, содержат тепловые эффекты при постоянном давлении  $Q_p$ , равные изменению энтальпии системы  $\Delta H$ . Значение  $\Delta H$  приводят обычно в правой части уравнения, отделяя их запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно.

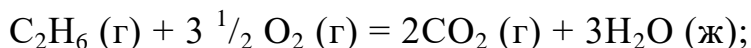
Если теплота в результате реакции выделяется  $Q_p > 0$ , то энтальпия системы уменьшается  $\Delta H < 0$ , т. е. имеет отрицательное значение.

Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:



$$\Delta H = -111,4 \text{ кДж.}$$

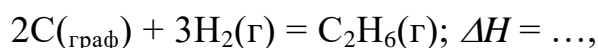
**Пример 2.** Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением



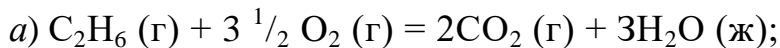
$$\Delta H = -1559,84 \text{ кДж.}$$

Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования  $\text{CO}_2$  (г) и  $\text{H}_2\text{O}$  (ж) (см. табл. 1).

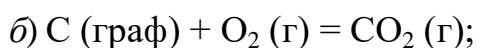
*Решение:* Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т. е. к  $25^\circ \text{C}$  (298 К) и 1 атм и обозначают через  $\Delta H_{298}^0$ . Так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно, то здесь и в дальнейшем индексы опускаются и тепловой эффект обозначается через  $\Delta H$ . Следовательно, нам нужно вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид



исходя из следующих данных:



$$\Delta H = -1559,87 \text{ кДж};$$

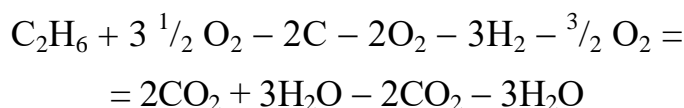


$$\Delta H = -393,51$$

кДж;



На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на два, уравнение (в) — на три, а затем сумму этих уравнений вычесть из уравнения (а):



$$\Delta H = -1559,87 + 787,02 + 857,52;$$



Так как теплота образования равна теплоте разложения с обратным знаком, то  $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^{\text{обр}} = -84,67$  кДж. К тому же результату мы придем, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р}} = 2 \Delta H_{\text{CO}_2} + 3 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} - 3 \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2}$$

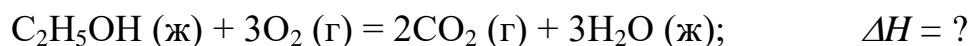
Учитывая, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю,

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2 \Delta H_{\text{CO}_2} + 3 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{х.р}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = \\ &= -84,67; \end{aligned}$$

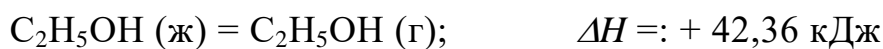
$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^{\text{обр}} = -84,67 \text{ кДж.}$$

**Пример 3.** Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что мольная теплота парообразования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})$  равна + 42,36 кДж и известны теплоты образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г})$ ;  $\text{CO}_2(\text{г})$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  (см. табл. 1).

*Решение.* Для определения  $\Delta H$  реакции необходимо знать теплоту образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ . Последнюю находим из данных задачи:



$$+42,36 = -235,31 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{ж}).$$

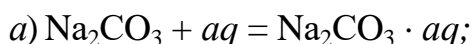
$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{ж}) = -235,31 - 42,36 = -277,67$$

Теперь вычисляем  $\Delta H$  реакции, применяя следствие из закона Гесса:

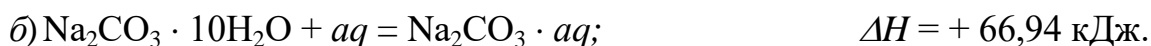
$$\Delta H_{x-p} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = 1366,87 \text{ кДж.}$$

**Пример 4.** Растворение моля безводной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в достаточно большом количестве воды сопровождается выделением 25,10 кДж теплоты, тогда как при растворении кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  поглощается 66,94 кДж теплоты. Вычислите теплоту гидратации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (теплоту образования кристаллогидрата).

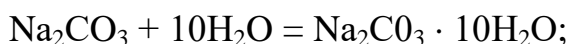
*Решение.* Составляем термохимические уравнения соответствующих реакций:



$$\Delta H = -25,10 \text{ кДж};$$



Теперь, вычитая уравнение (б) из уравнения (а) (см. пример 2), получаем ответ:



$$\Delta H = -92,04 \text{ кДж,}$$

т. е. при образовании  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  выделяется 92,04 кДж теплоты.

**Пример 5.** Зная теплоты образования воды и водяного пара (см. табл. 1), вычислить теплоту испарения воды.

*Решение.* Задача решается аналогично задачам в примерах 3 и 4:



Вычитая уравнение (б) из уравнения (а), получаем ответ:

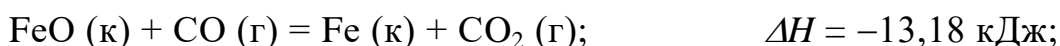
$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г}); \quad \Delta H &= -241,83 + 285,84 = \\ &= +44,01 \text{ кДж,} \end{aligned}$$

т. е. для перевода моля воды в пар необходимо затратить 44,01 кДж теплоты.

81. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления одного моля  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  металлическим алюминием. *Ответ:*  $-847,7$  кДж.

82. Газообразный этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  можно получить при взаимодействии этилена  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$  и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект. *Ответ:*  $-45,76$  кДж.

83. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (+2) водородом исходя из следующих термохимических уравнений:



*Ответ:* +27,99 кДж.

84. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод  $\text{CS}_2(\text{г})$ . Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

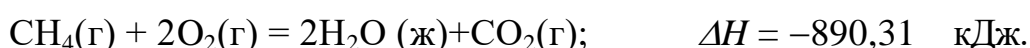
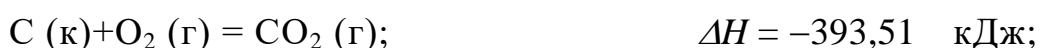
*Ответ:* +65,57 кДж.

85. Напишите термохимическое уравнение реакции образования одного моля метана  $\text{CH}_4(\text{г})$  из оксида углерода  $\text{CO}(\text{г})$  и водорода. Сколько теплоты выделится в результате, этой реакции? *Ответ:* 206,1 кДж.

86. При взаимодействии газообразных метана и сероводорода образуются сероуглерод  $\text{CS}_2(\text{г})$  и водород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите тепловой эффект. *Ответ:* +230,43 кДж.

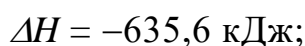
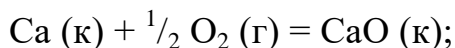
87. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 79,82 кДж.

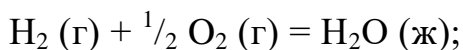
88. Вычислите теплоту образования метана исходя из следующих термохимических уравнений:



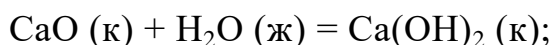
*Ответ:* -74,88 кДж.

89. Вычислите теплоту образования гидроксида кальция исходя из следующих термохимических уравнений:





$$\Delta H = -285,84 \text{ кДж};$$



$$\Delta H =$$

–65,06 кДж.

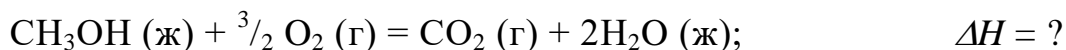
*Ответ:* —986,52 кДж.

90. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен –3135,58 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$ : *Ответ:* +49,03 кДж.

91. При взаимодействии трех молей гемеоксида азота  $\text{N}_2\text{O}$  с аммиаком образуются азот и пары воды. Тепловой эффект реакции равен –877,76 кДж. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования  $\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ . *Ответ:* +81,55 кДж.

92. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и монооксид азота  $\text{NO}(\text{г})$ . Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект в расчете на один моль  $\text{NH}_3(\text{г})$ . *Ответ:* –226,695 кДж.

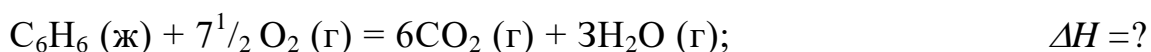
93. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования  $\text{CH}_3\text{OH} (\text{ж})$  равна +37,4 кДж. *Ответ:* –726,62 кДж.

94. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})$ , если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось 308,71 кДж теплоты. *Ответ:* –277,67 кДж.

95. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением:



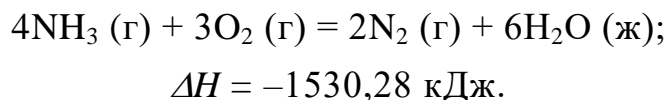
Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования бензола равна +33,9 кДж. *Ответ:* –3135,58 кДж.

96. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного



моля этана  $C_2H_6(g)$ , в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании  $1\text{ м}^3$  этана в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 63742,86 кДж.

97. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



Вычислите теплоту образования  $NH_3(g)$ . *Ответ:*  $-46,19$  кДж.

98. Теплота растворения безводного хлорида стронция  $SrCl_2$  равна  $-47,70$  кДж, а теплота растворения кристаллогидрата  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  равна  $+30,96$  кДж. Вычислите теплоту гидратации  $SrCl_2$ . *Ответ:*  $-78,66$  кДж.

99. Теплоты растворения сульфата меди  $CuSO_4$  и медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  соответственно равны  $-66,11$  кДж и  $+11,72$  кДж. Вычислите теплоту гидратации  $CuSO_4$ . *Ответ:*  $-77,83$  кДж.

100. При получении одного грамм-эквивалента гидроксида кальция из  $CaO$  (к) и  $H_2O$  (ж) выделяется  $32,53$  кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция. *Ответ:*  $-635,6$  кДж.