

1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Качественные задачи

1. Дайте определение понятия «система». Система закрытая, открытая, изолированная, адиабатная, гомогенная, гетерогенная.
2. Понятия теплоты, работы и внутренней энергии.
3. Понятия функции состояния и функции процесса. Приведите примеры.
4. Система участвовала в сложном физико-химическом процессе. В каком случае можно утверждать, что суммарная работа, совершенная над системой, будет эквивалентна выделившейся теплоте?
5. Изохорная и изобарная теплоемкости и связь между ними. Зависимость изобарной теплоемкости чистого вещества от температуры.
6. Уравнения состояния (идеальный газ, реальный газ).
7. Приведите формулировки первого начала термодинамики.
8. Запишите математическую формулировку первого начала термодинамики в дифференциальной и интегральной формах.
9. Частные случаи первого начала термодинамики. Энтальпия.
10. Чему равно изменение внутренней энергии и энтальпии в изолированной системе?
11. Стандартная энтальпия образования жидкого бензола C_6H_6 при 298 К равна 49,04 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится эта величина.
12. Стандартная энтальпия образования кристаллического фенола C_6H_5OH при 298 К равна -162,8 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится эта величина.
13. Стандартная энтальпия образования газообразного метиламина CH_3NH_2 при 298 К равна -28,03 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится эта величина.
14. Стандартная энтальпия образования газообразного хлористого метила CH_3Cl при 298 К равна -82,0 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится эта величина.
15. Стандартная энтальпия образования жидкого нитробензола $C_6H_5NO_2$ при 298 К равна 11,2 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится эта величина.
16. Энтальпия сгорания метилового спирта при стандартных условиях равна -726,64 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится эта величина.
- 17-29. Напишите уравнения реакций для нижеперечисленных веществ, тепловой эффект которых принят за стандартную энтальпию сгорания, и укажите условия проведения этих реакций. Конечные продукты сгорания: $CO_2(r)$, $H_2O(ж)$, $HCl(r)$, $O_2(r)$, $N_2(r)$.
17. Этиловый спирт C_2H_5OH .

18. Уксусная кислота CH_3COOH .
19. Четыреххлористый углерод CCl_4 .
20. Сероуглерод CS_2 .
21. Ацетон CH_3COCH_3 .
22. Ацетонитрил CH_3CN .
23. Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.
24. Хлороформ CHCl_3 .
25. Глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.
26. Фенол $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$.
27. Гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$.
28. Анилин $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$.
29. Бутанол $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
30. Какова связь между энтальпией и внутренней энергией химической реакции? В каких случаях можно пренебречь разницей между энтальпией и внутренней энергией реакции?

2. Вычисление работы, теплоты, изменения энтальпии и внутренней энергии в различных процессах

1. Один моль идеального газа можно перевести из первого состояния ($P_1 = 4 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, $V_1 = 3 \text{ м}^3$) во второе ($P_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, $V_2 = 1 \text{ м}^3$) двумя различными путями. Первый путь: переход совершался сначала по изобаре, потом – по изохоре; второй путь: сначала – по изохоре, потом – по изобаре. Вычислите, при каком переходе выделится большее количество теплоты.
2. Азот в количестве 7 кг, находящийся при температуре 218,15 К, изотермически расширяется от объема 20 м^3 до объема 60 м^3 . Считая газ идеальным, вычислите работу газа при расширении. Требуется ли тепло для проведения такого процесса?
3. Двуокись углерода в количестве 440 г, находящаяся при температуре 273,15 К и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, изохорически нагревается до давления $2,026 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Считая CO_2 идеальным газом с мольной изобарной теплоемкостью, равной $37,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, вычислите количество теплоты, работу, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии в этом процессе.
4. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии $0,1 \text{ м}^3$ идеального газа, взятого при температуре 600 К и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, если его объем уменьшится до $0,01 \text{ м}^3$?
5. Используя зависимость мольной изобарной теплоемкости CO_2 от температуры $c_p = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^{-5} T^2$, Дж/(моль·К), вычислите количество теплоты, необходимое для нагревания 220 г этого газа от 300 до 500 К при постоянном давлении и при постоянном объеме. Газ считать идеальным.
6. Вычислите изменение температуры и конечное давление при обратимом адиабатическом сжатии 1 моля гелия от объема 44,8 л до 22,4 л. Начальная температура газа 273,15 К. Газ считать идеальным с мольной изохорной теплоемкостью $12,55 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

7. При температуре 300 К двухатомный идеальный газ изотермически обратимо расширяется от $0,01 \text{ м}^3$ до $0,1 \text{ м}^3$, при этом поглощается $17,0 \text{ кДж}$ теплоты. Вычислите количество молей газа, участвующего в этом процессе.

8. Один моль одноатомного идеального газа переводится из состояния, характеризуемого параметрами: $P_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $V_1 = 22,4 \text{ л}$, $T_1 = 596,3 \text{ К}$, в состояние, характеризуемое параметрами: $P_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $V_2 = 12,2 \text{ л}$, $T_2 = 298,15 \text{ К}$. Вычислите работу, количество теплоты, изменения внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

9. Вычислите изменение внутренней энергии при испарении 100 г этанола при температуре его кипения и нормальном атмосферном давлении. Удельная теплота парообразования этанола при этих условиях равна $858,95 \text{ Дж/г}$, удельный объем пара – $607 \text{ см}^3/\text{г}$. При расчете объемом жидкости можно пренебречь.

10. Покажите, как отличается тепловой эффект реакции образования 2 молей водяного пара из водорода и кислорода при постоянных давлении и температуре от теплового эффекта той же реакции, но происходящей без совершения объемной работы (в сосуде с жесткой оболочкой).

11. Пять молей одноатомного и три моля двухатомного идеальных газов адиабатически расширяются, при этом температура того и другого газа изменяется на одинаковую величину. Для какого из газов работа расширения будет больше?

12. Двоукись углерода в количестве 220 г находится при температуре $273,15 \text{ К}$ и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Считая CO_2 идеальным газом с мольной изобарной теплоемкостью, равной $37,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, вычислите количество теплоты, работу, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии при изотермическом расширении газа до объема $0,5 \text{ м}^3$.

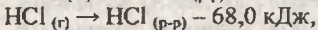
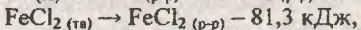
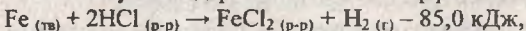
13. Десять молей одноатомного и три моля двухатомного идеальных газов адиабатически расширяются, при этом температура одноатомного газа изменяется на 25° , а двухатомного – на 50° . Для какого из газов работа расширения будет больше?

14. Определите, чему равен адиабатический коэффициент γ для газового раствора, состоящего из 5 молей гелия и 4 молей азота. Газ считать идеальным.

15. Двухатомный идеальный газ, занимающий объем 1 м^3 при температуре 300 К и давлении $0,565 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, при изобарическом нагревании расширяется до объема 2 м^3 . Вычислите работу газа при таком расширении, теплоту, поглощенную газом, и изменение его внутренней энергии.

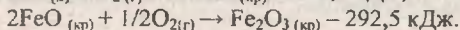
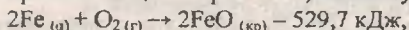
3. Закон Гесса

1. Используя стандартные тепловые эффекты ΔH_{291}° следующих реакций:



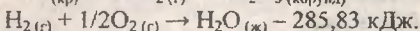
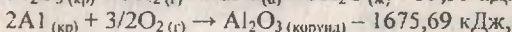
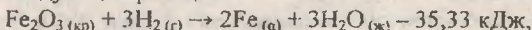
вычислите для процесса образования $\text{FeCl}_{2(\text{тв})}$ стандартную энтальпию образования при 291 К, изменение внутренней энергии при образовании FeCl_2 при 291 К.

2. Вычислите стандартную энтальпию образования оксида железа Fe_2O_3 (кр) из простых веществ при 298 К, используя следующие реакции:



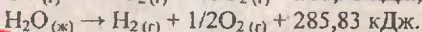
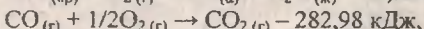
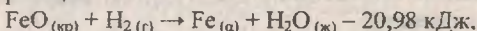
3. Вычислите стандартную энтальпию при 298 К реакции

$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{кр})} + 2\text{Al}_{(\text{кр})} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{корунд})} + 2\text{Fe}_{(\text{тв})}$ по стандартным энтальпиям следующих реакций:

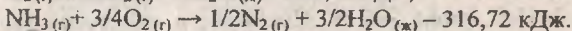
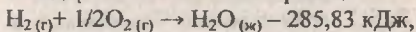


4. Вычислите стандартную энтальпию при 298 К реакции

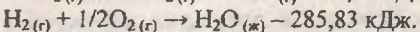
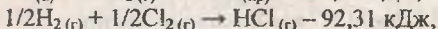
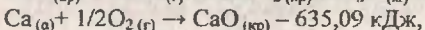
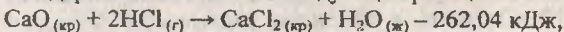
$\text{FeO}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{CO}_2_{(\text{г})}$ по стандартным энтальпиям следующих реакций:



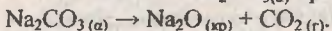
5. Вычислите стандартную энтальпию образования аммиака при 298 К по стандартным энтальпиям реакций:



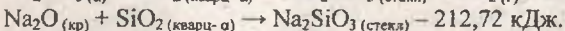
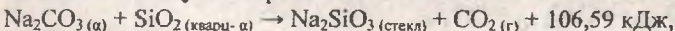
6. Определите стандартную энтальпию образования CaCl_2 (кр) при 298 К по стандартным энтальпиям следующих реакций:



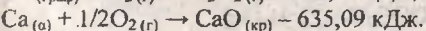
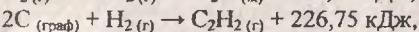
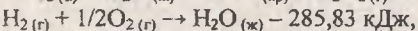
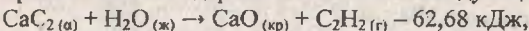
7. Разложение Na_2CO_3 (а) протекает по уравнению



Вычислите стандартную энтальпию этой реакции при 298 К по стандартным энтальпиям следующих реакций:

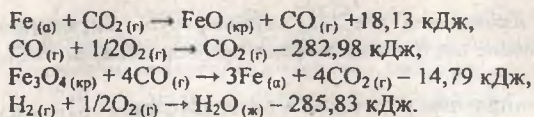


8. Вычислите стандартную энтальпию образования карбида кальция CaC_2 (а) при 298 К по стандартным энтальпиям следующих реакций:

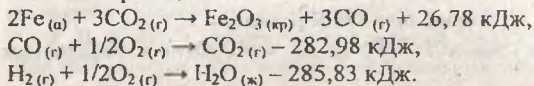


9. Вычислите стандартную энтальпию реакции

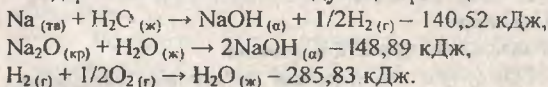
$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(\text{кр})} + \text{H}_2_{(\text{г})} \rightarrow 3\text{FeO}_{(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при 298 К, используя стандартные энтальпии реакций:



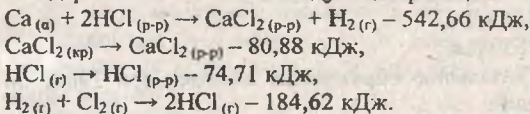
10. Вычислите стандартную энтальпию реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(кр)} + 3\text{H}_{2(r)} \rightarrow 2\text{Fe}_{(a)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ при 298 К, используя стандартные энтальпии реакций:



11. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{Na}_2\text{O}_{(кр)}$ при 298 К по стандартным энтальпиям следующих реакций:



12. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{CaCl}_2_{(кр)}$ при 298 К по стандартным энтальпиям следующих реакций:

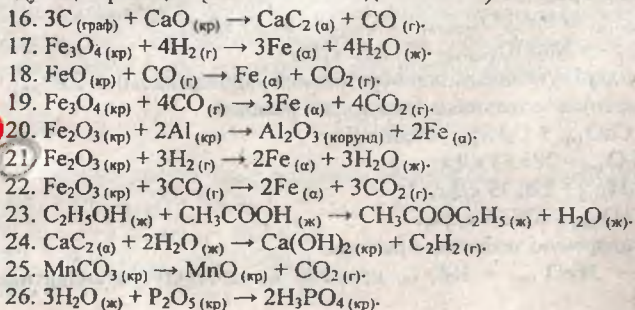


13. Вычислить энтальпию растворения ZnSO_4 , если известно, что энтальпия гидратообразования $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ равна -95,18 кДж/моль, а энтальпия его растворения +17,68 кДж/моль.

14. Вычислить энтальпию гидратообразования $\text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, если энтальпия его растворения равна -46,19 кДж/моль, а энтальпия растворения безводной соли MgSO_4 равна -84,93 кДж/моль.

15. Вычислить энтальпию растворения $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, если энтальпия гидратообразования этой соли -58,1 кДж/моль, а энтальпия растворения безводной соли Na_2SO_3 равна -11,3 кДж/моль.

16 - 30. Используя справочные данные, вычислите изменение энтальпии и внутренней энергии при стандартных условиях и температуре 298 К для следующих реакций (газы считать идеальными):



27. $\text{Ca}_{(a)} + 2\text{HCl}_{(p-p)} \rightarrow \text{CaCl}_{2(p-p)} + \text{H}_{2(r)}$
 28. $\text{HCl}_{(r)} \rightarrow \text{HCl}_{(p-p)}$
 29. $\text{C}_{(\text{граф})} + \text{O}_{2(r)} \rightarrow \text{CO}_{2(r)}$
 30. $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\beta)} \rightarrow \text{NH}_{3(r)} + \text{HCl}_{(r)}$

4. Зависимость энтальпии и внутренней энергии химической реакции от температуры

1-40. Вычислите энтальпию ΔH_T^0 и изменение внутренней энергии перечисленных ниже реакций при указанной температуре и давлении 1 атм.

№ п/п	Реакция	T, K
1.	$\text{MgSO}_4(\text{кр}) = \text{MgO}(\text{кр}) + \text{SO}_3(r)$	1000
2.	$\text{CaCO}_3(\text{кр}) = \text{CaO}(\text{кр}) + \text{CO}_2(r)$	500
3.	$\text{PbSO}_4(\text{кр}) = \text{PbO}(\text{красн}) + \text{SO}_3(r)$	600
4.	$2\text{H}_2(r) + \text{CO}(r) = \text{CH}_3\text{OH}(r)$	373
5.	$\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{кр}) + \text{SiO}_2(\text{кварц-а}) = \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(a)$	1500
6.	$1/2\text{N}_2(r) + 3/2\text{H}_2(r) = \text{NH}_3(r)$	800
7.	$\text{FeO}(\text{кр}) + \text{CO}(r) = \text{Fe}(a) + \text{CO}_2(r)$	1200
8.	$\text{Cu}(\text{кр}) + 1/2\text{O}_2(r) = \text{CuO}(\text{кр})$	900
9.	$\text{CO}(r) + 3\text{H}_2(r) = \text{CH}_4(r) + \text{H}_2\text{O}(r)$	1000
10.	$2\text{CH}_4(r) + \text{CO}_2(r) = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}(r)$	500
11.	$\text{C}_2\text{H}_4(r) + \text{H}_2(r) = \text{C}_2\text{H}_6(r)$	1100
12.	$\text{H}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2(r) = \text{H}_2\text{O}(r) + \text{SO}_2(r)$	900
13.	$4\text{NH}_3(r) + 3\text{O}_2(r) = 2\text{N}_2(r) + 6\text{H}_2\text{O}(r)$	800
14.	$\text{CuS}(\text{кр}) + \text{O}_2(r) = \text{Cu}(\text{кр}) + \text{SO}_2(r)$	727
15.	$\text{Fe}(a) + 1/2\text{O}_2(r) = \text{FeO}(\text{кр})$	800
16.	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + 15/2\text{O}_2(r) = 6\text{CO}_2(r) + 3\text{H}_2\text{O}(r)$	500
17.	$\text{C}_5\text{H}_{12}(r) + 8\text{O}_2(r) = 5\text{CO}_2(r) + 6\text{H}_2\text{O}(r)$ пентан	600
18.	$4\text{CO}(r) + 2\text{SO}_2(r) = \text{S}_2(r) + 4\text{CO}_2(r)$	700
19.	$2\text{SO}_2(r) + \text{O}_2(r) = 2\text{SO}_3(r)$	1200
20.	$2\text{N}_2\text{O}_5(r) = 2\text{N}_2\text{O}_4(r) + \text{O}_2(r)$	1000
21.	$\text{NO}(r) + \text{N}_2\text{O}_5(r) = 3\text{NO}_2(r)$	800
22.	$4\text{NO}_2(r) = 2\text{N}_2\text{O}_4(r)$	800
23.	$\text{C}_2\text{H}_2(r) + \text{N}_2(r) = 2\text{HCN}(r)$	1000
24.	$\text{C}_4\text{H}_{10}(r) = \text{C}_4\text{H}_8(r) + \text{H}_2(r)$ 2-метил-пропан 2-бутен, цис	1100
25.	$\text{SO}_2(r) + \text{Cl}_2(r) = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})$	348
26.	$2\text{CO}(r) + \text{O}_2(r) = 2\text{CO}_2(r)$	2500
27.	$4\text{HCl}(r) + \text{O}_2(r) = 2\text{H}_2\text{O}(r) + 2\text{Cl}_2(r)$	800
28.	$2\text{NO}(r) + \text{O}_2(r) = 2\text{NO}_2(r)$	800
29.	$2\text{SO}_2(r) + 2\text{C}(r) = 2\text{CO}_2(r) + \text{S}_2(r)$	1100
30.	$\text{CCl}_4(r) + 2\text{H}_2\text{O}(r) = \text{CO}_2(r) + 4\text{HCl}(r)$	900

II. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

1. Направление и предел самопроизвольного протекания процессов при различных условиях. Работа процессов. Характеристические термодинамические функции

1. Для каких систем неравенство $\Delta S_{\text{сист}} > 0$ является условием самопроизвольного протекания процесса?
2. Как записать математическое выражение второго начала термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в обратимых и необратимых процессах в изолированной системе?
3. Как изменяется энтропия изолированной системы, в которой обратимо кристаллизуется вещество?
4. Как меняется энтропия вещества при его нагревании?
5. Равновесная система состоит из трех частей, каждая из которых обладает определенной энтропией: S_1 , S_2 , S_3 . Как можно выразить энтропию системы в целом?
6. В каком соотношении находятся молярные энтропии трех агрегатных состояний одного вещества: газа, жидкости, твердого тела? Что больше?
7. В каком из следующих процессов – изотермическом, адиабатическом, изохорическом, изобарическом – при обратимом их проведении не происходит изменение энтропии изучаемой системы? Изменяется ли в этих процессах суммарная энтропия?
8. Сформулируйте общий энтропийный принцип протекания процессов и равновесия их в природе, в том числе самопроизвольных.
9. К какому значению стремится энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?
10. Какой термодинамической функцией нужно воспользоваться для выяснения направления и предела самопроизвольного протекания процесса в закрытом автоклаве при $T = \text{const}$?
11. Процесс протекает при $T, P = \text{const}$. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия самопроизвольного протекания этого процесса? Как изменится эта функция в данном процессе?
12. При обратимом изотермическом сжатии некоторого количества газа в идеальном состоянии от давления P_1 до давления P_2 функция Гиббса G изменилась на 200 Дж. Каково по сравнению с этой величиной будет изменение функции Гиббса при подобном же, но необратимом переходе от P_1 до P_2 ?
13. При постоянстве каких термодинамических параметров изменение энтальпии может служить критерием направленности самопроизвольного процесса? Каков этот критерий?
14. Какие условия необходимо соблюдать, чтобы максимальной полезная работа в процессе совершалась за счет убыли функции Гиббса?

15. Чему равна максимальная полезная работа изохорно-изотермического процесса?

2. Вычисление энтропии (изменения энтропии) различных процессов

1. В каком из четырех обратимых процессов с 1 моль идеального газа изменение энтропии будет наибольшим:

- а) при изобарическом нагревании от 300 до 400 К,
- б) при изохорическом нагревании от 300 до 400 К,
- в) при изотермическом расширении от 300 до 400 м³,
- г) при адиабатическом расширении от 300 до 400 м³?

2. Рассчитать изменение энтропии при изотермическом сжатии 14 г СО в идеально-газовом состоянии от 10^5 до 10^6 Па при 1000 К.

3. В результате расширения 20 кг гелия при 298 К объем газа увеличился в 1000 раз. Рассчитать изменение энтропии.

4. Рассчитать изменение энтропии для стократного обратимого расширения 1 моль идеального газа при $T = \text{const}$. Как изменится величина ΔS , если расширение провести необратимо?

5. При изобарическом нагревании 6 моль одноатомного идеального газа температура повысилась от T_1 до T_2 , при изохорическом нагревании температура также повысилась от T_1 до T_2 . В каком процессе изменение энтропии больше?

6. Вычислить изменение энтропии при нагревании 16 кг O_2 от 273 до 373 К: а) при $V = \text{const}$; б) при $P = \text{const}$. Считать кислород идеальным газом.

7. 14 кг N_2 при 273 К нагревают при $V = \text{const}$ до 373 К. Вычислить изменение энтропии, считая газ идеальным. Теплоемкость азота $c_v^0 = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} T$ Дж/моль·К.

8. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 58,82 кг B_2O_3 от 298 до 700 К, теплоемкость B_2O_3 $c_p^0 = 36,55 + 106,35 \cdot 10^{-3} T$ Дж/моль·К.

9. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 8 кг метана от 300 до 500 К, теплоемкость $c_p^0 = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} T$ Дж/моль·К.

10. Определить изменение энтропии при нагревании 0,0112 м³ N_2 от 273 до 323 К, при этом давление уменьшается от $1,0133 \cdot 10^5$ Па до $1,0133 \cdot 10^3$ Па. Теплоемкость азота $c_p^0 = 29,1$ Дж/моль·К.

11. Чему равно $\Delta S_{\text{исп}}^0$ бензола при температуре кипения 80°C, если $\Delta H_{\text{исп}}^0 = 34,3$ кДж/моль?

12. Вычислить изменение энтропии в процессе перехода 1 кмоль FeS из α - в β -модификацию при 411 К. Теплоты образования FeS_α и FeS_β соответственно равны -95,4 и -91,0 кДж/моль.

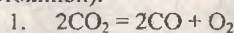
13. При давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па ацетон кипит при 56,5°C. Вычислить изменение энтропии при испарении 58 г ацетона. Теплоты образования ацетона в жидком и газообразном состояниях соответственно равны 247,7 и 216,4 кДж/моль.

14. Бромбензол кипит при 429,8 К, его теплота парообразования при этой температуре $241,9 \cdot 10^3$ Дж/кг. Рассчитать изменение энтропии при испарении 10 г бромбензола.

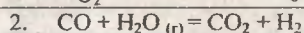
15. Рассчитать изменение энтропии при смешении 9 м^3 водорода и 1 м^3 окиси углерода при 300 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

3. Вычисление изменения характеристических функций (термодинамических потенциалов) различных процессов

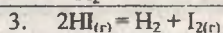
1-8. Вычислить ΔG_{1000}^0 и ΔA_{1000}^0 для следующих реакций (ΔC_p^0 считать постоянной):



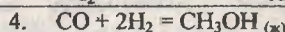
Вещество	$\Delta H_{298,6}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, кДж/моль
CO ₂	-393.51	213.6	37.13
CO	-110.5	197.4	29.15
O ₂	0	205.03	29.36



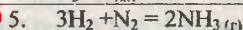
Вещество	$\Delta H_{298,6}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, кДж/моль
CO ₂	-393.51	213.6	37.13
H ₂ O _(г)	-241.8	188.7	33.56
CO	-110.5	197.4	29.15
H ₂	0	130.6	28.83



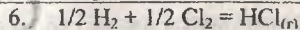
Вещество	$\Delta H_{298,6}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, кДж/моль
HI _(г)	25.94	206.3	29.16
H ₂	0	130.6	28.83
I ₂	62.24	260.6	36.9



Вещество	$\Delta H_{298,6}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, кДж/моль
CO	-110.5	197.4	29.15
H ₂	0	130.6	28.83
CH ₃ OH _(ж)	-238.7	126.7	81.6



Вещество	$\Delta H_{298,6}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, кДж/моль
NH _{3(г)}	-46.19	192.5	35.65
N ₂	0	191.5	29.1
H ₂	0	130.6	28.83



Вещество	$\Delta H_{298,6}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, кДж/моль
HCl _(г)	-92.3	186.7	26.16
Cl ₂	0	223.0	33.84
H ₂	0	130.6	28.83

7. $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_{3(\text{г})}$			
Вещество	$\Delta H_{298,6}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, кДж/моль
$\text{NH}_{3(\text{г})}$	-46.19	192.5	35.65
N_2	0	191.5	29.1
H_2	0	130.6	28.83
8. $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} + \text{H}_2$			
Вещество	$\Delta H_{298,6}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, кДж/моль
H_2	0	130.6	28.83
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$	-484.9	159.8	123.4
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241.8	188.7	33.56
C_2H_2	226.75	200.8	43.93

9-13. Вычислить ΔG_{298}^0 и ΔA_{298}^0 для реакций:

9. $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ (данные взять из задачи 1).

10. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (данные взять из задачи 2).

11. $2\text{HI}_{(\text{г})} = \text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{г})}$ (данные взять из задачи 3).

12. $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$ (данные взять из задачи 4).

13. $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ (данные взять из задачи 5).

14. Вычислить ΔG и ΔA для процесса сжатия 3 кг азота в идеально-газовом состоянии при 273 К от 101,33 кПа до 1012,3 кПа.

15. Вычислите ΔG при сжатии 1 кмоль водорода от 10 м^3 до 1 м^3 при 1000 К.

III. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Константа химического равновесия для идеально-газовых реакций

Напишите выражение константы химического равновесия для идеально-газовой реакции:

1. $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

2. $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$.

3. $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 = 8\text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$.

4. $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

5. $\text{HCHO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

6. $\text{C}_2\text{H}_4 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

7. $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$.

8. $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

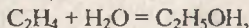
9. $\text{CH}_3\text{CHO} + 5/2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

10. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

11. $C_3H_{12} + 8O_2 = 5CO_2 + 6H_2O$.
12. $C_6H_6 + 15/2 O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$.
13. $C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$.
14. $C_3H_6O + 4O_2 = 3CO_2 + 3H_2O$.
15. $CH_3OCH_3 + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$.

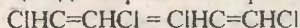
2. Расчет состава равновесной смеси и выхода продукта в идеально-газовых реакциях

1. Вычислить выход этанола в реакции



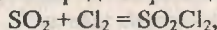
если процесс проводить при $T = 298$ К и общем давлении $P = 1,01325 \cdot 10^6$ Па. В исходном состоянии находятся 1 моль воды и 0,2 моля этилена.

2. Вычислить количество цис-дихлорэтилена в равновесной смеси



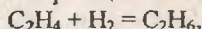
при $T = 298$ К и $P = 1,01325 \cdot 10^5$ Па, если в исходном состоянии присутствовал только транс-дихлорэтилен в количестве 1 моль.

3. Вычислить выход сульфурилхлорида по реакции



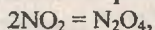
протекающей при 298 К и общем давлении $P = 1,01325 \cdot 10^5$, если в исходном состоянии $n_{SO_2}^0 = 1$ моль, $n_{Cl_2}^0 = 1$ моль.

4. Вычислить равновесный состав реакции



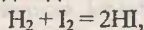
протекающей при $T = 873$ К и общем давлении $P = 1,01325 \cdot 10^4$ Па. Реагирующие вещества взяты в стехиометрических количествах, $\Delta G_{873}^0 = -25,05$ кДж.

5. Вычислить состав равновесной смеси в реакции



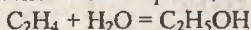
протекающей при $T = 298$ К и $P = 2,0265 \cdot 10^5$ Па, если реагирующие вещества взяты в стехиометрических количествах.

6. Определить теоретический выход йодистого водорода по реакции



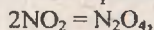
если процесс проводить при $T = 298$ К и общем давлении $P = 101,325 \cdot 10^5$ Па. В исходном состоянии $n_{H_2}^0 = 1$ моль, $n_{I_2}^0 = 1$ моль.

7. Вычислить состав равновесной смеси в реакции



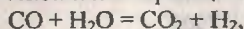
при $T = 298$ К и общем давлении $P = 1,01325 \cdot 10^5$ Па, если в исходном состоянии $n_{C_2H_4}^0 = 0,2$ моля, $n_{H_2O}^0 = 1$ моль.

8. Вычислить состав равновесной смеси в реакции



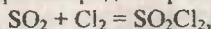
протекающей в реакторе объемом $0,05$ м³ при $T = 298$ К, если участники реакции взяты в стехиометрических количествах.

9. Вычислить состав равновесной смеси в реакции



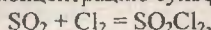
протекающей при $T = 298 \text{ K}$ и общем давлении $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, если в исходном состоянии все участники реакции взяты в стехиометрических количествах.

10. Вычислить выход сульфурилхлорида по реакции



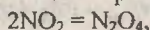
протекающей при $T = 298 \text{ K}$ и общем давлении $P = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ Па}$, если в исходном состоянии $n_{\text{SO}_2}^0 = 1 \text{ моль}$, $n_{\text{Cl}_2}^0 = 1 \text{ моль}$.

11. Вычислить равновесную концентрацию сульфурилхлорида в реакции



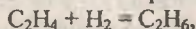
протекающей при $T = 298 \text{ K}$ в реакторе объемом $0,01 \text{ м}^3$, если в исходном состоянии $n_{\text{SO}_2}^0 = 1 \text{ моль}$, $n_{\text{Cl}_2}^0 = 1 \text{ моль}$.

12. Вычислить состав равновесной смеси в реакции



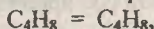
протекающей в реакторе объемом $0,015 \text{ м}^3$ при $T = 298 \text{ K}$, если в исходном состоянии $n_{\text{NO}_2}^0 = 2 \text{ моля}$, $n_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = 1 \text{ моль}$.

13. Вычислить состав равновесной смеси в реакции



протекающей при $T = 873 \text{ K}$ в реакторе объемом $0,05 \text{ м}^3$, если все участники реакции взяты в стехиометрических количествах, $\Delta G_{873}^0 = -25,05 \text{ кДж}$.

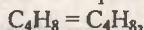
14. Вычислить состав равновесной смеси в реакции



бутен-1 транс-бутен-2

протекающей при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, если в исходном состоянии содержится 1 моль бутена-1 и 0,5 моля транс-бутена-2.

15. Вычислить состав равновесной смеси в реакции

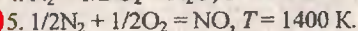
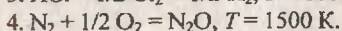
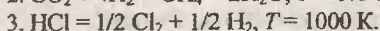
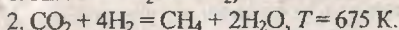
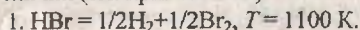


бутен-1 транс-бутен-2

протекающей при $T = 500 \text{ K}$ в реакторе объемом $0,005 \text{ м}^3$, если в исходном состоянии содержится 0,8 моля бутена-1 и 0,2 моля транс-бутена-2.

3. Вычисление константы равновесия идеально-газовой реакции при данной температуре по стандартным термодинамическим величинам

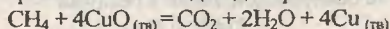
Вычислить константу равновесия химической реакции при указанной температуре, воспользовавшись таблицами стандартных термодинамических величин (см. приложение).



6. $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$, $T = 703 \text{ K}$.
7. $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $T = 700 \text{ K}$.
8. $\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + 1/2 \text{ S}_2$, $T = 1000 \text{ K}$.
9. $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $T = 800 \text{ K}$.
10. $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2 \text{ O}_2$, $T = 1600 \text{ K}$.
11. $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$, $T = 2000 \text{ K}$.
12. $\text{SO}_2 = \text{O}_2 + 1/2 \text{ S}_2$, $T = 800 \text{ K}$.
13. $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$, $T = 923 \text{ K}$.
14. $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$, $T = 800 \text{ K}$.
15. $3/2 \text{ H}_2 + 1/2 \text{ N}_2 = \text{NH}_3$, $T = 800 \text{ K}$.

4. Влияние различных факторов на положение равновесия (принцип Ле-Шателье)

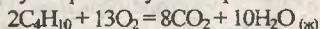
1. Какое влияние на теоретический выход меди в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

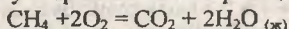
2. Какое влияние на полноту сгорания бутана в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

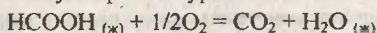
3. Какое влияние на полноту сгорания метана в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

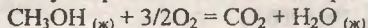
4. Какое влияние на полноту сгорания муравьиной кислоты в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

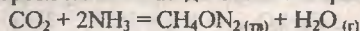
5. Какое влияние на полноту сгорания метилового спирта в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

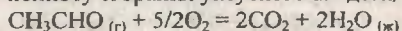
6. Какое влияние на теоретический выход мочевины в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

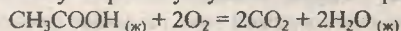
7. Какое влияние на полноту сгорания уксусного альдегида в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,

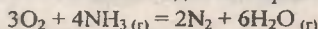
8. Какое влияние на полноту сгорания уксусной кислоты в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

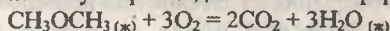
9. Какое влияние на теоретический выход азота в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

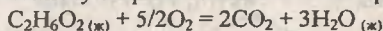
10. Какое влияние на полноту сгорания диметилового эфира в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

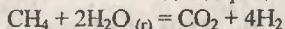
11. Какое влияние на полноту сгорания этиленгликоля в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

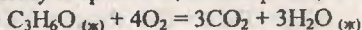
12. Какое влияние на теоретический выход водорода в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

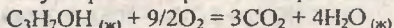
13. Какое влияние на полноту сгорания ацетона в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

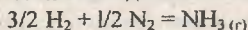
14. Какое влияние на полноту сгорания н-пропанола в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

15. Какое влияние на теоретический выход аммиака в реакции



окажет:

- а) увеличение объема реактора, в котором протекает реакция при $T = \text{const}$,
- б) увеличение давления при $T, V = \text{const}$,
- в) увеличение температуры при $P = \text{const}$?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. 2,8 г азота при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па занимали объем $0,01 \text{ м}^3$. После сжатия азота до давления $3,039 \cdot 10^5$ Па его объем стал равен $0,004 \text{ м}^3$. Переход из начального состояния в конечное был проведен сначала по изобаре, а затем – по изохоре. Вычислите работу, количество теплоты, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии в этом процессе. Азот считать идеальным газом.

Решение. По условию задачи система из начального состояния (P_1, V_1) переходит в конечное (P_3, V_3) через промежуточную точку с параметрами P_1, V_3 :

●1 (P_1, V_1) $P_1 = \text{const}$ ●2 (P_1, V_3) $V_3 = \text{const}$ ●3 (P_3, V_3)

1. Суммарная работа равна сумме работ изобарного и изохорного процессов:

$$\delta W = \delta W_p + \delta W_v,$$

$$W = W_p + W_v,$$

$$W_p = P_1(V_3 - V_1),$$

$$W_p = 1,013 \cdot 10^5 (0,004 - 0,01) = -608 \text{ Дж},$$

$$W_v = 0,$$

$$W = W_p = -608 \text{ Дж}.$$

При сжатии газа над системой совершается работа $W < 0$.

2. Суммарное количество теплоты равно сумме теплот изобарного и изохорного процессов:

$$\delta Q = \delta Q_p + \delta Q_v,$$

$$Q = Q_p + Q_v,$$

$$\delta Q_p = n c_p dT, \text{ при } c_p = \text{const} \quad Q_p = n c_p (T_2 - T_1), \text{ где}$$

$$c_p = \frac{7}{2} R, \quad n = \frac{2,8}{28} = 0,1 \text{ моль } N_2.$$

Температуру промежуточной точки 2 (T_2) и начальную температуру (T_1) находим из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,01}{0,1 \cdot 8,314} = 1218 \text{ К},$$

$$T_2 = \frac{P_1 V_2}{nR} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,004}{0,1 \cdot 8,314} = 487 \text{ К}.$$

$$\text{Тогда} \quad Q_p = 0,1 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot (487 - 1218) = -2127 \text{ Дж}.$$

$$\delta Q_v = n c_v dT, \text{ при } c_v = \text{const} \quad Q_v = n c_v (T_3 - T_2), \text{ где } c_v = \frac{5}{2} R,$$

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = \frac{3,039 \cdot 10^5 \cdot 0,004}{0,1 \cdot 8,314} = 1462 \text{ К}.$$

$$\text{Тогда} \quad Q_v = 0,1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (1462 - 487) = 2026 \text{ Дж}.$$

$$Q = -2127 + 2026 = -101 \text{ Дж}.$$

При сжатии газа система выделяет теплоту в окружающую среду, процесс экзотермический, $Q < 0$.

3. Внутренняя энергия – функция состояния, ее изменение в процессе определяется значениями параметров в конечном (точка 3) и начальном (точка 1) состояниях:

$$dU = n c_v dT, \text{ при } c_v = \text{const} \quad \Delta U = n c_v (T_3 - T_1),$$

$$\Delta U = 0,1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (1462 - 1218) = 507 \text{ Дж}.$$

Покажем, что действительно изменение внутренней энергии системы не зависит от пути процесса. Найдем ΔU при ступенчатом протекании процесса через точку 2:

$$\Delta U = \Delta U_p + \Delta U_v.$$

В соответствии с первым началом термодинамики

$$\Delta U_p = Q_p - W_p = -2127 - 608 = -1519 \text{ Дж},$$

$$\Delta U_v = Q_v = 2026 \text{ Дж},$$

$$\Delta U = 2026 - 1519 = 507 \text{ Дж}.$$

4. Энтальпия – функция состояния, ее изменение определяется значениями параметров в конечном и начальном состояниях:

$$dH = n c_p dT, \text{ при } c_p = \text{const} \quad \Delta H = n c_p (T_3 - T_1),$$

$$\Delta H = 0,1 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot (1462 - 1218) = 710 \text{ Дж}.$$

При ступенчатом протекании процесса через точку 2:

$$\Delta H = \Delta H_p + \Delta H_v.$$

$$\Delta H_p = Q_p = -2127 \text{ Дж},$$