

Содержание

Содержание	1
1 Основные понятия термодинамики	2
2 Первый закон термодинамики. Термохимия	4
2.1 Основные понятия	4
2.2 Термохимические расчеты	9
2.2.1 Закон Гесса	9
2.2.2 Цикл Борна-Габера	13
2.2.3 Закон Кирхгофа	15
3 Второй закон термодинамики	30
3.1 Энтропия	30
3.1.1 Термодинамическое определение энтропии	31
3.1.2 Неравенство Клаузиуса	31
3.2 Расчет изменения энтропии для различных процессов	32
4 Равновесие в газах	35
4.1 Константа равновесия	36
4.2 Изотерма реакции	37
4.3 Пересчет константы равновесия на новую температуру	39
4.4 Расчет равновесного состава	41

1 Основные понятия термодинамики

Химическая термодинамика - один из трех основных разделов физической химии, который изучает взаимные переходы различных форм энергий. Именно она позволяет качественно ответить на один из фундаментальных вопросов химической науки в целом: «Пойдет ли данная реакция при заданных условиях?», в случае утвердительного ответа на который следует дальнейшее изучение выбранного процесса, например, с точки зрения химической кинетики.

Одним из основополагающих понятий химической термодинамики является термодинамическая система. Это некий материальный объект, который имеет реальную или воображаемую границу и способен обмениваться с окружающей средой (все, что вне термодинамической системы) энергией и (или) веществом. Существует три основных типа термодинамических систем рис. 1:

а) Открытая - система, способная обмениваться как веществом, так и энергией. Наиболее сложный тип термодинамических систем, ярким примером является человек;

б) Закрытая - система, способная обмениваться энергией, но не веществом, например, пробирка, закрытая резиновой пробкой;

в) Изолированная - система, неспособная на обмен энергией и веществом. Это идеальный и наиболее простой тип систем, к которому будет сводиться любой объект в олимпиадных задачах. В реальной жизни довольно трудно найти пример изолированной системы, наиболее приближенным, пожалуй, можно считать термос.

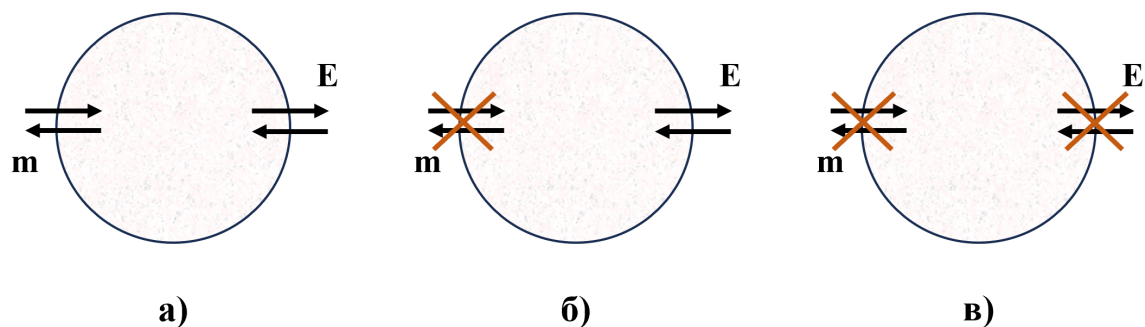


Рис. 1: Типы термодинамических систем: а) открытая; б) закрытая; в) изолированная.

Для количественной характеристики термодинамической системы используют различные термодинамические переменные (свойства). Чаще всего их делят на две основные

группы по зависимости от количества вещества:

- Экстенсивные - прямо пропорциональны массе системы и числу частиц. К ним относят объем (V), внутреннюю энергию (U), энтропию (S) и тд.
- Интенсивные - не зависят от массы системы и числа частиц, например, температура (T), плотность (ρ), давление (p) и тд.

Важно помнить, что отношение любых двух экстенсивных параметров является интенсивным параметром. Данное свойство довольно легко проверить, вспомнив определение плотности ($\rho = m/V$).

Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одной из ее термодинамических переменных называют термодинамическим процессом. Существуют самопроизвольные (без затрат E), несамопроизвольные (с затратами E), обратимые, квазистатические, необратимые и многие другие процессы. В зависимости от фиксации той или иной переменной их можно разделить на следующие:

1. Изотермический ($T=\text{const}$);
2. Изохорный ($V=\text{const}$);
3. Изобарный ($p=\text{const}$);
4. Адиабатический ($Q=0$ или $\delta Q=0$).

Вся химическая термодинамика базируется на двух постулатах и трех законах (будут рассмотрены позже). Основной постулат термодинамики ограничивает диапазон исследуемых данной наукой объектов и утверждает отсутствие времени в ней. Звучит он следующим образом:

«Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.»

Второй постулат термодинамики вводит понятие температуры как интенсивной величины и задает аксиомой термическое равновесие, из которого следуют все остальные.

«Если система A находится в тепловом равновесии с системой B , а та в свою очередь с системой C , то A и C также находятся в тепловом равновесии.»

2 Первый закон термодинамики. Термохимия

2.1 Основные понятия

Основная физическая величина в термодинамике - это работа. Это форма передачи энергии термодинамической системе при изменении ее внешних параметров (например, объема). Пример совершения работы - расширение газа, который толкает поршень и поднимает определенный груз. В качестве одного из видов работы в химической термодинамике рассматривается механическая работа расширения ($W > 0$) или сжатия ($W < 0$) системы реагирующих веществ при постоянном внешнем давлении. Помимо этого в термодинамике существует еще несколько базовых ключевых понятий:

1. *Энергия системы* (E) — это способность системы совершать работу. Она может передаваться от одной системы к другой в виде работы (упорядоченной формы) и теплоты (неупорядоченной формы; посредством хаотического движения молекул). Существует два типа химических реакций, различающихся по тепловому эффекту:

- Экзотермические (от греч. *е'хо* — вне, снаружи)

Химические реакции, идущие с выделением теплоты. Система нагревается и отдает энергию в окружающую среду ($Q > 0$). К экзотермическим процессам относятся все реакции горения.

- Эндотермические (от греч. *е'ndon* — внутри)

Химические реакции, идущие с поглощением теплоты. Система охлаждается и забирает энергию из окружающей среды ($Q < 0$). Примером такого процесса является испарение воды

Важно: при размещении системы в вакууме теплообмен отсутствует.

2. *Внутренняя энергия системы* (U) - это сумма кинетических и потенциальных энергий молекул этой системы. Она является функцией состояния и зависит от текущего состояния системы, а не от способа достижения этого состояния. К примеру, при изменении давления в системе значение внутренней энергии также меняется. В термодинамике полная энергия системы называется ее внутренней энергией.

В отличие от внутренней энергии, теплота и работа не являются функциями состояния, они зависят от вида процесса. Об изменении внутренней энергии в процессе судят по количеству переданной теплоты и количеству совершенной работы. Единицы измерения теплоты и работы совпадают с единицами измерения энергии. В СИ $[Q] = [W] = \text{Дж}$ или кратные ему единицы.

3. *Изменением внутренней энергии* (ΔU) является разность энергии конечного состояния (2) и начального состояния (1):

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1)$$

Предположим, что система в результате поглощения теплоты Q переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и на совершение работы W против внешних сил:

$$Q = \Delta U + W \quad (2)$$

Уравнение (2) выражает закон сохранения энергии. Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, газ, во-первых, нагревается, т.е. его внутренняя энергия U увеличивается, а во-вторых, расширяется, т.е. производит работу W (подъем поршня). Закон сохранения энергии в форме (2) называют первым законом термодинамики.

Для элементарных процессов с бесконечно малыми изменениями параметров (2) принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV + \delta W' \quad (3)$$

где pdV — работа расширения системы; $\delta W'$ - сумма других видов работ (электрической, сил поверхностного натяжения и др.). Внутренняя энергия соответствует функции состояния системы, поэтому перед символом U поставлен знак полного дифференциала (d). Теплота и работа не являются функциями состояния, и их бесконечно малые количества обозначены буквой δ .

Уравнения (2) и (3) описывают первый закон термодинамики в интегральной и дифференциальной формах соответственно. В термомеханических системах при протекании процессов совершается только работа расширения или сжатия, т.е. $\delta W' = 0$. Тогда (3) принимает вид:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (4)$$

Рассмотрим, используя уравнения (3) и (4), применение первого закона термодинамики к так называемым изопроцессам в идеальном газе.

1. Изотермический процесс ($T = \text{const}$). В идеальном газе силы межмолекулярного взаимодействия равны нулю. Внутренняя энергия идеального газа зависит от его температуры, количества вещества и не зависит от давления и объема, поэтому для данных условий $U = \text{const}$, $dU = 0$. Уравнение (4) имеет вид:

$$\delta Q_T = \delta W = pdV \quad (5)$$

$$Q_T = W.$$

Теплота, сообщенная системе, в изотермическом процессе полностью расходуется на совершение работы расширения. Для 1 моль идеального газа:

$$p = \frac{RT}{V}.$$

Подставив значение давления в (5) и проинтегрировав, получим выражение для работы изотермического расширения 1 моль идеального газа (6)

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (6)$$

так как по закону Бойля — Мариотта $(pV)_T = \text{const}$.

2. Изохорный процесс ($V = \text{const}$). При постоянном объеме $dV = 0$, значит, работа расширения газа $\delta W = pdV = 0$. Уравнение (4) принимает вид:

$$\delta Q_V = dU;$$

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

В изохорном процессе теплота, сообщенная системе, полностью расходуется на увеличение ее внутренней энергии и характеризует изменение состояния системы.

3. Изобарный процесс ($p = \text{const}$). Постоянную величину p можно внести под знак дифференциала, поэтому работа расширения $\delta W = p dV = d(pV)$. Тогда (4) имеет вид:

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH;$$

$$\delta Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величины pV и U характеризуют состояние системы. Их сумма $H = U + pV$ также соответствует функции состояния, которую называют энтальпией (от греч. *enthálpō* — нагреваю).

В изобарном процессе теплота, сообщенная системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы расширения против сил внешнего давления и характеризует изменение состояния системы. Работа расширения идеального газа от объема V_1 до объема V_2 в равновесном изобарном процессе определяется уравнением:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1).$$

Поговорим подробнее о новом понятии, которое не встречалось нам ранее, - об энтальпии. Энтальпия показывает, сколько теплоты содержится в системе при определенном давлении и объеме. При постоянном давлении изменение энтальпии равно количеству теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе (при отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения).

Важно: энтальпия противоположна по знаку тепловому эффекту, $\Delta H = -Q$.

Рассмотрим закон Гесса, который поможет объяснить нам, как производить термохимические расчеты реакций. Суть закона Гесса:

«Теплота химической реакции при постоянном объеме или давлении (тепловой эффект химической реакции) не зависит от способа проведения процесса, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является работа расширения.»

При расчете тепловых эффектов реакций принимают $T = \text{const}$. Для обозначения изменения любой термодинамической функции при протекании химической реакции пишут Δ_r (г означает «reaction»), например $\Delta_r U$, $\Delta_r H$. Теплоту химической реакции при постоянном давлении иногда называют просто энтальпией реакции и записывают, как $\Delta_r H$. В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, и отрицательной, если поглощается. Это означает, что в случае экзотермической реакции $\Delta_r H < 0$, а для эндотермического процесса $\Delta_r H > 0$.

Основная практическая значимость закона, который был сформулирован Г. И. Гессом в следующем виде:

«когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов»,

заключается в том, что он позволяет оперировать с термохимическими уравнениями, как с алгебраическими. Важно отметить, что такие операции должны проводиться в одинаковых (стандартизованных) условиях. Введем несколько новых понятий:

- *Стандартной энтальпией реакции $\Delta_r H_T^\circ$* называют энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T .
- *Стандартная энтальпия образования вещества $\Delta_f H_T^\circ$* (f означает «formation») — называют энтальпию (теплоту) образования 1 моль этого вещества из простых веществ в стандартных (наиболее стабильных) состояниях при стандартных условиях. Согласно этому определению, энтальпия (теплота) образования простого вещества при стандартных условиях равна нулю при любой температуре. Понятие «энтальпия образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион H^+ , для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе также полагается равной нулю: $\Delta_f H_T^\circ (\text{H}^+) = 0$.
- *Стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H_T^\circ$* (с — «combustion») — называют энтальпию реакции полного окисления газообразным кислородом при $p(\text{O}_2) = 1$ бар одного моля вещества.

2.2 Термохимические расчеты

Большинство химических реакций происходит при постоянном давлении, поэтому энергетический (тепловой) эффект реакции оценивают изменением энтальпии. Уравнение реакции, где указано изменение энтальпии ΔH или тепловой эффект Q_p , называют термохимическим.

Чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных реакций, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные. Стандартные условия — это давление 10^5 Па (100 кПа, или 1 бар) и произвольная температура. Стандартные тепловые эффекты при постоянном давлении принято обозначать ΔH° . Большинство справочных данных по тепловым эффектам приводят для температуры 25 °C, или 298 K.

В термохимических уравнениях указывают также агрегатное и фазовое состояния и аллотропную модификацию реагентов и продуктов: г — газ, ж — жидкость, т — твердое вещество; S(ромб), S(монокл), C(графит), C(алмаз) и т. д. Следует отметить, что в термохимическом уравнении стехиометрические коэффициенты показывают не только соотношение между реагентами и продуктами реакции, но и реальные количества веществ (в молях или кмолях). Стехиометрические коэффициенты в термохимических уравнениях могут быть и дробными.

Важно: теплоты образования вещества в разных агрегатных состояниях различаются.

Приведенное выше определение стандартных условий надо дополнить еще одним определением:

Стандартное состояние вещества — наиболее устойчивое состояние при стандартных условиях. Например: графит, ромбическая сера, белый фосфор, кислород O_2 (но не озон O_3), а также газообразный хлор (не жидкий или твердый), жидкий бром (не газообразный или твердый) и т.п. Стандартное состояние может быть отнесено к любой температуре.

2.2.1 Закон Гесса

Вернемся к закону Гесса, упомянутому ранее, и рассмотрим его подробнее. Данный закон имеет большое практическое значение, так как позволяет рассчитывать теплоты химических реакций, которые не могут быть измерены экспериментально или это измерение сопряжено с большими трудностями.

Закон Гесса, упомянутый ранее, имеет большое практическое значение, так как он позволяет рассчитывать тепловые эффекты многих химических реакций, которые не могут быть измерены экспериментально, или это измерение сопряжено с большими трудностями. Особенно удобно проводить такие расчеты, пользуясь следующими следствиями из закона Гесса.

Следствие 1. Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов рис. 2.

$$\Delta H = \sum n_i \Delta_f H_i - \sum n_j \Delta_f H_j,$$

где ΔH — изменение энтальпии соответствующей реакции, $\Delta_f H_i$ и $\Delta_f H_j$ — энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

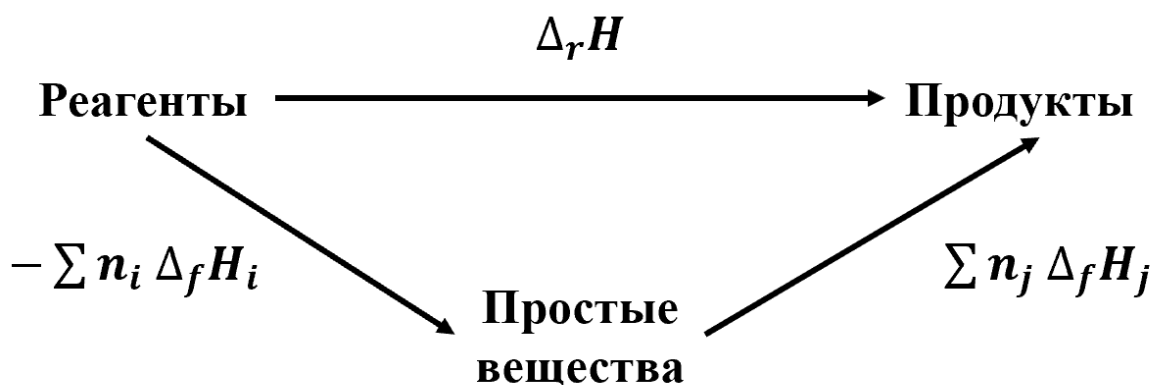


Рис. 2: Схематическая иллюстрация 1 следствия закона Гесса.

Следствие 2. Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов.

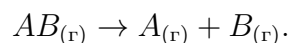
$$\Delta_r H = \sum n_i \Delta_c H_i - \sum n_j \Delta_c H_j,$$

где ΔH — изменение энтальпии соответствующей реакции, $\Delta_c H_i$ и $\Delta_c H_j$ — энтальпии сгорания исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов реакций органических соединений. Иногда в качестве следствия закона Гесса рассматривают еще одно утверждение.

Следствие 3. Тепловой эффект реакции равен сумме энергий разрывающихся химических связей за вычетом суммы энергий образующихся связей.

Энергией связи А-В называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:



$$\Delta_r H = \sum n_i E_{св \text{ (разрыв)}} - \sum n_j E_{св \text{ (обр)}}.$$

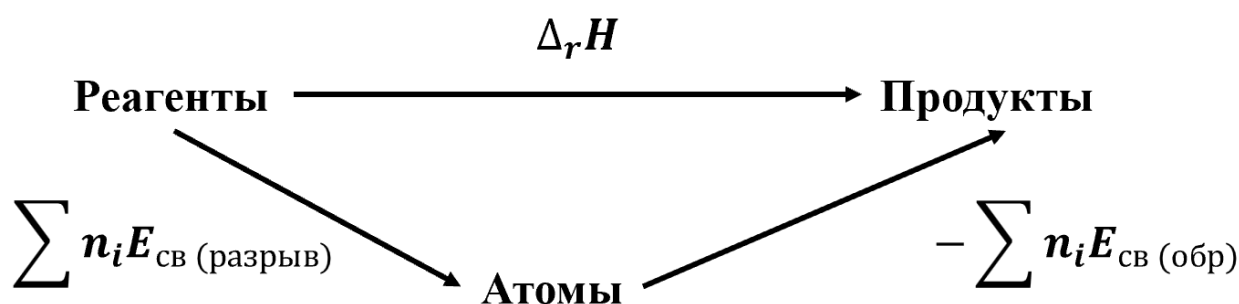


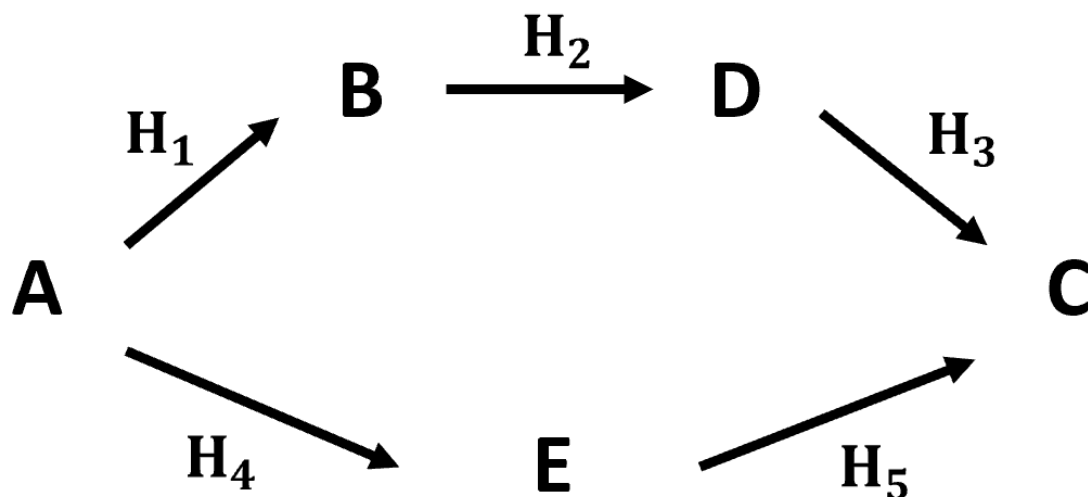
Рис. 3: Схематическая иллюстрация 3 следствия закона Гесса.

Важно: энергия связи всегда положительна.

Непосредственно из закона Гесса следует, что тепловые эффекты двух взаимно обратных реакций равны по модулю и обратны по знаку:

$$\Delta H(A \rightarrow B) = -\Delta H(B \rightarrow A)$$

Чтобы нагляднее понять суть закона Гесса, рассмотрим схему:



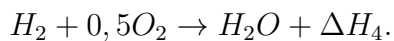
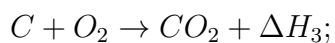
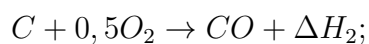
Из которой следует, что:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5.$$

Определим энтальпию представленного ниже процесса, зная энтальпии образования веществ, участвующих в нем:



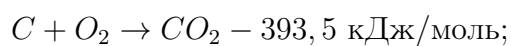
Распишем подробнее реакции образования веществ, из которых мы сможем составить процесс:

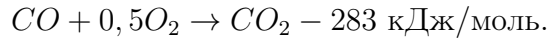
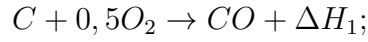


Группируя упомянутые выше реакции, получаем:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 - \Delta H_4.$$

Решим другую задачу, определим энтальпию образования угарного газа:





Сгруппировав приведенные ниже реакции, получаем:

$$-393,5 - \Delta H_1 = -283.$$

$$\Delta H_1 = -110,5 \text{ кДж/моль.}$$

2.2.2 Цикл Борна-Габера

Существует способ для расчета энергии образования кристаллической решетки, основанный на законе Гесса. Это цикл Борна-Габера, который мы рассмотрим более подробно на примере реакции $Na_{(тв)} + 0,5Cl_{2(г)} = NaCl_{(тв)}$. Представим его на схеме - рис. 4.

Рассмотрим все представленные на схеме реакции детальнее:

Для начала натрий переводится из твердого состояния в газовую фазу, минуя жидкое. Данному процессу соответствует энтальпия сублимации:

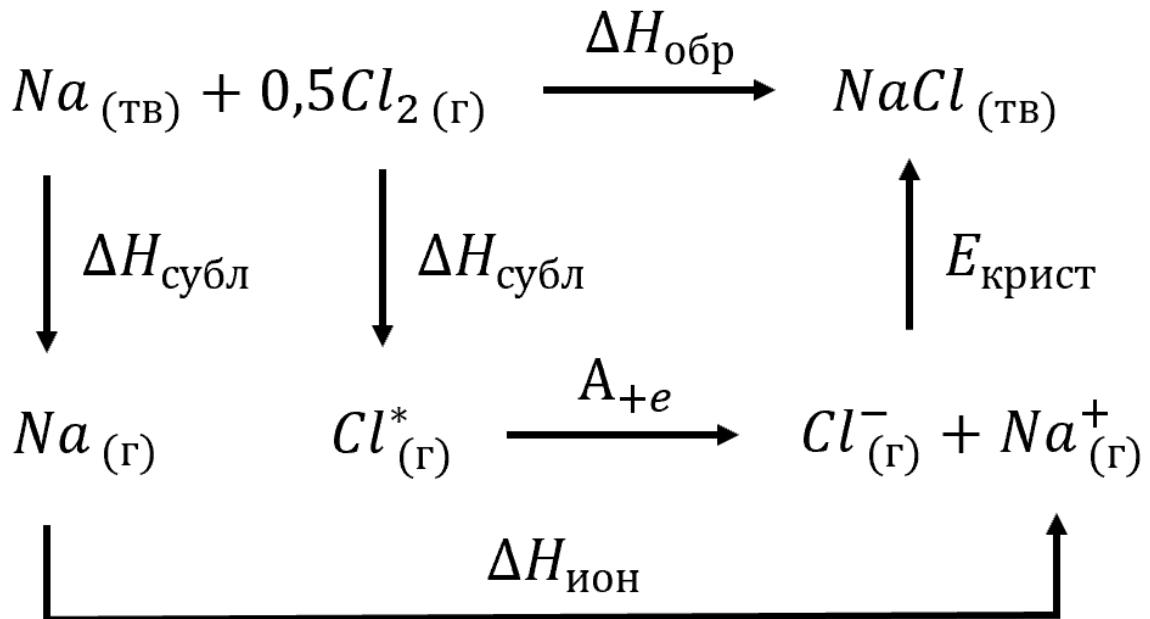
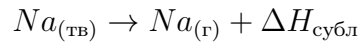
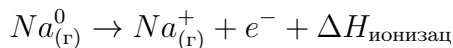
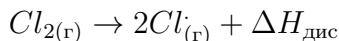


Рис. 4: Схематическая иллюстрация примера цикла Борна-Габера.

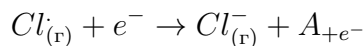
Далее натрий отдает свой электрон, становясь ионом. Реакция проходит с выделением энтальпии ионизации:



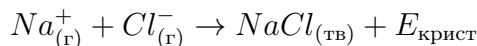
Переходим к хлору. Молекула хлора диссоциирует на атомы, реакцию сопровождает энтальпия диссоциации хлора на атомы:



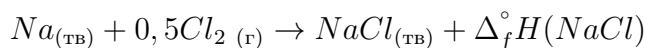
Затем атом хлора забирает на себя дополнительный электрон, переходя в ион. Данную реакцию характеризует энергия сродства к электрону:



Далее ионы натрия и хлора, взаимодействуя между собой, образуют кристаллическую решетку хлорида натрия. Данному процессу соответствует энергия образования кристаллической решетки:



Запишем еще одну реакцию, необходимую для создания полной картины. Ее характеризует энтальпия образования хлорида натрия:

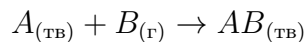


Приравнивая в соответствии с законом Гесса энтальпии и энергии всех упомянутых выше реакций, получаем выражение для расчёта энтальпии $\Delta_f^\circ H(NaCl)$:

$$\Delta_f^\circ H(NaCl) = \Delta H_{\text{субл}} + \Delta H_{\text{ионизац}} + 0,5\Delta H_{\text{дис}} + A_{+e^-} + E_{\text{крист}}$$

При этом важно отметить, что экспериментально энергию кристаллической решетки нельзя определить, просто измерив тепловой эффект реакции взаимодействия твердого натрия и газообразного хлора. Для этого необходимо провести серию экспериментов и измерить тепловой эффект в каждом из них согласно схеме, представленной выше. Аналогичные эксперименты были проведены для большого числа соединений, кристаллическая решетка которых считается ионной.

Резюмируя, запишем формулу для расчета энтальпии образования кристаллической решетки в общем виде:



$$\Delta_f^\circ H(AB) = \Delta H_{субл(A)} + \Delta H_{ионизац(A)} + \Delta H_{дис(B-B)} + A_{+e^-}(B) + E_{крисст(AB)}$$

Представим все описанные процессы и соответствующие им энергии в виде таблицы:

Таблица 1: Типы энтальпий различных процессов

Вид превращения	Процесс	Обозначение
Плавление	тв \rightarrow ж	$\Delta_{fus}H$
Испарение	ж \rightarrow г	$\Delta_{vap}H$
Сублимация (возгонка)	тв \rightarrow г	$\Delta_{sub}H$
Растворение	раствор. вещ – во \rightarrow раствор	$\Delta_{sol}H$
Гидратация	$X_{г}^{\pm} \rightarrow X_{водн}^{\pm}$	$\Delta_{hyd}H$
Атомизация	частицы (тв, ж, г) \rightarrow атомы (газ)	$\Delta_{at}H$
Ионизация	$X_{г} \rightarrow X_{г}^{+} + e_{г}^{-}$	$\Delta_{ion}H$
Присоединение электрона	$X_{г} + e_{г}^{-} \rightarrow X_{г}^{-}$	$\Delta_{eg}H (A_{+e^{-}})$

2.2.3 Закон Кирхгофа

Важно понимать, что энтальпия является функцией от температуры, иными словами зависит от нее. В связи с этим существует формула, позволяющая производить перерасчет от одной температуры к другой (закон Кирхгофа). Однако, прежде чем ввести данную формулу, необходимо условиться о понятии теплоемкости.

Теплоемкость (C) - это экспериментально измеряемая экстенсивная величина. Мольная теплоемкость — это количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 градус. Обычно используют величину теплоемкости при постоянном давлении или объеме:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (7);$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (8).$$

Теплоемкость идеального газа от температуры не зависит, однако для всех остальных реальных объектов данная зависимость присутствует и выражается, например, через полиномиальные интерполяционные формулы, которые позволяют корректно восстановить значение теплоемкости при любой температуре только внутри указанного температурного интервала. К таким выражениям относятся часто используемые уравнения:

$$C_p = a + bT \quad (9);$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (10),$$

где a , b и c - это некоторые эмпирические константы.

Как и в любом другом случае для определения изменения некоторой функции от той или иной переменной необходимо рассмотреть производную. В данном случае это будет:

$$\frac{d\Delta_r H_T^0}{dT} = \Delta_r C_p \quad (11).$$

Таким образом нами был записан закон Кирхгофа в дифференциальной форме.

Если сделать допущение об отсутствии зависимости теплоемкости от температуры в данном температурном диапазоне и проинтегрировать выражение (11) от T_1 до T_2 , то можно получить приращение энтальпии, которое также принято называть высокотемпературным составляющим энтальпии:

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p(T_2 - T_1) \quad (12).$$

Выполнив незамысловатое преобразование уравнения (11), получаем закон Кирхгофа в интегральной форме (13):

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta_r C_p(T_2 - T_1) \quad (13);$$

$$\Delta_r C_p = \sum_i \alpha_i C_{p \text{ (прод)}} - \sum_i \alpha_i C_{p \text{ (реар)}} \quad (14),$$

где α_i - соответствующий стехиометрический коэффициент перед i -м веществом.

Уровень I

Задача 1

При сгорании 1 моль твердой серы в токе кислорода выделяется 297 кДж/моль теплоты. Определите массу серы, которую сжег преподаватель, демонстрируя ученикам голубое пламя, если в результате выделилось 92,07 кДж теплоты.

Ответ: 9,92 г.

Задача 2

Стандартная теплота сгорания кристаллического бора равна 1264 кДж/моль. Юному химику стало интересно, хватит ли теплоты от сгорания 1 г кристаллического бора для того, чтобы нагреть 250 мл воды в стакане, если известно, что для этого понадобится примерно 90 кДж тепла. Помогите юному химику найти ответ на интересующий его вопрос.

Ответ: 113,76 кДж. Да, хватит.

Задача 3

Однажды юному алхимику Аль-Бируни принесли на анализ порошок - смесь меди и цинка массой 10 г. Аль-Бируни, недолго думая, полностью растворил ее в соляной кислоте и измерил выделившуюся в результате реакции теплоту, которая составила 10,19 кДж. Помогите юному алхимику определить массы меди и цинка в смеси.

Дополнительно известно, что теплота реакции растворения 1 моль цинка в соляной кислоте составляет 165,7 кДж/моль.

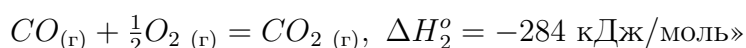
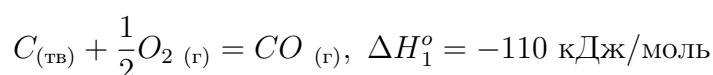
Ответ: $m(\text{Zn}) = 4 \text{ г}$, $m(\text{Cu}) = 6 \text{ г}$.

Задача 4 («Ломоносов»)

Д.И.Менделеев в учебнике «Основы химии» писал: «... реакции между цинком и слабой (много воды содержащей) серной кислотой развивают на 65 вес. ч. цинка около 38 тыс. кал. тепла, а для 56 вес. ч. железа ... отделяется около 25 тыс. кал. тепла (образуется FeSO_4)». Составьте термохимические уравнения описанных реакций (1 кал ≈ 4.2 Дж) и определите, сколько теплоты выделится при полном растворении 13 г цинка в растворе FeSO_4 . Ответ: 11 кДж.

Задача 5

На первом коллоквиуме по термохимии профессор задал своим студентам несложную задачу: «Определите стандартную энтальпию образования углекислого газа, если известны следующие данные:



Ответ: -384 кДж/моль.

Задача 6

Широко распространена реакция с участием кислотного оксида X ($\omega(O) = 49,95$

Справочные данные: $\Delta_f H^\circ_{673}(X_{(газ)}) = -296,90$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{673}(Y_{(газ)}) = -395,8$ кДж/моль.

Ответ: 165,66 л

Задача 7

Изопентан (C_5H_{12}) при обычных условиях представляет из себя легковоспламеняющуюся жидкость. При нагревании выше $30^\circ C$ он переходит в газовую фазу. Определите энтальпию реакции испарения изопентана, если известно, что энтальпия образования $C_5H_{12(г)}$ составляет: -154,47 кДж/моль, а для $C_5H_{12(ж)}$: -179,28 кДж/моль.

Ответ: 24,81 кДж/моль.

Задача 8

При фторировании простого вещества X в электрическом разряде образуется бесцветный невоспламеняющийся токсичный газ A ($\omega(X)=19,718$

Таблица 2:

X	945 кДж/моль
F ₂	159 кДж/моль

Определите вещества X и A. Вычислите энергию связи X-F в A.

Ответ: X - N₂ и A - F₂; 281 кДж/моль.

Задача 9

Человек получает энергию в результате процесса расщепления глюкозы в его организме. Суммарно реакция выглядит так:



<table> <colgroup> <col style="width: 24

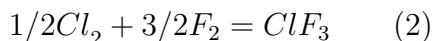
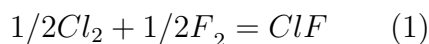
Сколько выделяется тепла в результате приведенной выше реакции у спортсменки 38 лет, если она потребляет свою суточную норму калорий? На сколько необходимо уменьшить суточную дозировку калорий мужчине 56 лет с низкой физической активностью, если за день у него распадается 900г глюкозы?

Справочные данные: $\Delta_f H^\circ_{298}(CO_2) = -393,51$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(C_6H_{12}O_6) = -1273,3$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O) = -285,83$ кДж/моль; 1 ккал = 4,184 кДж

Ответ: 14,644МДж, 573 ккал

Задача 10

Даны следующие реакции:



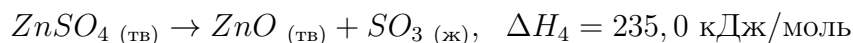
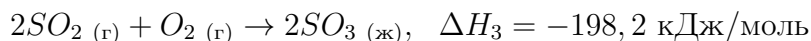
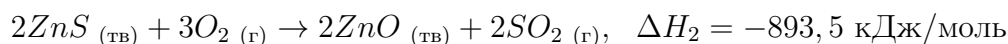
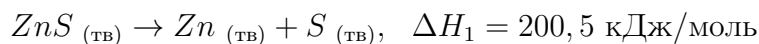
Известно, что $E(Cl-Cl) = 243$ кДж/моль, $E(F-F) = 159$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(ClF) = -50,3$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(ClF_3) = -158,9$ кДж/моль. Определите энергию связей в молекулах ClF и ClF_3 и объясните причину их различия.

Ответ: 251,3 кДж/моль, 173 кДж/моль

Уровень II

Задача 11

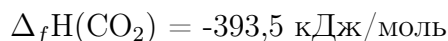
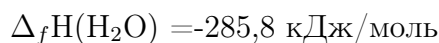
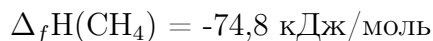
Рассчитайте энтальпию образования сульфата цинка из простых веществ при $T=298K$ на основании следующих данных:



Ответ: -981,35 кДж/моль

Задача 12

Для реакции сгорания 1 моль метана в токе кислорода рассчитайте энергию связи (C-H) в CH_4 , если дополнительно известно, что:



$$E(\text{O-H}) = 495 \text{ кДж/моль}$$

$$E(\text{O=O}) = 498 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: 423,4 кДж/моль.

Задача 13

При образовании 30 л метана из графита и водорода (при 25°C и нормальном давлении) выделилось 92 кДж теплоты. Средняя энергия связи С-Н в метане равна 413 кДж/моль, энергия связи Н-Н составляет 436 кДж/моль. Рассчитайте теплоту испарения графита (в кДж/моль).

Ответ: 705 кДж/моль.

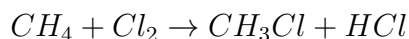
Задача 14 («Ломоносов»)

При полном сгорании 134,4 л (н.у.) смеси метана и пропана, содержащей 75

Ответ: 103,9 кДж/моль.

Задача 15

Найдите $\Delta_r H_{298}^\circ$ для реакции:

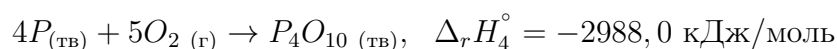
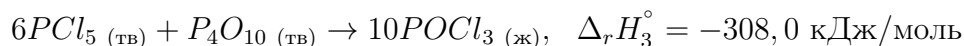
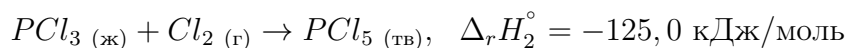
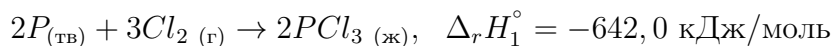


Если энтальпии сгорания для метана, хлорметана и водорода равны соответственно -890,6, -689,8 и -285,8 кДж/моль, а энтальпия образования HCl равна -92,3 кДж/моль.

Ответ: -99,6 кДж/моль.

Задача 16

Используя представленные данные, рассчитайте $\Delta_f H^\circ$ для SOCl_2 .





Ответ: -246,8 кДж/моль.

Задача 17

Найдите энергию кристаллической решетки $BaCl_2$. Если известны следующие данные:

$$\Delta_f H(BaCl_2) = -859,418 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{ат} H(Ba) = 192,28 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{ион} H(Ba \rightarrow Ba^{2+}) = 1462,16 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{дисс} H(Cl_2) = 238,26 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H(Cl \rightarrow Cl^-) = -363,66 \text{ кДж/моль},$$

Ответ: = -2388,458 кДж/моль.

Задача 18

Измерить теплоту сгорания углерода до CO в ограниченном количестве кислорода практически невозможно, потому что продукт реакции всегда будет состоять из смеси CO и CO₂. Однако теплоту полного сгорания углерода до CO₂ в избытке кислорода измерить можно:



Можно измерить и теплоту сгорания CO до CO₂:



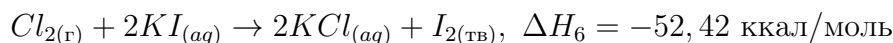
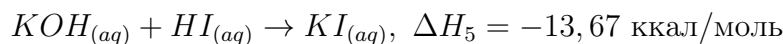
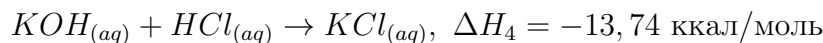
На основании этих данных рассчитайте теплоту образования CO и приведите ответ в кДж/моль, зная, что 1 кал = 4,184 Дж.

Ответ: -110,52 кДж/моль

Задача 19

Рассчитайте энтальпию образования газообразного иодоводорода, используя данные о тепловых эффектах следующих реакций:

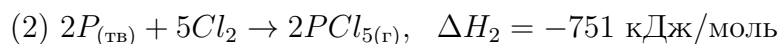
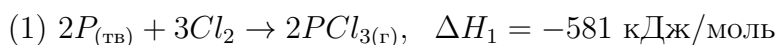




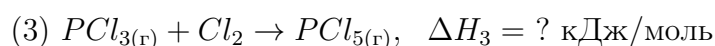
Ответ: 5,33 ккал/моль

Задача 20 (ВсОШ ЗЭ 2022-2023)

Известно, что фосфор в реакции с хлором способен образовывать два хлорида, которые являются газообразными при температуре реакции. Известны энтальпии этих процессов:



Если после реакции не конденсировать хлориды фосфора, а поддерживать высокую температуру, между газообразными хлоридами установится равновесие в соответствии с реакцией:



1. Вычислите энтальпию реакции 3.

Известно, что энергии связи P-Cl в двух хлоридах неравноценны: в PCl_3 энергия связи на 23,53

2. Установите энергии связи P-Cl в PCl_3 и PCl_5 .

Ответ: -85 кДж/моль, P-Cl в PCl_3 - 306,2 кДж/моль, P-Cl в PCl_5 - 247,9 кДж/моль

Задача 21

Рассчитайте энтальпию образования фреонов $C_2F_3Cl_3$, CF_3Cl , $CHFCl_2$, C_2HF_5 и $C_2F_4H_2$, если известно, что $E(C-C) = 321 \text{ кДж/моль}$, $E(C-F) = 486 \text{ кДж/моль}$, $E(C-Cl) = 324 \text{ кДж/моль}$, $E(C-H) = 400 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: 2751 кДж/моль, 1782 кДж/моль, 1210 кДж/моль, 3151 кДж/моль, 3065 кДж/моль

Задача 22

Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сгорании 4 л (н.у.) сероводорода. $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{SO}_2) = -296,9 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{дис}} H^\circ_{298}(\text{H}_2) = 432,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{ат}} H^\circ_{298}(\text{S}) = 273,0 \text{ кДж/моль}$, $E(\text{S-H}) = 363,1 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: 101,1 кДж/моль

Задача 23

Вычислите энергию кристаллической решетки оксида кальция: если известно, что стандартная энтальпия реакции



составляет $\Delta_r H^\circ = 240,9 \text{ кДж/моль}$. При расчетах используйте следующие данные: $A(\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-}) = 710,0 \text{ кДж/моль}$, $I(\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+}) = 1735,2 \text{ кДж/моль}$

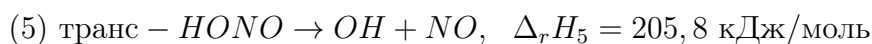
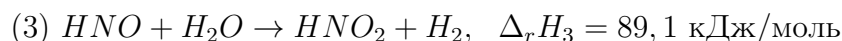
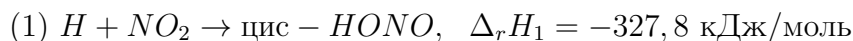
Таблица 3:

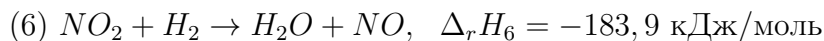
	O	Ca _(г)	CO ₂	HCOH	Ca(HCOO) ₂
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	246,8	178,0	-393,5	-115,8	-1385,3

Ответ: -3504,9 кДж/моль

Задача 24 (КФУ 2023)

Важность данных молекул для атмосферной химии связана с тем, что при их распаде на свету образуются ОН-радикалы, участвующие в дальнейшем в других процессах. Ситуацию осложняет существование цис- и транс-изомеров HONO. Ниже представлены термохимические уравнения некоторых процессов, происходящих в атмосфере с их участием.





Дополнительно известно, что энергия связи в молекуле водорода равна 436 кДж/моль.

Рассчитайте энтальпии реакций распада цис-HONO и HNO₂ на OH-радикалы и NO, а также энтальпии изомеризации транс-HONO в цис-HONO и транс-HONO в HNO₂. Сделайте вывод о том, какой из трёх изомеров наиболее стабилен.

Ответ: 206,7 кДж/моль, 175,6 кДж/моль, -0,9 кДж/моль, 30,2 кДж/моль

Задача 25 (МОШ ЗЭ 2023-2024)

1. Запишите уравнение реакции полного сгорания метанола (CH₃OH) и рассчитайте тепловой эффект этой реакции используя теплоту образования веществ.
2. Рассчитайте тепловой эффект реакции сгорания метанола, но уже с использованием данных по энергиям связей.
3. При условии отсутствия погрешностей при определении энергий связей и теплот образования, как Вы считаете, какой метод расчета теплового эффекта реакции более точный - через E_{св} или через Q_f?
4. Запишите уравнения реакций полного гидролиза хлорида фосфора (V) и оксохлорида фосфора (POCl₃). Рассчитайте тепловые эффекты этих реакций. На основании полученных данных рассчитайте энергии связей P=O и P-Cl. Примите, что энергия связи не зависит от окружения.

Справочная информация

Таблица 4:

Вещ- во	Q _f , кДж/моль	Вещ- во	Q _f , кДж/моль	Связь	E _{св} , кДж/моль	Связь	E _{св} , кДж/моль
CO ₂	393	POCl ₃	597	O-H	459	O ₂	494
H ₂ O	286	H ₃ PO ₄	1279	C-H	410	P-O	350
CH ₃ OH	239	HCl	93	C-O	358	H-Cl	427
O ₂	0	PCl ₅	367	C=O	798		

Ответ: 1) 1452 кДж 2) 1288 кДж 3) 103 кДж, 233 кДж, E(P=O) = 763 кДж/моль, , E(P-Cl) = 284 кДж/моль

Уровень III

Задача 26

Жуки-бомбардиры из подсемейства жужелиц Brachiniinae получили название благодаря своеобразному защитному механизму. Они способны прицельно выстреливать 9 из отверстий в задней части брюшка горячую жидкую смесь химических веществ. Температура смеси в момент выстрела достигает 100 °C, а её выброс сопровождается громким звуком.

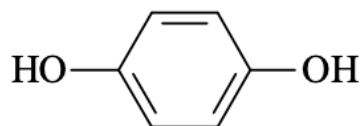
Эти жуки обладают железами внутренней секреции, вырабатывающими смесь гидрохинонов и пероксида водорода. В момент выстрела эти реагенты поступают в реакционную камеру, где смешиваются с раствором природных катализаторов - ферментов. Под действием ферментов происходят химические реакции, в результате которых реакционная смесь разогревается до кипения и выбрасывается наружу через отверстия на кончике брюшка. Этот кончик у Brachiniinae подвижен и позволяет направлять струю жидкости на врага.

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления гидрохинона до хинона пероксидом водорода.
2. Какая реакция, кроме реакции окисления гидрохинона до хинона, может служить дополнительным источником теплоты? Ответ подтвердите расчётом теплового эффекта этой реакции.

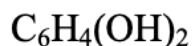
Справочная информация



хинон



гидрохинон



Теплоты образования воды и пероксида водорода равны 285,8 и 187, кДж/моль, а теплоты сгорания хинона и гидрохинона до углекислого газа и воды равны 2746 и 2855 кДж/моль соответственно. Теплоёмкость жидко воды равна 4,18 Дж/г·K

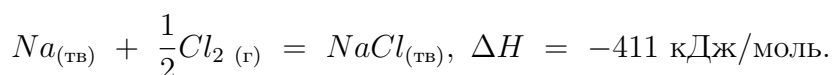
Задача 27 (ВсОШ ЗЭ 2015-2016)

Количественной мерой устойчивости кристалла является энергия кристаллической решётки, то есть энергия, которую необходимо затратить, чтобы превратить 1 моль твердого ионного соединения в газ, состоящий из ионов. Например, для хлорида натрия эта энергия равна энтальпии реакции



Энергию кристаллической решётки нельзя измерить экспериментально, но можно определить с помощью термохимического цикла, предложенного двумя нобелевскими лауреатами - немецким физиком М. Борном и немецким химиком Ф. Габером.

Энтальпию образования 1 моль хлорида натрия из твёрдого натрия и газообразного хлора можно измерить:



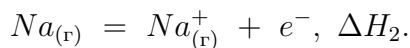
(Положительное значение энтальпии означает, что реакция эндотермическая, а отрицательное - что реакция экзотермическая.)

Используя цикл Борна-Габера, представим, что этот процесс протекает в пять стадий:

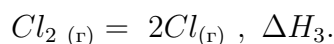
1. Превращение твёрдого натрия в газ:



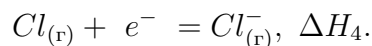
2. Превращение атомов натрия в положительные ионы:



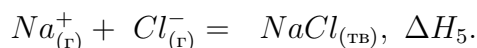
3. Диссоциация молекул хлора на атомы:



4. Превращение атомов хлора в отрицательные ионы:



5. Взаимодействие ионов натрия и хлора с образованием кристаллического NaCl:



Задания

1. Вам приведены значения ΔH перечисленных реакций (в неверном порядке). Расположите указанные значения ΔH реакций в правильном порядке:

$$\Delta H_1 = -349 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_2 = 107 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_3 = 244 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_4 = 496 \text{ кДж/моль}$$

Используя приведённые данные, рассчитайте энергию кристаллической решётки хлорида натрия.

2. Каков знак полученного значения энергии кристаллической решётки (положительный или отрицательный?) Почему? Объясните.

3. Качественно предскажите, как от энергии кристаллической решётки NaCl будут отличаться энергии решёток LiCl, KCl, NaF и NaBr (больше или меньше). Почему? Объясните.

4. Энергия кристаллической решётки хлорида магния равна 2524 кДж/моль. Объясните отличие этой величины от энергии решётки хлорида натрия.

5. Известны следующие энтальпии ионизации атомов натрия и магния:

$$Na_{(г)}^{+} = Na_{(г)}^{2+} + e^{-}, \Delta H = 4562 \text{ кДж/моль},$$

$$Mg_{(г)} = Mg_{(г)}^{+} + e^{-}, \Delta H = 738 \text{ кДж/моль},$$

$$Mg_{(г)}^{+} = Mg_{(г)}^{2+} + e^{-}, \Delta H = 1451 \text{ кДж/моль}.$$

Используя эти данные, предложите своё объяснение, почему не существует кристаллических а) NaCl₂ и б) MgCl.

6. Энтальпии гидратации ионов Na⁺_(г) и Cl⁻_(г) равны -406 кДж/моль и -377 кДж/моль соответственно.

а) Выделяется или поглощается теплота при растворении кристаллического хлорида натрия в воде? Ответ подтвердите расчётом энтальпии реакции растворения.

б) Сколько теплоты выделится (или поглотится) при растворении в воде 46.8 г кристаллического NaCl? Полезные знания: Энергия электростатического взаимодействия двух зарядов пропорциональна их величинам и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

Задача 28 (ВсОШ РЭ 2018-2019)

При испарении селена в газовой фазе устанавливается сложное равновесие между различными циклическими молекулами Se_n , $n = 3, 4, \dots, 8$ и Se_2 . Известны энтальпии реакций, которые частично описывают эту систему.



1. Определите энтальпии образования Se_6 и Se_3 из твердого Se. Объясните с точки зрения строения этих молекул полученное соотношение между энтальпиями образования (какая из них больше и почему?).
2. Средняя энергия связи в молекуле Se_6 равна 49.4 ккал/моль. Определите средние энергии связей в молекуле Se_2 . Объясните соотношение между энергиями связей в Se_6 и Se_2 .

Дополнительная информация

Средняя энергия связи - энергия необходимая для разрыва 1 моль связей данного типа в газообразном веществе

Задача 29 (ВсОШ РЭ 2023-2024)

Одной из важнейших характеристик топлив и горючих химических веществ является теплота сгорания. При этом для ряда веществ выделяют две теплоты сгорания: высшую и

низшую, разница между которыми объясняется разными агрегатными состояниями образующейся воды. Например, для метана высшая теплота сгорания соответствует реакции (1):



А низшая теплота сгорания этого вещества - реакции: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(г)}$, $Q_{сг}^{низш}(CH_4) = 802 \text{ кДж/моль}$

2. Вычислите молярную теплоту испарения воды
3. Приведите формулы трёх веществ, для которых не будет наблюдаться разницы между низшей и высшей теплотами сгорания. Стандартные теплоты образования ацетилен (C_2H_2), углекислого газа и жидкой воды равны -227, 396 и 286 кДж/моль, соответственно
4. Вычислите высшую и низшую теплоту сгорания ацетилена (на 1 моль C_2H_2). Высшая молярная теплота сгорания газообразного гексана C_6H_{14} равна 7,9
5. Запишите уравнение реакции сгорания гексана и вычислите высшую и низшую теплоту сгорания этого вещества. Удельные высшая и низшая теплоты сгорания некоторого углеводорода состава C_xH_y составляют 46,91 кДж/г и 44,3 кДж/г соответственно
6. Установите простейшую формулу неизвестного углеводорода, приведите уравнение реакции его сгорания и рассчитайте его высшую и низшую теплоты сгорания в кДж/моль.

Задача 30 (ММО-2018 2 тур)

Энергию связи (E) можно вычислить прямым способом, используя ΔH^0 реакции $M(g) + aL(g) = ML_a(g)$, если достаточно данных для термодинамического цикла. Это возможно при вычислении сродства к протону (Ap). 1. Вычислите Ap $NH_3(g) + H^+(g) = NH_4^+(g)$ и Eср связи N-H в NH_4^+ , если ΔfH^0 равны (кДж/моль): -46.0 (NH_3), 664 (NH_4^+), 218 (H), 473 (N), а потенциал ионизации $H = H^+ + e^-$ равен $I = 13.6 \text{ эВ}$.

Данных достаточно также и для $Me(g) + aCO(g) = Me(CO)_a(g)$, так как известны ΔfH^0 (кДж/моль): -110 (CO), -732 ($Me(CO)_a$), 424 (Me). В карбониле $WC = 30.6 \text{ мас.}$

Источники

1. <<https://olymp.msu.ru/rus/page/main/29/page/zadaniya-olimpiady-proshlyh-let>>

2. <https://mathprofi.com/uploads/files/4518f41_teoreticheskaya-i-matematicheskaya-himiya.pdf?key>
3. <<https://olimpiada.ru/>>
4. <https://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>

3 Второй закон термодинамики

3.1 Энтропия

Некоторые явления происходят самопроизвольно, для осуществления других требуются определенные усилия. В мире есть нечто, определяющее направление самопроизвольных процессов - изменений, для которых не требуется совершение работы. Однако ни один из процессов не происходит самопроизвольно, для осуществления любого из них необходимо произвести работу.

Существование двух типов процессов - самопроизвольных и вынужденных - обобщается вторым законом термодинамики, который мы рассмотрим позднее.

Итак, с помощью первого закона термодинамики и понятия внутренней энергии можно определить все допустимые превращения системы. Чтобы определить, какие из них будут происходить самопроизвольно, необходимо использовать второй закон термодинамики и понятие энтропии.

В дальнейшем будет показано, что энтропия является мерой молекулярного беспорядка в системе. Она дает возможность оценить, можно ли перейти из некоторого состояния в другое состояние путем самопроизвольного превращения.

Существует несколько эквивалентных формулировок второго закона термодинамики. Однако для решения практических задач в химии, чаще используют обобщенную формулировку второго закона, данную Гиббсом и Гуттенгеймом:

«Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы — энтропия (S). При протекании в изолированной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при необратимых — увеличивается.»

$$dS \geq 0$$

Важно: в состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума ($dS = 0$).

Энтропия — свойство термодинамической системы (ее внутренняя переменная), поэтому, согласно постулатам термодинамики, при равновесии она является функцией температуры (или внутренней энергии) и внешних переменных.

В изолированной системе знак изменения энтропии является критерием направленности самопроизвольного процесса:

1. если $\Delta S = 0$ ($S = S_{max}$, энтропия достигла своего максимального значения), то система находится в состоянии термодинамического равновесия;
2. если $\Delta S > 0$ ($S \rightarrow S_{max}$, энтропия возрастает), то процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. термодинамически возможен;
3. если $\Delta S < 0$ ($S \rightarrow S_{min}$, энтропия убывает), то самопроизвольно протекать может лишь обратный процесс, связанный с увеличением энтропии, прямой процесс термодинамически невозможен.

3.1.1 Термодинамическое определение энтропии

Под термодинамическим определением энтропии понимают ее изменение dS в результате физического или химического превращения. Это основано на том, что глубина протекания процесса зависит от количества энергии, переданной в форме теплоты. Работа не влияет на энтропию, так как она связана с упорядоченным движением молекул, а следовательно не изменяет степень беспорядка.

Термодинамическое определение энтропии выражается соотношением:

$$dS = \frac{dq_{окр}}{T}$$

В соответствии с приведенной выше формулой, теплота выражается в джоулях (Дж), а температура в кельвинах (К), поэтому единица измерения энтропии Дж/К. Размерность энтропии в применении к 1 моль вещества:

$$S$$

= Дж/(моль · К), т.е. в тех же единицах, что и универсальная газовая постоянная R и мольная теплоемкость.

3.1.2 Неравенство Клаузиуса

Рассмотрим формулировку второго закона термодинамики, данную Э.Гуггенгеймом, которая базируется на термодинамическом определении энтропии:

«Существует функция состояния энтропия S , которая обладает следующими свойствами: если при бесконечно малом изменении состояния системы поглощенную из окружающей среды теплоту обозначить через $dq_{\text{окр}}$, то: для самопроизвольных процессов: $dS > \frac{dq_{\text{окр}}}{T}$, для вынужденных процессов: $dS < \frac{dq_{\text{окр}}}{T}$, для любых обратимых процессов: $dS = \frac{dq_{\text{окр}}}{T}$.»

Объединив три записанных выше соотношения в одно можно получить самую распространенную математическую запись второго закона термодинамики, называемую неравенством Клаузиуса:

$$dS \geq \frac{dq_{\text{окр}}}{T}.$$

3.2 Расчет изменения энтропии для различных процессов

1. Нагревание или охлаждение при постоянном давлении (объеме).

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы при $p = \text{const}$, выражают с помощью теплоемкости: $\delta Q_{\text{обп}} = C_p dT$. С учетом соотношения:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обп}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT.$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2 , то уравнение, представленное выше, можно проинтегрировать и представить в виде:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

2. Изотермическое расширение или сжатие.

Для расчета энтропии в этом случае надо знать уравнение состояния системы. Расчет основан на использовании соотношений Максвелла.

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

В частности, для изотермического расширения идеального газа ($p = nRT / V$) интегральные формулы преобразуются к виду:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

3. Фазовые переходы.

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta_{\text{ф.п.}}H$, поэтому изменение энтропии равно:

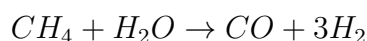
$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}}H}{T_{\text{ф.п.}}}.$$

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия в этих процессах возрастает: $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$. При этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину $\Delta_{\text{ф.п.}}S$, поэтому изменение энтропии вселенной равно нулю, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

Уровень I

Задача 1

Найдите $\Delta_r G^\circ_{298}$ для реакции при $T = 298\text{K}$ и определите, идет ли реакция самопроизвольно:



Если известно, что $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4) = -74,8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж/моль}$, $S^\circ_{298}(\text{CH}_4) = 186,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, $S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 188,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, $S^\circ_{298}(\text{CO}) = 197,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, $S^\circ_{298}(\text{H}_2) = 130,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

Ответ: 142,3 кДж/моль

Решение 1

Определим $\Delta_r H^\circ_{298}$ для указанной реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 206,1 \text{ кДж/моль}$$

Аналогично найдем $\Delta_r S^\circ_{298}$:

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 214 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

Согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, посчитаем энергию Гиббса для реакции:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 142,3 \text{ кДж/моль}$$

Получается, $\Delta_r G^\circ_{298} > 0$, следовательно, реакция самопроизвольно не протекает

Задача 2

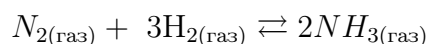
Процесс Боша-Габера используют в промышленности для синтеза аммиака из простых веществ. Вычислите энтропию происходящей реакции при температуре 773K. Справоч-

ные данные: $\Delta_r S^\circ_{773}(\text{N}_{2(\text{газ})}) = 191,53 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $\Delta_r S^\circ_{773}(\text{H}_{2(\text{газ})}) = 130,55 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$,
 $\Delta_r S^\circ_{773}(\text{NH}_{3(\text{газ})}) = 192,63 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

Ответ: -197,92 Дж/моль·К

Решение 2

Запишем уравнение протекающей реакции:



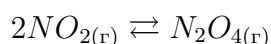
$$\Delta_r S = \sum \theta_i S_{i(\text{кон})} - \sum \theta_j S_{j(\text{ис})}$$

Используя данную формулу, произведем расчет энтропии промышленного процесса:

$$\Delta_r S^\circ_{773} = 2 \cdot 192,63 - 191,53 - 3 \cdot 130,55 = -197,92 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$$

Задача 3

Рассмотрим обратимую реакцию димеризации оксида азота (IV):



Термодинамические характеристики представлены в таблице:

Таблица 5:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·К
$\text{NO}_{2(\text{г})}$	33,5	240,2
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$	9,6	303,8

Определите энтальпию, энтропию и энергию Гиббса при $T = 298\text{К}$ для данной реакции.

Ответ: -57,4 кДж/моль; -176,6 Дж/моль·К; -4773,2 Дж/моль

Решение 3

Энтальпия реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 9,6 - 2 \cdot 33,5 = -57,4 \text{ кДж/моль}$$

Энтропия реакции:

$$\Delta S^\circ_{298} = 303,8 - 2 \cdot 240,2 = -176,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Энергия Гиббса реакции:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta H - T \Delta S = -57400 - 298 \cdot (-176,6) = -4773,2 \text{ Дж/моль}$$

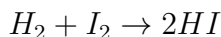
Задача 4

Известно, что для реакции образования йодоводорода из простых веществ $\Delta G^\circ_{298} = -1780$ Дж/моль, $\Delta H^\circ_{298} = 26,48$ кДж/моль, $\Delta S^\circ_{298}(\text{HI}) = 206,48$ Дж/моль·К, $\Delta S^\circ_{298}(\text{H}_2) = 130,52$ Дж/моль·К. Определите значение $\Delta S^\circ_{298}(\text{I}_2)$.

Ответ: 116,67 Дж/моль·К

Решение 4

Запишем реакцию образования йодоводорода из простых веществ:



Определим энтропию реакции:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298}$$

$$2 \cdot 1780 = 2 \cdot 26480 - 298 \cdot \Delta S^\circ_{298}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 165,77 \text{ Дж/моль·К}$$

Рассчитаем энтропию для йода, используя закон Гесса:

$$2 \cdot \Delta S^\circ_{298}(\text{HI}) - \Delta S^\circ_{298}(\text{H}_2) - \Delta S^\circ_{298}(\text{I}_2) = \Delta S^\circ_{298}$$

$$2 \cdot 206,48 - 130,52 - \Delta S^\circ_{298}(\text{I}_2) = 165,77$$

$$\text{Отсюда } \Delta S^\circ_{298}(\text{I}_2) = 116,67 \text{ Дж/моль·К.}$$

4 Равновесие в газах

Равновесием в термодинамике называют такое состояние системы, при котором её параметры не зависят от времени и отсутствуют потоки массы и энергии. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при химическом равновесии количества реагирующих веществ в реакционной смеси не изменяются с течением времени. Основная задача теории химического равновесия - расчёт равновесного состава химических систем. Для этого используют закон действующих масс (выражения для констант равновесия) и закон сохранения массы (и заряда).



Каждому исходному составу химической системы соответствует только один равновесный состав. Это утверждение составляет суть математической теоремы, которая говорит о том, что при любых начальных условиях уравнения закона действующих масс имеют одно-единственное решение, удовлетворяющее химическим ограничениям (например, чтобы все концентрации были положительными).

4.1 Константа равновесия

Количественные расчёты химических равновесий основаны на втором законе термодинамики, точнее на следствии из него: при постоянных температуре и давлении в равновесных процессах энергия Гиббса не изменяется, т. е. $\Delta_r G = 0$. Это означает, что при химическом равновесии суммарная энергия Гиббса реагентов равна энергии Гиббса продуктов.



Пусть нашу систему в состоянии равновесия описывает уравнение реакции (7). Если записать энергию Гиббса каждого газообразного компонента в виде функции, зависящей от температуры и давления (8), а также энергию Гиббса реакции (9), то можно получить уравнение изотермы химической реакции (10) в газовой фазе.

$$G(p, T) = G^\circ(T) + RT \ln \tilde{p} \quad (8)$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^n \nu_i G_i \quad (9)$$

где ν_i - стехиометрический коэффициент в уравнении реакции, G_i - энергия Гиббса i -ого компонента

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= cG_C + dG_D - aG_A - bG_B = \\ &= cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ + RT(c \ln \tilde{p}_C + d \ln \tilde{p}_D - a \ln \tilde{p}_A - b \ln \tilde{p}_B) = \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \end{aligned} \quad (10)$$

где $\Delta_r G^\circ$ - стандартная энергия Гиббса реакции, равна энергии Гиббса реакции, парциальные давления участников которой - 1 бар.

$$K_p = \left[\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн.}} \quad (11)$$

$$K_C = \left[\frac{\tilde{C}_C^c \tilde{C}_D^d}{\tilde{C}_A^a \tilde{C}_B^b} \right]_{\text{равн.}} \quad (12)$$

В этом выражении под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение равновесных значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это выражение называют константой равновесия

(11), причём буква p обозначает, что константа записана именно для газофазной реакции. Аналогично константу можно записать для реакции в растворе (12). Очень важно отметить, что под логарифмом стоит величина безразмерная, поскольку мы не можем взять логарифм от размерности. Для разрешения этой проблемы физхимики договорились использовать приведенные величины (обозначено волной над буквой) $\tilde{p} = \frac{p}{p^\circ}$, $\tilde{C} = \frac{C}{C^\circ}$. Здесь $p^\circ = 1$ бар - стандартное давление, $C^\circ = 1$ моль/л. Поэтому при решении задач давления компонентов стоит выражать в *барах*.

- Константа реакции **зависит** от следующих факторов:

1. *Природа реагирующих веществ.*
2. *Температура.* Для эндотермических реакций с повышением температуры константа равновесия будет увеличиваться, для экзотермических — уменьшаться.

- Константа реакции **не зависит** от:

1. *Давление.* Давление может сместить положение равновесия в газовых системах (изменяя Q), но при данной температуре сама константа равновесия **не меняется**: для идеальных газов изменение внешнего давления не влияет на её численное значение.
2. *Катализатор.* Присутствие катализатора в химически реагирующей системе **не влияет** на значение константы равновесия, так как состояние катализатора до и после реакции не изменяются.
3. *Растворитель.* Растворитель **не оказывает влияния** на численное значение термодинамической константы равновесия, если он непосредственно не участвует в реакции. Однако при проведении одной и той же реакции в разных растворителях изменяется выход продуктов.

—

4.2 Изотерма реакции

Проанализируем полученное уравнение изотермы реакции (13). Очень важно не путать энергию Гиббса реакции $\Delta_r G$ и стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$. При равновесии первая равна 0, а вторая может принимать любые значения.

$$\begin{array}{ccccc}
\underbrace{\Delta_r G}_{\text{отвечает за}} & = & \underbrace{\Delta_r G^\circ}_{\text{отвечает за}} & + & \underbrace{RT \ln \left(\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right)}_{\text{определяет возможность}} \\
\text{направление процесса} & & \text{равновесное состояние} & & \text{изменить направление процесса}
\end{array} \quad (13)$$

При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$, тогда стандартная энергия Гиббса реакции (14)

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}} \quad (14)$$

Тогда константу реакции можно записать в виде (15)

$$K_p = \left[\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) \quad (15)$$

С учётом константы равновесия условие химического равновесия и уравнение изотермы можно переписать в виде (16) при $\Delta_r G = 0$ и (17) при $\Delta_r G \neq 0$.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \quad (16)$$

Внимательнее присмотримся к уравнению (16):

1. Если $\Delta_r G^\circ \gg 0$, то $K_p \ll 1$: это означает, что в системе мало продуктов и много исходных веществ, т. е. равновесие сильно смещено влево, прямая реакция практически не идёт;
2. Если $\Delta_r G^\circ \ll 0$, то $K_p \gg 1$: в этом случае в равновесной системе преобладают продукты и прямая реакция практически необратима;
3. Если $\Delta_r G^\circ$ не сильно отличается от 0, то константа равновесия K_p по порядку величины близка к 1, а в равновесной системе реагенты и продукты присутствуют в сопоставимых количествах.

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \left(\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right) \quad (17)$$

Стоит отметить, что в записи уравнения (14) давления в дроби под знаком логарифма \tilde{p}_i - это парциальные давления компонентов именно в равновесном состоянии, поскольку $\Delta_r G = 0$, а в уравнении (17) $\Delta_r G \neq 0$, поэтому там давления отвечают другому

состоянию. Чтобы избежать путаницы, обычно отношение давлений в (17) обозначают буквой Q от слова *quotient* (отношение):

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln Q = RT \ln \left(\frac{Q}{K_p} \right) \quad (18)$$

Выражение (18) позволяет определить направление реакции при любом составе смеси:

1. Если $Q > K_p$, то продуктов реакции образовалось больше, чем при равновесии. В этом случае $\Delta_r G > 0$ и реакция протекает справа налево, т. е. в обратном направлении.
2. Если $Q < K_p$, то продуктов реакции меньше, чем надо для равновесия. При этом составе смеси $\Delta_r G < 0$ и реакция протекает в прямом направлении, слева направо.
3. Если $Q = K_p$, то $\Delta_r G = 0$ и имеет место химическое равновесие.

Эти выражения играют очень важную роль в прикладной термодинамике:

1. Используя справочные данные для расчёта $\Delta_r G^\circ$, можно, не проводя эксперимента, рассчитать равновесный состав смеси;
2. Если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ, можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса.

4.3 Пересчет константы равновесия на новую температуру

Для того чтобы найти температурную зависимость константы равновесия, необходимо продифференцировать уравнение (16) при постоянном давлении:

$$\frac{\partial}{\partial T} (\Delta_r G^\circ) = \frac{\partial}{\partial T} (-RT \ln K_p)$$

Поскольку K_p - зависит от температуры ($K_p = f(T)$), то справа имеем сложную функцию, и по правилу дифференцирования сложной функции получаем:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p$$

Группируем и получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right)_p \right) \quad (19)$$

Запишем уравнение Гиббса-Гельмгольца (20) для $\Delta_r G^\circ$ и подставим его в (19), считая, что энтальпия и энтропия не зависят от температуры:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{T^2} - \frac{1}{T} (-\Delta_r S^\circ) \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (21)$$

Аналогично для постоянного давления получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2} \quad (22)$$

Уравнения (21) и (22) называют уравнениями изобары и изохоры реакции соответственно. Из этих уравнений следует, что влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта.

1. Если реакция эндотермическая, т. е. $\Delta_r H^\circ > 0$, то $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p > 0$ и с повышением температуры константа равновесия будет расти, равновесие сместится в сторону продуктов реакции.
2. Если реакция экзотермическая, т. е. $\Delta_r H^\circ < 0$, то $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p < 0$ и с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие сместится в сторону реагентов.

Эти качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия (**принципом Ле Шателье-Брауна**):

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект произведенного воздействия.

Иначе:

- Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

- Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа.
- Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента.

При интегрировании уравнений (21) и (22) нужно знать температурные зависимости $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r U^\circ(T)$. Если расчеты равновесий проводятся в небольшом температурном интервале, можно принять, что эти величины постоянны. Тогда:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A}{T} + B$$

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A_1}{T} + B_1$$

$$\ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r U^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

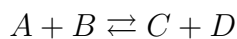
где A_i , B_i — некоторые параметры, определяемые при статистической обработке экспериментальных данных.

4.4 Расчет равновесного состава

При расчетах равновесного состава принимают, что химические реакции протекают при $T = \text{const}$, поэтому для определения выхода продуктов необходимо знать энергии Гиббса участников реакции при заданной температуре. Если эти величины известны, задача расчета равновесий сводится к решению уравнения или системы уравнений различной сложности.

1. Химические равновесия в газах: реакции без изменения числа молекул

Рассмотрим реакцию между идеальными газами, в которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения одинакова. Состояние системы в начальный момент времени и по достижении равновесия можно схематично представить следующим образом:



	A	+	B	=	C	+	D	сумма
$t = 0$	a		b		0		0	$a + b$
$t_{\text{равн}}$	$a - \xi$		$b - \xi$		ξ		ξ	$a + b$
x_i	$\frac{a - \xi}{a + b}$		$\frac{b - \xi}{a + b}$		$\frac{\xi}{a + b}$		$\frac{\xi}{a + b}$	1
\tilde{p}_i	$\frac{a - \xi}{a + b} \tilde{p}$		$\frac{b - \xi}{a + b} \tilde{p}$		$\frac{\xi}{a + b} \tilde{p}$		$\frac{\xi}{a + b} \tilde{p}$	\tilde{p}

где \tilde{p} — приведенное суммарное давление (бар), ξ — количество прореагировавших веществ, x_i — мольная доля i -го компонента, \tilde{p}_i — парциальное давление

Константу равновесия этой реакции записывают в виде:

$$K_p = \frac{\tilde{p}_C \tilde{p}_D}{\tilde{p}_A \tilde{p}_B} = \frac{\xi^2}{(a - \xi)(b - \xi)}$$

2. Химические равновесия в газах: реакции с изменением числа молекул

Рассмотрим реакцию между идеальными газами, для которой сумма стехиометрических коэффициентов различна:



	A	+	B	=	C	сумма
$t = 0$	a		b		0	$a + b$
$t_{\text{равн}}$	$a - \xi$		$b - \xi$		ξ	$a + b - \xi$
x_i	$\frac{a - \xi}{a + b - \xi}$		$\frac{b - \xi}{a + b - \xi}$		$\frac{\xi}{a + b - \xi}$	1
\tilde{p}_i	$\frac{a - \xi}{a + b - \xi} \tilde{p}$		$\frac{b - \xi}{a + b - \xi} \tilde{p}$		$\frac{\xi}{a + b - \xi} \tilde{p}$	\tilde{p}

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{\tilde{p}_C}{\tilde{p}_A \tilde{p}_B} = \frac{\xi(a + b - \xi)}{(a - \xi)(b - \xi)} \cdot \frac{1}{\tilde{p}}$$

Решая полученное уравнение, находят значение ξ и равновесный состав смеси. При заданной температуре константа равновесия есть величина постоянная, поэтому в рассматриваемом случае выход продукта зависит от общего давления. Для рассмотренной реакции с ростом \tilde{p} увеличивается значение ξ .

Полученный результат согласуется с принципом Ле Шателье-Брауна: возрастание давления должно приводить к смещению равновесия в сторону веществ, занимающих меньший объем.

Введение в систему инертного газа при $p = \text{const}$ эквивалентно уменьшению общего давления:

- Для реакций с уменьшением числа газообразных веществ \rightarrow равновесие смещается в сторону исходных веществ
- Для реакций с увеличением количества молей \rightarrow равновесие смещается в сторону продуктов реакции

test [1] [2]

Список литературы

- [1] В. Еремин, “Основы физической химии,” journal, т. volume, № number, pages, 2013.
- [2] В. В. Еремин, “Теоретическая и математическая химия для школьников,” journal, т. volume, № number, pages, 2007.