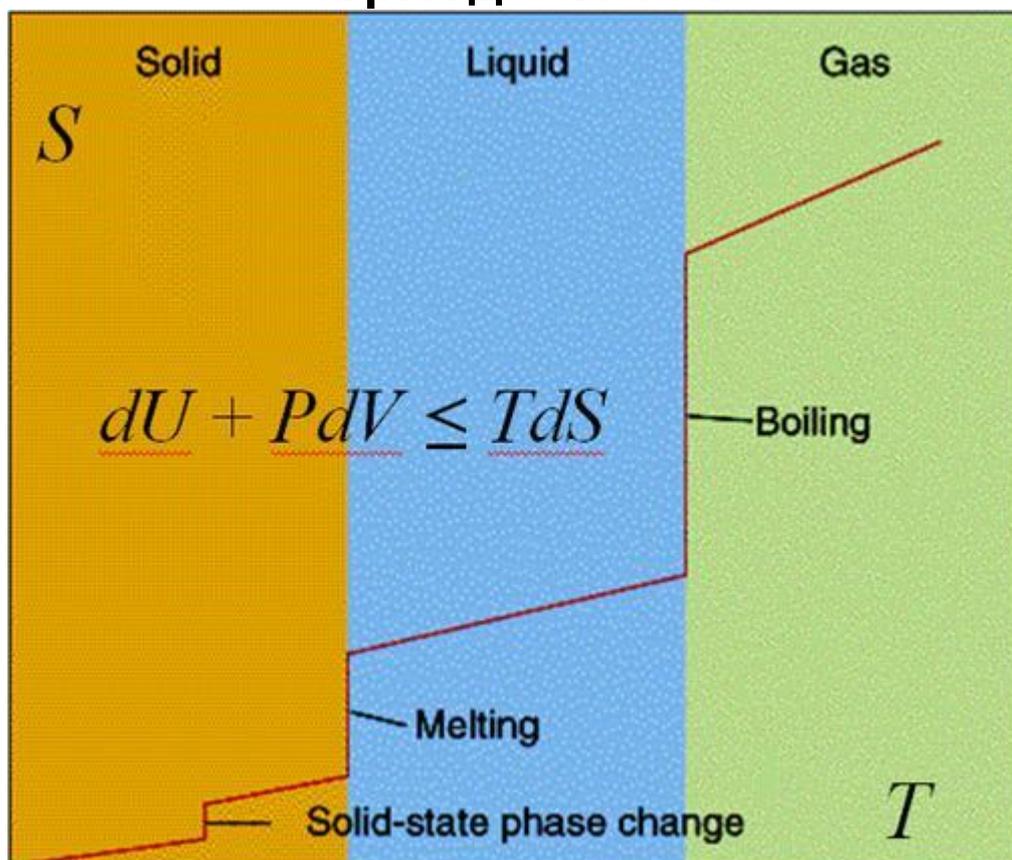


Слободов А.А., Липин В.А., Липин А.Б.

Примеры и задачи по химической термодинамике



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Слободов А.А., Липин В.А., Липин А.Б.  
Примеры и задачи по химической  
термодинамике  
Учебное пособие**

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт-Петербург**

**2015**

**А.А. Слободов, В.А. Липин, А.Б. Липин.** Примеры и задачи по химической термодинамике. Учебное пособие – СПб.: Университет ИТМО, 2015. – 75 с.

Пособие адресовано для студентов, обучающихся по направлениям 223200 «Техническая физика», 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и содержит примеры решения типовых задач по теоретическим основам химической термодинамики (I и II начало термодинамики, термохимия) и ее приложениям к физико-химическим процессам (фазовые превращения, направление протекания реакций, равновесие), а также свыше 200 задач из соответствующих разделов курса для самостоятельного решения. В Приложениях приведены значения важнейших фундаментальных физико-химических констант, единицы физических величин системы СИ, а также наиболее распространенные единицы других систем и внесистемные единицы. Рекомендовано к печати Ученым советом инженерно-физического факультета, протокол № 2 от 10.02.2015.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

© Слободов А.А., 2015

© Липин В.А., 2015

© Липин А.Б., 2015

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1</b>	
<b>ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ</b> .....	<b>6</b>
1.1 Примеры решения задач.....	6
1.2 Задачи для самостоятельного решения .....	9
<b>ГЛАВА 2</b>	
<b>ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ</b> .....	<b>18</b>
2.1 Примеры решения задач.....	18
2.2 Задачи для самостоятельного решения .....	23
<b>ГЛАВА 3</b>	
<b>ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЕЩЕСТВ</b> .....	<b>30</b>
3.1 Примеры решения задач.....	30
3.2 Задачи для самостоятельного решения .....	32
<b>ГЛАВА 4</b>	
<b>ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. РАВНОВЕСИЕ</b> .....	<b>35</b>
4.1 Примеры решения задач.....	35
4.2 Задачи для самостоятельного решения .....	40
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b>	
<b>ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ</b> .....	<b>52</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b>	
<b>ЕДИНИЦЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН СИСТЕМЫ СИ</b> .....	<b>54</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В</b>	
<b>ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, НЕ ВХОДЯЩИЕ В СИ</b> .....	<b>59</b>
<b>ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ</b> .....	<b>61</b>
ГЛАВА 1 .....	61
ГЛАВА 2 .....	63
ГЛАВА 3 .....	65
ГЛАВА 4 .....	66
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	<b>69</b>
<b>КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА</b> .....	<b>70</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное пособие рассчитано на подготовку бакалавров, магистров, специалистов химико-технологических и технических специальностей. Сборник содержит свыше 200 задач по основам химической термодинамики (первое начало термодинамики, термохимия, второе начало термодинамики) и ее приложениям к физико-химическим процессам (фазовые превращения, направление протекания химических реакций, химическое равновесие). Каждый раздел курса состоит из двух частей – примеры и решения типовых задач, а также задачи для самостоятельного решения. Для всех задач приведены ответы.

Необходимо отметить, что по роду своей дальнейшей профессиональной деятельности студентам придется иметь дело с оборудованием, приборами, справочными изданиями, измерениями и пр., градуировка и размерности которых нередко не соответствуют Международной системе единиц физических величин СИ, общепринятой в настоящее время в большинстве печатных изданий. Поэтому для привития комплексных навыков и умений производить расчеты в различных системах единиц в пособии сознательно принято отступление от системы СИ в формулировках целого ряда задач, так что студентам предоставляется возможность самостоятельного выбора системы единиц для их решения.

Кроме того, для целого ряда физико-химических констант широко используются численные значения, приведенные к другим системам. Например, понятие «моль», (как число частиц, равное числу Авогадро) дает возможность оценить массу этих частиц не в условных относительных атомных единицах массы (углеродных единицах), а в абсолютных (граммах). Или – при расчете констант равновесия реакций с использованием паскалей в качестве единиц давления также возникают определенные трудности (в силу стандартизации давления на 1 бар; ранее – на 1 атм). В этих и некоторых других случаях решение задач с использованием системы СИ оказывается достаточно громоздкой процедурой, что не оправдано из практических соображений.

В Приложениях приведены современные значения важнейших фундаментальных физико-химических констант, необходимые единицы физических величин системы СИ, а также единицы других систем и ряд внесистемных единиц. Это, с одной стороны, обеспечивает общие требования первоочередного использования системы СИ, а с другой – позволяет также применять достаточно распространенные в научной и технической литературе другие системы единиц и внесистемные единицы.

Так как данное пособие предназначено студентам как химико-технологических, так и нехимических специальностей, то при его подготовке использованы различные по своей направленности литературные источники [1-4]. Рекомендуемая учебная литература указана как по данному разделу дисциплины "физическая химия" [5-7], так и по курсу в целом [8-10], а также

справочные издания [11-14], необходимые для решения большинства задач. Можно было бы рекомендовать для повседневного использования и ряд других изданий [15-19 и др.], но они, к сожалению, являются библиографической редкостью.

Задачник составлен с учетом многолетнего преподавания одним из его авторов курса физической химии в Санкт-Петербургском государственном горном институте. В данном учебном пособии этот материал однако существенно переработан и расширен (главным образом, в теоретической части) с учетом программ и особенностей подготовки современного специалиста химика-технолога.

# ГЛАВА 1 ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

## 1.1 Примеры решения задач

1. Вычислить тепловой эффект реакции  $\text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{C}_{(\text{графит})} = 2\text{CO}_{(\text{газ})}$  при 1500 К.

**Решение.**

Исходные справочные данные:

Вещества		$\text{CO}_2$	$\text{C}$	$\text{CO}$
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль		-393,51	0	-110,50
$C_p$ , Дж/(моль·К)	a	44,14	17,15	28,41
	$b \cdot 10^3$	9,04	4,27	4,10
	$c \cdot 10^{-5}$	-8,53	-8,79	-0,46

Порядок вычисления:

1. Определяется тепловой эффект реакции при стандартной температуре (298,15 К):

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2(-110,50) - (-393,51) - 0 = 172,51 \text{ кДж}$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$$

$$\Delta a = 2 \cdot 28,41 - 44,14 - 17,15 = -4,47 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta b = (2 \cdot 4,10 - 9,04 - 4,27) \cdot 10^{-3} = -5,11 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2$$

$$\Delta c' = [2 \cdot (-0,46) - (-8,53) - (-8,79)] \cdot 10^5 = 16,40 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}$$

$$\Delta C_p = -4,47 - 5,11 \cdot 10^{-3} T + 16,40 \cdot 10^5 T^2$$

2. По закону Кирхгофа определяется тепловой эффект реакции при 1500 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1500} &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{1500} \Delta C_p dT = 172,51 \cdot 10^3 + \int_{298}^{1500} (-4,47 - 5,11 \cdot 10^{-3} T + 16,4 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT = \\ &= 172510 - 4,47(1500-298) - 5,11 \cdot 10^{-3} / 2 (1500^2 - 298^2) + 16,4 \cdot 10^5 (1500 - 298) / (1500 \cdot 298) = 172510 - 5373 - 5522 + 4410 = 166025 \text{ Дж} \approx 166,0 \text{ кДж} \end{aligned}$$

2. Взято 0,5 м<sup>3</sup> кислорода при 300 К и 98,6 кПа. После нагревания газ, расширяясь при постоянном давлении, занял объем 3 м<sup>3</sup>. Определить совершенную при этом работу, полученное количество теплоты и изменение внутренней энергии кислорода. Считать, что при этих условиях кислород является идеальным газом.

**Решение.** Для изобарного процесса работа расширения

$$W = P(V_2 - V_1) = 98,6 \cdot 10^3 \cdot (3 - 0,5) = 246500 \text{ Дж} = 246,5 \text{ кДж};$$

Теплота, необходимая для изобарного нагревания идеального газа,

$$Q = nC_P(T_2 - T_1)$$

Число молей кислорода

$$n = \frac{pV_1}{RT_1} = \frac{98,6 \cdot 0,5 \cdot 10^3}{8,3145 \cdot 300} = 19,8.$$

Для определения теплоемкости кислорода решим систему уравнений

$$C_P - C_V = R (\approx 8,3145 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}))$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = 1,4 \text{ для двухатомного газа.}$$

Отсюда  $C_P = 7/2R \approx 29,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$       $C_V = 5/2R \approx 20,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$

Конечная температура  $T_2$  кислорода определяется как (при  $P = \text{const}$ ):

$$T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 300 \frac{3}{0,5} = 1800 \text{ К.}$$

Отсюда  $Q = 19,8 \cdot 29,1 \cdot (1800 - 300) = 864270 \text{ Дж} \approx 864,3 \text{ кДж.}$

Изменение внутренней энергии идеального газа

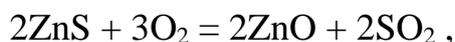
$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = 19,8 \cdot 20,8(1800 - 300) = 617760 \text{ Дж} \approx 617,8 \text{ кДж.}$$

Проверка по первому началу термодинамики

$$\Delta U = Q - A = 864,3 - 246,5 = 617,8 \text{ кДж}$$

дает тождественный результат.

**3.** Сколько теплоты выделится при обжиге 100 кг ZnS по реакции



если температура равна 1000 К и процесс протекает при постоянном давлении?

Вещества	ZnS	ZnO	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
$\Delta H^0_{298}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-201,0	-349,0	0	-296,9
$C_p, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$50,88 + 5,19 \cdot 10^{-3}T$	$48,99 + 5,10 \cdot 10^{-3}T$	$31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T$	$42,55 + 12,55 \cdot 10^{-3}T$

### Решение.

По закону Гесса тепловой эффект реакции при стандартной температуре

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298} &= \sum_{\text{кон.}} \nu_i \Delta_f H^0_{298,i} - \sum_{\text{исх.}} \nu_i \Delta_f H^0_{298,i} = 2\Delta H_{\text{ZnO}} + 2\Delta H_{\text{SO}_2} - 2\Delta H_{\text{ZnS}} = \\ &= 2(-349,0) + 2(-296,9) - 2(-201,0) = -889,8 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Изменение теплоемкости

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \sum_{\text{кон.}} \nu_i C_p - \sum_{\text{исх.}} \nu_i C_p = 2 C_p(\text{ZnO}) + 2 C_p(\text{SO}_2) - 2 C_p(\text{ZnS}) - 3 C_p(\text{O}_2) = \Delta a + \\ &\Delta b \cdot T, \text{ Дж/К,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{где } \Delta a &= 2 \cdot 48,99 + 2 \cdot 42,55 - 2 \cdot 50,88 - 3 \cdot 31,46 = -13,06, \\ \Delta b &= (2 \cdot 5,10 + 2 \cdot 12,55 - 2 \cdot 5,19 - 3 \cdot 3,39) \cdot 10^{-3} = 14,75 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Тогда  $\Delta C_p = -13,06 + 14,75 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (Дж/К).

$$\text{По закону Кирхгофа } \Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT.$$

Откуда в расчете на 2 моля ZnS имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= -889,8 + \int_{298}^{1000} (-13,06 \cdot 10^{-3} + 14,75 \cdot 10^{-3}T) \cdot dT \cdot 10^{-3} = \\ &= -889,8 - 13,06 \cdot 10^{-3} \cdot 702 + 14,75/2 \cdot 10^{-6} \cdot (1000^2 - 298^2) = -892,25 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

И тогда количество теплоты, выделяющейся при обжиге в изобарных условиях 100 кг ZnS, составит:

$$\Delta H = -892,25 \cdot \frac{100 \cdot 10^3}{2 \cdot 97,4} = -458,0 \cdot 10^3 \text{ кДж,}$$

где дробь в последнем выражении означает, во сколько раз 100 кг больше, чем 2 моля ZnS.

4. Теплоты растворения  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в стандартных условиях ( $\Delta H_{298}^0$ ) соответственно равны  $-8660,88$  Дж/моль и  $+20501,60$  Дж/моль. Вычислить теплоту гидратации  $\text{BaCl}_2$ .

**Решение.**

Процессы растворения солей в воде могут быть выражены следующими термохимическими уравнениями



Реакция гидратации  $\text{BaCl}_2$



Тогда для определения  $\Delta H_3^0$ , в соответствии с законом Гесса, вычитая (2) из (1), имеем:

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -8661 - 20502 = -29163 \text{ (Дж/моль)},$$

т.е. при гидратации одного моля  $\text{BaCl}_2$  выделяется  $29,163$  кДж теплоты.

## 1.2 Задачи для самостоятельного решения

### *Первое начало термодинамики*

1.1. Некоторое количество аргона изотермически сжимается от 10 до 1 л. (от  $V_1$  до  $V_2$ ). Начальное давление аргона 101,3 кПа, температура 300 К. Определить массу аргона, конечное давление, а также количество теплоты, совершенную работу и изменение внутренней энергии в этом процессе.

1.2. При адиабатическом сжатии 10 л  $\text{CO}_2$ , взятых при 300 К и 101,3 кПа, объем газа уменьшился в 10 раз. Определить массу углекислоты, конечную температуру, количество теплоты, совершенную работу и изменение внутренней энергии в этом процессе.

1.3. Металлический резервуар емкостью 250 л наполняется азотом до давления 10,13 МПа. Начальная температура газа 300 К. Найти количество теплоты, которое нужно отвести от газгольдера, чтобы температура системы не изменилась.

1.4. Адиабатически сжимаются 5 г азота от 202,6 до 20,26 кПа. Определить первоначальный и конечный объем газа, его конечную температуру, если

начальная 2730 К, а также количество теплоты, совершенную работу и изменение внутренней энергии.

1.5. Некоторое количество гелия при 537 К и 2,026 кПа занимает объем 10 л. Определить, какими станут объем и температура газа, если давление адиабатически уменьшить до 1,013 МПа. Найти также массу рабочего вещества, количество теплоты, совершенную работу и изменение внутренней энергии.

1.6. При 180 °С 4 г водорода занимают объем 3 л. Этот газ, расширяясь изотермически, занимает объем, равный 32 л. Определить начальное и конечное давление газа, а также количество теплоты, изменение внутренней энергии и совершенную при этом работу.

1.7. Некоторое количество водяного пара при 20 °С и 20,26 кПа занимает объем 2 м<sup>3</sup>. Определить температуру пара, если давление изохорно увеличивается в 5 раз, а также количество теплоты и изменение внутренней энергии.

1.8. Под давлением 101,3 кПа и при температуре 1796 К некоторое количество СО занимает объем 100 л. После изобарного сжатия газа его объем уменьшился в 5 раз. Определить массу рабочего вещества, его конечную температуру, совершенную работу, количество теплоты и изменение внутренней энергии.

1.9. Работа изобарного расширения 2 молей некоторого двухатомного идеального газа составляет 8,079 кДж. Определить, какое количество теплоты при этом нужно подвести к системе, каково изменение внутренней энергии, если начальная температура системы 300 К, а объем 2 л.

1.10. Некоторое количество хлора при 298 К и 101,3 кПа занимает объем 20 м<sup>3</sup>. При адиабатическом сжатии давление хлора поднялось до 810,6 кПа. Определить конечные объем и температуру газа, массу его, а также количество теплоты, совершенную работу и изменение внутренней энергии.

1.11. Изохорно нагревали 43 г паров натрия от температуры 500 К. Давление паров составляло 101,3 кПа. Определить конечную температуру паров и их давление, если к системе было подведено 10,46 кДж теплоты.

1.12. Некоторое количество неона, расширяясь в 10 раз изобарно, занимает объем 100 л. Определить массу вещества, конечную его температуру, совершенную работу, количество подведенной теплоты и изменение внутренней энергии, если давление газа 101,3 кПа, а начальная температура 298 К.

1.13. При давлении 151,95 кПа 50 г водорода занимают объем 1 м<sup>3</sup>. Определить начальную и конечную температуру водорода, если давление без изменения объема уменьшится до 50,66 кПа. Определить также совершенную работу, количество подведенной теплоты и изменение внутренней энергии.

1.14. Один моль кислорода расширяется изобарно при 10,13 кПа от 300 до 1200 л. Определить изменение при этом температуры, совершенную работу, изменение внутренней энергии а количество подведенной теплоты.

1.15. Некоторое количество паров галлия изобарно нагревается от 25 до 1000 °С. Определить конечный объем системы, если исходный составляет 100 л, массу галлия, совершенную работу, изменение внутренней энергии, количество подведенной теплоты при давлении 101,3 кПа (галлий в парах двухатомен).

1.16. При 400 К и 50,66 кПа некоторое количество оксида азота(I) занимает объем 5 л. При адиабатическом сжатии объем газа уменьшился в 10 раз. Определить массу газа, конечные давление и температуру его, изменение внутренней энергии, совершенную работу и количество теплоты в этом процессе.

1.17. Определить, какое количество теплоты нужно подвести к 5 молям некоторого идеального двухатомного газа, чтобы нагреть его изохорно от 298 до 500 К. Как изменится давление в системе, если исходное давление 101,3 кПа? Как изменится внутренняя энергия системы?

1.18. При 300 К и 81,04 кПа некоторое количество водорода занимает объем 44,8 л. Сжимаясь изотермически, газ займет объем 4,48 л. Определить массу водорода, конечное давление, изменение внутренней энергии, совершенную работу, количество подведенной к системе теплоты.

1.19. Некоторое количество азота адиабатически сжимается от 10 до 1 л. Начальные температура и давление азота составляют 300 К и 101,3 кПа. Определить массу газа, конечные давление и температуру, а также изменение внутренней энергии, совершенную работу, количество подведенной теплоты.

1.20. Определить количество поглощенной теплоты в процессе изотермического расширения при 288 К 50 г кислорода, если начальное давление 101,3 кПа, а газ расширяется до объема 100 л. Найти начальный объем газа и конечное давление.

1.21. Газ, расширяясь от 10 до 16 л, при постоянном давлении 101,3 кПа поглощает 1,531 кДж теплоты. Определить изменение внутренней энергии.

1.22. Определить работу, совершенную 1 кг CO<sub>2</sub> при повышении его температуры на 200° и постоянном давлении.

1.23. При 25°C и 101,3 кПа в сосуде находится 1 кг азота. Вычислить  $Q$ ,  $\Delta U$  и  $W_p$  при изохорном увеличении давления до 2 атм. и последующем изобарном расширении до трехкратного объема.

1.24. Определить работу адиабатического сжатия 5 молей трехатомного идеального газа при повышении температуры от 15 до 25 °С.

1.25. Определить работу изобарного обратимого расширения 3 молей идеального газа при его нагревании от 298 до 400 К.

1.26. Определить работу испарения 3 молей метанола при нормальной температуре кипения.

1.27. Определить работу изотермического обратимого расширения 3 молей водяного пара от  $0,5 \cdot 10^5$  до  $0,2 \cdot 10^5$  Па при 330 К. Водяной пар при таких параметрах подчиняется закону идеального газообразного состояния.

1.28. Определить работу адиабатического обратимого расширения 3 молей аргона от 0,05 до 0,50 м<sup>3</sup>. Начальная температура газа 298 К.

*Расчет тепловых эффектов химических реакций*

1.29. Определить тепловой эффект реакции



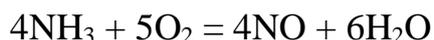
при стандартных условиях ( $T = 298.15$  К,  $P = 1$  атм).

1.30. (Многовариантная задача) Вычислить тепловой эффект реакции, указанной в таблице, протекающей при 298.15 К: а) при  $P = \text{const}$ ; б) при  $V = \text{const}$ .

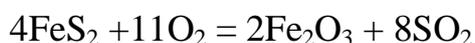
№ варианта	Уравнение реакции
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\text{Cl}_2$
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв.}) = \text{NH}_3 + \text{HCl}$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$

№ варианта	Уравнение реакции
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$
7	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
9	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
11	$\text{S}(\text{ромб.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$
12	$\text{S}(\text{ромб.}) + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
16	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \text{S}(\text{ромб.}) + 2\text{CO}_2$
17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$
18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$
21	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
22	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
24	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{г}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$
25	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$

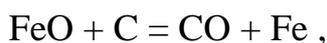
1.31. Определить тепловой эффект реакции каталитического окисления аммиака, происходящей при 1000 °С по уравнению реакции:



1.32. Определить количество теплоты, которое можно получить при обжиге 100 кг серного колчедана FeS<sub>2</sub>. Обжиг протекает при 1400 К (в печах пылевидного обжига) по уравнению реакции:

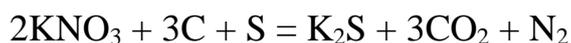


1.33. Вычислить тепловой эффект реакции восстановления:



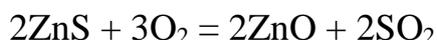
протекающей при 400 °С.

1.34. Черный порох  $\text{KNO}_3$  сгорает при температуре около 1500 °С по уравнению реакции



Сколько теплоты выделяется при сгорании в этих условиях 200 г пороха?

1.35. Сфалерит  $\text{ZnS}$  обжигают в печах кипящего слоя при 1000 К:



Сколько сфалерита нужно взять для получения 1 т оксида цинка. Вычислить количество теплоты, выделяющееся в этих условиях при обжиге 100 кг сфалерита.

1.36. Железный купорос  $\text{FeSO}_4$  может быть использован для получения  $\text{SO}_2$  и железнооксидных пигментов по реакции:



Определить тепловой эффект этого процесса, протекающего при 1200 К, если требуется получить 104 т  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

1.37. Алюмотермическое получение кальция протекает при 1500 К по примерному уравнению реакции:



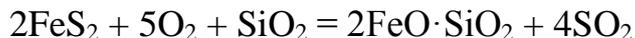
Определить ее тепловой эффект в этих условиях.

1.38. Теплота растворения безводного сульфата магния  $\Delta H_{298}^0 = -84,935$  кДж/моль, а его семиводного кристаллогидрата ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $\Delta H_{298}^0 = +16,108$  кДж/моль. Вычислить теплоту гидратации сульфата магния.

1.39. Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  способен образовывать двенадцативодный кристаллогидрат ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Определить теплоту гидратации этой соли, если теплота растворения безводной соли  $\Delta H_{298}^0 = -23,64$  кДж/моль, а для

соответствующего кристаллогидрата  $\Delta H^0_{298} = +95,14$  кДж/моль.

1.40. Силикат железа можно получить при 700 °С по реакции



Определить ее тепловой эффект в указанных условиях.

1.41. Парообразная сера, взаимодействуя при 1000 К с водяным паром, образует сероводород и оксид серы (+IV):



Найти тепловой эффект этого превращения.

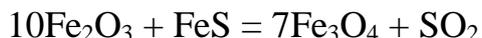
1.42. Определить теплоту гидратации сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  при образовании пятиводного кристаллогидрата ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), если теплота растворения  $\text{CuSO}_4$   $\Delta H^0_{298} = -66,53$  Дж/моль, а для  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H^0_{298} = +11,72$  кДж/моль.

1.43. При окислительном обжиге халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  получают оксид меди:



Определить, сколько теплоты выделится в результате обжига 100 кг этого сульфида при 1000 К.

1.44. Оксид железа(III) обладает хорошо выраженными окислительными свойствами. Например, в реакции



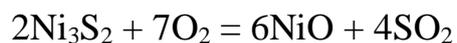
его можно использовать для получения  $\text{SO}_2$ . Определить тепловой эффект этой реакции при 600 °С.

1.45. Разложение нитрата аммония при 1300 К протекает по реакции



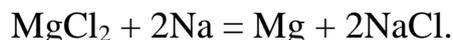
Определить тепловой эффект этой реакции в указанных условиях.

1.46. Никелевый концентрат обжигают в печах кипящего слоя при 800 °С по реакции



Определить, какое количество теплоты в этих условиях выделится при обжиге 100 кг концентрата.

1.47. Металлический магний можно получить натрийтермическим методом по реакции



Определить тепловой эффект этой реакции, протекающей при 1200 К.

1.48. Определить тепловой эффект реакции



протекающей при 300 °С.

1.49. Определить, сколько теплоты при 900 К выделится в реакции



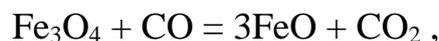
если на ее осуществление израсходован 1 м<sup>3</sup> оксида углерода СО, взятого при нормальных условиях (0 °С, 1 атм).

1.50. В металлургии свинца основная горновая плавка протекает по реакции



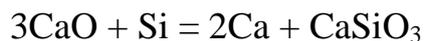
при 1100 К. Определить тепловой эффект процесса при получении 1 т свинца.

1.51. Определить тепловой эффект процесса частичного восстановления 10 т Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по реакции



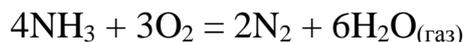
протекающей при 600 °С.

1.52. Металлический кальций можно получить в результате процесса



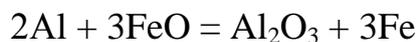
Определить тепловой эффект этой реакции, если она протекает при 1300 К и получено 400 г кальция.

1.53. В отсутствие катализатора при 1000 °С аммиак сгорает по реакции



Определить ее тепловой эффект.

1.54. При алюмотермическом восстановлении оксида железа(II) развиваются высокие температуры. Определить тепловой эффект реакции



при условии, что она протекает при 650 °С.

## ГЛАВА 2 ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

### 2.1 Примеры решения задач

1. При начальной температуре 373 К 1 моль кислорода совершает цикл в идеальной машине Карно. Сначала он расширяется изотермически до двукратного объема, затем расширяется адиабатически до трехкратного (по сравнению с первоначальным) объема, затем сжимается изотермически до такого объема, чтобы в результате последующего адиабатического сжатия вернуться к первоначальному состоянию. Приняв  $\gamma = C_p/C_v = 1,4$ , рассчитать: а) работу, совершенную газом в каждой части цикла; б) работу, произведенную за счет теплоты в цикле; в) КПД цикла.

#### Решение

1. Для первой стадии цикла – изотермического процесса – работа определяется по уравнению

$$W_1 = RT \ln(V_2/V_1) = Q_1,$$

откуда

$$W_1 = 8,3145 \cdot 373 \cdot \ln(2V_1/V_1) \approx 2149,7 \text{ Дж}$$

2. Для второй стадии цикла – адиабатического процесса – работа определяется по уравнению

$$A_2 = nR \frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1};$$

температура  $T_2$  определяется по уравнению

$$T_2 = T_1 \left(\frac{2V_1}{3V_1}\right)^{\gamma-1} = 373 \left(\frac{2}{3}\right)^{0,4} \approx 317,2 \text{ К}.$$

Следовательно,

$$W_2 = 8,3145 \frac{373 - 317,2}{0,4} \approx 1159,9 \text{ Дж}$$

3. Для третьей стадии цикла (изотермическое сжатие) работа будет отрицательна, т.к. при сжатии газа

$$W_3 = -RT \ln(V_3/V_4),$$

где по условию  $V_3 = 3V_1$ , а объем  $V_4$  должен быть получен согласно указанию о том, что после адиабатического сжатия газ должен вернуться в исходное состояние; следовательно, должно выполняться равенство

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2},$$

откуда

$$V_4 = V_1 \sqrt[\gamma-1]{\frac{T_1}{T_2}} = V_1 \sqrt[0,4]{\frac{373}{317,2}} = 1,5V_1.$$

Таким образом,

$$W_3 = -8,3145 \cdot 317,2 \cdot \ln(3V_1/1,5V_1) \approx -1828,1 \text{ Дж.}$$

4. Для четвертой стадии цикла (адиабатическое сжатие) работа адиабатического процесса будет отрицательна и численно равна работе во второй стадии, т.к. в результате адиабатического расширения газ возвращается к первоначальной температуре:

$$A_4 = -nR \frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1} = 1159,9 \text{ Дж.}$$

Суммируя далее работы постадийно, получаем общую работу за весь цикл Карно:  $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = 2149,7 + 1159,9 - 1828,1 - 1159,9 = 321,6$  Дж.

КПД цикла:  $\eta = W/Q_1 =$ , где  $Q_1 = W_1$ ;

$$\eta = \frac{321,6}{2149,7} 100 = 14,96\%$$

или – эквивалентный расчет:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{373 - 317,2}{373} 100 = 14,96\%$$

2. Найти энтропию 10 молей оксида углерода при температуре 473 К и давлении 50,65 МПа, если стандартная энтропия СО равна 197,40 Дж/моль·К, а средняя на интервале температур от 298 до 473 К изобарная теплоемкость составляет 29,5 Дж/моль·К.

**Решение.** Для процессов идеального газа изменение энтропии

$$\begin{aligned}\Delta S &= nS_{\text{кон.}} - nS_{\text{ст.}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = \\ &= 10 \cdot 29,15 \cdot \ln \frac{473}{298} + 10 \cdot 8,3145 \cdot \ln \frac{1}{500} = -381,6 \text{ Дж/К}; \\ S_{\text{кон.}} &= nS_{\text{ст.}} + \Delta S = 10 \cdot 197,4 - 381,6 = 1592,4 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

3. Вычислить изменение энтропии при охлаждении 1 кг паров кадмия от 1200 К до 298 К при атмосферном давлении. Температура плавления кадмия 594 К, температура кипения 1038 К, теплота плавления 6,4 кДж/моль, теплота испарения 100,0 кДж/моль. Теплоемкость кадмия твердого:  $C_{p(\text{кр.})} = 22,2 + 13,9 \cdot 10^{-3}T$  Дж/(моль·К), жидкого  $C_{p(\text{ж.})} = 7,1$  Дж/(моль·К), газообразного  $C_{p(\text{г.})} = 4,97$  Дж/(моль·К).

**Решение.** При постоянном давлении, равном 101,3 кПа, охлаждение кадмия от исходного до конечного состояния происходит последовательно по следующей схеме:

$C_{p(\text{г.})} \rightarrow$ (1)	$\rightarrow C_{p(\text{г.})} \rightarrow$ (2)	$\rightarrow C_{p(\text{ж.})} \rightarrow$ (3)	$\rightarrow C_{p(\text{ж.})} \rightarrow$ (4)	$\rightarrow C_{p(\text{кр.})} \rightarrow$ (5)	$\rightarrow C_{p(\text{кр.})} \rightarrow$ (6)
$T_{\text{исх.}} =$ 1200 К	$T_{\text{конд.}} =$ 1038 К	$T_{\text{конд.}} =$ 1038 К	$T_{\text{крист.}} =$ 594 К	$T_{\text{крист.}} =$ 594 К	$T_{\text{кон.}} =$ 298 К

Для каждой стадии вычисляется изменение энтропии:

(1)  $\rightarrow$  (2): охлаждение паров кадмия от 1200 К до температуры конденсации (1038 К)

$$\Delta S_1 = n \int_{T_{\text{исх.}}}^{T_{\text{конд.}}} C_{p(\text{газ.})} \frac{dT}{T} = \frac{1000}{112,4} \int_{1200}^{1038} 20,79 \frac{dT}{T} = 9 \cdot 20,79 \cdot \ln \frac{1038}{1200} = -27,1 \text{ Дж/К};$$

(2)  $\rightarrow$  (3): конденсация паров кадмия

$$\Delta S_2 = \frac{-n\lambda}{T_{\text{конд.}}} = -\frac{9 \cdot 100 \cdot 10^3}{1038} = -867,1 \text{ Дж/К};$$

(3)  $\rightarrow$  (4): охлаждение жидкого кадмия от 1038 К до 594 К

$$\Delta S_3 = n \int_{T_{\text{кон.}}}^{T_{\text{крист.}}} C_{\text{ж.}} \frac{dT}{T} = \frac{1000}{112,4} \int_{1038}^{594} 29,71 \frac{dT}{T} = 9 \cdot 29,71 \cdot \ln \frac{594}{1038} = -149,4 \text{ Дж/К};$$

(4) → (5): кристаллизация кадмия

$$\Delta S_4 = \frac{-n\rho}{T_{\text{крист.}}} = -\frac{9 \cdot 6,40 \cdot 10^3}{594} = -97,0 \text{ Дж/К};$$

(5) → (6): охлаждение твердого кадмия от 594 К до 298 К

$$\begin{aligned} \Delta S_5 &= n \int_{T_{\text{крист.}}}^{T_{\text{кон.}}} C_{\text{тв.}} \frac{dT}{T} = \frac{1000}{112,4} \int_{594}^{298} (22,2 + 13,9 \cdot 10^{-3} T) \frac{dT}{T} = \\ &= 9 \cdot 22,2 \cdot \ln \frac{298}{594} + 9 \cdot 13,9 \cdot 10^{-3} (298 - 594) = -174,69 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \end{aligned}$$

Общее изменение энтропии  $\Delta S = S_{\text{кон.}} - S_{\text{исх.}}$ :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 = -27,1 - 867,1 - 149,4 - 97,0 - 174,69 = -1315,3 \text{ Дж/К}.$$

4. Определить работу, теплоту и изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$  при адиабатическом сжатии  $\text{CO}_2$ , занимающего объем 5 л при давлении 380 мм рт. ст. и температуре 400 К, если объем его уменьшается в 10 раз. Стандартная энтропия  $\text{CO}_2$  составляет  $S^\circ_{298} = 213,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

**Решение.** Число молей  $\text{CO}_2$ :  $n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{50,65 \cdot 0,005 \cdot 10^3}{8,3145 \cdot 400} = 0,0761.$

Конечная температура при адиабатическом сжатии

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \text{ где } \gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,3;$$

$$T_2 = 400 \left( \frac{0,005}{0,0005} \right)^{0,3} = 800 \text{ К}.$$

Конечное давление  $P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = 50,65 \cdot 10^{1,3} = 1010,6$  кПа.

Теплоемкость  $\text{CO}_2$  определим из системы уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_p}{C_v} = \gamma = 1,3 \end{array} \right.$$

$$C_p - C_v = R = 8,3145 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Откуда  $C_p = 36,0$  Дж/(моль·К);  $C_v = 27,7$  Дж/(моль·К).

Для адиабатического процесса изменение энтропии  $\Delta S = 0$ , т.е. энтропия постоянна. Изменение энтропии при переходе от стандартного состояния к заданному

$$\Delta S' = nC_p \ln \frac{T_1}{T_{cm.}} + nR \ln \frac{P_{cm.}}{P_1} = 0,0761 \cdot \left( 36,0 \cdot \ln \frac{400}{298} + 8,3143 \cdot \ln \frac{101,3}{50,65} \right) = 1,243 \text{ Дж/К,}$$

откуда энтропия системы

$$S = nS_{cm} + nS' = 0,0761 \cdot 213,6 + 1,243 = 17,5 \text{ Дж/К.}$$

Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = nC_v (T_2 - T_1) = 0,0761 \cdot 27,7(800 - 400) = 843,2 \text{ Дж.}$$

Работа сжатия

$$W = -\Delta U = -843,2 \text{ Дж.}$$

Изменение энтальпии

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV),$$

где  $\Delta(PV) = P_2V_2 - P_1V_1 = (1010,6 \cdot 0,0005 - 50,65 \cdot 0,005) \cdot 10^3 = 252,05$  Дж

Тогда

$$\Delta H = 843,2 + 252,05 = 1095,25 \text{ Дж.}$$

Изменение изохорно-изотермического потенциала (энергии Гельмгольца)

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS),$$

где  $\Delta(TS) = S(T_2 - T_1) = 17,5(800 - 400) = 7000$  Дж;

$$\Delta A = 843,2 - 7000 = -6156,8 \text{ Дж.}$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса)

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = 1095,25 - 7000 = -5904,75 \text{ Дж.}$$

## 2.2 Задачи для самостоятельного решения

*Соотношение между теплотой и работой. Энтропия и ее изменение*

2.1. Идеальная машина Карно, работающая в интервале температур от 200 до 300 К, превращает в работу теплоту, равную 83,8 Дж. Какое количество теплоты отдано резервуару при 200 К?

2.2. Какое количество теплоты будет превращено в работу идеальной машиной Карно, работающей при температуре между 200 и 100 К, если она получит при 200 К столько же теплоты, сколько получает машина в задаче 1 при 300 К? Объяснить причину различной величины работы идеальной машины.

2.3. Вычислить изменение энтропии при охлаждении  $12 \cdot 10^{-3}$  кг (12 г) кислорода от 290 до 233 К и одновременном повышении давления от  $1,01 \cdot 10^5$  до  $60,6 \cdot 10^5$  Па, если  $C_p^0 = 32,9$  Дж/(моль·К).

2.4. Рассчитать изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при  $T_1 = 353$  К с 10 кг воды при  $T_2 = 290$  К. Теплоемкость воды считать постоянной и равной 4,2 Дж/(моль·К).

2.5. В одном из сосудов одинаковой вместимости  $3 \text{ м}^3$  находится 28 кг азота, а в другом 32 кг кислорода при одной и той же температуре. Вычислить изменение энтропии при диффузии в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Принять кислород и азот идеальными газами.

2.6. Определить стандартное изменение энтропии при 298 К для реакций:

№	Уравнение реакции
1	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{H}_2$
2	$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$
3	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
4	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$

2.7. В термически изолированный сосуд, содержащий 5 кг воды при 303 К, внесли 1 кг снега при 263 К. Определить возрастание энтропии, если теплота плавления снега  $334,6 \cdot 10^3$  Дж/кг, теплоемкость снега  $2,024 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К), а теплоемкость воды  $4,2 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К).

2.8. При 298,15 К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па молярная энтропия алмаза равна 2,457 Дж/(моль·К), а графита – 5,73 Дж/(моль·К). Теплота сгорания алмаза и графита 287,9 кДж/моль, а графита 382,0 кДж/моль. Плотности алмаза и графита соответственно равны  $3,513 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и  $2,26 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Рассчитать энтальпию  $\Delta H^0$  перехода алмаза в графит при 298,15 К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Какая форма – графит или алмаз – является стабильной при этих условиях? Может ли быть получена другая стабильная форма при повышении давления? Если да, то каким должно быть давление?

2.9. Стандартное (при 298,15 К) значение энтропии твердого свинца 64,9 Дж/(моль·К), Вычислить энтропию жидкого свинца при 773 К. Температура плавления свинца 600 К, теплота плавления 4,81 кДж/моль. Теплоемкость (Дж/(моль·К)) твердого свинца описывается уравнением  $C_p(T) = 23,93 + 8,70 \cdot 10^{-3} \cdot T$ , жидкого  $C_p(T) = 32,43 - 3,10 \cdot 10^{-3} \cdot T$ ; давление равно 101,3 кПа.

2.10. Теплоемкость углекислого газа  $C_p(T) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^{-5}T^2$ . Вычислить изменение энтропии при нагревании 5 молей  $\text{CO}_2$  в закрытом сосуде от 298 до 873 К и значение энтропии в конечном состоянии, если стандартная энтропия  $S^0_{298} = 213,8$  Дж/(моль·К).

2.11. Вычислить изменение энтропии 10 молей азота (считать идеальным газом) при обратимом адиабатическом сжатии от давления 101,3 кПа при 298 К до давления 1,013 МПа. Какова конечная температура газа?

- 2.12. Один моль двухатомного идеального газа, занимающего объем 10 л, подвергается изобарному расширению. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное 10 кал/К?
- 2.13. Вычислить изменение энтропии в процессе изотермического расширения 2 молей метана (идеальный газ) от 10130 до 101,3 кПа
- 2.14. Стандартная энтропия воды равна 69,96 Дж/моль·К. Какова энтропия водяного пара при температуре 473 К и давлении 1,013 МПа? Теплота испарения воды 41,09 кДж/моль, теплоемкость жидкой воды  $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) = 75,31$  Дж/моль·К, теплоемкость пара  $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = 33,56$  Дж/(моль·К).
- 2.15. Найти общее изменение энтропии системы при смешении 100 см<sup>3</sup> кислорода с 400 см<sup>3</sup> азота, взятых при давлении 101,3 кПа и температуре 300 К (температуру считать постоянной).
- 2.16. В баллоне находится 50 кг кислорода под давлением 20,26 МПа и температуре 298 К. Вычислить изменение энтропии кислорода (считая его идеальным газом) при выходе газа в атмосферу (давление 101,3 кПа, температура 283 К).
- 2.17. Найти изменение энтропии при переходе двух молей трехатомного идеального газа от объема 30 л под давлением 1013 кПа к объему в 300 л под давлением 101,3 кПа.
- 2.18. Водород объемом 44,8 л. нагревается от 273 до 473 К, одновременно давление возрастает от 101,3 кПа до 5,066 МПа. Найти изменение энтропии, считая газ идеальным.
- 2.19. Вычислить изменение энтропии при охлаждении 1 кг паров мышьяка от температуры 1273 до 298 К. При 895 К происходит десублимация паров, теплота десублимации 288,70 кДж/моль. Теплоемкости паров и твердого мышьяка соответственно равны 34,98 и 20,79 Дж/моль·К. Давление 101,3 кПа.
- 2.20. Вычислить изменение энтропии при нагревании 10 кг алюминия от 298 до 1273 К при давлении 101,3 кПа. Теплоемкости твердого и жидкого алюминия соответственно равны  $20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} \cdot T$  Дж/(моль·К) и 31,75 Дж/(моль·К), температура плавления 933 К, теплота плавления 10,46 кДж/моль.
- 2.21. Найти энтропию 10 молей оксида углерода(II) при температуре 473 К и давлении 50,66 МПа, если стандартная энтропия CO равна 197,4 Дж/(моль·К), а средняя теплоемкость при постоянном давлении 29,15 Дж/(моль·К).

2.22. Найти общее изменение энтропии при переходе 100 кг водяного пара, взятого при температуре 573 К и давлении 303,9 кПа, в лед при температуре 243 К и давлении 101,3 кПа. Теплота испарения воды составляет 41,09 кДж/моль, теплота плавления льда 6,01 кДж/моль, теплоемкость: пара  $C_{\text{газ}} = 30,0 + 10,71 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К); жидкой воды  $C_{\text{ж}} = 75,31$  Дж/(моль·К), льда  $C_{\text{тв}} = 33,89$  Дж/(моль·К).

2.23. Один моль идеального газа, занимающий объем 20 л, подвергается изотермическому расширению. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное 41,84 Дж/К?

2.24. Вычислить изменение энтропии при нагревании 100 кг олова от 293 до 773 К, если температура плавления олова 505 К, молярная теплота плавления 7,07 кДж/моль, а теплоемкости твердого и жидкого олова соответственно равны  $c_{\text{тв}} = 21,59 + 18,16 \cdot 10^{-3} \cdot T$  кДж/(моль·К),  $c_{\text{ж}} = 34,68 - 9,21 \cdot 10^{-3} \cdot T$  кДж/(моль·К).

2.25. Водород объемом 44,8 л нагревается от 273 до 373 К. Одновременно давление возрастает от 101,3 до 506,6 кПа. Найти изменение энтропии, считая газ идеальным.

2.26. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное 80,3 Дж/(моль·К), в процессе изотермического расширения 2 молей идеального газа, занимающего объем 42 л.

2.27. Вычислить изменение энтропии при смешении 1 л. водорода с 0,5 л. метана, если исходные газы и образующаяся смесь их находится при температуре 298 К и давлении 91,2 кПа.

2.28. Вычислить изменение энтропии при охлаждении 1 кг паров кадмия от 1200 К до 298 К при стандартном атмосферном давлении. Температура плавления кадмия 594 К, температура кипения 1038 К. Теплота плавления 6,4 кДж/моль, теплота испарения 100,0 кДж/моль. Теплоемкость кадмия соответственно твердого  $22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} \cdot T$ , жидкого 29,71, газообразного 20,79 Дж/(моль·К).

2.29. В сосуд, содержащий 1 л воды, при 293 К погружена железная пластинка массой 10 г, нагретая до 473 К. Чему равно изменение энтропии, если теплоемкость железа 25,52 Дж/(моль·К), а воды 77,86 Дж/(моль·К).

2.30. Определить изменение энтропии в процессе сжижения моля метана. Начальная температура 298 К. Температура кипения 111,8 К. Молярная теплота парообразования метана 8,238 кДж/моль, молярная теплоемкость 35,79 Дж/(моль·К).

2.31. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 моля твердого брома от температуры его плавления равной 265,7 К до температуры 37 К. Молярная теплота плавления брома 10,54 кДж/моль, молярная теплота испарения - 29,31 кДж/моль, температура кипения 332 К,  $C_p(\text{ж.}) = 75,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $C_p(\text{г.}) = 37,20 + 0,71 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

2.32. Вычислить изменение энтропии при разделении 1 моля воздуха при давлении 101,3 кПа на чистые кислород и азот. Считать, что по объему в воздухе содержится 21% кислорода и 79% азота.

2.33. В теплоизолированный сосуд, содержащий 5 кг воды, при 303 К вносят 1 кг снега, температура которого 263 К. Как возрастает энтропия в происходящем процессе, если теплота плавления снега 6,01 кДж/моль; молярная теплоемкость снега  $-0,197 + 140,16 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ , воды 75,31 Дж/(моль·К).

2.34. Найти суммарное изменение энтропии воды и меди, если 200 г меди, нагретой до 673 К, опустить в 500 г воды с температурой 283 К. Удельные теплоемкости меди и воды соответственно равны 0,383 Дж/(г·К) и 4,184 Дж/(г·К). Определить, до какой температуры нагреется вода.

2.35. Вычислить изменение энтропии при переходе 1 моля азота из стандартного состояния к температуре 200 °С и объему 50 л. Принять  $C_p = 7/2R$ .

2.36. Считая кислород идеальным газом, вычислить изменение энтропии 2,5 кг  $O_2$  при нагревании от 0 до 100 °С: а) при постоянном давлении; б) при постоянном объеме.

#### *Расчет термодинамических функций*

2.37. Один моль идеального газа при 300 К изотермически и обратимо расширяется от  $10,133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , преодолевая постепенно уменьшающееся внешнее давление. Объем при этом увеличивается от  $2,462 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  до  $24,62 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ . Рассчитать  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ .

2.38. Вычислить изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  в процессе изотермического сжатия 1 моля идеального газа от 506,6 до 1013,3 кПа при 773 К.

2.39. Молярная теплота плавления льда при 273 К составляет 6,01 кДж/моль, а молярная теплоемкость воды 75,31 Дж/(моль·К). Найти  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для процесса превращения 1 моля переохлажденной до 268 К воды в лед, если молярная теплоемкость льда описывается уравнением  $C_p(T) = -0,197 + 140,16 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ . Энтропия льда при 273 К равна 39,33 Дж/(моль·К).

2.40. Один килограмм Хе при давлении 101,3 кПа изобарно нагревается от 298 до 3000 К. Определить начальный и конечный объемы газа, изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  этого процесса, если средняя теплоемкость ксенона 20,79 Дж/(моль·К), а стандартная энтропия  $S^0_{298} = 169,58$  Дж/(моль·К).

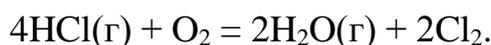
2.41. При давлении 101,3 кПа и температуре 1853 К возгоняется 1 кг глета (PbO). Найти изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  в этом процессе, если молярная теплота возгонки PbO составляет 25,94 кДж/моль.

2.42. Десублимируется 3,64 кг паров йода при 456 К и давлении 101,3 кПа. Определить изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  в этом процессе, если молярная теплота десублимации йода  $\sigma = -62,26$  кДж/моль.

2.43. Реакция диссоциации углекислого газа  $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$  протекает при температуре 2000 К. Определить изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  этом процессе.

2.44. При 1000 К угарный газ CO взаимодействует с сернистым газом SO<sub>2</sub> по реакции:  $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = 2\text{S}_2(\text{г}) + 4\text{CO}_2$ . Определить изменения энтальпии, энтропии, внутренней и свободных энергий в этом процессе.

2.45. Окисление хлорида водорода при 800 К протекает по уравнению реакции



Определить изменение термодинамических функций  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$  в этом процессе в указанных условиях.

2.46. При 373 К и давлении 101,3 кПа конденсируется 180 г. водяного пара. Молярная теплота конденсации  $\lambda = -40,58$  кДж/моль. Определить изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  в этом процессе.

2.47 При 493 К и давлении 101,3 кПа возгоняется 1 моль трихлорида сурьмы SbCl<sub>3</sub>. Найти изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  в этом процессе, если молярная теплота возгонки  $\sigma = 43,51$  кДж/моль.

2.48. Некоторое количество идеального газа подвергается при 300 К и начальном давлении 81,04 кПа изотермическому сжатию. При этом объем уменьшается от 44,8 л до 4,48 л. Определитесь количество газа, конечное его давление, изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$ .

2.49. Карбонат кальция при 1000 К диссоциирует по реакции



Определить изменение термодинамических функций  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$  в этом процессе.

2.50. Реакция кальцинации гидрокарбоната натрия



протекает при 400 К. Определить изменение термодинамических функций  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$  в этом процессе.

2.51. Определить количество воды, которое, испаряясь при 373 К и 101,3 кПа, составляет 17 м<sup>3</sup> пара. Найти также изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  в этом процессе, если молярная теплота парообразования  $\lambda = 40,58$  кДж/моль.

2.52. Испаряется 100 кг карбонила никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  при 101,3 кПа и 320 К. Молярная теплота парообразования карбонила никеля  $\lambda = 27,61$  кДж/моль. Определить изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  в этом процессе.

2.53. Карбонат магния при 600 К диссоциирует по реакции  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ . Найти изменение термодинамических функций  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$  в этом процессе при указанных условиях.

2.54. При 300 К изотермически расширяется некоторое количество кислорода, в результате его объем увеличивается от 10 до 50 л. Определить конечное давление газа, если начальное 20,26 кПа, а также изменение термодинамических функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$ , а также теплоту  $Q$  и работу  $W$  в этом процессе.

## ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЕЩЕСТВ

### 3.1 Примеры решения задач

1. Вычислить удельную теплоту испарения карбонила никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и температуру кипения при стандартном давлении. Давление (упругость) паров  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  при 273 К и 286 К соответственно равны 17,19 и 29,86 кПа.

**Решение.** В соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1},$$

откуда

$$\Delta H = \frac{\ln \frac{29,86}{17,19} \cdot 8,3145 \cdot 273 \cdot 286}{286 - 273} = 27543,13 \text{ Дж/моль.}$$

Удельная теплота испарения

$$\Delta h = \frac{\Delta H}{M} = \frac{27543,13}{172} = 160,13 \text{ Дж/г.}$$

Температура кипения при давлении 101,3 кПа вычисляется с помощью того же уравнения

$$\ln \frac{101,3}{17,19} = \frac{27543,13 \cdot (T - 273)}{8,3145 \cdot T \cdot 273},$$

откуда  $T = 341 \text{ К}$ .

2. Зависимость температуры  $t$  (°C) плавления олова от давления  $P$  (атм) выражается уравнением

$$t = 231,8 + 0,0033(P-1) \quad (1)$$

Теплота плавления 7,07 кДж/моль, плотность жидкого олова при температуре плавления при давлении 101,3 кПа равна 6,988 г/см<sup>3</sup>.

Найти плотность твердого олова при этих условиях.

**Решение.** Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для процесса плавления 1 моль

$$\Delta H = T(V_{жс} - V_{мс.}) \frac{dP}{dT} \quad (2)$$

Удельный объем жидкости  $V_{жс} = \frac{10^{-3}}{d_{жс.}}$ , твердой фазы  $V_{мс.} = \frac{10^{-3}}{d_{мс.}}$ , л/г.

Удельная теплота плавления в л·атм:

$$\Delta h = \frac{7,07 \cdot 10^3 \cdot 0,082}{118,7 \cdot 4,184 \cdot 1,98725} = 0,587 \text{ л·атм/г}$$

Из уравнения (1) при  $P = 1$  атм.:  $t_{пл.} = 231,8$  °С, а  $\frac{dT}{dP} = 0,0033$  град/атм.

Подставляя все величины в уравнение (2) для 1 г олова:

$$0,587 = 505 \left( \frac{1}{6,988} - \frac{1}{d_{мс.}} \right) 10^{-3} \frac{1}{0,0033},$$

вычисляем плотность твердого олова  $d_{ТВ} = 7,18$  г/см<sup>3</sup>.

**3.** При какой температуре будет плавиться лед под давлением 10,13 МПа, если его молярная теплота плавления при 273 К и стандартном давлении равна 6,01 кДж/моль, а удельный объемы воды и льда соответственно равны 1 см<sup>3</sup>/г и 1,091 см<sup>3</sup>/г?

**Решение.** В уравнении Клаузиуса-Клапейрона:

$$\Delta H = T(V_{жс.} - V_{мс.}) \frac{dP}{dT}$$

производную  $\frac{dP}{dT}$  заменяем приращением  $\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1}$ .

Откуда

$$T_2 = T_1 + \Delta P \frac{T(V_{ж} - V_{ТВ})}{r} = 273 + (100 - 1) \frac{273(1 - 1,091) \cdot 10^{-3} \cdot 4,184 \cdot 18 \cdot 1,987}{6,01 \cdot 10^3 \cdot 0,082} = 272,25 \text{ К.}$$

### 3.2 Задачи для самостоятельного решения

3.1. Определить температуру плавления металлического кадмия при давлении в 10,13 МПа, если при атмосферном давлении он плавится при 593 К, теплота плавления 6,40 кДж/моль, плотность в жидком состоянии 7,989 г/см<sup>3</sup>, в твердом – 8,366 г/см<sup>3</sup>.

3.2. Определить удельную теплоту плавления некоторого вещества А, если при атмосферном давлении оно плавится при 80,2 °С, а при давлении в 1000 атм – при 87,6 °С. Плотности вещества А в твердом и жидком состояниях соответственно равны 1,328 и 1,269 г/см<sup>3</sup>. Считать плотности и теплоту плавления постоянными в данной области температур и давлений.

3.3. Определить температуру кипения воды при давлении 1,013 МПа, если при стандартном давлении она кипит при 373 К, а её молярная теплота парообразования равна 40,6 кДж/моль, а плотность жидкой воды 1 г/см<sup>3</sup>.

3.4. Зависимость температуры плавления олова от давления (°С):  $t = 231,8 + 0,0033(P-1)$ , где давление выражено в атмосферах. Теплота плавления 7,07 кДж/моль, плотность жидкого олова при температуре плавления при 101,3 кПа равна 6,988 г/см<sup>3</sup>. Найти плотность твердого олова при этих условиях.

3.5. Определить удельную теплоту полиморфного превращения ромбической серы в моноклинную, если при давлении в 101,3 кПа оно протекает при 637 К. Изменение объема составляет 13,8 мл/кг, а  $\frac{dT}{dP} = 0,033 \text{ К/атм}$ .

3.6. Определить температуру возгонки йода при давлении 10,13 кПа, если при стандартном давлении он возгоняется при 458 К. Теплота возгонки йода равна 41,63 кДж/моль.

3.7. Определить, какому внешнему давлению должна отвечать температура кипения воды, равная 298 К. При стандартном давлении вода кипит при 373 К; теплота испарения воды 40,6 кДж/моль.

3.8. Изменение объема при плавлении нафталина при давлении 101,3 и 1,013

кПа составляет 145,8 мл/кг. Зависимость температуры плавления от давления описывается уравнением (°C):  $t_{пл.} = 80,1 + 376 \cdot 10^{-4} \cdot P$ , где давление выражено в атмосферах. Определить температуру плавления нафталина при соответствующих давлениях, а также удельную теплоту плавления нафталина.

3.9. При какой температуре будет плавиться лед при давлении 10,13 МПа, если его теплота плавления при 273 К и стандартном давлении равна 6,02 кДж/моль, а удельный объем воды и льда, соответственно равен 1 и 1,091 см<sup>3</sup>/г?

3.10. Теплота плавления дейтерия при 18,65 К равна 196,65 Дж/моль, а величина  $\frac{dT}{dP} = 40,5$  атм/К. Найти увеличение объема при плавлении 1 моля дейтерия.

3.11. Давление паров натрия при 1100 К составляет 60,49 кПа. Считая молярную теплоту испарения постоянной и равной 97,9 кДж/моль, определить давление (упругость) паров натрия при 1243 К и нормальную температуру его кипения.

3.12. Давление паров титана при 2423 и 2723 К соответственно составляет 133,3 и 1333,2 Па. Найти среднее значение молярной теплоты испарения в этом температурном интервале.

3.13. При 851 К давление (упругость) паров теллура 445,72·Па, а при 944 К - 1,884 кПа. Определить удельную теплоту возгонки теллура. (Теллур в парах является двухатомным)

3.14. Определить, какому внешнему давлению будет отвечать температура кипения воды, равная 368 К. Нормальная температура ее кипения 373 К, а молярная теплота парообразования воды составляет 40,5 кДж/моль.

3.15. Найти температуру кипения цинка под давлением 26,66 кПа. Нормальная температура кипения цинка 1180 К, а молярная теплота испарения 115,06 кДж/моль.

3.16. Определить плотность жидкого кадмия, если при температуре плавления 594 К его молярная теплота плавления равна 6,44 кДж/моль, а плотность твердого кадмия 8,366 г/см<sup>3</sup>. Принять, что  $\frac{dT}{dP} = 0,00629$  К/атм.

3.17. Определить температуру кипения воды при давлении 0,01 атм., если нормальная температура кипения 373 К, а молярная теплота испарения 40,6 кДж/моль.

3.18. Найти удельную теплоту возгонки йода, если при давлении 0,263 и 0,92 атм температура возгонки соответственно равна 410 и 455 К.

3.19. Найти температуру плавления воска при давлении в 1,013 МПа, если его нормальная температура плавления 325,7 К, удельная теплота плавления 177,0 Дж/г, а изменение объема 125 мл/кг.

3.20. При стандартном давлении при 305 К нитрат аммония претерпевает полиморфное превращение. Теплота превращения соли 1,68 кДж/моль. Найти температуру этого перехода при давлении 1,013 МПа, если в твердом состоянии плотность исходного нитрата аммония 1,72 г/см<sup>3</sup>, а его полиморфной модификации 1,66 г/см<sup>3</sup>.

3.21. При 70 °С давление паров этилового спирта составляет 72,13 кПа, а при внешнем давлении 108,29 кПа он закипает при 353 К. Найти удельную теплоту испарения этилового спирта.

3.22. При давлении 1 атм. температура плавления олова 505 К. Плотность твердого олова 7,18 г/см<sup>3</sup>, удельная теплота плавления 14,2 кал/г, а  $\frac{dT}{dP} = 0,0033$  К/атм. Найти температуру плавления олова при давлении 10,13 МПа и плотность расплавленного олова.

3.23. Удельный объем льда при 273 К равен 1,091 см<sup>3</sup>/г, а воды 1,0 см<sup>3</sup>/г. Молярная теплота плавления льда 6,01 кДж/моль. Как изменится температура плавления льда при изменении давления на 101,3 кПа?

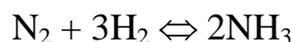
3.24. Нормальная температура плавления нафталина 353,1 К. Найти его температуру плавления при давлении 20,26 МПа, удельную теплоту плавления, если в этом процессе изменение объема 145,8 мл/кг, а  $\frac{dT}{dP} = 0,0376$  К/атм.

3.25. Найти температуру плавления металлического олова при давлении 101,3 и 10,13 кПа, плотность твердого олова, если плотность жидкого олова 6,988 г/см<sup>3</sup>, теплота его плавления 7,07 кДж/моль, а зависимость температуры плавления от внешнего давления (°С):  $t_{пл.} = 231,8 + 0,0033(P-1)$ , где давление выражено в атмосферах.

## ГЛАВА 4 ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. РАВНОВЕСИЕ

### 4.1 Примеры решения задач

**Пример 1.** Вычислить выход аммиака  $\text{NH}_3$  при синтезе его из  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , взятых в стехиометрических количествах:



*Решение.* Порядок расчета:

1. Определить  $K_p$  при заданной температуре.

Температура 500 К,  $K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}} = 0,108$  (давление выражено в атмосферах)

2. Составляем таблицу, описывающую ход (движение к равновесию) реакции, используя для этого введенную выше *химическую переменную*  $\zeta$ , отражающую *согласованное* изменение количеств каждого из участников реакции (исходных веществ и продуктов), соответствующее стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции (далее химическую переменную  $\zeta$  будем обозначать как  $x$ ):

№ пп	Вещества, участвующие в реакции	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{NH}_3$
1	Исходное число молей	3	1	0
2	Прореагирует молей	$3\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	-
3	Равновесное число молей (n)	$3(1-\frac{x}{2})$	$(1-\frac{x}{2})$	$\zeta$
4	Сумма равновесных молей ( $\Sigma n_{\text{равн.}}$ )	$3 - \frac{3x}{2} + 1 - \frac{x}{2} + x = 4 - x$		
5	Равновесное парциальное давление ( $P_i = P \frac{n_i}{\Sigma n}$ )	$P_i = P \frac{3(1-\frac{x}{2})}{4-x}$	$P_i = P \frac{1-\frac{x}{2}}{4-x}$	$P_i = P \frac{x}{4-x}$
6	Равновесные концентрации	$\frac{3(1-\frac{x}{2})}{V}$	$\frac{1-\frac{x}{2}}{V}$	$\frac{x}{V}$

2. Подставляем равновесные парциальные давления из таблицы в закон действующих масс (при 500 К):

$$Kp = \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2} \cdot P_{N_2}} = \frac{P^2 \cdot x^2(4-x)^3 \cdot (4-x)}{(4-x)^2 \cdot 3^3(1-\frac{x}{2})^3 \cdot P^3 \cdot (1-\frac{x}{2})} = \frac{x^2(4-x)^2}{27P^2(1-\frac{x}{2})^4} = \frac{16x^2(4-x)^2}{27P^2(2-x)^4} = 0,108$$

Отметим, что на величину  $x$ , кроме температуры, влияет и общее давление. Чем выше давление, тем больше величина  $x$  (по принципу Ле-Шателье). Чем выше давление и ниже температура, тем больше равновесие смещено в сторону образования  $NH_3$ . При приведенном давлении 500 решение полученного биквадратного уравнения следующее:

$$\sqrt{\frac{x^2(4-x)^2}{(2-x)^4}} = \sqrt{\frac{0,108 \cdot 27 \cdot P^2}{16}} = 0,427 \cdot P \Rightarrow x_1 = 2,137; x_2 = 1,863,$$

но  $x$  должно быть меньше двух, т.е.  $x = 1,863$ .

**Пример 2.** Вычислить стандартное химическое сродство и константу равновесия реакции конверсии метана водным паром  $CH_4 + H_2O(г) = CO + 3H_2$  при температуре 1100 К и давлении 101,3 кПа. Вычислить стандартное химическое сродство и общее химическое сродство реакции при условии, что в исходной газовой фазе содержится, % объем.:  $CH_4 - 1, H_2O - 1, CO - 13, H_2 - 85$ . Определить направление протекания реакции.

**Решение.** Необходимые для расчета данные, взятые из справочной литературы, представлены в следующей таблице:

Вещество	$CH_4$	$H_2O$	$CO$	$H_2$
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	-74,85	-241,84	-110,5	0
$S^0_{298}$ , Дж/моль·К	186,19	188,74	197,4	130,6
$C_p$ , Дж/моль·К	17,45 + $60,46 \cdot 10^{-3}T$	30,00 + $10,71 \cdot 10^{-3}T$	28,41 + $4,10 \cdot 10^{-3}T$	27,28 + 3,26 $\cdot 10^{-3}T$

Используя эти данные, вычисляется при стандартной температуре:

- тепловой эффект реакции:

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum(v_i \Delta_f H^0_{298})_{кон.} - \sum(v_i \Delta_f H^0_{298})_{исх.} = -110,5 + 74,85 + 241,84 = 206,19 \text{ кДж};$$

- изменение энтропии:

$$\Delta_r S^0_T = \Sigma(vS^0_{298})_{\text{кон.}} - \Sigma(vS^0_{298})_{\text{исх.}} = 197,4 + 3 \cdot 130,6 - 186,19 - 188,74 = 214,27 \text{ Дж/К};$$

- величина стандартного сродства (изменения энергии Гиббса) при 1100 К по методу Темкина-Шварцмана:

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T\Delta_r S^0_T = \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1)$$

где

$$\Delta a = 28,41 + 3 \cdot 27,28 - 17,45 - 30,00 = 62,8;$$

$$\Delta b = (4,10 + 3 \cdot 3,26 - 60,46 - 10,71) \cdot 10^{-3} = -57,29 \cdot 10^{-3}.$$

Применяя метод Темкина–Шварцмана, рассчитывая (или используя таблицы значений) функций Темкина–Шварцмана, имеем следующие значения этих функций при температуре 1100 К:

$$M_0 = 0,5765; M_1 = 0,2922 \cdot 10^3.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0_{1100} &= \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1) = \\ &= 206190 - 1100 \cdot 214,27 - 1100 \cdot (62,8 \cdot 0,5765 - 57,29 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2922 \cdot 10^3) = - \\ &= 46517,5 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Знак  $\Delta_r G^0_{1100}$  получился отрицательный, что свидетельствует о том, что при заданной температуре и стандартных (равных 101,3 кПа) парциальных давлениях всех газов реакция протекает в прямом направлении. Таким образом, химическое сродство данной реакции при постоянных давлении и температуре  $\mathcal{A} = -\Delta_r G^0_{1100} = 46,52 \text{ кДж}$ .

Константа равновесия реакции при 1100 К определяется по уравнению:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^0_{1100}}{RT} = -\frac{-46517,5}{2,3 \cdot 8,3145 \cdot 1100} = +2,211;$$

Тогда

$$K_p = 10^{2,211} = 163;$$

Величина химического сродства при условии, что в исходной газовой фазе содержится, % объем.:  $\text{CH}_4 - 1$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 1$ ,  $\text{CO} - 13$ ,  $\text{H}_2 - 85$ , определяется по уравнению изотермы реакции:

$$\Delta_r G_T = RT \ln \Pi_i - RT \ln K_p = RT \ln \Pi_i + \Delta_r G^0_T,$$

где  $\Pi_i$  учитывает величину неравновесных парциальных давлений газов.

$$\Pi_i = \frac{\bar{P}_{CO} \cdot \bar{P}_{H_2}^3}{\bar{P}_{CH_4} \cdot \bar{P}_{H_2O}} = \frac{0,13 \cdot 0,85^3}{0,01 \cdot 0,01} = 806.$$

В этом случае  $\Delta_r G^0_{1100} = 8,3145 \cdot 1100 \cdot \ln 806 + (-46517,5) = +14686$  Дж.

Тогда химическое средство данной реакции  $\mathcal{A} = -\Delta_r G^0_{1100} = -14,69$  кДж.

Таким образом, реакция при условии, что в исходной газовой фазе содержится, % объем.:  $CH_4 - 1, H_2O - 1, CO - 13, H_2 - 85$ , протекает в обратном направлении, т.е. справа налево.

**Пример 3.** При температуре 1000 К константа равновесия  $K_p$  реакции  $CH_4 + CO_2 = 2H_2 + CO$  равна 3,26. Вычислить процентный состав газовой фазы при равновесии, если в реакции участвуют стехиометрические количества метана и диоксида углерода. Общее давление в реакционном сосуде 101,3 кПа.

**Решение.** Принимаем, как и выше, за  $x$  число молей  $CH_4$  и  $CO_2$ , прореагировавших к моменту наступления равновесия. Выразим равновесное число молей и парциальные давления газов, учитывая стехиометрические соотношения в уравнении реакции:

Вещество	$CH_4$	$CO_2$	$CO$	$H_2$
Исходное число молей	1	1	0	0
Равновесное число молей	$1 - x$	$1 - x$	$2x$	$2x$
Сумма равновесного числа молей	$\Sigma n = 2(1 + x)$			
Равновесные парциальные давления	$P \frac{1-x}{2(1+x)}$	$P \frac{1-x}{2(1+x)}$	$P \frac{x}{1+x}$	$P \frac{x}{1+x}$

Тогда

$$K_p = 3,26 = \frac{P^2_{CO} \cdot P^2_{H_2}}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}} = \frac{P^2 x^2 \cdot P^2 x^2 \cdot 2(1+x) \cdot 2(1+x)}{(1+x)^2 \cdot (1+x)^2 \cdot P(1-x) \cdot P(1-x)} = \frac{4P^2 \cdot x^4}{(1-x^2)^2},$$

откуда при  $P = 101,3$  кПа (1 атм)  $x = 0,69$  моль.

Таким образом, при равновесии содержится  $(1 - x) = 0,31$  моль  $CH_4$  и

столько же молей  $\text{CO}_2$ ;  $2x = 1,38$  моль  $\text{CO}$  и равное количество  $\text{H}_2$ . Сумма молей:  $\Sigma n = 2 + 1,38 = 3,38$  моль.

Состав равновесной газовой фазы составит (в объемных процентах):  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  по 9,16%,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  – по 40,84%.

4. Для реакции  $\text{CO}_2 + \text{C}_{\text{тв.}} = 2\text{CO}$ , протекающей при температуре 1000 К, константа равновесия  $K_p = 1,684$ . Некоторое количество  $\text{CO}_2$ , занимающее объем  $1 \text{ м}^3$  (измеренный при 300 К и давлении 101,3 кПа), пропускали при 1000 К через уголь. Какой объем будет занимать получившаяся при достижении равновесия газовая фаза, состоящая из  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , и каков ее процентный состав? (Давление остается постоянным.)

**Решение.** Число молей  $\text{CO}_2$  определяется по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 1000}{8,3145 \cdot 300} = 40,7.$$

Вещество	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$
Исходное число молей	40,7	0
Равновесное число молей	$40,7 - x$	$2x$
Сумма равновесного числа молей	$\Sigma n = 40,7 - x + 2x = 40,7 + x$	
Равновесные парциальные давления	$P \frac{40,7 - x}{40,7 + x}$	$P \frac{2x}{40,7 + x}$

Число молей  $\text{CO}_2$ , прореагировавших с углем ( $x$ ), определяется по закону действующих масс:

$$K_p = 1,684 = \frac{P^2_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{4Px^2}{40,7^2 - x^2}, \text{ отсюда } x = 22,2 \text{ моль.}$$

Следовательно, в равновесной газовой фазе содержится  $\text{CO}$ :  $2 \cdot 22,2 = 44,4$  моль;  $\text{CO}_2$ :  $(40,7 - 22,2) = 18,5$  моль, всего 62,9 моль газов. Эта газовая фаза содержит 70,5 объемных процентов  $\text{CO}$  и 29,5 объемных процентов  $\text{CO}_2$  и занимает при равновесии при 300 К и 101,3 кПа объем:

$$V = \frac{\Sigma nRT}{P} = \frac{62,9 \cdot 8,3145 \cdot 300}{101,3 \cdot 10^3} = 1,55 \text{ м}^3$$

## 4.2 Задачи для самостоятельного решения

### *Направление реакций. Химическое сродство*

4.1. На основании справочных термодинамических данных определить константу равновесия  $K_p$  реакции при заданной температуре  $T$  (К) и направление протекания реакции при парциальных давлениях газообразных компонентов равных 1 атм (многовариантная задача).

№	Уравнение реакции	Температура, К
1	$\text{CH}_4 = \text{C}(\text{графит}) + 2\text{H}_2$	1500
2	$2\text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	1000
3	$\text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	1000
4	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	1000
5	$\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	500
6	$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	1200
7	$2\text{H}_2 + \text{S}_2 = 2\text{H}_2\text{S}$	500
8	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	800
9	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	900
10	$\text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	800
11	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	700
12	$\text{C}(\text{графит}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO} + \text{H}_2$	900
13	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO} + 3\text{H}_2$	1000
14	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	900
15	$\text{Fe}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{FeO}(\text{кр.}) + \text{H}_2$	600
16	$3\text{FeO}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + \text{H}_2$	600
17	$2\text{FeO}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + \text{H}_2$	600
18	$\text{COS} = \text{CO} + 1/2\text{S}_2$	800
19	$\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{CH}_4$	900
20	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{г}) = \text{CO} + 2\text{H}_2$	1000

4.2. Определить, при какой температуре может начаться реакция восстановления триоксида молибдена углеродом по реакции  $\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$ . При каком составе газовой фазы та же реакция станет возможна при температуре на 200 градусов более низкой?

4.3. Определить стандартное химическое сродство реакции взаимодействия водорода с кислородом при 1000 К, если степень диссоциации водяного пара при этой температуре под давлением 101,3 кПа равна  $7 \cdot 10^{-7}$ .

4.4. Через уголь пропускают газ, содержащий 20%  $\text{CO}_2$ , 30%  $\text{CO}$  и 50%  $\text{N}_2$ . В этом случае при 1000 К и 101,3 кПа протекает реакция  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ . Определить стандартное и общее химическое сродство и константу равновесия этой реакции, пользуясь различными методами расчета  $\Delta G^0$ .

4.5. На хлорирование оксида марганца, протекающее при 773 К по реакции  $\text{MnO} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2 + 0,5\text{O}_2$  поступает газ, содержащий 20%  $\text{O}_2$  и 80%  $\text{Cl}_2$ . Определить стандартное и общее химическое сродство реакции, пользуясь различными методами расчета, и константу равновесия в этих условиях. Общее давление 101,3 кПа.

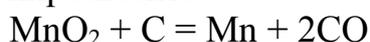
4.6. Определить значения стандартного химического сродства и константы равновесия реакции  $\text{FeS} + 2\text{Cu} = \text{Fe} + \text{Cu}_2\text{S}$ , протекающей при 1273 К.

4.7. Восстановление магнетита угарным газом ( $\text{CO}$ ) при 723 К протекает по реакции  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ . Определить стандартное и общее химическое сродство, пользуясь различными методами расчета, и  $K_p$  этой реакции, если угарный газ, поступающий на восстановление, характеризуется соотношением в нем  $P_{\text{CO}}: P_{\text{CO}_2} = 3:1$ .

4.8. Проверить, можно ли получить кальций при 1500 К по реакции  $3\text{CaO} + \text{Si} = 2\text{Ca} + \text{CaSiO}_3$ . Определить стандартное химическое сродство и значение константы  $K_p$  этой реакции.

4.9. Если при 1423 К над сульфидом железа пропускать углекислый газ  $\text{CO}_2$ , то протекает реакция  $\text{FeS} + 2\text{CO}_2 = \text{FeO} + 3\text{CO} + \text{SO}_2$ . Определить для этой реакции  $K_p$  и стандартное и общее химическое сродство, пользуясь различными методами расчета, если в исходной газовой смеси содержится, %: 98  $\text{CO}_2$ , 1,9  $\text{CO}$  и 0,1  $\text{SO}_2$  при давлении 101,3 кПа

4.10. Определив константу  $K_p$  и стандартное химическое сродство реакции восстановления марганца из пиролюзита:



при 673 К, выяснить, возможно ли протекание этой реакции при данных условиях.

4.11. Тетрахлорид титана при 873 К взаимодействует с металлическим магнием:  $\text{TiCl}_4(\text{г}) + 2\text{Mg} = 2\text{MgCl}_2 + \text{Ti}$ . Определить  $K_p$  и стандартное химическое сродство для этой реакции.

4.12. Газообразная сера с водяным паром взаимодействует при 1000 К:  $4\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}_2(\text{г}) = 4\text{H}_2\text{S} + 2\text{SO}_2$ . Определить направление протекания этой реакции и значение константы равновесия.

4.13. Определить  $K_p$  и химическое сродство реакции  $\text{FeS} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{FeO} + 3\text{H}_2 + \text{SO}_2$ , протекающей при 1623 К, если в исходной газовой смеси содержится  $10^{-5}\%$   $\text{SO}_2$ , 0,1%  $\text{H}_2$  и остальное  $\text{H}_2\text{O}$ . Общее давление 101,3 кПа

4.14. Предложено получать тетрахлорид титана при температуре 1273 К по реакции  $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 + \text{O}_2$ . Определить величину  $K_p$  и возможное направление протекания этой реакции в указанных условиях.

4.15. При хлорировании рутила в присутствии восстановителя при 1273 К возможна реакция  $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} = \text{TiCl}_4(\text{г}) + 2\text{CO}$ . Определить  $K_p$  и направление протекания этой реакции.

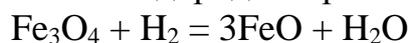
4.16. Методом Темкина-Шварцмана определить направление протекания (химическое сродство) реакции  $2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7\text{O}_2 = 6\text{NiO} + 4\text{SO}_2$ , протекающей при 1273 К.

4.17. Установить, возможно ли при 523 К образование сульфата никеля по реакции  $\text{NiO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{NiSO}_4$ .

4.18. Определить стандартное химическое сродство и направление протекания реакции  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$  в процессе окислительного обжига пирита при 923 К.

4.19. На платинородиевом катализаторе при температуре около 723 К аммиак окисляется:  $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . Определить стандартное химическое сродство и величину  $K_p$  этой реакции.

4.20. Магнетит восстанавливается водородом при 873 К по реакции



Определить направление протекания реакции при указанной температуре.

4.21. Определить при 1200 К стандартное химическое сродство и направление протекания реакции  $ZnSO_4 = ZnS + 2SO_2$ .

4.22. Определить при 1100 К химическое сродство и возможное направление протекания реакции  $8FeS + 17O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4 + 2FeO$ .

4.23. При 1000 К метан взаимодействует с углекислым газом:  $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ . В неравновесной газовой смеси содержится, % объем.: 45 CO, 45 H<sub>2</sub>, 5 CH<sub>4</sub> и 5 CO<sub>2</sub>. Общее давление 101,3 кПа. Определить общее химическое сродство для этой реакции.

4.24. Определить при 1000 К направление протекания реакции  
 $2Fe_3O_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 4Fe_2O_3 + SO_2 + 2SO_3$ .

4.25. Методом Темкина-Шварцмана определить при 500 К направление протекания реакции  $NiS + 2NiO = 3Ni + SO_2$ .

4.26. Определить при 900 К направление протекания реакции  $FeS + 10 Fe_2O_3 = 7Fe_3O_4 + SO_2$ .

4.27. Найти температуру, при которой возможна реакция  $Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O(g)$ , если в неравновесной газовой смеси при 101,3 кПа содержится 85% водяного пара.

4.28. Для реакции  $CO_2 + C = 2CO$  найти состав равновесной газовой фазы при 1273 К, если через уголь пропускается 100 кг CO<sub>2</sub>.

4.29. При какой температуре возможна реакция  $NiO + Cl_2 = NiCl_2 + 0,5O_2$  если в неравновесной газовой смеси при этой температуре содержится 97,5% кислорода? Общее давление 151,95 кПа.

4.30. Определить, при какой температуре будет протекать прямая реакция  $2PbO + PbS = 3Pb_{(ж)} + SO_2$ . Каким должен быть неравновесный состав газовой фазы, чтобы реакция началась при температуре на 100 градусов ниже вычисленной?

4.31. Определить температуру, при которой возможна реакция  $FeS + FeSO_4 = 2Fe + 2SO_2$ . Каким должно быть неравновесное давление SO<sub>2</sub>, чтобы реакция была возможной при температуре, на 200 градусов ниже вычисленной?

4.32. При какой температуре будет протекать прямая реакция  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ . Каким должен быть неравновесный состав газовой смеси, чтобы реакция началась при температуре, на 300 градусов ниже вычисленной, если общее давление 303,9 кПа, а давление SO<sub>3</sub> равно 202,6 кПа?

4.33. Каким должен быть состав неравновесной газовой смеси, чтобы реакция  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  при 873 К протекала слева направо, если общее давление 810,4 кПа, а давление метана, как и  $\text{CO}_2$  равно 50,65 кПа?

4.34. Определить температуру, при которой реакция  $4\text{V} + 5\text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_5$  будет протекать слева направо при условии, что неравновесное давление кислорода 20,26 кПа.

4.35. Вычислить давление диссоциации карбоната железа ( $P_{\text{CO}_2}$ ) при 373 К. Диссоциация его происходит по реакции  $\text{FeCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{FeO}$ . Найти также температуру, при которой начинается обратная реакция при давлении диоксида углерода равном 20,5 кПа.

4.36. Определить температуру, при которой начнется обратная реакция  $2\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{C} = 4\text{V} + 10\text{CO}$ , а также неравновесное давление газовой фазы, которое обеспечит начало реакции на 100 градусов ниже вычисленной температуры.

4.37. При какой температуре реакция  $\text{SnO}_2 + 2\text{CO} = \text{Sn} + 2\text{CO}_2$  начнет протекать в обратном направлении? Каким должен быть состав неравновесной газовой фазы, чтобы реакция началась при температуре, на 100 градусов ниже найденной? Общее давление 303,9 кПа.

4.38. При какой температуре реакция  $2\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + 0,5\text{S}_2(\text{г})$  начнет протекать в обратном направлении, если неравновесное давление паров серы 10,13 кПа?

4.39. Определить, какой должна быть температура, чтобы реакция  $\text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4(\text{г})$  начала протекать в обратном направлении. Каким должен быть состав неравновесной газовой смеси, чтобы реакция началась при температуре, на 100 градусов ниже вычисленной? Общее давление 101,3 кПа.

4.40. Определить температуру, при которой возможна обратная реакция  $5\text{Fe} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$ . Рассчитать стандартное химическое сродство при этой температуре.

4.41. Определить температуру начала реакции  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$  и текущий состав газовой смеси, который обеспечит начало реакции при температуре, на 100 градусов ниже вычисленной, если общее давление 202,6 кПа, а давление  $\text{NO}$  составляет 40,52 кПа.

4.42. Определить температуру, при которой начнется реакция  $\text{NiS} + 3\text{NiSO}_4 = 4\text{NiO} + 4\text{SO}_2$ . Вычислить стандартное химическое сродство реакции при этой температуре методом Темкина-Шварцмана.

4.43. Вычислить константу равновесия для реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  протекающей при 973 К. Куда сместится равновесие этой реакции, если температуру поднять до 1000 К и создать общее давление аммиака 60; азота - 200, а водорода - 30390 кПа?

4.44. Найти  $K_p$  для реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  при 1500 К. Найти  $K_p$  для этой же реакции при 1200 К, считая ее тепловой эффект в этом температурном интервале постоянным.

4.45. Найти температуру, при которой реакция  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  начнет протекать в прямом направлении. Найти такое давление диссоциации карбоната кальция при 500 °С.

4.46. При какой температуре начнется прямая реакция  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . Определить точное значение стандартного химического сродства этой реакции при найденной температуре по методу Темкина-Шварцмана.

4.47. Найти  $K_p$  для реакции  $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = 2\text{H}_2 + \text{S}_2(\text{г})$  при 1000 К. Найти  $K_p$  этой же реакции при 1100 К, считая ее тепловой эффект в указанном температурном интервале постоянным.

4.48. Методом Темкина-Шварцмана найти при температуре 930 К и давлении 101,3 кПа стандартное сродство реакции  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . Определить состав неравновесной газовой смеси, при котором станет возможной прямая реакция, если в исходной смеси содержится по объему 10% CO и 5% водяного пара.

4.49. Определить температуру, при которой возможна прямая реакция  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ . Найти точное значение стандартного сродства реакции при этой температуре.

4.50. Найти температуру, при которой начнется прямая реакция  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . Вычислить точное значение стандартного химического сродства реакции при этой температуре.

4.51. При какой температуре реакция  $\text{NiSO}_4 = \text{NiO} + \text{SO}_3$  начнет протекать в прямом направлении? Вычислить  $K_p$  для этой температуры. Куда сместится равновесие этой реакции, если температуру повысить на 100 градусов по сравнению с найденной и создать в системе давление  $\text{SO}_3$   $101,3 \cdot 10^{-3}$  кПа?

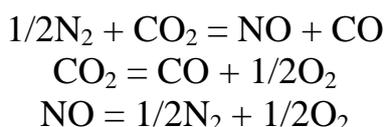
4.52. Рассчитать химическое сродство реакции взаимодействия железа с кислородом воздуха при  $P_{\text{O}_2} = 2,0266 \cdot 10^4$  Па и  $T = 1000$  К, если константа равновесия реакции



при этой температуре равна  $2,450 \cdot 10^{20}$  (Па<sup>-1</sup>).

4.53. Давление диссоциации  $\text{MgCO}_3$  при 813 К равно  $9,959 \cdot 10^4$  Па, а при 843 К –  $17,865 \cdot 10^4$  Па. Вычислить тепловой эффект реакции  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ . Рассчитать при какой температуре давление диссоциации  $\text{MgCO}_3$  станет равным  $1,0133 \cdot 10^5$  Па.

4.54. При 3500 К и давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па в системе протекают реакции:



Исходная смесь состоит из 0,5 моль азота и 1 моль углекислого газа. Используя справочные данные, рассчитать состав в состоянии равновесия.

#### *Расчет выхода продуктов реакции*

4.55. Константа равновесия  $K_p$  реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$  при 930 К приблизительно равна единице. Каким процентным составом должна обладать исходная смесь (СО и  $\text{H}_2\text{O}$ ), чтобы равновесная смесь при этой температуре содержала по объему 20%  $\text{H}_2$  и 20%  $\text{CO}_2$ .

4.56. Для реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  константа равновесия при 690 К равна

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = 0,1.$$

Вычислить равновесные парциальные давления всех газов, если в сосуде емкостью 5 л. при 690 К смешаны 0,2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 моль СО.

4.57. В сосуде объемом 1 л при 900 К и общем давлении 1,35 атм находится 0,99 г фосгена. Вычислить степень диссоциации фосгена  $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ ,  $K_N$ ,  $K_C$  и  $K_p$  реакции и подсчитать, сколько граммов СО нужно ввести в сосуд, чтобы снизить степень диссоциации фосгена до 10%. Как изменить давление в системе, чтобы достичь такого же снижения степени диссоциации?

4.58. Если смешать 1 моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 моль  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , то равновесная смесь будет содержать по 1/3 моль  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и по 2/3 моля  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Сколько эфира ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) будет находиться в равновесной смеси при той же температуре, если смешать 1 моль эфира и 3 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ?

4.59. Определить процентный состав равновесной газовой фазы, получающейся при синтезе аммиака по реакции  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ , если исходная смесь состоит из трех объемов  $\text{H}_2$  и одного объема  $\text{N}_2$ . Синтез производится при 750 К и  $101,3 \cdot 10^3$  кПа. Константа диссоциации  $\text{NH}_3$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NH}_3}^2} = 69,4 \text{ (атм}^2\text{)}.$$

4.60. Газ, идущий на конверсию (превращение  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2$ ) имеет состав, % объемн.:  $\text{CO}$  36,0;  $\text{H}_2$  35,5;  $\text{CO}_2$  5,5 и  $\text{N}_2$  23,0. Сколько объемов водяного пара нужно взять на один объем этого газа, чтобы в сухом конвертированном газе содержание  $\text{CO}$  не превышало 2%, если реакция протекает при 823 К, а константа равновесия

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = 0,281?$$

4.61. Какое количество  $\text{J}_2$  нужно взять, чтобы из 8,07 моль  $\text{H}_2$  получилось 13,47 моль  $\text{HJ}$  при 718 К? Константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$

$$K_p = \frac{P_{\text{HJ}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{J}_2}} = 50.$$

4.62. Для реакции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  константа равновесия при 298 К равна 4. Определить, какое количество  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нужно взять на 1 моль  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , чтобы равновесный раствор содержал 0,655 моль эфира.

4.63. При 2673 К и 50,65 кПа константа равновесия реакции  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ (атм)}.$$

Сколько  $\text{H}_2$  нужно прибавить к 1 молю  $\text{H}_2\text{O}$ , чтобы степень диссоциации последней равнялась 1,5%?

4.64. Константа равновесия для реакции  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = 1,684 \text{ (атм) при } 1000 \text{ К.}$$

При 1000 К 5 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (объем измерен при 300 К и 101,3 кПа) пропускается над углем. Определить состав равновесного газа, если общее давление 101,3 кПа

4.65. Константа равновесия реакции  $CH_4 = C_{тв.} + 2H_2$

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} = 3,8 \text{ (атм) при } 1273 \text{ К.}$$

Вычислить общее равновесное давление, если 0,1 моль CH<sub>4</sub> помещаются при той же температуре в сосуд емкостью 1 л.

4.66. Для реакции  $2CO_2 = 2CO + O_2$

$$K_p = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = 3,66 \cdot 10^{-14} \text{ (атм) при } 1300 \text{ К.}$$

При той же температуре равновесная смесь CO и CO<sub>2</sub> над углем при общем давлении 101,3 кПа имеет состав, % объемн.: CO 99,25 и CO<sub>2</sub> 0,75. Найти константу равновесия реакции  $CO_2 = C + O_2$ .

4.67. Найти общее давление при равновесии, если твердый гидросульфид аммония возгоняется при 298 К в сосуде, содержащем H<sub>2</sub>S под давлением 42,65 кПа. При этой температуре константа равновесия реакции  $NH_4HS(тв) = NH_3(г) + H_2S(г)$

$$K_p = p_{NH_3} \cdot p_{H_2S} = 0,108 \text{ (атм}^2\text{)}.$$

4.68. Константа равновесия для реакции  $3H_2 + N_2 = 2NH_3$  при 350°С равна:

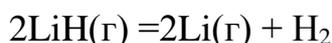
$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} = 1,365.$$

Каков будет процентный состав в смеси, если при этой температуре и давлении 10130 кПа смешать один объем азота с тремя объемами водорода?

4.69. Определить в каком направлении протекают реакции 1-4 при 1273 К и вычислить значения термодинамических констант равновесия этих реакций:

№ пп	Уравнение реакции	lgK
1	$C + O_2 = CO_2$	$\lg K_1 = +\frac{20600}{T} + 0,153$
2	$C + 1/2O_2 = CO$	$\lg K_2 = +\frac{5794}{T} + 4,680$
3	$C + CO_2 = 2CO$	вычислить
4	$CO + 1/2O_2 = CO_2$	вычислить

4.70. При какой температуре начнется разложение гидрида лития в среде, где парциальное давление водорода 1,013 кПа, если стандартное изменение изобарно изотермического потенциала реакции



при 300 К равно 38,28 кДж? Считать, что его величина не меняется с температурой.

4.71. Газ, содержащий по объему 40% CO и 60% N<sub>2</sub>, пропускают при 1273 К и 101,3 кПа над FeO. При этом реакция идет по уравнению  $FeO + CO = Fe + CO_2$ . Рассчитать состав равновесной газовой смеси, если

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 0,403.$$

4.72. Газовую смесь, содержащую по объему 20% CO и 80% N<sub>2</sub>, пропускают при 1273 К и 101,3 кПа над FeO. Восстановление идет по реакции  $FeO + CO = Fe + CO_2$ ,

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 0,403.$$

Определись состав равновесной газовой фазы и количество железа, восстановленного 1000 м<sup>3</sup> газа, считая, что объем измерен при нормальных условиях (0 °С, 1 атм).

4.73. Для реакции  $4\text{Ag(тв)} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{O(тв)}$  при 300 К и 101,3 кПа  $\Delta_r H^0_{300} = -61,09$  кДж, а  $\Delta_r S^0_{300} = -125,53$  Дж/К. Будет ли в этих условиях окисляться серебро в среде, где парциальное давление кислорода: 1) 101,3 кПа; 2) 1,013 Па?

4.74. При 1000 К константа равновесия реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$   $K_p = 3,26$  (атм<sup>2</sup>). Вычислить процентный состав газовой фазы при равновесии, если в реакции участвуют стехиометрические количества метана и диоксида углерода. Общее давление в реакционном сосуде 101,3 кПа.

4.75. При 723 К для реакции  $1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/4\text{Fe} + \text{CO}_2$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 1,5.$$

На восстановление поступает 1 м<sup>3</sup> газа (Т = 723 К, Р = 101,3 кПа), содержащего (в объемных процентах): СО 40; СО<sub>2</sub> 25 и N<sub>2</sub> 35. Определить равновесный состав газовой фазы и количество полученного железа.

4.76. При 500 °С для реакции хлорирования оксида магния  $2\text{MgO} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{MgCl}_2 + \text{O}_2$

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Cl}_2}} = 8,56.$$

Какое количество MgO прореагирует со 120 л хлора (объем измерен при 300 К и 101,3 кПа) при этой температуре? Каков будет состав газовой фазы в объемных процентах?

4.77. При 1000 К константа равновесия реакции  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  равна 1,684 (атм.) Некоторое количество СО<sub>2</sub>, занимающее объем 1 м<sup>3</sup> (измеренный при 300 К и 101,3 кПа), пропускается при 1273 К через уголь. Какой объем будет закивать получившая при достижении равновесия газовая фаза, состоящая из СО и СО<sub>2</sub>, и каков ее процентный состав при постоянном давлении?

4.78. Для реакции  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cu}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Cu}^+$ , протекающей при 298 К в водном растворе,

$$K_c = \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Cu}^+]^2}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Cu}^{2+}]^2} = 0,05.$$

Вычислить равновесные концентрации всех ионов в растворе, полученном смешением 2 л 1 М раствора  $\text{SnCl}_2$  с 1 л 0,5 М раствора  $\text{CuCl}_2$  ( $\alpha = 1$  и  $\gamma_{\pm} = 1$ )

4.79. При 1000 К для реакции  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$   $K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = 3,98 \cdot 10^{-21}$ , а среднее значение теплового эффекта 560,656 кДж. Найти константу равновесия этого процесса при 2000 К.

4.80. Как нужно изменить (повысить или понизить) температуру и давление, чтобы увеличить выход продуктов в следующих реакциях:

№	Уравнение реакции	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль
1	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO} + 3\text{H}_2$	206,19
2	$\text{C}_{\text{граф.}} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	172,51
3	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,17

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Ниже в таблице приведены современные значения важнейших фундаментальных физико-химических констант, необходимых при изучении курса физической химии и при решении задач. Все значения приведены в соответствии с системой единиц СИ. Для каждой из величин приведены два числа – согласованное и рекомендованное специальными международными организациями [19] *строгое значение* (в скобках приведена стандартная погрешность данной величины – в единицах последнего приводимого разряда числа) и рекомендуемое авторами данного пособия *округленное значение* (с точностью, достаточной для решения задач по учебной дисциплине).

Таблица А – Важнейшие фундаментальные физико-химические константы

Наименование величины	Обозначение	Строгое значение*	Единица величины	Округленное значение
Скорость света в вакууме	$c$	299 792 458 (точно)	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$2.998 \cdot 10^8$
Постоянная Планка	$h$	$6.626\,068\,96(33) \cdot 10^{-34}$	Дж·с	$6.626 \cdot 10^{-34}$
Элементарный заряд	$e$	$1.602\,176\,487(40) \cdot 10^{-19}$	Кл	$1.602 \cdot 10^{-19}$
Масса покоя электрона	$m_e$	$9.109\,382\,15(45) \cdot 10^{-31}$	кг	$9.11 \cdot 10^{-31}$
Масса покоя протона	$m_p$	$1.672\,621\,637(83) \cdot 10^{-27}$	кг	$1.6726 \cdot 10^{-27}$
Масса покоя нейтрона	$m_n$	$1.674\,927\,211(84) \cdot 10^{-27}$	кг	$1.6749 \cdot 10^{-27}$
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6.022\,141\,79(30) \cdot 10^{23}$	моль <sup>-1</sup>	$6.022 \cdot 10^{23}$
Универсальная газовая постоянная	$R$	8.314 472(15)	Дж·моль·К <sup>-1</sup>	8.3145
Постоянная Фарадея	$F$	96485.3399(24)	Кл·моль <sup>-1</sup>	96485

Постоянная Больцмана	$k$	$1.380\ 6504(24) \cdot 10^{-23}$	Дж·К <sup>-1</sup>	$1.38 \cdot 10^{-23}$
Атомная единица массы: $\frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) \equiv$ $10^{-3}/N_A$	$u$	$1.660\ 538$ $782(83) \cdot 10^{-27}$	кг	$1.66 \cdot 10^{-27}$

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### ЕДИНИЦЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН СИСТЕМЫ СИ

При составлении любых документов, текстов, проведении расчетов, проведении учебного процесса и т.д. для всех физических и физико-химических величин подлежат обязательному применению единицы Международной системы единиц (СИ)\*.

Однако наравне с единицами СИ допускается применять приведенные далее (Приложение В) единицы, не входящие в СИ, их сочетания с единицами СИ, а также некоторые нашедшие широкое применение на практике десятичные кратные и дольные вышеуказанных единиц.

Величины, входящие в любую систему физических величин (в том числе и в систему СИ), подразделяются на два класса величин – *основные* (принятые как независимые от других величин) и *производные*, однозначно определяемые как функции только основных величин.

#### 1 Основные единицы системы СИ

*Основные* физические величины и их единицы в системе СИ, а также их наименования, размерности (символы) и обозначения приведены в таблице Б1.

Таблица Б1 – Основные единицы СИ

Физическая величина			Единица		
Наименование	Обозначение	Размерность	Наименование	Обозначение	
				международное	русское
Длина	$l$	L	метр	m	м
Масса	$m$	M	килограмм	kg	кг
Время	$t$	T	секунда	s	с
Сила электрического тока	$I$	I	ампер	A	А
Термодинамическая	$T$	Θ	кельвин	K	К

\* Международная система единиц (международное сокращенное наименование – SI, в русской транскрипции – СИ) принята в 1960 г. XI Генеральной конференцией по мерам и весам (ГКМВ). Значения единиц физических величин регулярно уточняются на последующих ГКМВ, рекомендациях CODATA и др.

температура					
Количество вещества	$n$	N	моль	mol	моль
Сила света	$I$	J	кандела	cd	кд

## 2 Производные единицы системы СИ

Производные единицы СИ строятся из основных единиц в соответствии с уравнениями, отражающими функциональную зависимость соответствующей производной физической величины от основных величин.

Наименования и обозначения производных единиц СИ образованы на основе использованием наименований и обозначений соответствующих основных единиц СИ.

Кроме того, ряд производных единиц СИ имеет собственные наименования и обозначения, как например:

а) Н = кг·м·с<sup>-2</sup> – ньютон (единица силы);

б) Па = Н·м<sup>-2</sup> = кг·м<sup>-1</sup>·с<sup>-2</sup> – паскаль (единица давления);

в) Дж = Н·м = кг·м<sup>2</sup>·с<sup>-2</sup> – джоуль (единица энергии, работы, теплоты);

и др.

Эти производные единицы также (наряду с основными единицами) могут быть использованы для образования других производных единиц СИ.

Наиболее широко используемые физические и физико-химические производные единицы СИ представлены в таблице Б2 (как имеющие, так и не имеющие собственные названия и обозначения).

Таблица Б2 – Важнейшие физические и физико-химические производные единицы СИ

Физическая величина			Единица (измерения) физической величины			
Наименование	Обозначения	Размерность	Наименование	Обозначение		Выражение через основные единицы СИ
				международное	русское	
Волновое число	$\nu$	L <sup>-1</sup>	метр в минус первой степени	m <sup>-1</sup>	м <sup>-1</sup>	m <sup>-1</sup>
Сила	$F$	LMT <sup>-2</sup>	ньютон	N	Н	m·kg·s <sup>-2</sup>

Физическая величина		Единица (измерения) физической величины				
Наименование	Обозначения	Размерность	Наименование	Обозначение		Выражение через основные единицы СИ
				международное	русское	
Давление	$P, p$	$L^{-1}MT^{-2}$	паскаль	Pa	Па	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
Энергия, работа, количество теплоты	$E, W, Q$	$L^2MT^{-2}$	джоуль	J	Дж	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
Мощность	$P, N$	$L^2MT^{-3}$	ватт	W	Вт	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
Температура Цельсия	$t$ (°C)	$\Theta$	градус Цельсия	°C	°C	K
Плотность, массовая концентрация	$\rho, c_m$	$L^{-3}M$	килограмм на кубический метр	$kg/m^3$	кг/м <sup>3</sup>	$m^{-3} \cdot kg$
Молярная масса	$M$	$MN^{-1}$		kg/mol	кг/моль	$kg \cdot mol^{-1}$
Молярный объем	$V_m$	$L^3N^{-1}$	кубический метр на моль	$m^3/mol$	м <sup>3</sup> /моль	$m^3 \cdot mol^{-1}$
Молярная концентрация компонента	$M, c_M$	$L^{-3}N$	моль на кубический метр	$mol/m^3$	моль/м <sup>3</sup>	$m^{-3} \cdot mol$
Молярные: внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, энтальпия фазового превращения	$U, H, G, A, \Delta H_{tr}$	$L^2MT^{-2}N^{-1}$	джоуль на моль	J/mol	Дж/моль	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
Химический потенциал	$\mu$	$L^2MT^{-2}N^{-1}$	джоуль на моль	J/mol	Дж/моль	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$

Физическая величина			Единица (измерения) физической величины			
Наименование	Обозначения	Размерность	Наименование	Обозначение		Выражение через основные единицы СИ
				международное	русское	
Молярная изобарная теплоемкость, молярная энтропия	$C_p, S$	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}N^{-1}$	джоуль на моль-кельвин	$J/(mol \cdot K)$	Дж/(моль·К)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Удельная теплоемкость (изобарная), удельная энтропия	$c_p, s$	$L^2T^{-2}\Theta^{-1}$	джоуль на килограмм-кельвин	$J/(kg \cdot K)$	Дж/(кг·К)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
Удельная адсорбция, молярная концентрация	$\Gamma, m$	$M^{-1}N$	моль на килограмм	mol/kg	моль/кг	$kg^{-1} \cdot mol$
Электрический потенциал, напряжение, электродвижущая сила	$\varphi, U, E$	$L^2MT^{-3}I^{-1}$	вольт	V	В	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
Электрическая проводимость	$\sigma$	$L^{-2}M^{-1}T^3I^2$	сименс	S	См	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
Диэлектрическая проницаемость	$\epsilon$	$L^{-1}M^{-1}T^4I^2$	фарад на метр	F/m	Ф/м	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
Скорость реакции (по концентрации)	$w$	$L^{-3}T^{-1}N$	моль на кубический метр в секунду	$mol/(m^3 \cdot c)$	моль/(м <sup>3</sup> ·с)	$m^{-3} \cdot c^{-1} \cdot mol$

### *3 Правила образования наименований и обозначений десятичных кратных и дольных единиц физических величин и рекомендации по их использованию*

Наименования и обозначения десятичных кратных и дольных единиц (в том числе системы СИ) образуют с помощью множителей и приставок, указанных в таблице Б3.

Выбор десятичной кратной или дольной единицы СИ определяется

удобством ее применения. Из многообразия кратных и дольных единиц, которые могут быть образованы с помощью приставок, выбирают единицу, позволяющую получать числовые значения, наиболее приемлемые и удобные на практике.

В принципе кратные и дольные единицы следует выбирать таким образом, чтобы числовые значения величины находились в диапазоне от 0,1 до 1000 (или же, при более жестких требованиях, – в диапазоне от 0,1 до 1 или от 1 до 10).

В некоторых областях науки и техники, а также в определенных случаях целесообразно применять одну и ту же кратную или дольную единицу, даже если числовые значения выходят за пределы выбранного диапазона – например, в таблицах числовых значений для одной величины или при сопоставлении этих значений в одном тексте.

Для снижения вероятности ошибок при расчетах десятичные кратные и дольные единицы рекомендуется подставлять только в конечный результат, а в процессе вычислений все величины выражать в единицах СИ, заменяя приставки степенями числа 10.

Таблица Б3 – Основные множители и приставки, используемые для образования

*Обозначений десятичных кратных и дольных единиц и их наименований*

Десятичный множитель	Приставка	Обозначение приставки		Десятичный множитель	Приставка	Обозначение приставки	
		международное	русское			международное	русское
$10^{15}$	пета	P	П	$10^{-1}$	деци	d	д
$10^{12}$	тера	T	Т	$10^{-2}$	санتي	c	с
$10^9$	гига	G	Г	$10^{-3}$	милли	m	м
$10^6$	мега	M	М	$10^{-6}$	микро	$\mu$	мк
$10^3$	кило	k	к	$10^{-9}$	нано	n	н
$10^2$	гекто	h	г	$10^{-12}$	пико	p	п
$10^1$	дека	da	да	$10^{-15}$	фемто	f	ф

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, НЕ ВХОДЯЩИЕ В СИ

Наиболее широко применяемые на практике единицы важнейших физических и физико-химических величин, не входящие в СИ (но входящие в другие системы единиц физических величин или же внесистемные единицы), сгруппированные по соответствующим физическим величинам, представлены ниже.

Для этих величин указаны их соотношения с единицами СИ и, в ряде случаев, между собой. В скобках, после наименования физической величины, приводится, последовательно, ее международное и русское обозначение.

#### *Длина*

Микрон ( $\mu$ , мк):  $1 \text{ мк} = 1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$ .

Ангстрем ( $\text{\AA}$ ,  $\text{\AA}$ ):  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0.1 \text{ нм}$ .

Дюйм (in, –):  $1 \text{ дюйм} = 0.0254 \text{ м} = 2.54 \text{ см}$  (точно).

1 ярд (yd, –) = 3 фут (ft, –) = 36 дюйм (точно).

Миля морская (n. mile, –) = 1852 м (точно).

Миля сухопутная (mile, –) = 1609.344 м (точно).

#### *Площадь*

Ар (ar, ar):  $1 \text{ ар} = 100 \text{ м}^2$ .

Гектар (ha, га):  $1 \text{ га} = 10^4 \text{ м}^2$ .

Акр (acre, акр):  $1 \text{ акр} = 4840 \text{ кв. ярд} \approx 0.4047 \text{ га}$ .

#### *Объем (вместимость)*

Литр (l, л):  $1 \text{ л} = 0.001 \text{ м}^3 = 1000 \text{ см}^3 = 1000 \text{ мл}$ .

Лямбда ( $\lambda$ ,  $\lambda$ ):  $1 \lambda = 10^{-9} \text{ м}^3 = 1 \text{ мм}^3$ .

#### *Плоский угол*

Градус ( $^\circ$ ,  $^\circ$ ):  $1^\circ = \pi / 180 \approx 0.0174533$  (рад).

Минута ( $'$ ,  $'$ ):  $1' = 1^\circ / 60 \approx 2.909 \cdot 10^{-4}$  (рад).

Секунда ( $''$ ,  $''$ ):  $1'' = 1' / 60 \approx 4.848 \cdot 10^{-6}$  (рад).

Румб в навигации (–, –):  $1 \text{ румб} = \pi / 16 \approx 0.19635$  (рад).

Румб в метеорологии (–, –):  $1 \text{ румб} = \pi / 8 \approx 0.3927$  (рад).

#### *Температура*

Шкала Цельсия ( $^\circ\text{C}$ ,  $^\circ\text{C}$ ):  $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$ .

Шкала Фаренгейта ( $^\circ\text{F}$ ,  $^\circ\text{F}$ ):  $T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} T(^{\circ}\text{C}) + 32 = \frac{9}{5} T(\text{K}) - 459.67$ .

Шкала Ренкина ( $^\circ\text{Ra}$ ,  $^\circ\text{Ra}$ ):  $T(^{\circ}\text{Ra}) = \frac{9}{5} T(\text{K}) = \frac{9}{5} T(^{\circ}\text{C}) + 491.67 = T(^{\circ}\text{F}) + 459.67$ .

Шкала Реомюра ( $^\circ\text{R}$ ,  $^\circ\text{R}$ ):  $T(^{\circ}\text{R}) = \frac{4}{5} T(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{4} T(\text{K}) - 218.52$ .

### *Скорость (механическая)*

Километр в час (km/h, км/ч):  $1 \text{ м/с} = 3.6 \text{ км/ч}$ ;  $1 \text{ км/ч} = \frac{5}{18} \text{ м/с} = 0.2777\dots \text{ м/с}$ .

Узел морской (kn, уз):  $1 \text{ уз} = 1 \text{ миля морская в час} = 1852 / 3600 \text{ м/с} = 0.51444\dots \text{ м/с}$ .

### *Масса*

Гамма ( $\gamma$ , –):  $1 \text{ гамма} = 10^{-9} \text{ кг} = 1 \text{ нг}$ .

Карат (–, кар):  $1 \text{ кар} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг} = 0.2 \text{ г}$ .

Унция (тройская; аптекарская) (oz, –):  $1 \text{ унция} = 31.1035 \text{ г}$ .

Фунт (торговый; США) (lb, –):  $1 \text{ фунт} \approx 453.5924 \text{ г}$ .

### *Сила*

Дина (dyn, дин):  $1 \text{ дин} = 10^{-5} \text{ Н}$ .

Килограмм-сила (kgf, кгс):  $1 \text{ кгс} = 1 \text{ кг g} = 9.80665 \text{ Н}$ .

Килопонд (kp, –):  $1 \text{ килопонд} = 1 \text{ кгс} = 9.80665 \text{ Н}$ .

Фунт-сила (lbf, –):  $1 \text{ фунт-сила} = 1 \text{ фунт g} \approx 4.44822 \text{ Н}$ .

### *Давление*

Бар (bar, бар):  $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ .

Атмосфера (физическая) (atm, атм):  $1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$  (точно).

Атмосфера техническая (килограмм-сила на квадратный сантиметр) (at, ат):

$$1 \text{ ат} = 1 \text{ кгс} / \text{см}^2 = 9.80665 \cdot 10^4 \text{ Па (точно)}.$$

Миллиметр водяного столба (mm H<sub>2</sub>O, мм вод. ст.):  $1 \text{ мм вод. ст.} = 9.80665 \text{ Па}$ .

Миллиметр ртутного столба (mm Hg, мм рт. ст.):  $1 \text{ мм рт. ст.} \approx 133.322 \text{ Па}$ ;

$$760 \text{ мм рт. ст.} = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па (точные равенства)}.$$

Торр (torr, –):  $1 \text{ торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} \approx 133.322 \text{ Па}$ .

### *Работа, энергия*

Ватт-час (W·h, Вт·ч):  $1 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 1 \text{ Вт} \cdot 1 \text{ ч} = 3600 \text{ Дж} = 3.6 \text{ кДж}$ .

Литр-атмосфера (–, л·атм):  $1 \text{ л} \cdot \text{атм} = 1 \text{ л} \cdot 1 \text{ атм} = 101.325 \text{ Дж}$ .

Электрон-вольт (eV, эВ):  $1 \text{ эВ} = 1 \text{ e} \cdot 1 \text{ В} = 1.602\,176\,487 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \approx 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ .

Эрг (erg, эрг):  $1 \text{ эрг} = 1 \text{ дин} \cdot 1 \text{ см} = 10^{-7} \text{ Дж}$ .

### *Количество теплоты*

Калория термохимическая (–, кал<sub>тх</sub>):  $1 \text{ кал}_{\text{тх}} = 4.184 \text{ Дж}$ .

Калория международная (cal, кал):  $1 \text{ кал} = 4.1868 \text{ Дж}$  (точно).

Калория пятнадцатиградусная (–, кал<sub>15</sub>):  $1 \text{ кал}_{15} = 4.1855 \text{ Дж}$ .

Термия (th, –):  $1 \text{ термия} = 10^3 \text{ кал} = 1 \text{ ккал} = 4.1868 \text{ кДж}$ .

## ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

### ГЛАВА 1

#### *Первое начало термодинамики*

- 1.1.**  $m = 16,24 \text{ г}; P = 1013 \text{ кПа}; Q = W = -2330,5 \text{ Дж}; \Delta U = 0.$
- 1.2.**  $m = 17,9 \text{ г}; T = 598 \text{ К}; Q = 0; W = -3556,4 \text{ Дж}; \Delta U = 3556,4 \text{ Дж}.$
- 1.3.**  $-11,673 \text{ кДж}.$
- 1.4.**  $V_1 = 0,020 \text{ м}^3; V_2 = 0,1035 \text{ м}^3; T = 1413 \text{ К}; Q = 0; W = -4,8116 \text{ кДж}; \Delta U = 4,8116 \text{ кДж}.$
- 1.5.**  $V = 0,0151 \text{ м}^3; T = 436 \text{ К}; m = 17,3 \text{ г}; Q = 0; \Delta U = -7,7 \text{ кДж}; W = 7,7 \text{ кДж}.$
- 1.6.**  $P_1 = 2512,24 \text{ кПа}; P_2 = 235,0 \text{ кПа}; W = Q = -17,824 \text{ кДж}; \Delta U = 0.$
- 1.7.**  $T = 1465 \text{ К}; Q = \Delta U = 573,208 \text{ кДж}.$
- 1.8.**  $m = 19 \text{ г}; T = 360 \text{ К}; W = -8,117 \text{ кДж}; Q = -28,45 \text{ кДж}; \Delta U = -20,33 \text{ кДж}.$
- 1.9.**  $Q = 28,29 \text{ кДж}; \Delta U = 20,21 \text{ кДж}.$
- 1.10.**  $V = 4,53 \text{ м}^3; T = 540 \text{ К}; m = 58,1 \text{ кг}; Q = 0; \Delta U = 4142,16 \text{ кДж}; W = -4142,16 \text{ кДж}.$
- 1.11.**  $T = 1035 \text{ К}; P = 209,691 \text{ кПа}.$
- 1.12.**  $m = 8,25 \text{ г}; T = 2980 \text{ К}; W = 9,205 \text{ кДж}; Q = 23,01 \text{ кДж}; \Delta U = 13,81 \text{ кДж}.$
- 1.13.**  $T_1 = 732 \text{ К}; T_2 = 224 \text{ К}; W = 0; Q = \Delta U = -255,64 \text{ кДж}.$
- 1.14.**  $T = 1370 \text{ К}; W = 9,20 \text{ кДж}; \Delta U = 22,59 \text{ кДж}; Q = 31,80 \text{ кДж}.$
- 1.15.**  $V = 0,427 \text{ м}^3; m = 570 \text{ г}; W = 33,39 \text{ кДж}; \Delta U = 83,39 \text{ кДж}; Q = 116,75 \text{ кДж}.$
- 1.16.**  $m = 3,35 \text{ г}; P = 965,39 \text{ кПа}; T = 762 \text{ К}; Q = 1033,45 \text{ Дж}; W = -1033,45 \text{ Дж}.$
- 1.17.**  $Q = \Delta U = 21,13 \text{ кДж}; P_2 = 170,184 \text{ кПа}.$
- 1.18.**  $m = 2,9 \text{ г}; P = 810,4 \text{ кПа}; \Delta U = 0; W = Q = -8,37 \text{ кДж}.$
- 1.19.**  $m = 11,38 \text{ г}; P = 2532,5 \text{ кПа}; T = 754 \text{ К}; \Delta U = 3860,16 \text{ Дж}; W = -3860,16 \text{ Дж}.$
- 1.20.**  $Q = 3727,94 \text{ Дж}; V = 0,0369 \text{ м}^3; P = 37,38 \text{ кПа}.$
- 1.21.**  $-482,41 \text{ Дж}.$
- 1.22.**  $38,03 \text{ кДж}.$
- 1.23.**  $Q = 1469,42 \text{ кДж}; \Delta U = 946,00 \text{ кДж}; W = 356,06 \text{ кДж}.$
- 1.24.**  $-1464,40 \text{ Дж}.$
- 1.25.**  $2,544 \text{ кДж}.$
- 1.26.**  $7,9475 \text{ кДж}.$
- 1.27.**  $7,542 \text{ кДж}.$
- 1.28.**  $8,745 \text{ кДж}.$

#### *Расчет тепловых эффектов химических реакций*

**1.29.**  $-573,4 \text{ кДж}.$

**1.30.**

№ варианта	$\Delta_r H_{298}$ , кДж	$\Delta_r U_{298}$ , кДж
1	+90,7	+98,13
2	-202,48	-209,91
3	+176,9	+181,86
4	+1530,3	+1517,91
5	+1168,8	+1156,41
6	+112,96	+110,48
7	+58,41	+55,93
8	+81,58	+79,10
9	+177,39	+174,91
10	+109,26	+106,78
11	+274,78	+267,35
12	+69,12	+66,64
13	-196,6	-194,12
14	-61,8	-59,32
15	-149,75	-140,32
16	-69,12	-66,64
17	-12,5	-10,02
18	-102,83	-100,35
19	-253,02	-243,11
20	+366,02	+363,54
21	+47,36	+42,4
22	+136,95	+134,47
23	+1,74	-0,74
24	-69,3	-64,34
25	-172,14	-167,18

**1.31.** -912,11 кДж.

**1.32.** -3238,42 кДж.

**1.33.** 148,32 Дж.

**1.34.** -1186,79 кДж.

**1.35.** -456 МДж.

**1.36.** 263,17 ГДж.

**1.37.** 1084,49 кДж.

**1.38.** -101,04 кДж/моль.

**1.39.** -118,78 кДж/моль.

**1.40.** -1430,09 кДж.

- 1.41. -98,74 кДж.  
1.42. -78,24 кДж/моль.  
1.43. -2046 МДж.  
1.44. 227,19 кДж.  
1.45. -125,52 кДж.  
1.46. -987 МДж.  
1.47. -186,61 кДж.  
1.48. 162,51 кДж.  
1.49. 3580 кДж.  
1.50. 340,3 МДж.  
1.51. 1058 МДж.  
1.52. 1645,15 кДж.  
1.53. -1276,12 кДж.  
1.54. -886,17 кДж.

## ГЛАВА 2

*Соотношение между теплотой и работой. Энтропия и ее изменение*

- 2.1. -167,6 Дж.  
2.2. -125,7 Дж.  
2.3. 15,16 Дж/К.  
2.4. 15,34 Дж/К.  
2.5. 11525,65 Дж/К.  
2.6. 1) +54,96 Дж/К; 2) +175,7 Дж/К; 3) -187,8 Дж/К; 4) -17,49 Дж/К.  
2.7. 103,8 Дж/К.  
2.8. а)  $\Delta S = 3,27$  Дж/(моль·К);  $\Delta H = 5700$  Дж/моль;  $\Delta G = 4724$  Дж/моль; б) Графит; в) Да, при давлении не менее чем 3,5 МПа.  
2.9. 95,57 Дж/(моль·К).  
2.10.  $\Delta S = 241,42$  Дж/К;  $S = 1310,43$  Дж/К.  
2.11.  $\Delta S = 0$ ;  $T = 575$  К.  
2.12. 0,0418 м<sup>3</sup>.  
2.13. 76,57 Дж/К.  
2.14. 185,35 Дж/(моль·К).  
2.15.  $84,94 \cdot 10^{-3}$  Дж/К.  
2.16. 66,52 кДж/К.  
2.17. 38,28 Дж/К.  
2.18. -33,47 Дж/К.  
2.19. -4,77 кДж/К.  
2.20. 16,27 кДж/К.  
2.21. 1,598 кДж/К.  
2.22. -912,11 кДж/К.

- 2.23.**  $3,070 \text{ м}^3$ .  
**2.24.**  $38,07 \text{ Дж/К}$ .  
**2.25.**  $-8,66 \text{ Дж/К}$ .  
**2.26.**  $5,29 \text{ м}^3$ .  
**2.27.**  $0,29 \text{ Дж/К}$ .  
**2.28.**  $1310,43 \text{ Дж/К}$ .  
**2.29.**  $0,71 \text{ Дж/К}$ .  
**2.30.**  $-108,78 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ .  
**2.31.**  $153,13 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ .  
**2.32.**  $4,27 \text{ Дж/К}$ .  
**2.33.**  $774,04 \text{ Дж/К}$ .  
**2.34.**  $\Delta S_{\text{общ.}} = 38,34 \text{ Дж/К}$ ;  $T = 297 \text{ К}$ .  
**2.35.**  $\Delta S = 16,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ .  
**2.36.** а)  $\Delta S = 709,3 \text{ Дж/К}$  (при  $P = \text{const}$ ); б)  $\Delta S = 506,6 \text{ Дж/К}$  (при  $V = \text{const}$ ).

### *Расчет термодинамических функций*

- 2.37.**  $Q = 5743,5 \text{ Дж}$ ;  $W = 19,145 \text{ Дж}$ ;  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $\Delta A = \Delta G = -5743,5 \text{ Дж}$ ;  $\Delta S = 19,145 \text{ Дж/К}$ .  
**2.38.**  $W = Q = -4455,96 \text{ Дж}$ ;  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $\Delta S = -5,77 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta G = \Delta A = 4455,96 \text{ Дж}$ .  
**2.39.**  $\Delta H = -5648,4 \text{ Дж/моль}$ ;  $\Delta S = -20,67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ;  $\Delta G = -301,25 \text{ Дж/моль}$ .  
**2.40.**  $V_1 = 0,186 \text{ м}^3$ ;  $V_2 = 1,87 \text{ м}^3$ ;  $W = 171,96 \text{ кДж}$ ;  $Q = 4292,78 \text{ кДж}$ ;  $\Delta U = 257,32 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H = 429,28 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S = 365,26 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta A = -4330,44 \text{ кДж}$ ;  $\Delta G = -4154,71 \text{ кДж}$ .  
**2.41.**  $W = 69,45 \text{ кДж}$ ;  $Q = \Delta H = 116,32 \text{ кДж}$ ;  $\Delta U = 46,86 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S = 62,76 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta A = -69,45 \text{ кДж}$ ;  $\Delta G = 0$ .  
**2.42.**  $W = -54,39 \text{ кДж}$ ;  $Q = \Delta H = -891,19 \text{ кДж}$ ;  $\Delta U = -836,80 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S = -1,95 \text{ кДж/К}$ ;  $\Delta A = 54,39 \text{ кДж}$ ;  $\Delta G = 0$ .  
**2.43.**  $W = 16,74 \text{ кДж}$ ;  $\Delta U = 535,97 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H = 552,71 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S = 160,25 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta G = 232,21 \text{ кДж}$ ;  $\Delta A = 515,48 \text{ кДж}$ .  
**2.44.**  $\Delta H = -401,25 \text{ кДж}$ ;  $\Delta U = -392,88 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S = -188,70 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta G = -212,55 \text{ кДж}$ ;  $\Delta A = -204,18 \text{ кДж}$ .  
**2.45.**  $\Delta U = -107,95 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H = -114,64 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S = -129,70 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta G = -10,88 \text{ кДж}$ ;  $\Delta A = -4,18 \text{ кДж}$ .  
**2.46.**  $W = -30,96 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H = Q = -405,85 \text{ кДж}$ ;  $\Delta U = -374,63 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S = -1087,84 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta A = 31,21 \text{ кДж}$ ;  $\Delta G = 0$ .  
**2.47.**  $Q = \Delta H = 43,51 \text{ кДж/моль}$ ;  $W = 4,10 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta U = 39,41 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta S = 88,28 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$ ;  $\Delta A = -4,10 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta G = 0$ .  
**2.48.**  $n = 1,46 \text{ моль}$ ;  $P = 810,4 \text{ кПа}$ ;  $W = Q = -8,37 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H = \Delta U = 0$ ;  $\Delta S = -27,95 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta G = \Delta A = 8,37 \text{ кДж}$ .  
**2.49.**  $\Delta H = 166,52 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta U = 158,15 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta S = 142,67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ;  $\Delta G = 23,85 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta A = 154,81 \text{ кДж/моль}$ .

**2.50.**  $\Delta H = 132,21$  кДж/моль;  $\Delta U = 125,52$  кДж/моль;  $\Delta S = 341,41$  Дж/(моль·К);  $\Delta G = -4,35$  кДж/моль;  $\Delta A = -11,04$  кДж/моль.

**2.51.**  $m = 10$  кг;  $Q = \Delta H = 22564,31$  кДж;  $\Delta S = 60,50$  кДж/К;  $\Delta U = 20827,95$  кДж;  $\Delta A = -1736,36$  кДж;  $\Delta G = 0$ .

**2.52.**  $Q = \Delta H = 16150,24$  кДж;  $W = 1564,82$  кДж;  $\Delta U = 14585,42$  кДж;  $\Delta S = 50,46$  кДж/К;  $\Delta A = -1451,85$  кДж;  $\Delta G = 0$ .

**2.53.**  $\Delta H = 98,32$  кДж/моль;  $\Delta U = 93,30$  кДж/моль;  $\Delta S = 168,61$  Дж/(моль·К);  $\Delta G = -2,84$  кДж/моль;  $\Delta A = -7,86$  кДж/моль.

**2.54.**  $P = 4,052$  кПа;  $W = 327,19$  Дж;  $Q = 327,19$  Дж;  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $\Delta S = 1,096$  Дж/К;  $\Delta A = \Delta G = -327,19$  Дж.

### ГЛАВА 3

#### *Приложение второго начала термодинамики к фазовым превращениям веществ*

**3.1.** 593,6 К.

**3.2.**  $1,7 \cdot 10^5$  Дж/кг.

**3.3.** 452,6 К.

**3.4.** 7,18 г/см<sup>3</sup>.

**3.5.** 15,77 Дж/г.

**3.6.** 378 К.

**3.7.** 229,95 кПа

**3.8.**  $T_1 = 353,1376$  К;  $T_2 = 353,1004$  К;  $l = 140,83$  Дж/г.

**3.9.** 272,25 К.

**3.10.** 2,55 мл/моль.

**3.11.**  $P = 149,55$  кПа;  $T = 1158$  К.

**3.12.** 420,91 кДж/моль.

**3.13.** 3839,24 Дж/г.

**3.14.** 85,09 кПа.

**3.15.** 1319 К.

**3.16.** 7,97 г/см<sup>3</sup>.

**3.17.** 275 К.

**3.18.** 166,87 Дж/г.

**3.19.** 325,95 К.

**3.20.** 305,28 К.

**3.21.** 891,19 Дж/г.

**3.22.** 505,33 К.

**3.23.** -0,0075 К/101,3 кПа.

**3.24.**  $T = 360,48$  К;  $l = 139,74$  Дж/г.

**3.25.**  $T = 504,797$  К при  $P = 10,13$  кПа;  $T = 504,8$  К при  $P = 101,3$  кПа;  $\rho = 7,18$  г/см<sup>3</sup>.

## ГЛАВА 4

### Направление химических реакций. Химическое сродство

#### 4.1.

№	$K_p$	Направление реакции	№	$K_p$	Направление реакции
1	10,3	Слева направо	11	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Справа налево
2	$7,5 \cdot 10^{20}$	Слева направо	12	0,42	Справа налево
3	$4,5 \cdot 10^{20}$	Слева направо	13	14,5	Слева направо
4	$2,7 \cdot 10^{20}$	Слева направо	14	2,4	Слева направо
5	$6,0 \cdot 10^{-13}$	Справа налево	15	8,3	Слева направо
6	$2,7 \cdot 10^6$	Слева направо	16	149	Слева направо
7	$3,2 \cdot 10^{13}$	Слева направо	17	0,46	Справа налево
8	0,49	Справа налево	18	$8,5 \cdot 10^{-3}$	Справа налево
9	$3,1 \cdot 10^{-12}$	Справа налево	19	$2,8 \cdot 10^9$	Слева направо
10	$9,6 \cdot 10^{-3}$	Справа налево	20	$1,8 \cdot 10^7$	Слева направо

**4.2.**  $T = 738 \text{ K}$ ;  $P_{\text{CO}} \leq 374,81 \cdot 10^{-4} \text{ кПа}$ .

**4.3.**  $A = 359,20 \text{ кДж}$ .

**4.4.**  $K_p = 1,42$ ;  $A_1 = 2,93 \text{ кДж}$ ;  $A_2 = 9,53 \text{ кДж}$ .

**4.5.**  $A_1 = -37,82 \text{ кДж}$ ;  $A_2 = -41,51 \text{ кДж}$ ;  $K_p = 360$ .

**4.6.**  $A = -18,87 \text{ кДж}$ ;  $K_p = 5,95$ .

**4.7.**  $A_1 = -3,47 \text{ кДж}$ ;  $A_2 = -29,92 \text{ кДж}$ ;  $K_p = 1,79$ .

**4.8.**  $A = -479,24 \text{ кДж}$ ;  $K_p = 2,04 \cdot 10^{-17}$ .

**4.9.**  $K_p = 3 \cdot 10^{-5}$ ;  $A_1 = 123,05 \text{ кДж}$ ;  $A_2 = -98,66 \text{ кДж}$ .

**4.10.**  $K_p = 4,17 \cdot 10^{-5}$ ;  $A = 56,48 \text{ кДж}$ .

**4.11.**  $K_p = 3,2639 \cdot 10^{20}$ ;  $A = -342,834 \text{ кДж}$ .

**4.12.**  $K_p = 0,082$ .

**4.13.**  $K_p = 8,32 \cdot 10^{-9}$ ;  $A = -185,43 \text{ кДж}$ .

- 4.14.**  $K_p = 4,3 \cdot 10^{-5}$ .
- 4.15.**  $K_p = 10^{14}$  кПа.
- 4.16.**  $A = 198,91$  кДж.
- 4.17.** Невозможна ( $\Delta G_{523} = +400$  кДж).
- 4.18.**  $A = 3030,05$  кДж.
- 4.19.**  $A = -1034,70$  кДж;  $K_p = 5,8 \cdot 10^{74}$ .
- 4.20.** Невозможна ( $\Delta G_{873} = +10,191$  кДж).
- 4.21.**  $A = 384,80$  кДж.
- 4.22.**  $A = 2958,72$  кДж.
- 4.23.**  $A = 3263,52$  Дж.
- 4.24.** Реакция протекает слева направо ( $\Delta G_{1000} = -475,523$  кДж).
- 4.25.** Реакция протекает справа налево ( $\Delta G_{500} = +373,898$  кДж).
- 4.26.** Реакция протекает справа налево ( $\Delta G_{900} = +194,625$  кДж).
- 4.27.**  $T = 832$  К.
- 4.28.** Состав, %: CO - 98,4; CO<sub>2</sub> - 1,6.
- 4.29.**  $T = 2031$  К.
- 4.30.**  $T = 1044,2$  К;  $P_{CO_2} = 476,11 \cdot 10^{-2}$  кПа.
- 4.31.**  $T = 1151$  К;  $p = 10130$  кПа.
- 4.32.**  $T = 1040$  К; состав, %: SO<sub>3</sub> - 66,7; O<sub>2</sub> - 32,7; CO<sub>2</sub> - 0,6.
- 4.33.** Состав, %: CO - 82,5 или 5; H<sub>2</sub> - 5 или 82,5; CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> по 6,25.
- 4.34.**  $T = 3144$  К.
- 4.35.**  $P = 733,41 \cdot 10^{-4}$  кПа;  $T = 498$  К.
- 4.36.**  $T = 1133$  К;  $P = 492,17$  кПа.
- 4.37.**  $T = 447$  К; состав, %: CO - 36,7; CO<sub>2</sub> - 63,3.
- 4.38.**  $T = 1695$  К.
- 4.39.**  $T = 750$  К; состав, %: CCl<sub>4</sub> - 77,1 и Cl<sub>2</sub> - 22,9.
- 4.40.**  $T = 58,7$  К;  $A = -74,06$  кДж.
- 4.41.**  $T = 7448$  К; состав, %: NO - 20; N<sub>2</sub> - 3,5 или 76,5 O<sub>2</sub> - 76,5 или 3,5.
- 4.42.**  $T = 780$  К;  $A = 30,21$  кДж.
- 4.43.**  $K_p = 5,13 \cdot 10^{-6}$ .
- 4.44.**  $K_p' = 8,2 \cdot 10^{10}$ ;  $K_p'' = 1,12 \cdot 10^6$ .
- 4.45.**  $T = 1102$  К;  $P = 273,51 \cdot 10^{-4}$  кПа
- 4.46.**  $A = -37,53$  кДж.
- 4.47.**  $K_p' = 5,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_p'' = 3,77 \cdot 10^{-4}$ .
- 4.48.**  $A = 11,38$  кДж; состав, %: CO - 10; H<sub>2</sub>O - 5; H<sub>2</sub> - 81,6 или 3,4; CO<sub>2</sub> - 3,4 или 81,6.
- 4.49.**  $T = 1016$  К;  $A = 12,05$  кДж.
- 4.50.**  $T = 690$  К;  $A = -10,04$  кДж.
- 4.51.**  $T = 1289$  К.
- 4.52.**  $A = 472,7$  кДж.
- 4.53.**  $\Delta_r H = 110,99$  кДж;  $T = 813,9$  К.
- 4.54.** Состав в состоянии равновесия, объемные %: CO - 47,75; NO - 47,75; CO<sub>2</sub> - 3,0; N<sub>2</sub> - 1,5.

### Расчет выхода продуктов реакции

**4.55.** Состав, %: CO - 72,4 или 27,6; H<sub>2</sub>O - 27,6 или 72,4.

**4.56.**  $P_{CO_2} = P_{H_2O} = 106,365$  кПа;  $P_{CO} = 9,117$  кПа;  $P_{H_2O} = 123,586$  кПа.

**4.57.**  $\alpha = 0,9$ ;  $K_n = 0,081$  моль;  $K_c = 0,081$  моль/л.;  $K_p = 5,8$  кПа;  $m_{CO} = 20,4$  г; Повысить до  $P = 58146,2$  кПа

**4.58.** 0,464 моль.

**4.59.** Состав, %: H<sub>2</sub> - 10,7; N<sub>2</sub> = 3,6; NH<sub>3</sub> = 85,7.

**4.60.** 4,2 объема.

**4.61.** 9,45 моль.

**4.62.** 0,97 моль.

**4.63.** 0,04 моль.

**4.64.** Состав, %: CO<sub>2</sub> 29,7; CO 70,3.

**4.65.**  $P = 1337,16$  кПа.

**4.66.**  $K_p = 2,8 \cdot 10^{-18}$ .

**4.67.**  $P = 79,0148$  кПа.

**4.68.** Состав, %: H<sub>2</sub> - 11,6; N<sub>2</sub> - 3,9; NH<sub>3</sub> - 84,5.

**4.69.**  $K_1 = 2,1639 \cdot 10^{16}$ ;  $K_2 = 1,7039 \cdot 10^9$ ;  $K_3 = 134,17$ ;  $K_4 = 1,27 \cdot 10^7$ . Все реакции протекают слева направо, причем преобладают первая и вторая реакции.

**4.70.**  $T = 996$  К.

**4.71.** Состав, %: CO - 28,5; CO<sub>2</sub> - 11,5; N<sub>2</sub> - 60.

**4.72.** Состав, %: CO - 14,25; CO<sub>2</sub> - 5,75; N<sub>2</sub> - 80;  $m = 143,5$  кг.

**4.73.** 1) Реакция протекает слева направо ( $\Delta G_{300} = -23,432$  кДж); 2) Реакция протекает справа налево ( $\Delta G_{300} = +5,284$  кДж).

**4.74.** Состав, %: CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> по 9,16; CO и H<sub>2</sub>O по 40,84.

**4.75.** Состав, %: CO - 26; CO<sub>2</sub> - 39; N<sub>2</sub> - 35;  $m = 99$  г.

**4.76.**  $m = 163,8$  г; состав, %: Cl<sub>2</sub> - 28,2; O<sub>2</sub> - 71,8.

**4.77.**  $V = 1,545$  м<sup>3</sup>; состав, %: CO - 70,5; CO<sub>2</sub> - 29,6.

**4.78.**  $C_{Sn+2} = 0,629$  моль/л;  $C_{Cu+2} = 0,091$  моль/л;  $C_{Sn+4} = 0,038$  моль/л;  $C_{Cu+1} = 0,075$  моль/л.

**4.79.**  $K_p = 1,74 \cdot 10^{-6}$ .

**4.80.** 1 – повысить температуру, понизить давление; 2 – повысить температуру и давление; 3 – понизить температуру.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Плетенев С.А., Скляренко С.И. Сборник задач и примеров по физической химии. – М.-Л: Госхимтехиздат, 1933. – 328 с.
2. Иллюшиева Г.В., Горштейн А.Е., Липин А.Б. Физическая химия. Основы термодинамики. Термодинамика химических превращений: Учебные задания. – Л.: ЛГИ им. Г.В. Плеханова, 1982. – 74 с.
3. Львов А.Л., Коноплянцева Н.А., Дворкина Р.М. Сборник вопросов и задач по термодинамике. – Саратов: СГУ, 1985. – 76 с.
4. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: 6-е изд. – М.: Высшая школа, 1991. – 526 с.
5. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн.1 и 2, 512 с. и 319 с.
6. Курс физической химии/Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химия. – 1970. – Т.1. – 592 с.; 1973. – Т.2. – 624 с.
7. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 2007. – 686 с.
8. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
9. Пригожин И.Р., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509 с.
10. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Химия, 1975. – 535 с.
11. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. – 7-е изд., испр. – СПб: Химия, 2009. – 232 с.
12. Термические константы веществ: Справочник в 10 томах / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. 1965–1981.
13. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 338 с.
14. Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термохимия. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
15. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. – М.: МГУ, 1992. – 392 с.
16. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Книга принципов. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
17. Пригожин И.Р, Кондепуди Д. Современная термодинамика От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М. Мир, 2002. – 461 с.
18. Robie R. A. & Hemingway B. S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) Pressure and at High Temperatures // US Geological Survey Bulletin 2131. 1995.
19. Mohr P. J., Taylor B.N., Newell D.B. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010. – National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-8420, USA. – 2012. – 94 p.

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

### **КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедрой возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедрой возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение

Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры «Информационных технологий топливно-энергетического комплекса».

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматике.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому

годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Слободов А.А., Липин В.А., Липин А.Б.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ № 3270

Тираж 100

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49