

## Термохимия

### Понятия

- Оператор химической реакции,  $\Delta_r$  ( $\Delta_r Y = \sum_i \nu_i Y_i$ )
- Эндотермическая реакция
- Экзотермическая реакция
- Бомбовая калориметрия
- Реакции: испарения, сублимации, фазового перехода, атомизации, сгорания, образования
- Энергия диссоциации

### Уравнения

- Закон Гесса и его следствие,  $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_i = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i$
- Уравнение Кирхгоффа,  $\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int \Delta_r C_p dT$
- Связь  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r U$ ,  $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) \approx \Delta_r U + RT(\Delta_r n_{gas})$

### Проблемы

#### Расчеты изменения энтальпии и внутренней энергии в различных реакциях

1. Доказать, что для реакции  $H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$  при некоторой температуре выполняется следующее соотношение  $\Delta_r H = \Delta_f H(CuSO_4) + \Delta_f H(H_2O) - \Delta_f H(H_2SO_4) - \Delta_f H(CuO)$ .

**Подсказка.** Используйте определение энтальпии образования и закон Гесса.

2. Стандартная энтальпия образования сэндвичевого соединения бис-(бензол)-хрома была измерена в микрокалориметре. Найдено, что изменение внутренней энергии в реакции  $Cr(C_6H_6)_2(s) = Cr(s) + 2C_6H_6(g)$  при 583 К составляет 8.0 кДж/моль. Найдите энтальпию этой реакции и оцените стандартную мольную энтальпию образования сэндвичевого соединения при этой температуре.  $\Delta_f H(C_6H_6, g, 583 K) = 83$  кДж/моль. (17.7 и 148.3 кДж/моль)

**Подсказка.** Используйте  $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV)$  и  $\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i$

3. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой (в большом избытке) при 298 К выделилась теплота 79910 Дж. При взаимодействии 20 г  $Na_2O$  с большим избытком воды выделилась теплота 76760 Дж. Теплота сгорания водорода  $\Delta_c H(298 K) = -285.84$  кДж/моль. Вычислить  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r U$  для  $Na_2O$ . (-415.4 и -414.2 кДж/моль)

**Подсказка.** Запишите все реакции, переведите тепловые эффекты в энтальпии реакций в кДж/моль, примените закон Гесса для расчета энтальпии образования.

4. Как связана стандартная энтальпия реакции  $A+B=C$  с энтальпией, когда исходные и конечные вещества находятся при давлении  $10^{10}$  Па? Оцените значение этой величины в двух случаях: а) все вещества идеальные газы, б) все вещества твердые.

**Подсказка.** Требуется сделать вывод, аналогичный выводу уравнения Кирхгоффа. Начните с вычисления изменения энтальпии одного вещества при изменении давления, а затем перейдите к реакции,  $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_i$ .

5. Запишите формулу для расчета изменения энтальпии NaCl в зависимости от температуры,  $H(\text{NaCl}, s, 600 \text{ K}) - H(\text{NaCl}, s, 298.15 \text{ K})$ . Запишите формулу для расчета изменения энтальпии образования NaCl в зависимости от температуры,  $\Delta_f H(\text{NaCl}, s, 600 \text{ K}) - \Delta_f H(\text{NaCl}, s, 298.15 \text{ K})$ .

Подсказка. В первом случае используйте теплоемкость NaCl, во втором формулу Кирхгоффа. Также во втором случае необходимо учесть, что Na плавится при 93 °C.

**Компьютерный класс.** С использованием данных программы СНЕТ постройте график зависимости энтальпии и энтальпии образования NaCl от 298.15 до 600 К.

### **Использование термодинамических справочных данных**

7. При использовании справочника "Термические константы веществ" рассчитайте  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r U$  реакции  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  при 298.15 К. Рассчитайте эти величины при 600 К. Какие приближения для этого необходимо сделать?

8. При использовании справочника "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" рассчитайте  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r U$  реакции  $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  при 700 К. Сравните расчет с предыдущей задачей.

9. При использовании справочных данных рассчитайте энергию связи С-С в молекуле этана. Считать, что средние энергии связи С-Н в молекулах этана и метана равны.