

Термохимия

Понятия

- Оператор химической реакции, Δ_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 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при некоторой температуре выполняется следующее соотношение $\Delta_r H = \Delta_f H(\text{CuSO}_4) + \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{SO}_4) - \Delta_f H(\text{CuO})$.

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 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{s}) = \text{Cr}(\text{s}) + 2\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ при 583 К составляет 8.0 кДж/моль. Найдите энтальпию этой реакции и оцените стандартную мольную энтальпию образования сэндвичевого соединения при этой температуре. $\Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}, 583 \text{ K}) = 83 \text{ кДж/моль}$. (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 $\Delta_c H(298 \text{ K}) = -285.84 \text{ кДж/моль}$. Вычислить $\Delta_f H$ и $\Delta_f U$ 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 $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ 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, $\text{H}(\text{NaCl}, \text{s}, 600 \text{ K}) - \text{H}(\text{NaCl}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$. Запишите формулу для расчета

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

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

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.