

Основы термохимических исследований веществ

Составитель: Елена Семеновна Ножко

Для Портала школьной прессы Запорожской гимназии №19
(<http://zps19.at.ua/>)

Введение

Одним из основных разделов химической термодинамики является термохимия. Ее основная задача - изучение тепловых эффектов химических реакций и фазовых превращений. Особый интерес представляет исследование тепловых эффектов процесса растворения веществ, находящихся в различном агрегатном состоянии или обладающих разным типом кристаллической решетки в твердом состоянии. Применение закона Гесса дает возможность расчетным путем установить тепловые эффекты таких процессов, для которых использование эксперимента либо затруднено, либо некорректно; например, тепловой эффект реакции гидратации солей. Изучение тепловых эффектов реакции нейтрализации, протекающей между различными парами кислот и оснований, дает возможность проникнуть в суть реакции, сводящуюся к взаимодействию катионов гидроксония и гидроксид-анионов. Экспериментальная методика, используемая для определения тепловых эффектов, называется **калориметрией**.

Краткий терминологический словарь

Термодинамика – наука, изучающая закономерности превращения энергии из одних видов в другие.

Химическая термодинамика – раздел физической химии, использующий законы термодинамики при изучении химических и физико-химических процессов, включающих следующие разделы:

- *термохимия;
- *учение о химическом равновесии;
- *учение о растворах;
- *учение о фазовых переходах на границах раздела фаз.

Термодинамическая система – часть материального мира: тело или совокупность взаимодействующих тел, обособленных физическими или воображаемыми границами раздела от окружающей среды.

- *гомогенные системы – однофазные;
- *гетерогенные системы – многофазные.

Фаза – совокупность однородных частиц системы, имеющих одинаковые химические и физические свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Параметры состояния – макроскопические величины, характеризующие состояние термодинамической системы:

***интенсивные** - не зависящие от размеров системы, выравнивающиеся при слиянии систем (давление, температура, концентрация, потенциалы):

***экстенсивные** – зависящие от размеров системы или фазы, суммирующиеся при слиянии систем (объем, масса, количество вещества).

Функции состояния – величины, зависящие только от начального и конечного состояния термодинамической системы:

***работа (A, кДж/моль)** – энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой;

***теплота (Q, кДж/моль)** – энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой;

***внутренняя энергия (U, кДж/моль)** – полная энергия системы, равная сумме кинетической энергии движения молекул и атомов, потенциальной энергии их взаимодействия и других видов энергии частиц системы. (Абсолютное значение не поддается измерению!!!)

***энтальпия (H, кДж/моль)** – мера теплового эффекта химической реакции в изобарном процессе; величина, определяемая в калориметрических экспериментах; $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$;

***энтропия (S, Дж/моль×К), $\Delta S = Q/T$** – мера хаотичности или неупорядоченности в системе, мера потери системой работоспособности – «обесцененной теплоты» или «связанной энергии»; мера перехода энергии в том или ином процессе в такую форму, из которой она уже не может самопроизвольно переходить в другие формы.

***свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал (ΔG , кДж/моль), $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$** – мера устойчивости химического соединения, мера движущей силы процесса, мера «химического сродства»;

Законы или начала термодинамики:

1-й закон – закон сохранения энергии; уравнение, связывающее между собой изменение внутренней энергии системы (U), теплоту (Q) и работу (A): $Q = \Delta U + A$; теплота, подведенная к закрытой системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил окружающей среды;

2-й закон или постулат Клаузиуса – утверждение, что тепловая энергия не может полностью перейти в другие виды энергии, так как часть ее рассеивается в виде теплоты, передается от нагретых частей системы к холодным. Все самопроизвольно протекающие процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения;

3-й закон или тепловая теория Нернста – энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, при температуре абсолютного нуля равна нулю.

Закон Гесса – тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

1. Краткие теоретические основы термодинамики и учения о равновесии

1.1. Расчеты по термодинамическим уравнениям

Мерой теплового эффекта химической реакции в изобарном процессе служит функция состояния – энтальпия. Изменения энтальпии, происходящие при химической реакции или фазовом превращении, могут варьировать в зависимости от температуры, давления и физического состояния веществ, участвующих в рассматриваемом процессе. Поэтому принято характеризовать каждый конкретный процесс стандартным изменением молярной энтальпии. $\Delta H_{f,m}^0$ (298) – **стандартная молярная энтальпия образования вещества** – теплота, выделяемая или поглощаемая при образовании 1 моль вещества из составляющих его простых веществ, находящихся в **стандартных состояниях**, – справочная величина.

Стандартное состояние вещества относится к чистому веществу, находящемуся в точно определенном агрегатном состоянии при давлении 1 атм. и температуре 298 К (25°C).

По определению: $\Delta H_{f,m}^0$ (простого вещества в устойчивом состоянии) = 0

Для растворов стандартной является концентрация 1 моль/л.

Термодинамическое уравнение реакции – уравнение с указанием теплового эффекта химической реакции (ТЭХР) и агрегатного состояния веществ:



Способы записи ТЭХР

Тип реакции	Правило знаков	
	Термохимическое	Термодинамическое
Экзотермическая (выделение тепла)	+Q	-ΔH
Эндотермическая (поглощение тепла)	-Q	+ΔH

Одним из основных законов термохимии является закон Гесса (1840 г.):



1802-1850

Закон Гесса

(Г.И.Гесс, 1840)

Тепловой эффект химического процесса зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса



I $C_{(кр)} + O_{2(r)} = CO_{2(r)} \quad \Delta H^{\circ}_1 = -393,8 \text{ кДж}$

II 1) $C_{(кр)} + \frac{1}{2}O_{2(r)} = CO_{(r)} \quad \Delta H^{\circ}_1 = -110,6 \text{ кДж}$
 2) $CO_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(r)} = CO_{2(r)} \quad \Delta H^{\circ}_2 = -283,2 \text{ кДж}$

$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = -393,8 \text{ кДж}$

ΔH°_p - Стандартная молярная энтальпия реакции, т. е. теплота, выделяемая или поглощаемая при взаимодействии определенного числа *молей* реагентов, задаваемого уравнением реакции, при давлении 1 атм.

ΔH°_p можно рассчитать по следствию из закона Гесса, исходя из стандартных молярных энтальпий образования всех продуктов и реагентов (Таблица 1 Приложения):

$$\Delta H^{\circ}_p = \sum \Delta H^{\circ}_{f,m}(298) (\text{продукты}) - \sum \Delta H^{\circ}_{f,m}(298) (\text{реагенты}) \quad (1)$$

(С учетом стехиометрических коэффициентов)

Пример 1: Определите тепловой эффект сгорания метана. Какое количество теплоты выделится при сгорании 1 м³ газа?

Решение: $CH_4(г.) + 2O_2(г.) = CO_2(г.) + 2H_2O(ж.), = ? \quad \Delta H^{\circ}_p = ?$

$\Delta H^{\circ}_{f,m}(298):$ -74,9 0 -393,5 -285,8 × 2

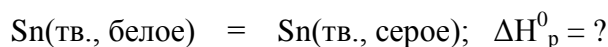
$\Delta H^{\circ}_p = (-393,5) + (-285,8 \times 2) - (-74,9) = -790,2 \text{ кДж/моль}$

Сгоранию 1 моль CH_4 (22,4 л) соответствует выделение 790,2 кДж тепла

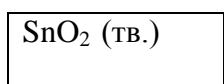
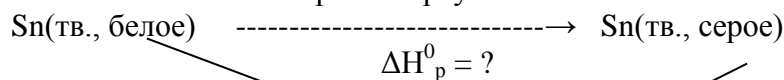
$$1000 \text{ л} \quad - \quad X$$

$$X = 1000 \times 790,2 / 22,4 = \dots$$

Пример 2: Определите стандартную энтальпию реакции перехода олова из белой аллотропной модификации в серую, если известны тепловые эффекты сгорания каждой формы.



Решение: Построим «треугольник Гесса»:



$$\Delta H_{\text{сгор.}}^0 \text{ (белое)} = -581,0 \text{ кДж/моль} \quad \Delta H_{\text{сгор.}}^0 \text{ (серое)} = -583,5 \text{ кДж/моль}$$

Согласно закону Гесса:

$$\Delta H_p^0 + \Delta H_{\text{сгор.}}^0 \text{ (серое)} = \Delta H_{\text{сгор.}}^0 \text{ (белое)}$$

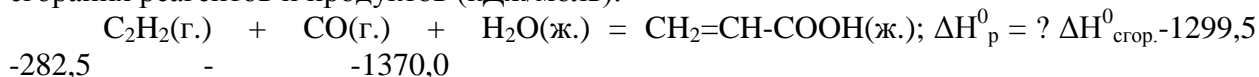
$$\Delta H_p^0 = -581,0 - (-583,5) = +2,5 \text{ кДж/моль}$$

При решении задачи получена очень удобная формула для расчета теплового эффекта реакции по теплотам сгорания реагентов и продуктов:

$$\Delta H_p^0 = \Sigma \Delta H_{\text{сгор.}}^0 \text{ (реагенты)} - \Sigma \Delta H_{\text{сгор.}}^0 \text{ (продукты)} \quad (2)$$

Внимание! Стандартная молярная энтальпия сгорания – изменение энтальпии при полном сгорании 1 моля вещества в атмосфере кислорода с образованием оксидов элементов в высших степенях окисления (и азота) при условии, что исходные вещества и продукты реакции находятся в своих стандартных состояниях.

Пример 3: Вычислите тепловой эффект реакции, используя данные о теплотах сгорания реагентов и продуктов (кДж/моль):

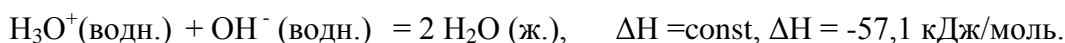


$$\text{Решение:} \quad \Delta H_p^0 = (-1299,5) + (-282,5) - (-1370,0) = -212,1 \text{ кДж/моль}$$

1. 2. Стандартная молярная энтальпия нейтрализации

Стандартной молярной энтальпией нейтрализации называется изменение энтальпии при образовании одного моля воды в результате нейтрализации каких – либо кислоты и щелочи при стандартных условиях.

В случае нейтрализации сильной кислоты и сильной щелочи стандартная молярная энтальпия нейтрализации почти всегда равна -57,1 кДж/моль. Это происходит потому, что любые реакции нейтрализации сильных кислот и сильных щелочей можно описать одним и тем же ионным уравнением:

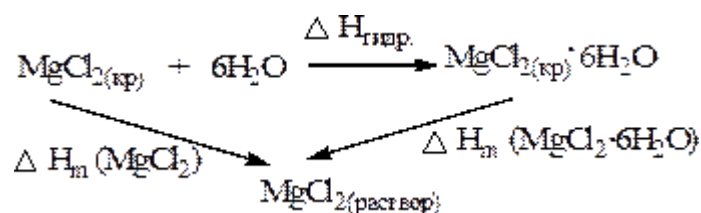


Если же кислоты или основания - малодиссоциированные вещества, то доля энергии расходуется на диссоциацию молекул, поэтому тепловой эффект реакции оказывается заниженным. Следовательно, по величине теплового эффекта реакции нейтрализации можно судить о силе кислот или оснований, то есть степени диссоциации.

1.3. Определение стандартной молярной энтальпии процесса гидратации безводных солей

Известно, что ионы солей в водных растворах гидратированы. Гидраты часто настолько прочны, что сохраняются при выделении вещества из раствора. Это кристаллогидраты. Они обладают сложной кристаллической структурой, включающей молекулы воды. Строение гидратированных ионов тождественно строению комплексных соединений. Многие кристаллогидраты встречаются в природе, выделяясь из рапы соляных озер в результате солнечного испарения воды. Это, например, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ – самая знаменитая соль залива Кара-Богаз-Гол, бишофит $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Растворение кристаллогидратов в воде, как правило, сопровождается поглощением тепла, то есть охлаждением раствора. Рассмотрим этот процесс с позиции закона Гесса:



Согласно треугольнику Гесса:

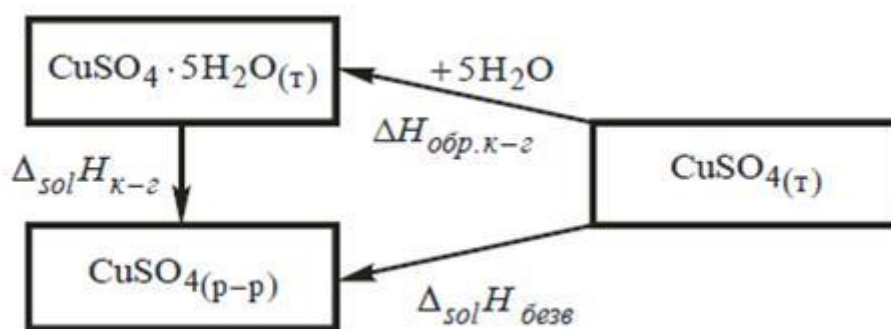
ΔH (гидратации) + ΔH (растворения кристаллогидрата) = ΔH (растворения безводной соли)

Пример 4: Найти тепловой эффект процесса гидратации сульфата меди, если известны тепловые эффекты процессов растворения безводной соли :

$\text{CuSO}_4(\text{к}) + n\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4(\text{ж}); \Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4) = -66,11 \text{ кДж}$

и кристаллогидрата – медного купороса:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + (n-5)\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4(\text{ж}); \Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 11,5 \text{ кДж}$.



Решение:

Безводный сульфат меди растворяется с выделением теплоты (реакция экзотермическая, $\Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4) < 0$). Реакция растворения гидратированного сульфата меди является эндотермической ($\Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) > 0$).

$\Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4) = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

Отсюда энтальпия гидратации сульфата меди равна:

$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4) - \Delta H_{\text{раст}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$;

$\Delta H_{\text{гидр}} = -66,11 - 11,51 = -77,69 \text{ (кДж)}$.

Подобную задачу можно решить графически путем построения энтальпийной диаграммы.

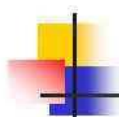
Пример 5: Растворение 1 моль кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ идет с поглощением теплоты ($\Delta H_{298}^{\circ} = +67$ кДж/ моль), а растворение 1 моль безводной соли Na_2CO_3 – с выделением теплоты ($\Delta H_{298}^{\circ} = -25$ кДж/моль).

Постройте энтальпийную диаграмму и вычислите стандартную энтальпию дегидратации кристаллогидрата.

Решение:



Na_2CO_3 в растворе	Растворение Na_2CO_3 $\Delta H_{298}^{\circ} = - 25$ кДж/моль
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (тв.)	Растворение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{298}^{\circ} = + 67$ кДж/моль
$\Delta H_{298}^{\circ} \text{дегидратации} + 67 - (-25) = +92$ кДж/моль	



Значение Закона Гесса

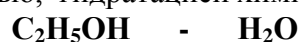
- Закон Гесса позволяет рассчитать калориметрический эффект химических реакций, которые не протекают при имеющихся условиях или тепловой эффект которых сложно измерить.
- Закон Гесса дает возможность рассчитать тепловой эффект сложной химической реакции зная лишь энтальпию начальных и конечных продуктов реакции: $Q = \sum H_{i \text{ вх}} - \sum H_{j \text{ вых}}$
- Закон Гесса позволяет рассчитать количество калорий в питательном веществе.

14

1. 4. Тепловые эффекты процесса растворения

Растворение – физико-химический процесс, ведущий к образованию гомогенной системы. Тепловые эффекты, сопровождающие его, являются следствием самых разнообразных причин. Рассмотрим несколько примеров:

А) Процесс растворения в воде **жидкостей** может сопровождаться такими явлениями, как диссоциация полярных молекул с образованием ионов, возникновением водородных связей между полярными молекулами воды и молекулами веществ, содержащих элементы с высокой электроотрицательностью, гидратацией химических частиц, и т.д.



Эта система отвечает образованию идеальных растворов в широком диапазоне концентраций. Процесс растворения должен сопровождаться образованием водородных связей, следовательно, является энергетически выгодным, то есть обладает положительным тепловым эффектом.



Уксусная кислота является слабой одноосновной кислотой $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$, следовательно, при растворении в воде какая то часть энергии будет затрачена на диссоциацию молекул (отрицательный тепловой эффект), а часть энергии, наоборот, будет выделяться в виде теплоты при гидратации ионов. Суммарный эффект будет зависеть от соотношения этих величин.

Б) Процесс растворения **твердых** веществ в воде зависит от типа кристаллической решетки последних. Как правило, растворение ионных кристаллов связано с двумя противоположными эффектами: положительной величиной энергии гидратации ионов и отрицательной – разрушения кристаллической решетки. У молекулярных кристаллов первая составляющая практически отсутствует. При сливании разбавленных растворов солей сильных электролитов теплового эффекта не наблюдается. Если же при этом образуется осадок, наблюдается *тепловой эффект осаждения*.

Интегральная теплота растворения – это количество теплоты, поглощающееся или выделяющееся при растворении 1 моль вещества в очень большом (300 моль/ моль вещества) количестве растворителя.

Пример 6:

Вычислить интегральную теплоту растворения хлорида аммония, если при растворении 1,473 г соли в 528,5 г воды температура понизилась на 0,174°C. Массовая теплоемкость раствора 4,109 Дж/г·К. Теплоемкость калориметра 181,4 Дж/ г·К

Решение: Интегральную теплоту растворения можно рассчитать по формуле:

$$Q = (C \text{ калорим.} + C_{p-ра} \cdot m) \times \Delta T/n,$$

где C - теплоемкость, n - количество растворенного вещества: $n = m/M$

$$m_{(p-ра)} = 528,5 + 1,473 = 530 \text{ г,}$$

$$\Delta T = -0,174 \text{ }^\circ\text{C,}$$

$$Q = (4,109 \times 530 + 181,4) \times (-0,174) \times 53,5 / 1,473 \times 1000 = -15,11 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: Процесс растворения хлорида аммония – эндотермический, $\Delta H = 15,11$ кДж/моль.

1.5. Связь между константой равновесия химической реакции и основными термодинамическими функциями: H – энтальпией, S – энтропией и G – энергией Гиббса

Реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях называются обратимыми. Равновесие может осуществляться только в замкнутой системе, содержащей постоянное количество вещества при постоянной температуре. При равновесии микроскопические процессы продолжают, но они взаимно уравновешены, следовательно, макроскопических изменений не наблюдается. Химические реакции протекают самопроизвольно в направлении достижения равновесия. При этом состояние равновесия определяется одновременно двумя факторами – минимальной энергией и максимальной беспорядочностью движения. В равновесных условиях скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

$$\text{Для реакции } aA + bB \leftrightarrow cC + dD \quad \vec{V} = k_1[A]^a[B]^b, \quad \vec{V} = k_2[C]^c[D]^d .$$

Константа равновесия химической реакции, выраженная через молярные концентрации исходных и конечных веществ, является математическим выражением закона действия масс Гульдберга и Вааге:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

При $K_c \gg 1$ реакция идет глубоко, при $K_c \ll 1$ выход ничтожно мал.

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константа равновесия записывается через парциальные давления реагирующих веществ K_p . Обе константы связаны между собой уравнением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n},$$

где $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ – разность между числом молей газообразных продуктов реакции и числом молей газообразных исходных веществ. При $\Delta n = 1$ $K_c = K_p / RT$.

Константа равновесия химической реакции связана с величиной свободной энергии Гиббса соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (1)$$

Так как $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, можно записать:

$$\Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_c \quad (2)$$

Разделив обе части уравнения на T , получим:

$$R \ln K_c = \Delta S - \Delta H/T \quad (3)$$

Для стандартных условий (температура 298 К и давление 1 атмосфера) после перевода натурального логарифма в десятичный в системе СИ получим следующее выражение:

$$\Delta G = -19,1 T \lg K_c \text{ или } \lg K_{c,298} = -0,175 \Delta G^0_{298} \quad (4,5)$$

При $\Delta G < 0$ $\lg K_c > 0$ и $K_c > 1$, следовательно, равновесие сминуто вправо.

При $\Delta G = 0$ оба процесса равновероятны. Температура, при которой $\Delta G = 0$, есть температура начала реакции. Она может быть легко найдена из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$T_{\Delta G=0} = \Delta H / \Delta S \quad (6)$$

При ΔS^0 и ΔH^0 , не зависящих от температуры, формула $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ выражает линейную зависимость ΔG от температуры. Следовательно, зная константы равновесия реакции при двух температурах, можно вычислить термодинамические параметры. И наоборот, пользуясь табличными значениями термодинамических функций, можно вычислить константу равновесия при заданной температуре:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{19,15} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7) \text{ или}$$

$$\frac{\Delta G^0_1}{T_1} - \frac{\Delta G^0_2}{T_2} = \Delta H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8).$$

Пример 7: Константы равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при температурах 727°C и 927°C равны, соответственно, 1,4 и 0,74. Найдите энергию Гиббса этой реакции и определите ее направление при указанной температуре.

Решение: Воспользуемся уравнением (4):

$$\Delta G_1 = -19,1 (727 + 273) \lg 1,4 = -2789 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta G_2 = -19,1 (927 + 273) \lg 0,74 = +2502 \text{ Дж/моль}.$$

Таким образом, в интервале температур 727 – 927 °С значение ΔG проходит через нуль, а направление реакции меняется с прямого на обратное. Следовательно, реакцию следует проводить при температурах, не превышающих 800 °С.

1.6. Определение калорийности пищевых продуктов

Мы поглощаем энергию в виде пищи и напитков. Энергетическое содержание пищевых продуктов принято называть калорийностью. Источниками энергии в любой пище являются три ее основных компонента: жиры, белки и углеводы. Этанол в алкогольных напитках тоже является источником энергии, однако о вреде их потребления всем хорошо известно. В таблице 1.1 приведены сведения об энергетическом содержании (калорийности) компонентов пищи и напитков.

Таблица 1.1. Калорийность составных частей пищи и алкогольных напитков

Составные части пищи и напитков	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Углеводы	16,0	3,8
Белки	17,1	4,1
Жиры	38,0	9,1
Этанол	29,0	6,9

Примечание: 1 ккал = 4,184 кДж

Для экспериментального определения калорийности пищевого продукта его образец известной массы сжигают в калориметрической бомбе и определяют вызванное этим повышение температуры. Калориметрическая бомба (бомбовый калориметр) представляет собой прочный геометрически закрывающийся сосуд, окруженный теплоизолирующей водяной рубашкой. Образец с известной массой помещается внутри бомбы в атмосфере чистого кислорода под давлением порядка 25 атм. Затем образец поджигают при помощи электрической искры. Энергия, выделившаяся при горении образца, передается водяной рубашке. В ходе эксперимента измеряют повышение температуры водяной рубашки, которое обычно не превышает одного – двух градусов. Так как сгорание образца происходит при постоянном объеме, выделяющаяся тепловая энергия представляет собой изменение внутренней энергии системы ΔU . Современные калориметрические бомбы очень чувствительны: они позволяют использовать малые количества вещества. Дополнительно производят калибровку калориметра по какому-либо веществу, для которого известно с большой точностью молярное изменение внутренней энергии в условиях эксперимента, например, бензойную кислоту.

Для определения энтальпии сгорания летучих жидкостей типа спирта или жидких углеводородов используется пламенный калориметр. Жидкость сжигают в большом количестве воздуха и измеряют повышение температуры окружающей водяной бани. Массу сгоревшей жидкости можно установить, взвешивая сосуд с жидкостью до и после проведения эксперимента. После этого ставится «холостой» калибровочный опыт с известным образцом.

Пример 8: Определите калорийность пищевого продукта массой 350 г, содержащего 50% воды, 30% белков, 15% жиров и 5% углеводов.

Решение: масса белков: $350 \cdot 0,3 = 105$ г,
масса углеводов: $350 \cdot 0,05 = 17,5$ г,
масса жиров: $350 \cdot 0,15 = 52,5$ г;

Согласно справочным данным калорийность белков и углеводов 17,1 кДж/г, а калорийность жиров 38,0 кДж/г, поэтому суммарная калорийность продукта составит: $105 \cdot 17,1 + 17,5 \cdot 17,1 + 52,5 \cdot 38 = 4089,75$ кДж или 978,4 ккал.

2. Контролирующие задания

2.1. Банк расчетных задач

1 уровень:

1.1 – 1.10. Контрольная типовая задача: Определите теплоту сгорания заданного вещества, пользуясь справочными данными значений стандартной молярной энтальпии образования исходных веществ и продуктов сгорания. Сравните полученный результат со справочными значениями стандартных молярных энтальпий сгорания этих веществ.

Вариант	Вещество	$\Delta H_{f,m}^0(298)$, кДж/моль	$\Delta H_{гор.}^0(298)$, кДж/моль
1	Ацетилен – $C_2H_2(г)$	226,75	-1299,6
2	Метан – $CH_4(г)$	-74,8	-890,2
3	Этан – $C_2H_6(г)$	-84,7	-1559,7
4	Пропан – $C_3H_8(г)$	-103,9	-2219,7
5	Бутан – $C_4H_{10}(г)$	-124,7	-2878,6
6	Этилен – $C_2H_4(г)$	52,28	-1410,9
7	Бензол – $C_6H_6(ж)$	42,04	-3267,4
8	Метанол – $CH_3OH(ж)$	-238,7	-726,3
9	Этанол – $C_2H_5OH(ж)$	-277,6	-1366,9
10	Глюкоза – $C_6H_{12}O_6(тв)$	-1274	-2816,0

1.11. Вычислите тепловой эффект перехода серы моноклинной в серу ромбическую, если $\Delta H_{гор.}^0$ (монокл.) = -297 кДж/моль, а $\Delta H_{гор.}^0$ (ромб.) = -296,6 кДж/моль.

1.12. Определите теплоту образования сероуглерода: $C + 2S = CS_2$, если известны теплоты сгорания $\Delta H_{гор.}^0$ (кДж/моль) серы: -297,5; сероуглерода: -1109,9; углерода (графит): -394,0

1.13. Вычислите теплоту гидролиза мальтозы: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$, если теплота сгорания мальтозы $\Delta H_{гор.}^0$ ($C_{12}H_{22}O_{11}$) = -1350,2, а глюкозы $\Delta H_{гор.}^0$ ($C_6H_{12}O_6$) = -673,0 ккал/моль.

1.14. Превращение желтого фосфора в красный идет по схеме: $P(ж.) = P(кр.)$; $\Delta H_p^0 = -4,42$ ккал/моль. Теплота образования P_2O_5 из красного фосфора ΔH_f^0 (P_2O_5) = -352 ккал/моль. Вычислить: а) теплоту образования оксида из желтого фосфора по энтальпийной диаграмме; б) рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 100 г желтого фосфора, а сколько из красного?

1.15. Имеются термохимические данные по теплотам сгорания углерода разных аллотропных модификаций: $C + O_2 = CO_2$

А) $\Delta H_{гор.}^0$ (С, алмаз) = -395,39 кДж/моль;

Б) $\Delta H_{гор.}^0$ (С, графит) = -393,51 кДж/моль;

В) $\Delta H_{гор.}^0$ (С, аморфный) = -409,20 кДж/моль.

Вычислите, используя энтальпийную диаграмму, тепловые эффекты превращений: алмаз – графит; графит – аморфный уголь; аморфный уголь – алмаз.

1.16. Вычислить тепловой эффект образования метанола в стандартных условиях, если известен тепловой эффект реакции: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж.}) + 1,5\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$; $\Delta H_{\text{р}}^0 = -728,5$ кДж/моль.

1.17. Постройте энтальпийную диаграмму и вычислите стандартную энтальпию реакции (путь А), используя следующие термодинамические данные:

Путь А: 1) $\text{P}(\text{тв.}) + 2,5 \text{C}_{12}(\text{г.}) = \text{PC}_{15}$; $\Delta H^0_1 = ?$

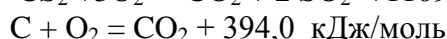
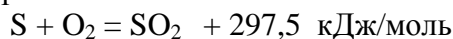
2) $\text{P}(\text{тв.}) + 1,5 \text{C}_{12}(\text{г.}) = \text{PC}_{13}(\text{ж.})$; $\Delta H^0_2 = -17,5$ кДж/моль;

Путь Б: 3) $\text{PC}_{13}(\text{ж.}) + \text{C}_{12}(\text{г.}) = \text{PC}_{15}(\text{тв.})$; $\Delta H^0_3 = -437,3$ кДж/моль

1.18. Определите теплоту образования нафталина: $10 \text{C}(\text{графит}) + 4\text{H}_2(\text{г.}) = \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{тв.})$, если теплоты сгорания нафталина, графита и углерода равны, соответственно (кДж/моль): - 5162; -394; -285.

1.19. Теплота сгорания глюкозы $\Delta H^0_{\text{гор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2817,1$ кДж/моль, а этанола $\Delta H^0_{\text{гор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1366,9$ кДж/моль. Вода в продуктах сгорания этанола – пар. Вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы с образованием винного спирта по реакции: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{тв.}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж.}) + 2 \text{CO}_2$;

1.20. Определите теплоту образования сероуглерода $\text{C} + 2\text{S} = \text{CS}_2$, используя термохимические уравнения:



2 уровень:

2.1. Растворение 1 моль медного купороса идет с поглощением теплоты ($\Delta H^0_{298} = +11,5$ кДж/моль), а растворение 1 моль сульфата меди – с выделением теплоты ($\Delta H^0_{298} = -66,1$ кДж/моль). Постройте энтальпийную диаграмму и рассчитайте стандартную молярную энтальпию гидратации сульфата меди.

2.2. Энтальпии растворения а) сульфата цинка, б) моногидрата сульфата цинка, в) цинкового купороса (семиводного кристаллогидрата) при комнатной температуре составили, соответственно, -18,54, -10,00 и +4,23 ккал/моль. Построить энтальпийную диаграмму и найти энтальпии гидратации переходов а-б, а-в, б-в (1 кал/моль = 4,184 Дж/моль).

2.3. Вычислить интегральную теплоту растворения хлорида калия в воде, если в результате растворения навески 9,3413 г в 445,38 г воды температура понизилась на 1,115°. Теплоемкости полученного раствора 4,068 Дж/г К, а калориметра 122,7 Дж/К.

2.4. В 100 г трески содержится (в г) 11,6 – белков, 0,3 – жиров. Рассчитайте энергию, выделяющуюся при усвоении трески

3 уровень:

3.1. Вычислить температуру, при которой для реакции $2\text{NO}_2(\text{г.}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{г.})$ $K_c = 1$. В каком направлении сместится реакция, если температура будет меньше найденной? (Изменениями энтальпии и энтропии от температуры пренебречь!)

3.2. Стандартное изменение энергии Гиббса для реакции $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB}$ при 298 К равно -8 кДж/моль. Начальные концентрации веществ А и В равны по 1 моль/л. Найти константу равновесия и равновесные концентрации веществ.

3.3. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Чему равно изменение энергии Гиббса в процессе диссоциации?

3.4. Произведение растворимости хлорида серебра при 25°C $1,6 \cdot 10^{-10}$, а при 50°C $1,3 \cdot 10^{-9}$. Найти энтальпию, энтропию и энергию Гиббса процесса растворения, а также произведение растворимости при 40°C.

3.5. Энергия Гиббса реакции $\text{BaCO}_3(\text{кр.}) \leftrightarrow \text{BaO}(\text{кр.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$ в стандартных условиях положительна. При какой температуре станет возможной данная реакция?

3.2. Задания для самостоятельной работы в группах

Энтальпия реакций:

- Установите тип термодинамической системы:
 - термос со льдом;
 - термометр Бекмана;
 - консервная банка со сгущенным молоком;
 - химический стакан, в котором протекает реакция нейтрализации;
 - автоклав.
- Укажите знак изменения энтальпии и названия процессов теплопередачи:
 - во внешнюю среду;
 - из внешней среды в систему.
- Укажите, энтальпия какой реакции будет отвечать стандартной энтальпии образования газообразного озона:
 - $3 \text{O}(\text{г.}) = \text{O}_3(\text{г.})$;
 - $1,5 \text{O}_2 = \text{O}_3$;
 - $\text{O}_2(\text{ж.}) + \text{O}(\text{г.}) = \text{O}_3$;
 - $2\text{O}_2(\text{г.}) = \text{O}(\text{г.}) + \text{O}_3(\text{г.})$.
- Что такое теплота нейтрализации? Как на основе измерения этой теплоты можно судить о силе кислоты?
- Не проводя расчетов, определите, энтальпия какой реакции соответствует стандартной энтальпии образования жидкой серной кислоты:
 - $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{г.}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж.})$, $\Delta H^\circ = -70$ кДж,
 - $\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + \text{S}(\text{г.}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж.})$; $\Delta H = -176$ кДж,
 - $\text{H}_2(\text{г.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) + \text{S}(\text{тв.}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж.})$, $\Delta H = -814$ кДж?
- Охарактеризуйте изменение энтальпии при физических превращениях: испарении, плавлении, сублимации, конденсации, полиморфных превращениях.
- Какой физической величине соответствует энтальпия переходов, если эталонными, т.е. имеющими условно нулевую энтальпию образования, являются $\text{I}_2(\text{тв.})$, $\text{P}_4(\text{бел., тв.})$, $\text{S}(\text{ромб., тв.})$, $\text{Sn}(\text{бел., тв.})$:
 - $\text{I}_2(\text{тв.}) = \text{I}_2(\text{г.})$; $\Delta H = +62$ кДж
 - $\text{P}(\text{бел.}) = \text{P}(\text{красн.})$; $\Delta H = -17$ кДж
 - $\text{S}(\text{ромб.}) = \text{S}(\text{монокл.})$; $\Delta H = +0,35$ кДж
 - $\text{Sn}(\text{белое}) = \text{Sn}(\text{серое})$; $\Delta H = -2$ кДж
- Даны значения молярной энтальпии образования для простых веществ в различных агрегатных состояниях. Какому агрегатному состоянию отвечает каждое значение энтальпии (кДж/моль)?

К	+ 89	0	+2
I_2	+ 62	+ 22	0
Li	0	+ 161	+ 2
- Дан набор простых веществ: $\text{O}_3(\text{г.})$, $\text{C}(\text{алмаз})$, $\text{Hg}(\text{тв.})$, $\text{P}_4(\text{бел.})$, $\text{O}_2(\text{г.})$, $\text{Br}_2(\text{г.})$, $\text{P}(\text{красн.})$, $\text{C}(\text{графит})$, $\text{Hg}(\text{ж.})$. Укажите вещества, для которых значение стандартной молярной энтальпии образования условно принято равным нулю.
- Почему тепловой эффект реакции растворения кристаллогидратов, как правило, отрицательный?

Запомни! **Теплота образования ионов* определяется тепловым эффектом процесса превращения простого вещества в 1 моль соответствующих ионов.

* *Энергия ионной кристаллической решетки* – величина, равная количеству теплоты, выделяющейся при образовании 1 моль кристаллического ионного соединения из свободных ионов.

* **Теплота растворения** – тепловой эффект процесса растворения 1 моль вещества в достаточном количестве растворителя.

Энтропия реакций:

Энтропия S (Дж/моль · К) – мера неупорядоченности вещества, поэтому:

- С переходом вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое и далее в газообразное энтропия растет.
- Чем сложнее строение молекулы, тем больше энтропия.
- Растворение кристаллического вещества в жидкости сопровождается повышением энтропии.
- Растворение газообразного вещества в жидкости сопровождается снижением энтропии.

Изменение энтропии ΔS° – критерий протекания процесса в изолированной системе.

Условие равновесия в системе: $\Delta S^\circ = 0$

Смещение равновесия вправо: $\Delta S^\circ > 0$

Смещение равновесия влево: $\Delta S^\circ < 0$

1. При переходе от изолированной системы к закрытой проведение обратных процессов становится возможным, но при наличии некоторого внешнего воздействия. Дайте краткое описание опытов по осуществлению обратных процессов.
2. В сосуде, разделенном перегородкой, в обеих частях находятся равные количества газа А с энтропией каждой части S_A при постоянной температуре. Чему равна энтропия всего газа после удаления перегородки: 1) $S = 2S_A$, 2) $S = S_A$, 3) $S > S_A$, 4) $S < 2S_A$?

3. В изолированной системе протекают процессы:

*вся вода превратилась в жидкость,

*часть льда расплавилась,

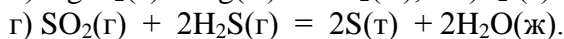
*вся жидкая вода перешла в пар,

*часть жидкой воды испарилась.

Может ли продолжаться изменение энтропии системы после окончания указанных процессов?

4. Какое значение будет иметь изменение энтропии необратимых фазовых переходов (больше, меньше, или равно нулю)?

5. Энтропия реакции зависит, как правило, от агрегатного состояния вещества. Укажите значение стандартной энтропии (больше или меньше нуля) для следующих реакций:



Энергия Гиббса:

Энергия Гиббса – или изобарно-изотермический потенциал

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ –служит критерием направленности протекания реакции в закрытой системе.

Самопроизвольный процесс возможен при $\Delta G < 0$

1. Анализ уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ показывает, что знак изменения энергии Гиббса зависит от знаков изменения энтальпии и энтропии (Табл. 3.1).

Таблица 3.1. Влияние знаков изменения энтальпии и энтропии на знак изменения энергии Гиббса.

№	ΔH	ΔS	ΔG	Вывод
---	------------	------------	------------	-------

1	-	+	-	Самопроизвольный процесс при любых температурах
2	+	-	+	Процесс невозможен при любых температурах (несамопроизвольный)
3	-	-	±	Самопроизвольный при низких температурах
4	+	+	±	Самопроизвольный при высоких температурах

- Почему при низких температурах критерием, определяющим направление самопроизвольного протекания реакции, может служить знак ΔH , а при достаточно высоких температурах – знак ΔS ?
 - При каких знаках энтальпия и энтропия становятся факторами, способствующими полноте протекания самопроизвольной реакции в закрытой системе при постоянных температуре и давлении?
 - Как зависит ΔG от температуры, если: а) $\Delta S < 0$, б) $\Delta S > 0$, в) $\Delta S = 0$? Укажите критерий самопроизвольного протекания реакций в закрытой системе для варианта в).
 - Как изменится значение слагаемого $T \Delta S$ при нагревании газа и при его конденсации?
2. При -5°C энергия Гиббса перехода жидкой воды в лед -68 Дж/моль , а при $+5^\circ\text{C}$ она равна $+147 \text{ Дж/моль}$. В каком случае процесс вода \rightarrow лед является самопроизвольным? При какой температуре энергия Гиббса этого перехода равна нулю? Как называется это значение температуры?
 3. Для реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ в состоянии равновесия при стандартных условиях ($T = \text{const}$) известны следующие термодинамические данные: $\Delta H^\circ = +40 \text{ кДж}$, $\Delta S^\circ = +40 \text{ Дж/К}$. Чему равны энергия Гиббса реакции в этих условиях и температура равновесия ее протекания?
 4. Какой оксид в наборе из двух реакций обладает более основными свойствами? Как это согласуется с положением элементов в периодической таблице?
 $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{тв.}) + 3\text{SO}_3 (\text{г.}) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{тв.}), \Delta G^\circ = -405 \text{ кДж}$,
 $\text{Ti}_2\text{O}_3 (\text{тв.}) + 3\text{SO}_3 (\text{г.}) = \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{тв.}), \Delta G^\circ = -442 \text{ кДж}$.
 5. По величине изменения энергии Гиббса реакций определите, каким реактивом наиболее легко разрушить в водном растворе тетраидомеркурат (II)-ион:
а) $[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} + 4\text{I}^-$, $\Delta G^\circ = -127 \text{ кДж}$,
б) $[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HgS} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{I}^-$, $\Delta G^\circ = -13 \text{ кДж}$,
в) $[\text{HgI}_4]^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + 4\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta G^\circ = +26 \text{ кДж}$.
 6. Так как энтропия и свободная энергия Гиббса являются функциями состояния, для определения энтропии или свободной энергии Гиббса химической реакции можно воспользоваться выражением, подобным закону Гесса. Рассчитайте изменение энтальпии и энергии Гиббса в процессе усвоения в организме человека сахарозы, который сводится к ее окислению: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} (\text{тв.}) + 11 \text{ O}_2 = 12 \text{ CO}_2 (\text{г.}) + 11 \text{ H}_2\text{O} (\text{ж.})$
Справочные данные для сахарозы: $\Delta H_{\text{f,m}}^\circ (298) = -5646 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{\text{f,m}}^\circ (298) = -1545 \text{ кДж/моль}$.
 7. Вычислите энергию Гиббса, являющуюся критерием самопроизвольности процессов, для реакции гликолиза при СТД:
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{раствор}) = 2 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3 (\text{раствор})$.
 8. Рассчитайте при СТД тепловой эффект реакции спиртового брожения глюкозы и энергию Гиббса процесса. Необходимые справочные данные найдите в приложении.
 9. Рассчитайте энергию Гиббса процесса фотосинтеза. Оцените полученный результат.

10. Сравните процессы полного аэробного окисления глюкозы и неполного анаэробного окисления до молочной кислоты. Какой процесс более эффективен с точки зрения использования глюкозы?

2.3. *Корректирующее тестирование*

Установите соответствие:

1.			
№	Система	Обмен с окружающей средой	
1.	Изолированная	m, E	
2.	Закрытая	-	
3.	Открытая	E	
2.			
№	Постоянный параметр	Процесс	
1.	T	Изохорический	
2.	V	Изобарический	
3.	P	Изотермический	
3.			
№	Начало термодинамики	Математическое выражение	
1.	I	$A = (T_2 - T_1) / T_2$	
2.	II	$Q = \Delta U + A$	
3.	III	$S^0 (0^0K) = 0$	
4.			
№	Постоянный параметр	Значение Q	
1.	T	ΔU	
2.	P	ΔH	
3.	V	$RT \ln P_1/P_2$	
5.			
№	Обозначение функции состояния	Название	
1.	H	Энтродия	
2.	S	Энергия Гиббса	
3.	G	Энтальпия	
6.			
№	Функция состояния	Математическое выражение	
1.	Энтальпия	$H + TS$	
2.	Энтродия	$U + pV$	
3.	Энергия Гиббса	Q/T	
7.			
№	Изменение функции состояния	Мера	
1.	ΔH	Направленности химической реакции в закрытой системе	
2.	ΔS	Теплового эффекта реакции	
3.	ΔG	Необратимости процесса	

№	Математическое выражение первого закона термодинамики	Реакционная система
1.	$\Delta U = Q$	Изолированная
2.	$\Delta U = -A$	Закрытая
3.	$\Delta U = 0$	Закрытая, в которой происходит теплопередача и совершается работа
4.	$\Delta U = Q - A$	Закрытая, в которой работа не совершается
5.	$\Delta U \neq 0$	Закрытая, в которой не происходит теплопередачи

3.4. Контролирующее тестирование

№	Содержание задания	Варианты ответа			
		а	б	в	г
1	Укажите, какому определению соответствуют законы (начала) термодинамики : А) Первое начало, Б) Второе начало, В) Третье начало?	Все самопроизвольные протекающие процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения	Энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, при температуре абсолютного нуля равна нулю	Энергия может превращаться (переходить) из одного вида в другой, но не может исчезать или возникать.	-
2	Математическое выражение первого закона термодинамики для изолированной системы в условиях: А) изотермического процесса; Б) изохорного процесса; В) изобарного процесса.	$Q = \Delta U$	$Q = \Delta H$	$Q = A$	-
3	Физики, шутя, так сформулировал и три закона термодинамики : А) Первый закон, Б) Второй	Холодное тело не согреет горячее	Разрушенное тело само не восстановится	Любое тело вечно работать не может	-

	закон, В) Третий закон.				
4	Установите соответствие! А) Закон Лавуазье – Лапласа (1780); Б) Закон Г.И. Гесса (1810); В) Тепловой закон Нернста (1905); Г) Постулат Клаузиуса.	Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется только начальным и конечным состоянием системы	Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более горячему.	Абсолютный нуль недостижим	Теплота разложения данного химического соединения на простые вещества численно равна теплоте образования этого соединения из соответствующих простых веществ, но имеет обратный знак
5	Какие условия в термодинамике принято считать стандартными?	$P = 1 \text{ атм,}$ $T = 273 \text{ К}$	$P = 100 \text{ кПа,}$ $T = 298 \text{ К}$	$P = 1 \text{ бар}$ $T = 298 \text{ К}$	$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ Простые вещества находятся в устойчивых состояниях при 1 атм и 25°C
6	Какая запись соответствует стандартной молярной энтальпии образования $\Delta H_{f,m}^{\circ}$ (298) воды?	$\Delta H_m^{\circ} \{298 \text{ К, } 2\text{H}_2\text{O (ж)}\} = -571,6 \text{ кДж/моль}$	$\Delta H_m^{\circ} \{298 \text{ К, H}_2\text{O (ж)}\} = -285,8 \text{ кДж/моль}$	$\Delta H_m^{\circ} \{298 \text{ К, H}_2\text{O (г)}\} = -241,8 \text{ кДж/моль}$	-
7	Для каких процессов изменение стандартной молярной энтальпии положительно?	Сгорание октана	Конденсация пара	Замерзание воды	Электролиз воды
8	Дифференциальная теплота растворения – это количество теплоты, поглощающей или выделяющейся	1 моля вещества в 1 л растворителя	1 г вещества в 100 г растворителя	1 моля вещества в некотором количестве чистого растворителя	1 моля вещества в очень большом (300 моль/моль вещества) количестве растворителя

	при растворении...				
9	Какие из реакций образования оксидов азота могут протекать самопроизвольно в стандартных условиях?	$2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}$ $\Delta H^\circ_{f,m(298)} > 0$	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ $\Delta H^\circ_{f,m(298)} > 0$	$2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ $\Delta H^\circ_{f,m(298)} < 0$	$\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$ $\Delta H^\circ_{f,m(298)} < 0$
10	При каких условиях теплота реакции может быть оценена изменением энтальпии процесса?	$P = \text{const}$	$P = \text{const},$ $T = \text{const}$	$V = \text{const}$	$T = \text{const},$ $V = \text{const}$
11	Будут ли отличаться тепловые эффекты реакций, проведенные в равных условиях? А) $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}),$ Б) $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	Нет, так как в обоих случаях продукт реакции - вода	Да, так как вода находится в разных агрегатных состояниях	Нет, так как в обоих случаях образуется 2 моля воды	-
12	Теплота сгорания моноклинной серы 70,975 ккал, а ромбической 70,900 ккал. Чему равны: А) тепловой эффект перехода серы моноклинной в серу ромбическую, Б) энтальпия этого перехода?	+75 ккал	-75 ккал	+141,87 ккал	-141,87 ккал
13	Какие операции необходимы	Стехиометрических	Агрегатного состояния	Стандартных энтальпий	Теплового эффекта

	при написании термохимических уравнений? Указание...	коэффициентов	всех веществ	образования всех веществ	(энтальпии) химической реакции
14	В какой из приведенных реакций тепловой эффект нейтрализации, А) больше, Б) меньше, В) равен 57,1 кДж/моль?	$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} = \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HClO}_4 + \text{KOH} = \text{KClO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-
15	Для каких простых веществ значение стандартной молярной энтальпии образования $\Delta H^\circ_{f,m(298)}$ не равно нулю?	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{O}_3(\text{г})$	$\text{C}(\text{графит})$	$\text{C}(\text{алмаз})$
16	Энтальпия какой реакции отвечает стандартной молярной энтальпии образования $\Delta H^\circ_{f,m(298)}$ газообразного озона?	$3 \text{O}(\text{г}) = \text{O}_3(\text{г})$	$1,5 \text{O}_2(\text{г}) = \text{O}_3(\text{г})$	$\text{O}_2(\text{ж}) + \text{O}(\text{г}) = \text{O}_3(\text{г})$	$2 \text{O}_2(\text{г}) = \text{O}(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г})$
17	Стандартная молярная энтальпия образования газообразного йодоводорода $\Delta H^\circ_{f,m(298)} = +24$ кДж/моль. Какой реакции она соответствует?	$\text{H}(\text{г}) + \text{I}(\text{г}) = \text{HI}(\text{г})$	$0,5 \text{H}_2(\text{г}) + 0,5 \text{I}_2(\text{г}) = \text{HI}(\text{г})$	$\text{H}(\text{г}) + 0,5 \text{I}_2(\text{г}) = \text{HI}(\text{г})$	-
18	Энтальпия какой реакции соответствует стандартной молярной энтальпии образования	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ $\Delta H^\circ = -70$ кДж	$\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ $\Delta H^\circ = -176$ кДж	$\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{S}(\text{тв}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ $\Delta H^\circ = -814$ кДж	-

	$\Delta H^{\circ}_{f,m}$ (298) жидкой серной кислоты?				
19	Экспериментальное значение ΔH°_f (298) гидрирования бензола -208 кДж/моль, а вычисленное по энтальпиям связей -363 кДж/моль. Укажите причину расхождения результатов.	Повышение устойчивости молекулы бензола за счет делокализации π -электронов	Гидрирование бензола в эксперименте не осуществляется до конца	Длины связей в бензоле отличаются от длины углерод – углеродных связей в этилене	В молекуле бензола все три двойные связи сопряжены и отличаются по энергии от изолированных двойных связей в молекулах полиенов
20	Какое определение не отвечает содержанию понятия «энтропия»? Энтропия – это мера...	Перехода энергии в такую форму, из которой она уже не может <u>самопроизвольно</u> переходить в другие формы	Изменения системы в максимальном вероятном направлении	Теплового эффекта процесса	Беспорядка (хаоса) в системе
21	У какого вещества, первого или второго, при равных температуре и давлении и одинаковых агрегатных состояниях больше энтропия?	O_2 или O_3	C_2H_6 или C_2H_4	C_2H_4 или C_2H_2	Алмаза или графита
22	В сосуде, разделенном перегородкой, в обеих частях находятся равные количества газа А с энтропией каждой части S_A при постоянной температуре. Чему равна	$S = 2 S_A$	$S = S_A$	$S > S_A$	$\Delta S = 2 n R \ln 2$

	энтропия всего газа после удаления перегородки?				
23	В сосуде, разделенном перегородкой, в обеих частях находятся равные количества газов А и В с энтропией каждой части S_A и S_B при постоянной температуре. Чему равна энтропия системы после удаления перегородки?	$S = S_A + S_B$	$S > S_A + S_B$	$\Delta S = 2 n R \ln 2$	$S < S_A + S_B$
24	В каких процессах наблюдается рост энтропии?	Растворение кристаллического вещества в жидкости	Растворение газообразного вещества в жидкости	Гидратация ионов в водных растворах	Диссоциация ионных соединений при растворении в воде
25	Осуществление какого процесса с точки зрения второго закона термодинамики невозможно?	Два вещества, начальные температуры которых различны, после контакта принимают одинаковое значение температуры	Два газа, находящиеся в разных частях сосуда, разделенного перегородкой, равномерно перемешиваются после ее удаления	Снижение концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз: «раствор – поверхность активного вещества – воздух»	Самопроизвольная диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в концентрированный раствор
26	Энтропия – мера направленности процесса в изолированной системе: А) $\Delta S^\circ = 0$; Б) $\Delta S^\circ > 0$; В) $\Delta S^\circ < 0$	Реакция протекает слева направо	Реакция протекает справа налево	В системе наступило равновесие	-
27	Значение	$2O_3(г) = 3O_2$	$Cl_2(г) +$	$SO_2(г) +$	$HgBr(тв) =$

	энтропии, как известно, зависит от агрегатного состояния вещества. Укажите, для каких реакций значение $\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$?		$5\text{F}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = 2\text{S}(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$		$\text{Hg}(\text{ж}) + \text{Br}_2(\text{ж})$
28	Не производя вычислений, укажите, для каких процессов изменение энтропии в изолированной системе положительно?	$\text{MgO}(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{Mg}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{водн}) = \text{H}^+(\text{водн}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{водн})$
29	Мерой какого явления, протекающего в закрытой системе, служит термодинамическая функция А) Энтальпия, Б) Энтропия, В) Энергия Гиббса?	Необратимост и процесса	Теплового эффекта химической реакции	Направленности процесса	-
30	Какое определение не отвечает содержанию понятия «свободная энергия Гиббса»? Это мера...	Устойчивости химического соединения	Связанной или утраченной энергии	Самопроизвольной осуществимости процесса	Энергии, доступной для выполнения работы
31	По значениям энергии Гиббса реакций определите, каким реактивом наиболее легко можно разрушить в водном растворе	$[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} + 4\text{I}^-$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -127$ кДж	$[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgS} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{I}^-$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -13$ кДж	$[\text{HgI}_4]^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + 4\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^{\circ}_{298} = +26$ кДж	-

	тетрайодмеркурат(II) – ион?				
32	Какая из реакций разложения комплексного иона не протекает при стандартных условиях?	$[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} + 4\text{I}^-$ $\Delta G^\circ_{298} = -127$ кДж	$[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgS} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{I}^-$ $\Delta G^\circ_{298} = -13$ кДж	$[\text{HgI}_4]^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + 4\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^\circ_{298} = +26$ кДж	-
33	Энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией соотношением: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. В каком из случаев А) Реакция неосуществима при любых температурах, Б) Реакция осуществима при любых температурах?	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$
34	Проанализируйте значение свободной энергии Гиббса двух реакций и установите, какая из них более вероятна? А) $4 \text{NH}_3(\text{г}) + 3 \text{O}_2(\text{г}) = 2 \text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ Б) $4 \text{NH}_3(\text{г}) + 5 \text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ $\Delta G^\circ_{298}(\text{NH}_3) = -16,7$ $\Delta G^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -228,6$ $\Delta G^\circ_{298}(\text{NO}) = +86,6$ кДж/моль	А	Б	Они равновероятны	Обе реакции неосуществимы при нормальных условиях
35	Можно ли считать аммиачную селитру устойчивым соединением,	Можно, так как $\Delta G^\circ_{298} < 0$	Нельзя, так как $\Delta G^\circ_{298} > 0$	Можно, так как $\Delta G^\circ_{298} > 0$	Нельзя, так как $\Delta G^\circ_{298} < 0$

<p>если известно, что распад соли возможен по уравнению реакции:</p> $\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{кр}) = \text{N}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = -183,8;$ $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -228,6$ <p>кДж/моль</p>				
---	--	--	--	--

3.5. Задания для модульной работы

1. Оцените верность суждений:

А) Стандартное состояние вещества относится к чистому веществу, находящемуся в точно определенном агрегатном состоянии при 1 атм и температуре 298К.

Б) Термохимическое уравнение реакции – уравнение с указанием теплового эффекта и агрегатного состояния веществ.

1. Верно только А) 2. Верно только Б) 3. Верны оба суждения 4. Неверны оба суждения.

2. В какой из реакций ΔH (нейтрализации) минимальна?

1. $\text{Na OH} + \text{HCl} = \dots$ 2. $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \dots$

3. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} = \dots$ 4. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HI} = \dots$

3. У какого из простых веществ $\Delta H_{f,m} \neq 0$?

1. С(графит) 2. Hg(ж) 3. O₃(газ) 4. N₂(газ)

4. Дано термохимическое уравнение: $\text{I}_2(\text{тв}) \leftrightarrow \text{I}_2(\text{г}); \Delta H = +62 \text{ кДж}$

Какой процесс описывает это уравнение?

1. Испарение. 2. Сублимация. 3. Конденсация. 4. Аллотропное превращение.

5. Дано термохимическое уравнение: $\text{I}_2(\text{тв}) \leftrightarrow \text{I}_2(\text{г}); \Delta H = +62 \text{ кДж}$

К какому типу относится эта реакция по знаку изменения энтальпии?

1. Изотермическая. 2. Эндотермическая. 3. Экзотермическая. 4. Политермическая.

6. Дано термохимическое уравнение: $\text{P}(\text{белый}) \leftrightarrow \text{P}(\text{красный}); \Delta H = -17 \text{ кДж}$

Какой процесс описывает это уравнение?

1. Испарение. 2. Сублимация. 3. Конденсация. 4. Аллотропное превращение.

7. Дано термохимическое уравнение: $\text{P}(\text{белый}) \leftrightarrow \text{P}(\text{красный}); \Delta H = -17 \text{ кДж}$ К какому типу относится эта реакция по знаку изменения энтальпии?

1. Изотермическая. 2. Эндотермическая. 3. Экзотермическая. 4. Политермическая.

8. Оцените верность суждений:

А) Стандартная энтальпия образования вещества – это тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ в их стандартных состояниях при 1 атм и температуре 298 К.

Б) Стандартная энтальпия образования вещества – это тепловой эффект химической реакции получения этого соединения из других веществ при 1 атм и температуре 298 К.

1. Верно только А) 2. Верно только Б) 3. Верны оба суждения 4. Неверны оба суждения.

9. Оцените верность суждений:

А) Следствие из закона Гесса, известное как закон Лавуазье – Лапласа, утверждает, что тепловой эффект реакции разложения вещества равен тепловому эффекту его образования.

Б) Если известны тепловые эффекты сгорания веществ А и В, то тепловой эффект реакции $A \rightarrow xB$ можно рассчитать как разность теплот сгорания вещества А и вещества В с учетом стехиометрических коэффициентов.

1. Верно только А) 2. Верно только Б) 3. Верны оба суждения 4. Неверны оба суждения.

10. При каких условиях теплота реакции может быть оценена изменением энтальпии процесса?

1. $T = \text{const}$ 2. $P = \text{const}$ 3. $V = \text{const}$ 4. $C = \text{const}$

11. Среди предлагаемых самопроизвольных процессов укажите эндотермический:

1. Реакция нейтрализации. 2. Денатурация белка. 3. Гашение извести. 4. Плавление льда при 4°C .

12. Среди предлагаемых самопроизвольных процессов укажите экзотермический:

1. Расширение газа в пустую камеру. 2. Замерзание воды при 0°C . 3. Растворение аммиачной селитры в воде. 4. Сублимация кристаллического иода.

13. Какой из процессов является самопроизвольным?

1. Набухание желатины в воде. 2. Простая перегонка водно-спиртового раствора. 3. Разделение изотопов. 4. Фотосинтез.

14. Оцените верность суждений:

А) Самопроизвольно протекающие процессы в одном направлении, являются самопроизвольными и в обратном направлении.

Б) Вселенная в целом должна стремиться к росту энтропии при любом самопроизвольном процессе.

1. Верно только А) 2. Верно только Б) 3. Верны оба суждения 4. Неверны оба суждения.

15. Оцените верность суждений:

А) Только изотермические реакции являются самопроизвольными.

Б) Согласно третьему закону термодинамики табулированное значение абсолютной энтропии для всех чистых веществ имеет положительное значение.

1. Верно только А) 2. Верно только Б) 3. Верны оба суждения 4. Неверны оба суждения.

16. Какое фазовое превращение воды используется для «сухой заморозки» продуктов?

1. конденсация. 2. Плавление. 3. Затвердевание. 4. Сублимация.

17. Предскажите знак изменения энтропии системы в каждом из процессов:

А) Испарение 1 моль $\text{CCl}_4(\text{ж})$. Б) Смешение 10 г этанола и 25 г. Воды.

В) осаждение хлорида серебра в реакции ионного обмена.

1. $\Delta S = 0$ 2. $\Delta S > 0$ 3. $\Delta S < 0$

18. Установите соответствие:

А) Закон Лавуазье – Лапласа (1780);

Б) Закон Г.И. Гесса (1810);

В) Тепловой закон Нернста (1905);

Г) Постулат Клаузиуса.

1. Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

2. Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более горячему.

3. Абсолютный нуль недостижим.

4. Теплота разложения данного химического соединения на простые вещества численно равна теплоте образования этого соединения из соответствующих простых веществ, но имеет обратный знак.

19. В какой из приведенных реакций тепловой эффект нейтрализации

А) больше,

Б) меньше,

В) равен 57,1 кДж/моль?

1. $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} = \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{HClO}_4 + \text{KOH} = \text{KClO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

20. Энтальпия какой реакции соответствует стандартной молярной энтальпии образования $\Delta H^\circ_{f,m(298)}$ жидкой серной кислоты?

1. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$, $\Delta H^\circ = -70 \text{ кДж}$
2. $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$, $\Delta H^\circ = -176 \text{ кДж}$
3. $\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{тв}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$, $\Delta H^\circ = -814 \text{ кДж}$

21. Экспериментальное значение $\Delta H^\circ_{f(298)}$ гидрирования бензола -208 кДж/моль, а вычисленное по энтальпиям связей -363 кДж/моль. Укажите причину расхождения результатов.

1. В молекуле бензола все три двойные связи сопряжены и отличаются по энергии от изолированных двойных связей в молекулах полиенов.
2. Повышение устойчивости молекулы бензола за счет делокализации π -электронов.
3. Гидрирование бензола в эксперименте не осуществляется до конца.
4. Длины связей в бензоле отличаются от длины углерод – углеродных связей в этилене.

22. Какое определение не отвечает содержанию понятия «энтропия»?

Энтропия – это мера...

1. Беспорядка (хаоса) в системе.
2. Изменения системы в максимально вероятном направлении.
3. Перехода энергии в такую форму, из которой она уже не может самопроизвольно переходить в другие формы.
4. Теплового эффекта процесса.

23. В сосуде, разделенном перегородкой, в обеих частях находятся равные количества газа А с энтропией каждой части S_A при постоянной температуре. Чему равна энтропия всего газа после удаления перегородки?

1. $S = 2 S_A$
2. $S > S_A$
3. $S = S_A$
4. $\Delta S = 2 n R \ln 2$

24. В сосуде, разделенном перегородкой, в обеих частях находятся равные количества газов А и В с энтропией каждой части S_A и S_B при постоянной температуре. Чему равна энтропия системы после удаления перегородки?

1. $S = S_A + S_B$
2. $S > S_A + S_B$
3. $S < S_A + S_B$
4. $\Delta S = \Delta S = 2 n R \ln 2$

25. В каких процессах наблюдается рост энтропии?

1. Диссоциация ионных соединений при растворении в воде.
2. Гидратация ионов в водных растворах.
3. Растворение кристаллического вещества в жидкости.
4. Растворение газообразного вещества в жидкости.

26. Осуществление какого процесса с точки зрения второго закона термодинамики **невозможно**?

1. Два газа, находящиеся в разных частях сосуда, разделенного перегородкой, равномерно перемешиваются после ее удаления.
2. Два вещества, начальные температуры которых различны, после контакта принимают одинаковое значение температуры.
3. Снижение концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз: «раствор поверхностно активного вещества – воздух».
4. Самопроизвольная диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в концентрированный раствор.

27. Установите соответствие:

А) Энтальпия. Б) Энтропия. В) Энергия Гиббса.

1. Мера необратимости процесса.
2. Мера направленности процесса.
3. Мера теплового эффекта химической реакции.

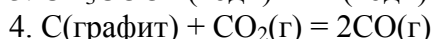
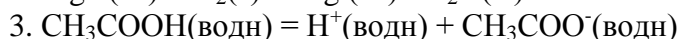
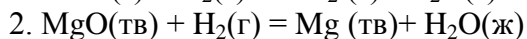
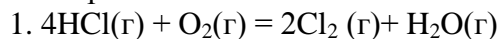
28. Энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией соотношением: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. В каком из случаев

А) Реакция неосуществима при любых температурах.

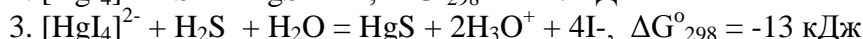
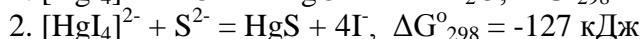
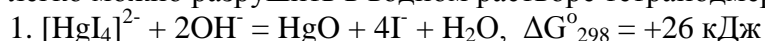
Б) Реакция осуществима при любых температурах?

1. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ 2. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ 3. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ 4. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$

29. Не производя вычислений, укажите, для каких процессов изменение энтропии в изолированной системе положительно?



30. По значениям энергии Гиббса реакций определите, каким реактивом наиболее легко можно разрушить в водном растворе тетраидмеркурат(II) – ион?



Приложение

Таблица 1. $\Delta H_{\text{f,m}}^\circ$ (298) некоторых веществ, кДж/моль.

$\text{CH}_4(\text{г.})$	-74,9	$\text{CO}(\text{г.})$	-110,5	$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$	-241,8
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.})$	226,8	$\text{CO}_2(\text{г.})$	-393,5	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-285,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г.})$	-277,6	$\text{HCl}(\text{г.})$	-92,3	$\text{H}_2\text{S}(\text{г.})$	-21,0
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{г.})$	-1273,0	$\text{HI}(\text{г.})$	26,6	$\text{SO}_2(\text{г.})$	-296,9

Таблица 2. Стандартные энтальпии $\Delta H_{\text{f,m}}^\circ$, энтропии $S_{\text{f,m}}^\circ$ и энергии Гиббса $\Delta G_{\text{f,m}}^\circ$ образования некоторых веществ.

Вещество	$\Delta H_{\text{f,m}}^\circ$ (298), кДж/моль	$S_{\text{f,m}}^\circ$ Дж/(моль К)	$\Delta G_{\text{f,m}}^\circ$ (298), кДж/моль
CH_3OH (ж)	-238,6	127	-166
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж)	-278	161	-174,2
Глицерин, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (ж)	-671	205	-479
CH_3COOH (ж)	-487	160	-392
Глюкоза (раствор), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	-1263,8	269,5	-917,0
Глюкоза (кристал.), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	-1274,5	212,1	-910,6
$\text{CH}_3\text{СНОНСООН}$ -молочная кислота, раствор	-686	222	-539
CO_2 (г)	-393,5	214	-394,4
H_2O (ж)	-285,8	70	-237
H_2O (г)	-242	189	-229