

Лекционный разбор задач №1.  
Первое начало термодинамики

# Первое начало термодинамики

(разные формулировки)

«Энергия в природе не уничтожается и не возникает вновь, а переходит из одного вида в другой». (Гельмгольц)

«Теплота и работа являются различными формами <перехода> энергии; в любом процессе энергия может переходить из одной формы в другую, но она не создается из ничего и не исчезает бесследно» (Клаузиус)

«В любой жестко изолированной системе общий запас энергии остается постоянным» (Джоуль)

«Подводимая к закрытой системе теплота расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил» (Современная формулировка)

$$\begin{aligned} Q_{(\text{к сист.})} &= \Delta U + A; & Q_{(\text{к сист.})} &= -Q_{(\text{во вне})} \\ Q_V(\text{к сист.}) &= \Delta U; & Q_P(\text{к сист.}) &= \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta H \end{aligned}$$

**Закон Гесса** – следствие 1 начала термодинамики.

**Закон Гесса:** тепловые эффекты химической реакции  $Q_V$  и  $Q_P$ , (тепловые эффекты для **изобарно-изотермических** и **изохорно-изотермических** условий) определяются только природой исходных веществ (точнее – фаз) и продуктов, но не зависят от реакционного пути, т.е. от природы и числа промежуточных стадий.

Под *теплотой образования* (энтальпией для  $P = \text{const}$ ) понимают тепловой эффект (измеренный при передаче теплоты **от** системы **к** внешним телам) реакции образования **1 моль** вещества из таких модификаций простых веществ, которые наиболее устойчивы при данных условиях.

Задача 1-А. Предсказать, возможны ли самопроизвольные превращения (если да, то какие) в закрытых сосудах, в которых при термостатировании при +10 °С и при атмосферном давлении вводятся следующие вещества (перечислены ниже)?

а) лед; б) вода<sub>(ж.)</sub>; в) вода<sub>(ж.)</sub> + NaCl<sub>(тв.)</sub>; г) Н<sub>2</sub><sub>(газ)</sub> + О<sub>2</sub><sub>(газ)</sub>.

Задача 1-А. Предсказать, возможны ли самопроизвольные превращения (если да, то какие) в закрытых сосудах, в которых при термостатировании при +10 °С и при атмосферном давлении вводятся следующие вещества (перечислены ниже)?

а) лед; б) вода<sub>(ж.)</sub>; в) вода<sub>(ж.)</sub> + NaCl<sub>(тв.)</sub>; г) Н<sub>2</sub><sub>(газ)</sub> + О<sub>2</sub><sub>(газ)</sub>.

Как изменятся ответы, если сразу после введения указанных веществ в указанных условиях систему из открытой сделают изолированной?

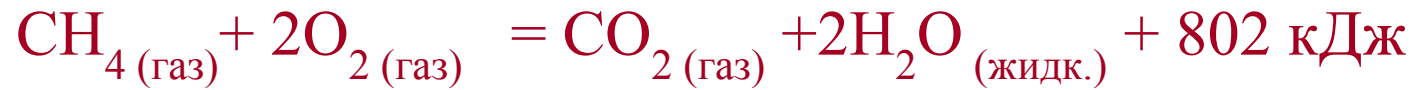
Задача 1-А. Предсказать, возможны ли самопроизвольные превращения (если да, то какие) в закрытых сосудах, в которых при термостатировании при +10 °С и при атмосферном давлении вводятся следующие вещества (перечислены ниже)?

а) лед; б) вода<sub>(ж.)</sub>; в) вода<sub>(ж.)</sub> + NaCl<sub>(тв.)</sub>; г) Н<sub>2</sub><sub>(газ)</sub> + О<sub>2</sub><sub>(газ)</sub>.

Как изменятся ответы, если систему оставят открытой, но термостатируют не при +10, а при 0 °С?

### Задача №3-1.

Согласно термохимическому уравнению реакции



определите

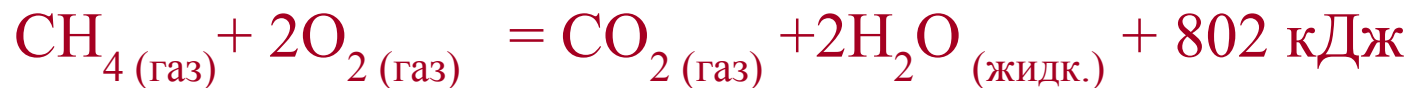
- количество теплоты, выделившейся при сжигании 24 г метана при атмосферном давлении;

- значение стандартной энтальпии этой реакции.

Начальные и конечные величины  $P$  и  $T$  для системы, в которой протекает реакция, считать одинаковыми.

### Задача №3-1.

Согласно термохимическому уравнению реакции



определите

- количество теплоты, выделившейся при сжигании 24 г метана при атмосферном давлении;
- значение стандартной энтальпии этой реакции.

Решение. 24 г метана – это  $24/16 = 1,5$  моль. Очевидно, что выделяющаяся теплота составит  $802 \cdot 1,5 = +1203$  кДж/моль.

Энтальпия реакции по определению относится к 1 моль, но показывает, насколько сама система обогатилась энергией.

Очевидно, что в рассматриваемом случае система ( $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ ) *потеряла* энергию, передав ее внешним телам. По этой причине Энтальпия сгорания метана составит  $-802$  кДж/моль.



Задача 3-2. Стандартная энтальпия реакции



протекающей в открытом сосуде при температуре 727 °С. равна 169 кДж/моль. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде?

Задача 3-2. Стандартная энтальпия реакции



протекающей в открытом сосуде при температуре 727 °С. равна 169 кДж/моль. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде?

Решение:

$$\Delta_r H_{1000 \text{ К}} = \Delta_r U_{1000 \text{ К}} + p \cdot \Delta V \approx \Delta_r U_{1000 \text{ К}} + p \cdot V_{\text{CO}_2}$$

$$\Delta_r H_{1000 \text{ К}} \approx \Delta_r U_{1000 \text{ К}} + n_{\text{CO}_2} RT$$

$$\Delta_r U_{1000 \text{ К}} \approx 169000 - 1 \cdot 8,314 \cdot (727+273) \approx 160700 \text{ Дж/моль} \\ = 160,7 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: теплота, сообщаемая закрытому сосуду, составит +160,7 кДж/моль. Тепловыделение *во вне* составит – 160,7 кДж/моль, т.е. тепловой эффект имеет знак «–».

Задача 3. Рассчитайте стандартную внутреннюю энергию образования жидкого бензола при 298 К. если стандартная энтальпия его образования равна 49,0 кДж/моль.

Задача 3-3. Рассчитайте стандартную внутреннюю энергию образования жидкого бензола при 298 К. если стандартная энтальпия его образования равна 49,0 кДж/моль.



$$\Delta_f H_{298\text{ К}} = \Delta_f U_{298\text{ К}} + p \cdot \Delta V = \Delta_f U_{298\text{ К}} + p \cdot (V_{\text{C}_6\text{H}_6\text{ ж}} - V_{\text{H}_2\text{ газ}} - V_{\text{ТВ}})$$

$$\Delta_f H_{298\text{ К}} \approx \Delta_f U_{298\text{ К}} + p \cdot (-V_{\text{H}_2\text{ газ}}) \approx \Delta_f U_{298\text{ К}} - 3 \cdot n_{\text{H}_2} RT$$

$$\Delta_f U_{298\text{ К}} \approx 49000 + 3 \cdot 8,314 \cdot 298 \approx 56432 \text{ Дж/моль} \\ = 56,43 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: стандартную внутреннюю энергию образования жидкого бензола при 298 К равна +56,43 кДж/моль, реакция образования бензола при  $V = \text{const}$  или  $P = \text{const}$  – эндотермическая (теплота поглощается системой от

Задача 3-8. Найдите  $\Delta_r H^\circ_{298 \text{ К}}$  для реакции



если известны следующие стандартные теплоты сгорания:

метана: ( $\Delta_r H_1 = 890,6$  кДж/моль),

водорода: ( $\Delta_r H_4 = 285,8$  кДж/моль),

хлорметана: ( $\Delta_r H_2 = 689,8$  кДж/моль),

и теплота образования  $\text{HCl}_{\text{(газ)}}$ : ( $\Delta_f H_{\text{HCl}} = 92,3$  кДж/моль).

Считать, что хлорметан сгорает до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ .

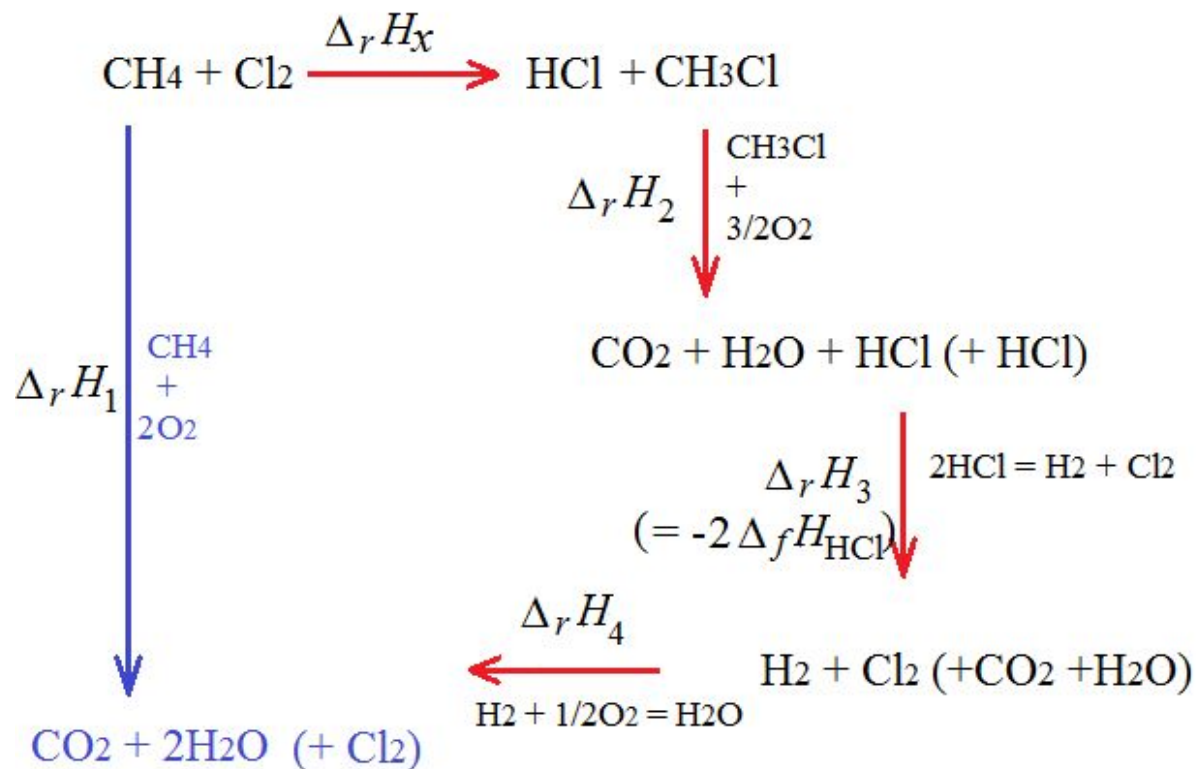
Задача 3-8. Найдите  $\Delta_r H^\circ_{298\text{ K}}$  для реакции  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ , если известны следующие стандартные теплоты сгорания:

метана: ( $\Delta_r H_1 = 890,6$  кДж/моль), водорода: ( $\Delta_r H_4 = 285,8$  кДж/моль),

хлорметана: ( $\Delta_r H_2 = 689,8$  кДж/моль), и  $\Delta_f H_{\text{HCl}} = 92,3$  кДж/моль.

Считать, что хлорметан сгорает до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ .

Решение:



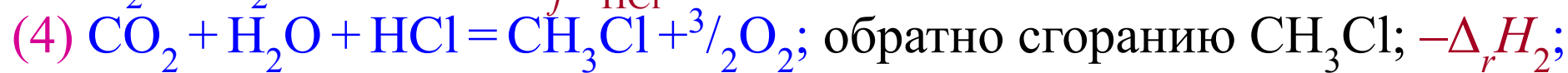
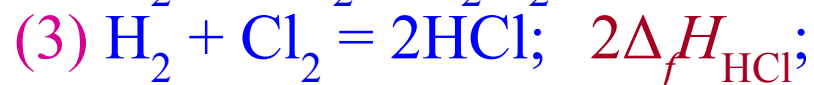
$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_x + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 + \Delta_r H_4$$

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_x + \Delta_r H_2 - 2 \Delta_f H_{\text{HCl}} + \Delta_r H_4$$

$$\Delta_r H_x = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + 2 \Delta_f H_{\text{HCl}} - \Delta_r H_4$$

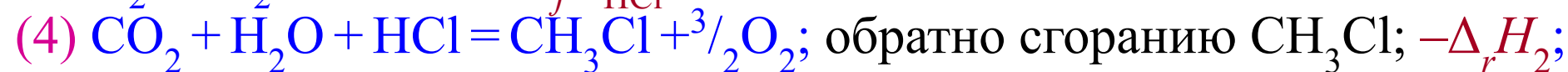
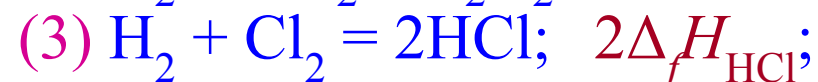
№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.

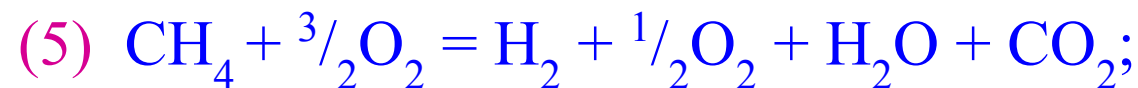
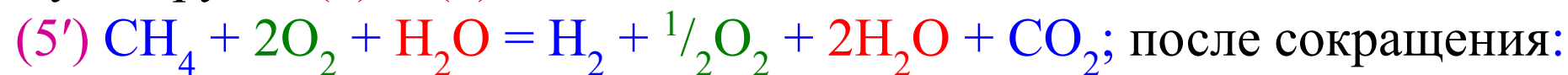


№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.



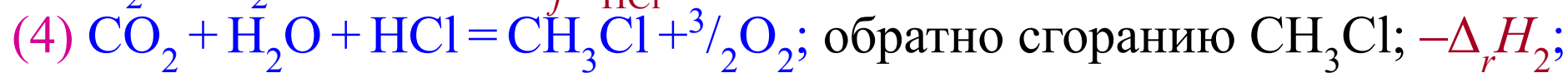
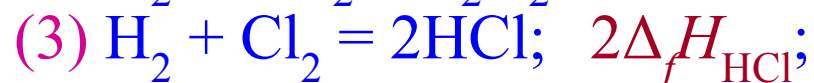
Суммируем: (1) + (2).



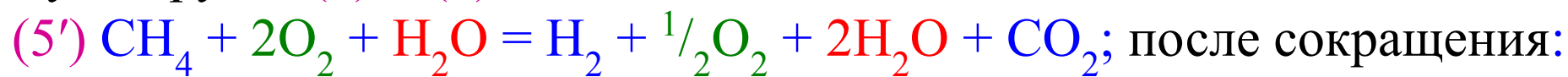


№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.

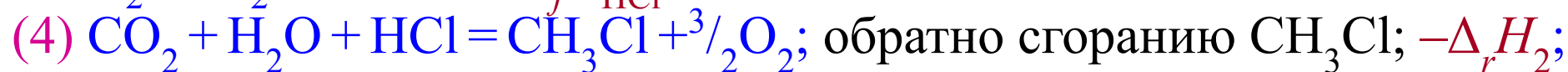
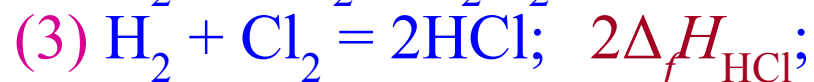


Суммируем: (1) + (2).

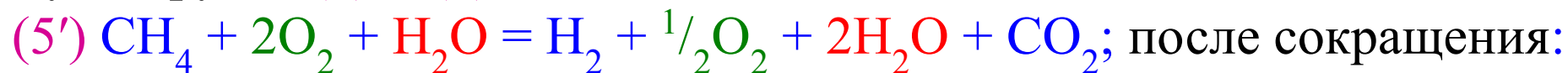


№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.

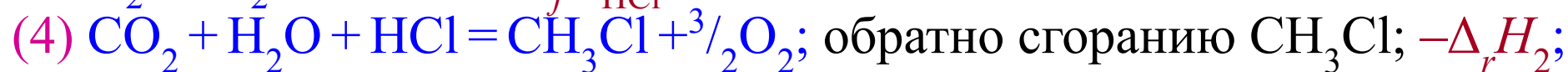
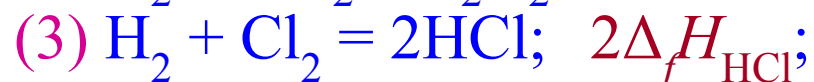


Суммируем: (1) + (2).

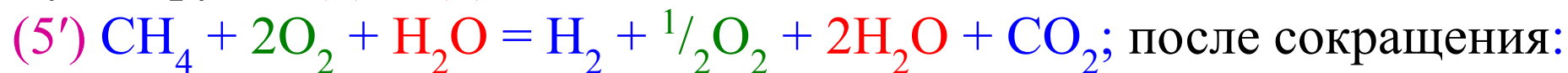


№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.

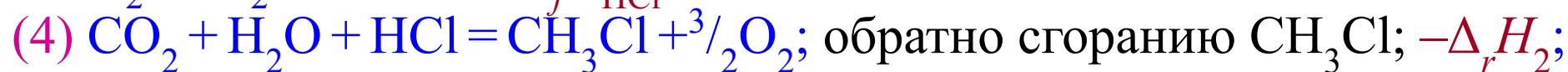
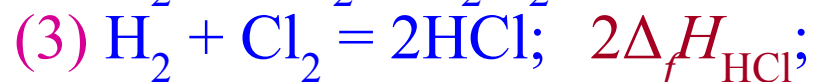


Суммируем: (1) + (2).

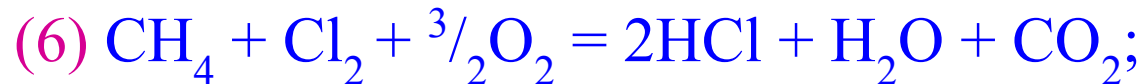
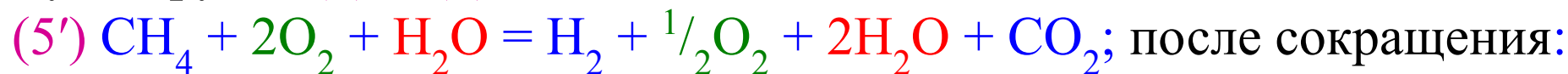


№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.

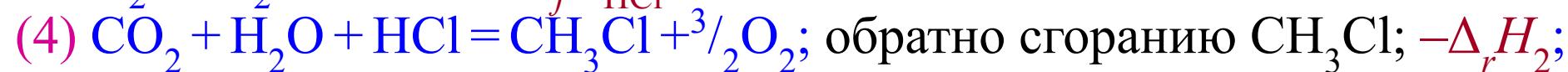
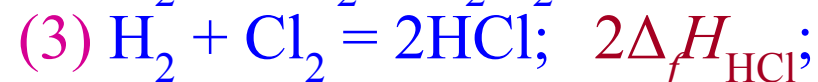


Суммируем: (1) + (2).

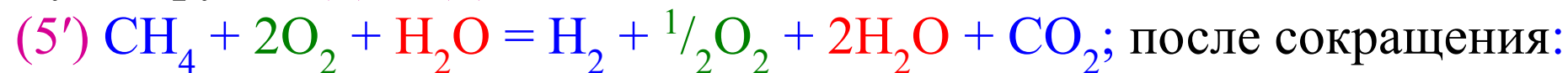


№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.

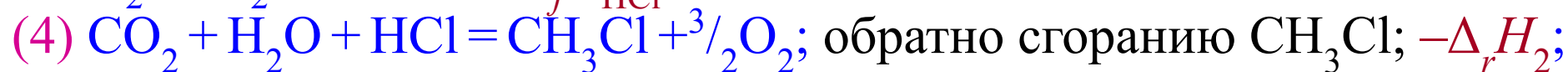
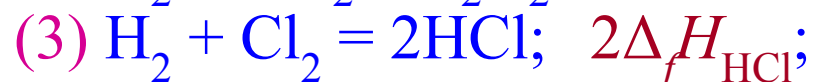


Суммируем: (1) + (2).

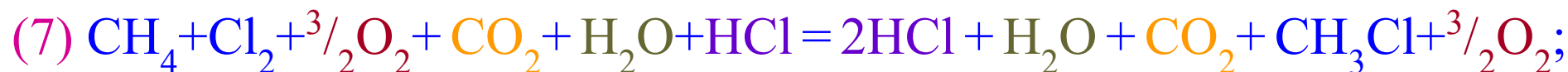
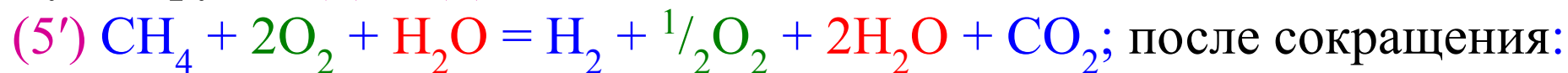


№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.

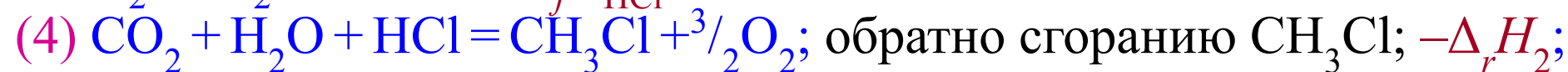
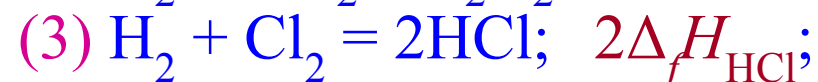


Суммируем: (1) + (2).

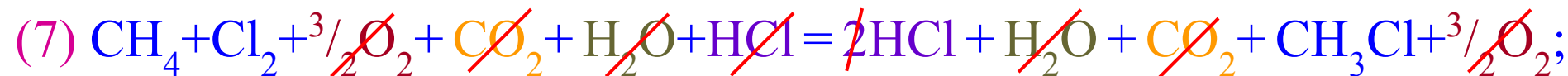
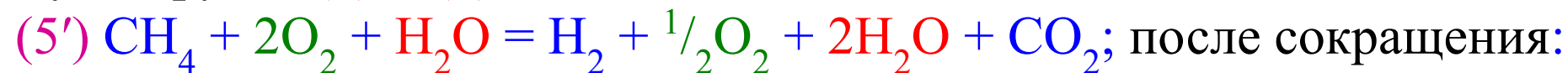


№ 3-8. Решение. «II способ». Есть реакция:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ .

Получим те же продукты, осуществляя последовательно превращения, «взяв займы» некоторые реагенты. Если сложение этих реакций даст исходную реакцию, то выбор реакций корректен.



Суммируем: (1) + (2).



После сокращения получаем исходную реакцию:



$$\Delta_r H_x = \Delta_r H_1 + (-\Delta_r H_4) + 2\Delta_f H_{\text{HCl}} + (-\Delta_r H_2) = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_4 + 2\Delta_f H_{\text{HCl}} -$$

Задача 3-8\*. Изменим последнюю строчку условия

Найдите  $\Delta_r H^\circ_{298 \text{ К}}$  для реакции



если известны следующие стандартные теплоты сгорания:

метана:  $(\Delta_r H_1)$ ,

водорода:  $(\Delta_r H_4)$ ,

хлорметана:  $(\Delta_r H_2)$ ,

и теплота образования  $\text{HCl}_{(\text{газ})}$ :  $(\Delta_f H_{\text{HCl}})$ .

**Считать, что хлорметан сгорает до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cl}_2$ .**

**Будет ли иметь решение задача в таком варианте?**

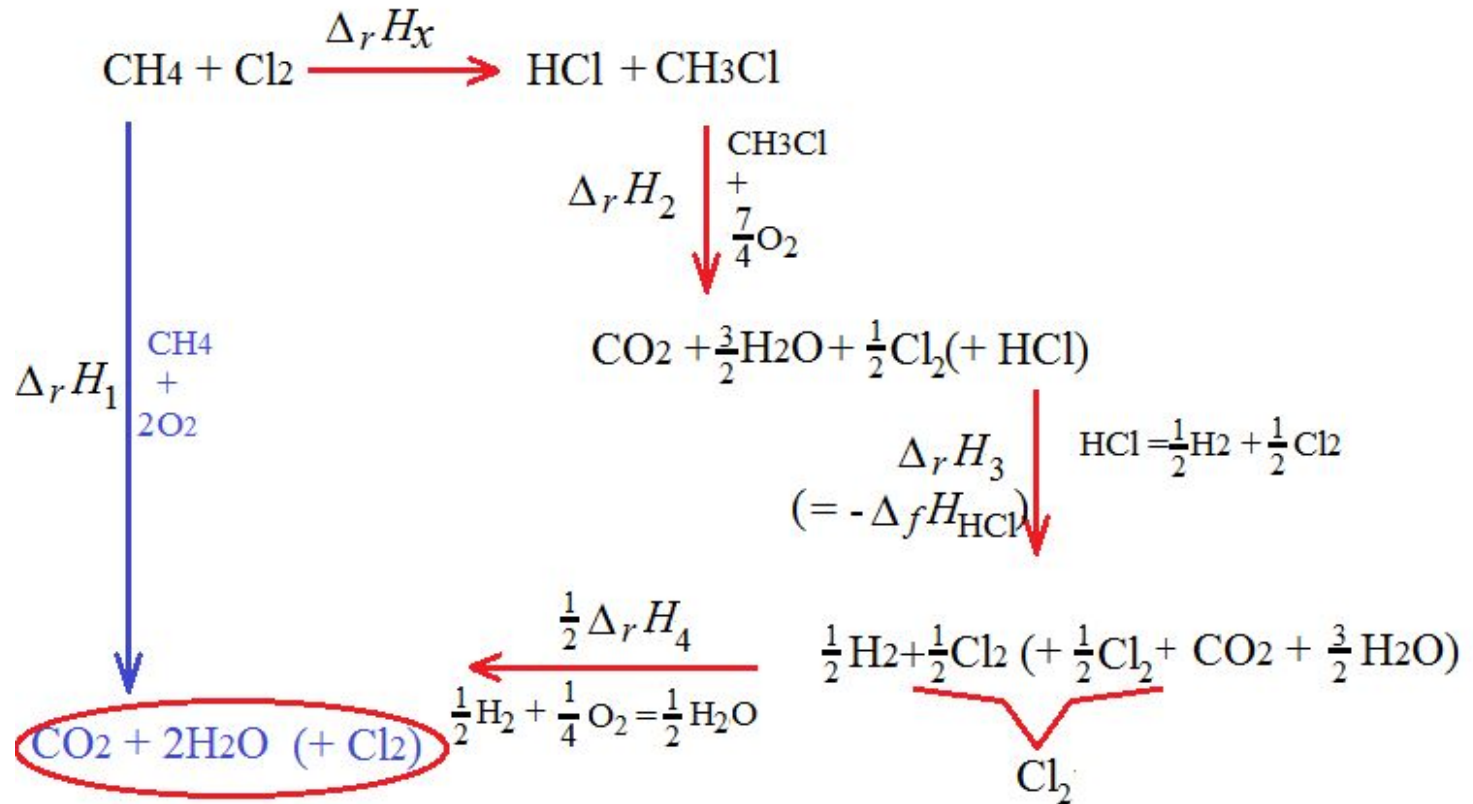


№ 3-8\*. Найдите  $\Delta_r H^\circ_{298\text{ K}}$  для реакции  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$ , если известны следующие стандартные теплоты сгорания:

метана:  $(\Delta_r H_1)$ , водорода:  $(\Delta_r H_4)$ , хлорметана:  $(\Delta_r H_2)$ , и теплота образования  $\text{HCl}_{(\text{газ})}$ :  $(\Delta_f H_{\text{HCl}})$ . **Считать, что хлорметан сгорает до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cl}_2$ .**

Будет ли иметь решение задача в таком варианте?

Решение.

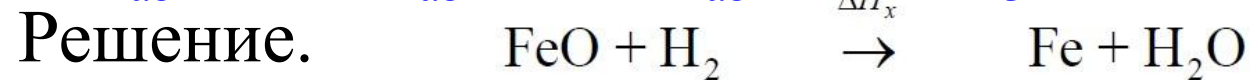
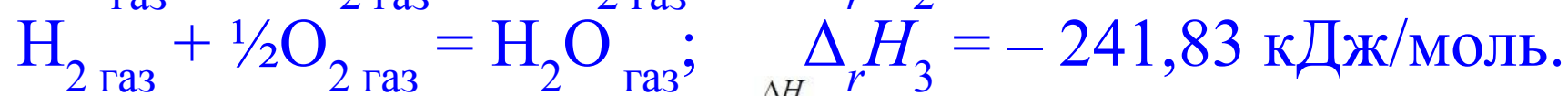
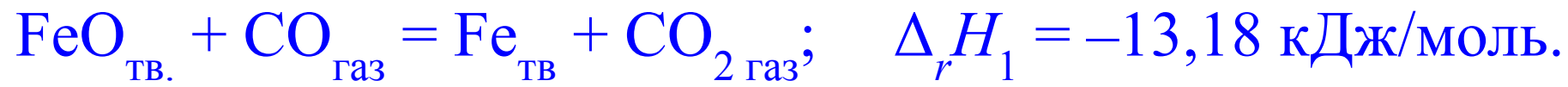


$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_x + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 + \frac{1}{2}\Delta_r H_4$$

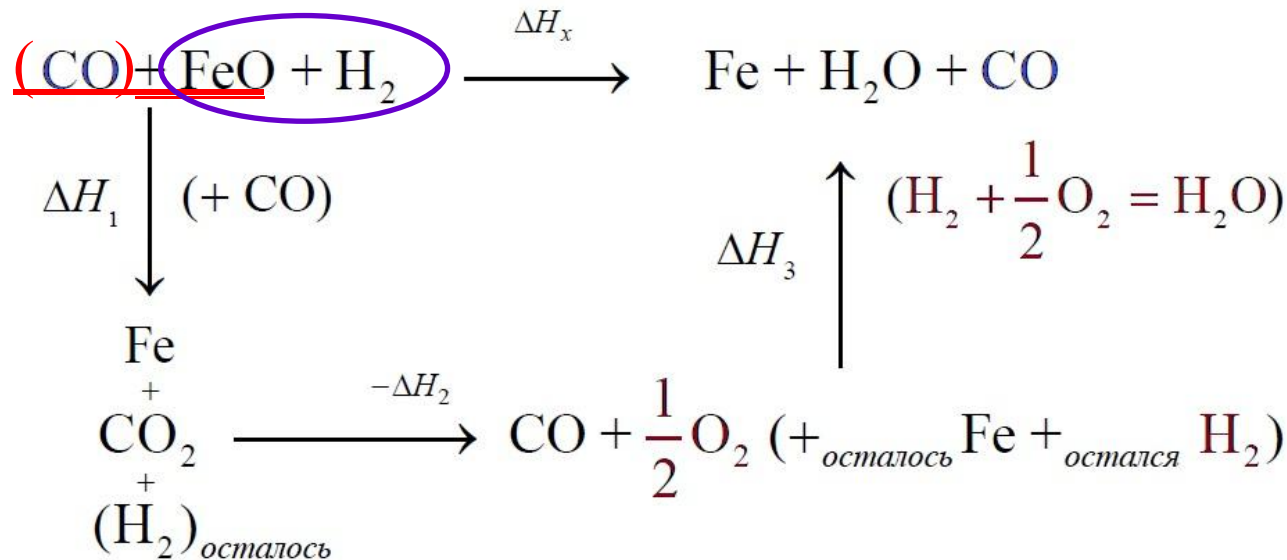
$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_x + \Delta_r H_2 - \Delta_f H_{\text{HCl}} + \frac{1}{2}\Delta_r H_4$$

$$\Delta_r H_x = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + \Delta_f H_{\text{HCl}} - \frac{1}{2}\Delta_r H_4$$

Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих величин:



*Ничего не изменится, если слева и справа добавить CO. Тогда*



Итого:  $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3$