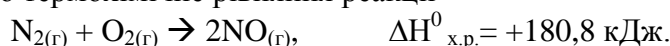


## ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ з теми 3 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ І ТЕРМОХІМІЇ

Довідкові дані щодо величин стандартних ентальпій утворення  $\Delta H_{298, \text{утв}}^0$ , ентропій утворення  $S_{298, \text{утв}}^0$ , енергій Гіббса утворення речовин  $\Delta G_{298, \text{утв}}^0$ , наводяться в тексті ОДЗ для групи ЕК.

**Приклад 3.1.** Визначити кількість теплоти, що поглинається при утворенні 11,2 л NO за стандартних умов, якщо тепловий ефект реакції  $\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = +180,8$  кДж.

**Розв'язок.** Складаємо термохімічне рівняння реакції



Обчислюємо кількість речовини NO:

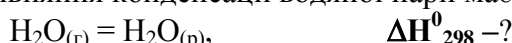
$$v(\text{NO}) = V/V_M = 11,2 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,5 \text{ моль.}$$

З урахуванням рівняння, яке зв'язує довільну кількість теплоти з тепловим ефектом реакції, маємо:

$$Q = -\Delta H \cdot v = -180,8 \text{ кДж/моль} \cdot 0,5 \text{ моль} = -90,4 \text{ кДж.}$$

**Приклад 3.2.** Обчислити ентальпію конденсації водяної пари. Чи виділяється при цьому теплота?

**Розв'язок.** Термохімічне рівняння конденсації водяної пари має вигляд:



Скористаємося наслідком закону Гесса і довідниковими даними (табл. ОДЗ):

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) = -241,8 - (-285,8) = +44 \text{ кДж.}$$

У результаті конденсації водяної пари ентальпія зростає ( $\Delta H_{298}^0 > 0$ ), тобто система поглинає теплоту, тому процес конденсації є ендотермічним.

**Приклад 3.3.** Скласти термохімічне рівняння реакції згоряння етанолу, якщо відомо, що при спалюванні 4,6 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  виділяється 136,7 кДж теплоти.

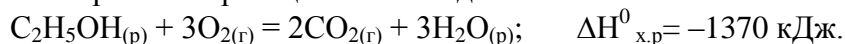
**Розв'язок.** Для складання термохімічного рівняння необхідно обчислити тепловий ефект реакції у розрахунку на 1 моль  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Знайдемо кількість речовини етанолу:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m/M = 4,6 / 46 = 0,1 \text{ моль.}$$

Відповідно до умови задачі кількість теплоти  $Q = 136,7$  кДж, тоді тепловий ефект реакції

$$\Delta H = -Q / v = -136,7 / 0,1 = -1367 \text{ кДж/моль.}$$

Термохімічне рівняння реакції має вигляд:

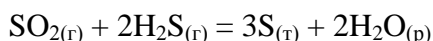


**Приклад 3.4.** Обчислити тепловий ефект реакції між сульфур (IV) оксидом і сірководнем за даними ентальпій утворення речовин (кДж/моль):

$$\Delta H_{\text{f}}^0(\text{SO}_2) = -296,9; \quad \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{S}) = -20,15; \quad \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O})_{(\text{p})} = -285,84.$$

Чи належить ця реакція до екзотермічних?

**Розв'язок.** Для заданої реакції



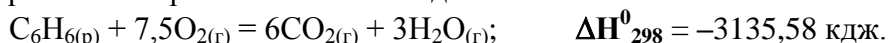
тепловий ефект обчислюється за наслідком закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 3\Delta H_{\text{f}}^0(\text{S}) + 2\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{SO}_2) - 2\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{S}) = \\ &= 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Оскільки в результаті реакції ентальпія системи зменшується ( $\Delta H_{298}^0 < 0$ ), то відбувається виділення теплоти, отже, реакція екзотермічна.

**Приклад 3.5.** Тепловий ефект реакції згоряння 1 моль рідкого бензену з утворенням карбон диоксиду і водяної пари дорівнює  $-3135,58$  кДж. Написати термохімічне рівняння і обчислити ентальпію утворення  $C_6H_{6(p)}$ .

**Розв'язок.** Термохімічне рівняння має вигляд:



Згідно із законом Гесса тепловий ефект цієї реакції:

$$\Delta H^0_{298} = 6\Delta H^0_f(CO_2) + 3\Delta H^0_f(H_2O_{(r)}) - \Delta H^0_f(C_6H_{6(p)}) - 7,5\Delta H^0_f(O_2),$$

звідки ентальпія утворення рідкого бензену:

$$\Delta H^0_f(C_6H_{6(p)}) = 6\Delta H^0_f(CO_2) + 3\Delta H^0_f(H_2O_{(r)}) - 7,5\Delta H^0_f(O_2) - \Delta H^0_{298}.$$

Користуючись довідковими даними щодо ентальпій утворення відповідних речовин (табл. ОДЗ), одержимо:

$$\Delta H^0_f(C_6H_{6(p)}) = 6 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-241,83) - 7,5 \cdot 0 - (-3135,58) = +49,03 \text{ кДж/моль.}$$

**Приклад 3.6.** Обчислити енергію зв'язку, або енергію дисоціації молекули  $O_2$ , якщо за довідковими даними  $\Delta H^0_{f,O} = +247,5$  кДж/моль.

**Розв'язок.** Перебіг хімічної реакції супроводжується руйнуванням одних хімічних зв'язків і утворенням інших, тому за відомими величинами енергії зв'язків можна обчислити ентальпію хімічної реакції або, навпаки, за відомим значенням ентальпії – енергію зв'язку. Рівняння дисоціації молекули кисню на два атоми:



Виходячи з наслідку закону Гесса, знайдемо ентальпію процесу дисоціації молекули  $O_2$ :

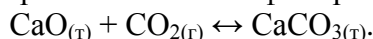
$$\Delta H^0_{\text{дис}}(O_2) = 2\Delta H^0_f(O) - \Delta H^0_f(O_2) = 2 \cdot 247,5 - 0 = +495 \text{ кДж/моль,}$$

Енергія зв'язку дорівнює тепловому ефекту дисоціації молекули на атоми:

$$E_{O-O} = E_{\text{дис}}(O_2) = \Delta H^0_{\text{дис}}(O_2).$$

**Приклад 3.7.** Визначити інтервал температур, за яких реакція  $CaO + CO_2 = CaCO_3$  протікає у прямому напрямку, а за яких – у зворотному.

**Розв'язок.** На основі довідкових даних щодо ентальпій та ентропій утворення відповідних речовин обчислимо змінення ентропії і тепловий ефект реакції



Оскільки ентропія є функцією стану, її змінення внаслідок хімічної реакції  $\Delta S^0_{x.p.}$  дорівнює різниці ентропій утворення продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{x.p.} &= S^0_f(CaCO_3) - S^0_f(Ca) - S^0_f(CO_2) = \\ &= 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5 \text{ Дж/моль К} = -0,1605 \text{ кДж/моль К.} \end{aligned}$$

Згідно із законом Гесса розрахуємо тепловий ефект:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{x.p.} &= \Delta H^0_f(CaCO_3) - \Delta H^0_f(Ca) - \Delta H^0_f(CO_2) = \\ &= -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Для заданої реакційної системи ( $CaO_{(r)} + CO_{2(r)} \leftrightarrow CaCO_{3(r)}$ ) пряма реакція – екзотермічна ( $\Delta H^0_{x.p.} < 0$ ), вона супроводжується зменшенням ентропії ( $\Delta S^0_{x.p.} < 0$ ).

Можна зробити попередній висновок, що за низьких температур ( $T < T_{\text{рівн}}$ ) самочинно буде протікати саме пряма реакція, а за високих ( $T > T_{\text{рівн}}$ ) – зворотна. Однак точнішу відповідь одержимо на підставі розрахунків енергії Гіббса. За стандартних умов ( $T = 298$  К) змінення енергії Гіббса залежить від співвідношення ентальпійного і ентропійного факторів:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H - T \cdot \Delta S = -178,1 - 298 \cdot (-0,1605) = -130,3 \text{ кДж/моль К.}$$

Як показують розрахунки, внаслідок прямої реакції енергія Гіббса зменшується ( $\Delta G^0_{298} < 0$ ), що доводить можливість самочинного перебігу реакції.

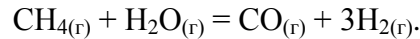
Для визначення рівноважної температури, при якій відбувається зміна знака енергії Гіббса, скористаємося умовою  $T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S$ , і будемо вважати, що  $\Delta H^0_{x.p.}$  і  $\Delta S^0_{x.p.}$  мало змінюються при підвищенні температури. Тоді

$$T_{\text{рівн}} = \frac{-178,1}{-0,1605} = 1109,7\text{К.}$$

Отже, при температурах, нижче 1109,7 К самочинно буде протікати пряма реакція, а вище 1109,7 К – зворотна.

**Приклад 3.8.** На основі довідкових даних щодо значень ентропії утворення відповідних речовин обчислити ентропію реакції конверсії метану.

**Розв'язок.** Ентропія реакції конверсії метану проходить згідно з рівнянням



Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, можна якісно оцінити змінення ентропії: вона повинна зростати ( $\Delta S^0_{\text{x.p.}} > 0$ ), оскільки в результаті реакції утворюється більша кількість газових молекул, ніж вступає в реакцію. Це свідчить про посилення неупорядкованості системи і, як наслідок, – про збільшення ентропії.

Ентропія – функція стану, тому її змінення визначається тільки початковим і кінцевим станами системи:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{\text{x.p.}} &= S^0_{298}(\text{CO}) + 3S^0_{298}(\text{H}_2) - S^0_{298}(\text{CH}_4) - S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,70 = +214,39 \text{ Дж / К.} \end{aligned}$$

Як підтверджують розрахунки, ентропія системи в результаті реакції дійсно зростає,  $\Delta S^0_{\text{x.p.}} > 0$ .