

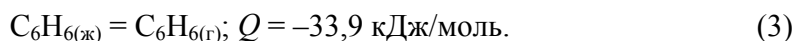
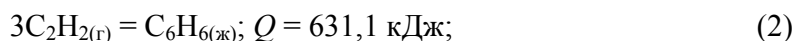
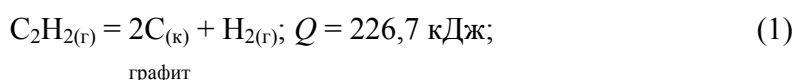
О. В. Архангельская, И. А. Тюльков

МГУ им. М. В. Ломоносова

Трудная задача? Начнем по порядку...

Как показывает практика, термохимия — один из наиболее трудных для абитуриентов разделов химии. Для решения задач по термохимии необходимо знать такие понятия, как «тепловой эффект реакции», «стандартная теплота образования вещества», «стандартная теплота сгорания химического соединения», «энергия связи», а также закон Гесса и следствия из него. Рассмотрим несколько типичных задач.

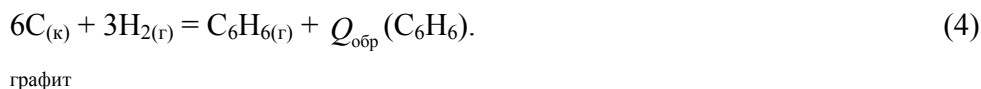
Задача 1. *Известны тепловые эффекты следующих реакций:*



Рассчитайте теплоту образования газообразного бензола из графита и водорода. (МГУ, Факультет почвоведения, Абитуриент-2002.)

Решение

Стандартная теплота образования вещества равна тепловому эффекту реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях (при давлении равном 1 атм и заданной температуре). Следовательно, необходимо найти тепловой эффект реакции:



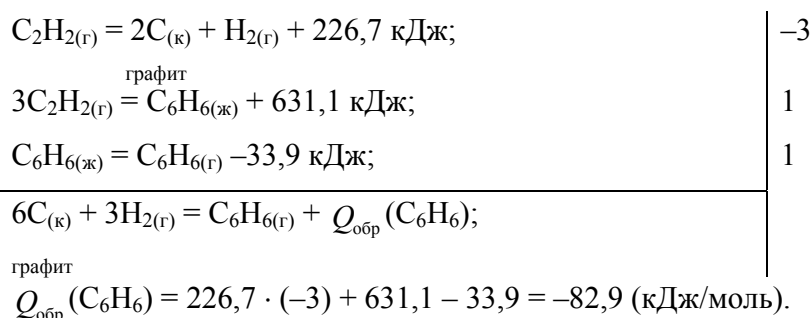
Согласно закону Гесса **тепловой эффект реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов и не зависит от пути перехода.**

Закон Гесса позволяет оперировать термохимическими уравнениями, как алгебраическими выражениями, т. е. на его основе путем комбинации уравнений реакций с известными тепловыми эффектами можно вычислить неизвестный тепловой эффект суммарной реакции.

Уравнение (4) можно получить путем алгебраического сложения уравнений, представленных в условии, почленно умножив их на определенные числа. Поскольку алгебраические операции с термохимическими уравнениями вызывают, как правило, затруднения у абитуриентов, остановимся на этом более подробно.

Для того чтобы подобрать множители к термохимическим уравнениям (1) – (3) с известными тепловыми эффектами, следует сопоставить их с уравнением (4). Комбинируя уравнения реакций, указанные в условии задачи, необходимо добиться того, чтобы в левой части уравнения (4) было 6

моль графита. Для этого уравнение (1) почленно умножим на -3 . Множители для уравнений (2) и (3) равны 1, так как в каждом из них, как и в уравнении (4), фигурирует 1 моль бензола (и газообразного, и жидкого). Коэффициенты перед $C_6H_{6(ж)}$ в уравнениях (2) и (3) равны, что позволит сократить это слагаемое в суммарном уравнении. Таким образом, получаем¹:



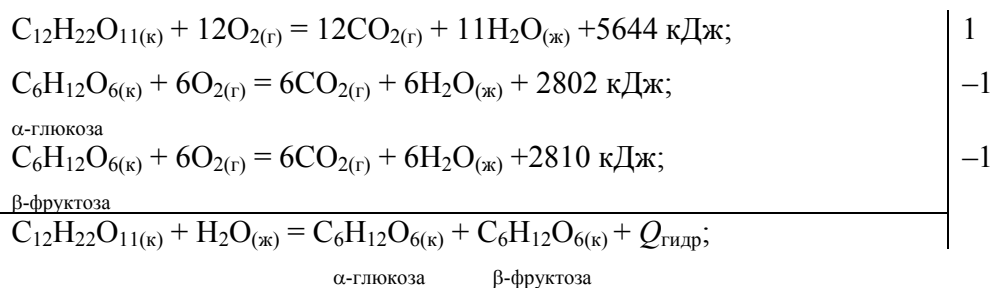
Ответ: $Q_{обр}(C_6H_6) = -82,9$ кДж/моль.

Задача 2. Теплоты сгорания α -глюкозы, β -фруктозы и сахарозы при $25^\circ C$ равны 2802, 2810, 5644 кДж/моль соответственно. Рассчитайте теплоту гидратации сахарозы. (МГУ, Химический факультет, Абитуриент-2001.)

Решение

Теплота сгорания вещества — это теплота сгорания 1 моль данного вещества в кислороде до соответствующих оксидов (исключение составляют N_2 , HCl и др.) при стандартных условиях.

Запишем термохимические уравнения сгорания α -глюкозы, β -фруктозы и сахарозы и уравнение гидратации сахарозы (тепловой эффект этой реакции необходимо определить), а затем будем действовать по алгоритму, описанному в решении задачи 1:



$$Q_{гидр} = 5644 - 2802 - 2810 = 32 \text{ (кДж/моль)}.$$

Ответ: $Q_{гидр} = 32$ кДж/моль.

Задача 3. При окислении 54 г алюминия кислородом выделяется 1675,5 кДж теплоты, а при взаимодействии 32 г Fe_2O_3 с алюминием выделяется 170,84 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования оксида железа(III). (МГУ, Химический факультет, Абитуриент-2002.)

¹ Советуем читателям самостоятельно проверить, действительно ли при сложении уравнений (1) – (3), почленно умно-

Решение

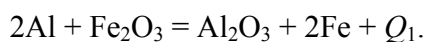
Эту задачу можно решить двумя способами.

Способ 1

Теплоту образования оксида железа(III) можно найти, воспользовавшись следствием из закона Гесса: стандартная теплота реакции равна разности сумм стандартных теплот образования продуктов (с учетом коэффициентов) и стандартных теплот образования исходных веществ (с учетом коэффициентов):

$$Q_{\text{реакции}}^0 = \sum Q_{\text{обр. продуктов}}^0 - \sum Q_{\text{обр. исх. веществ}}^0$$

Напишем уравнение реакции:



По определению стандартная теплота образования простого вещества в стандартном состоянии равна нулю, поэтому

$$Q_1 = Q_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

Отсюда:

$$Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = Q_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - Q_1.$$

По условию задачи при окислении 2 моль (54/27) алюминия выделяется 1675,5 кДж теплоты:



Следовательно, по определению теплоты образования вещества $Q_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1675,5$ кДж/моль.

Находим Q_1 :

$$32/160 \text{ моль } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ ————— } 170,84 \text{ кДж};$$

$$1 \text{ моль } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ ————— } Q_1;$$

$$Q_1 = 854,2 \text{ кДж}.$$

$$\text{Итак, } Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1675,5 - 854,2 = 821,3 \text{ (кДж/моль)}.$$

Способ 2

По условию задачи при окислении 2 моль Al выделяется 1675,5 кДж теплоты. Тогда согласно уравнению реакции (1) количество теплоты Q_1 выделяется при окислении 4 моль Al:



Следовательно,

$$Q_1 = 1675,5 \cdot 2 = 3351 \text{ (кДж/моль)}.$$

женных на указанные числа, получается уравнение (4).

Аналогично проведем расчеты по уравнению реакции (2):



$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 32/160 = 0,2 \text{ (моль)};$$

$$Q_2 = 170,84 \cdot 5 = 854,2 \text{ (кДж/моль)}.$$

Теплоту образования оксида железа(III) можно рассчитать как тепловой эффект реакции (3):



Для получения уравнения (3) необходимо сложить термохимические уравнения (1) и (2), умноженные на коэффициенты 0,5 и -1 соответственно. Следовательно,

$$Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,5Q_1 - Q_2 = 821,3 \text{ (кДж/моль)}.$$

$$\text{Ответ: } Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 821,3 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 4. При сгорании 6 г этана выделилось 312 кДж теплоты. При сгорании 34,4 г смеси пентана и гептана выделилось 1680 кДж теплоты. Каково молярное соотношение пентана и гептана в смеси, если известно, что в гомологическом ряду алканов теплота сгорания увеличивается на 660 кДж на каждый моль CH_2 -групп? (МГУ, ФФМ, 2002.)

Решение

Определим теплоту сгорания этана:

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = 6/30 = 0,2 \text{ (моль)},$$

следовательно, при сгорании 1 моль этана выделится 1560 кДж ($312/0,2$) теплоты.

Пентан C_5H_{12} отличается от этана C_2H_6 на три гомологические разности CH_2 , следовательно, теплота сгорания пентана равна:

$$1560 + 660 \cdot 3 = 3540 \text{ (кДж/моль)}.$$

Теплота сгорания гептана C_7H_{16} равна:

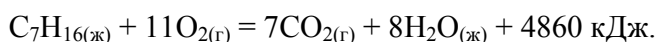
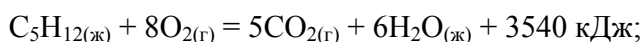
$$1560 + 660 \cdot 5 = 4860 \text{ (кДж/ моль)}.$$

Пусть в смеси было x моль пентана и y моль гептана.

Масса смеси:

$$72x + 100y = 34,4. \quad (1)$$

Составим термохимические уравнения сгорания углеводородов:



Количество теплоты, которое выделилось при сгорании смеси:

$$3540x + 4860y = 1680. \quad (2)$$

Решив систему уравнений (1) и (2), получим, что $x = y = 0,2$ моль. Следовательно, $n(\text{C}_5\text{H}_{12}):n(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 1:1$.

Ответ: $n(\text{C}_5\text{H}_{12}):n(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 1:1$.

Задача 5. Теплота образования OF_2 из простых веществ при стандартных условиях составляет 22 кДж/моль. Рассчитайте энергию связи $\text{O}-\text{F}$ в молекуле фторида кислорода, если энергии связей в молекулах O_2 и F_2 составляют соответственно 498 и 159 кДж/моль. (МГУ, Биологический факультет, 2001.)

Решение

По определению стандартной теплоты образования вещества запишем термохимическое уравнение (1):



Энергия связи — энергия (теплота), которая выделяется при образовании 1 моль вещества из атомов². В многоатомной молекуле (CH_4 , NH_3 , H_2O и т. д.) энергия связи может быть определена формально как частное от деления теплоты реакции образования 1 моль молекул из атомов на число связей.

В соответствии с определением энергии связей составим термохимические уравнения образования молекул O_2 , F_2 и OF_2 из атомов:



Величина Q_x в уравнении (4) — это и есть энергия связи $\text{O}-\text{F}$. Для нахождения теплового эффекта Q_x воспользуемся алгоритмом из решения задачи 1. Получаем:

$$Q_x = 0,25 \cdot 498 + 0,5 \cdot 159 + 0,5 \cdot 22 = 215 \text{ (кДж/моль).}$$

Ответ: $E_{\text{св}}(\text{O}-\text{F}) = 215 \text{ кДж/моль.}$

Задача 6. При нагревании смеси 1,6 моль брома с избытком бутана образовались два монобромпроизводных и поглотилось 16,8 кДж. При нагревании такого же количества исходной смеси до более высокой температуры поглотилось 17,2 кДж. В обоих случаях бром прореагировал полностью. Известно, что при образовании 1-бромбутана из простых веществ выделяется на 4,0 кДж/моль меньше, чем при образовании 2-бромбутана. Найдите теплоты реакций образования обоих монобромпроизводных и выход 1-бромбутана во втором случае, если в первом случае он составил 37,5 %.

² Или требуется для разрыва данной связи.

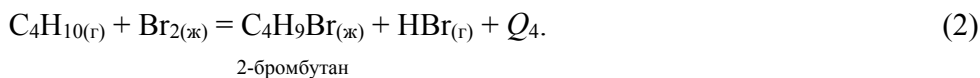
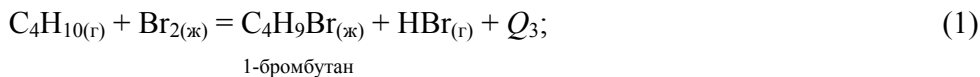
Теплоты реакций можно считать не зависящими от температуры. (МГУ, Высший колледж наук о материалах, 1998.)

Решение

Способ 1

Пусть Q_1 — теплота образования 1-бромбутана, а Q_2 — теплота образования 2-бромбутана. По условию задачи $Q_2 - Q_1 = 4$ кДж/моль.

В задаче требуется найти тепловые эффекты Q_3 и Q_4 следующих реакций:



Согласно следствию из закона Гесса

$$Q_3 = Q_1 + Q_{\text{обр}}(\text{HBr}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_4\text{H}_{10}); \quad (3)$$

$$Q_4 = Q_2 + Q_{\text{обр}}(\text{HBr}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_4\text{H}_{10}). \quad (4)$$

Вычитая выражение (4) из выражения (3) получаем:

$$Q_3 - Q_4 = Q_1 - Q_2 = -4.$$

По условию задачи в первом случае (при более низкой температуре) на получение 1-бромбутана израсходовалось 0,6 моль ($1,6 \cdot 0,375$) брома, тогда на получение 2-бромбутана был израсходован 1 моль брома.

Пусть во втором случае (при более высокой температуре) на получение 1-бромбутана пошло x моль брома. Исходя из этого, получим систему из трех уравнений с тремя неизвестными:

$$\begin{cases} -16,8 = 0,6Q_3 + Q_4 \\ -17,2 = xQ_3 + (1,6 - x)Q_4 \\ Q_3 - Q_4 = -4 \end{cases}$$

Решив эту систему, получим:

$$Q_3 = -13 \text{ кДж/моль}, Q_4 = -9 \text{ кДж/моль}, x = 0,7 \text{ моль}.$$

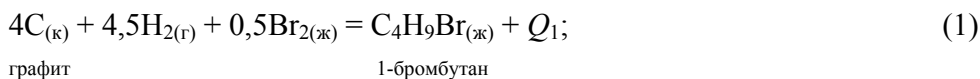
Найдем выход 1-бромбутана во втором случае:

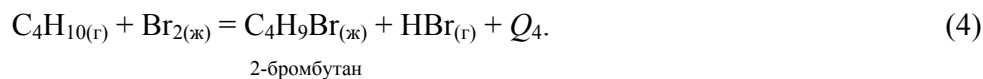
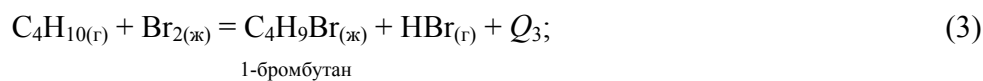
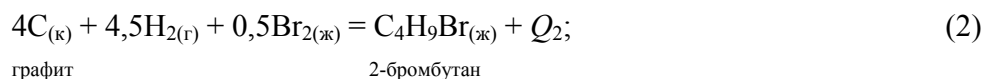
$$n(\text{Br}_2) = n(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) = x = 0,7 \text{ моль}.$$

$$\text{Таким образом, } \eta = \frac{0,7}{1,6} \cdot 100\% = 43,75\% .$$

Способ 2

Запишем термохимические уравнения всех реакций, которые указаны в условии задачи:





Из условия следует, что $Q_2 = Q_1 + 4$.

В первом случае на образование 1-бромбутана было израсходовано 0,6 моль ($1,6 \cdot 0,375$) брома, следовательно, на образование 2-бромбутана — 1 моль брома.

Обозначим теплоты образования 1-бромбутана и 2-бромбутана соответственно как $Q'_{\text{обр}}(C_4H_9Br)$ и $Q''_{\text{обр}}(C_4H_9Br)$.

Согласно следствию из закона Гесса и с учетом того, что $Q_2 = Q_1 + 4$, получаем:

$$Q_3 = Q'_{\text{обр}}(C_4H_9Br) + Q_{\text{обр}}(HBr) - Q_{\text{обр}}(C_4H_{10}) = Q_1 + Q_{\text{обр}}(HBr) - Q_{\text{обр}}(C_4H_{10});$$

$$Q_4 = Q''_{\text{обр}}(C_4H_9Br) + Q_{\text{обр}}(HBr) - Q_{\text{обр}}(C_4H_{10}) = Q_2 + Q_{\text{обр}}(HBr) - Q_{\text{обр}}(C_4H_{10}) = Q_1 + 4 + Q_{\text{обр}}(HBr) - Q_{\text{обр}}(C_4H_{10}) = Q_3 + 4.$$

Тепловой эффект реакции зависит от количества вещества реагента, поэтому в первом случае при образовании 1-бромбутана поглотилось $0,6Q_3$ кДж теплоты, а при образовании 2-бромбутана, соответственно, Q_4 кДж. В сумме поглотилось, по условию задачи, 16,8 кДж теплоты. Учитывая также то, что $Q_4 = Q_3 + 4$, получаем:

$$-16,8 = 0,6Q_3 + Q_4 = 0,6Q_3 + Q_3 + 4 = 1,6Q_3 + 4;$$

$$Q_3 = \frac{-20,8}{1,6} = -13 \text{ (кДж/моль)};$$

$$Q_4 = -13 + 4 = -9 \text{ (кДж/моль)}.$$

Допустим, что при более высокой температуре (во втором случае) образовалось x моль 1-бромбутана, тогда 2-бромбутана образовалось $(1,6 - x)$ моль.

Составим уравнение:

$$-17,2 = -13x - 9(1,6 - x).$$

Отсюда $x = 0,7$ моль. Таким образом, во втором случае образовалось 0,7 моль 1-бромбутана.

Его выход:

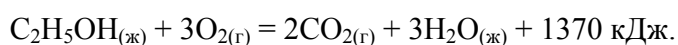
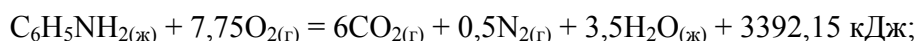
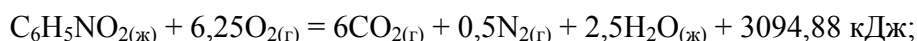
$$\eta = \frac{0,7}{1,6} \cdot 100\% = 43,75\%.$$

Ответ: $Q_3 = -13$ кДж/моль, $Q_4 = -9$ кДж/моль, $\eta = 43,75\%$.

Задача 7. При полном сгорании раствора нитробензола и анилина в этиловом спирте с массовой долей нитробензола 26,17 % выделилось 3,36 л азота (н. у.). Тепловой эффект реакции составил 1467,4 кДж. Определите массу исходного раствора, если известно, что теплоты сгорания нитробензола, анилина и этанола равны соответственно 3094,88, 3392,15 и 1370 кДж/моль. (МГУ, Факультет почвоведения, 2002.)

Решение

Запишем термохимические уравнения реакций:



Пусть в растворе было x моль (123 x г) нитробензола и y моль (93 y г) анилина, тогда

$$m(\text{р-ра}) = 123x/0,2617 = 470x \text{ (г)}.$$

Найдем количество этанола и с учетом количеств сгоревших веществ выразим тепловой эффект реакции горения раствора:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (470x - 93y - 123x)/46 = 7,54x - 2,02y;$$

$$3094,88x + 3392,15y + 1370(7,54x - 2,02y) = 1467,4;$$

$$13424,48x + 624,75y = 1467,4. \tag{1}$$

При сгорании раствора выделилось 0,15 моль (3,36/22,4) азота, т. е.

$$0,5x + 0,5y = 0,15.$$

$$\text{Следовательно, } y = 0,3 - x.$$

Подставим это значение y в уравнение (1) и, решив его, получим:

$$x = 0,1 \text{ моль}.$$

$$\text{Значит, } m(\text{р-ра}) = 470 \cdot 0,1 = 47 \text{ (г)}.$$

Ответ: 47 г.