



**М. В. Жирякова, Т. М. Рощина, О. Н. Рыжова, Л. А. Тифлова**

# **ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ БИОЛОГОВ**

**Методическое пособие  
для студентов биологического факультета МГУ  
(направление «Общая биология»)**

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/posobie-2005/>

**Под редакцией  
профессора Н. Е. Кузьменко**

**Издательство Московского университета  
2005**

УДК 541.1

ББК 24.5

Ж

**Жириякова М. В., Рощина Т. М., Рыжова О. Н., Тифлова Л. А.**

Ж Вопросы и задачи по физической химии для биологов / Под ред. проф. Н. Е. Кузьменко. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. – 128 с.

Настоящее учебное пособие предназначено, главным образом, для студентов биологического факультета МГУ (направление «Общая биология»), но будет полезно и студентам всех факультетов, в программу обучения которых входит курс физической химии.

Цель пособия – помочь студенту научиться использовать фундаментальные законы и основные уравнения физической химии в конкретных ситуациях. Это достигается только практикой решения большого набора самых различных задач. Структура пособия соответствует основным разделам программы курса. Каждый раздел состоит из ряда задач и вопросов, представляющих собой набор ситуаций, в которых нужно уметь применять полученные теоретические знания на практике.

Пособие полезно для подготовки студентов к семинарским занятиям, к контрольным работам, а также к письменному зачёту, которым завершается изучение курса физической химии студентами, обучающимися по специальности «Общая биология». В заключительных разделах пособия представлены варианты заданий письменного зачёта и контрольных работ, которые снабжены подробными решениями. Пособие содержит также программу курса и список рекомендуемой литературы.

Искренне желаем студентам успехов в изучении физической химии.

УДК 541.1

ББК 24.1

© Химический факультет МГУ, 2005.

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Программа курса «Физическая химия» .....	3
Вопросы и задачи	
Раздел 1. Основные термодинамические понятия и определения.	
Уравнение состояния. Первый закон термодинамики .....	7
Раздел 2. Термохимия .....	10
Раздел 3. Второй и третий законы термодинамики. Энтропия.	
Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса .....	18
Раздел 4. Математический аппарат термодинамики.	
Характеристические функции .....	29
Раздел 5. Применение термодинамики к фазовым равновесиям .....	34
Раздел 6. Химические равновесия .....	40
Раздел 7. Растворы неэлектролитов .....	50
Раздел 8. Растворы электролитов. Электродные процессы.	
Электродвижущие силы .....	58
Раздел 9. Кинетика химических реакций и катализ .....	69
Варианты экзаменационных билетов итогового письменного зачёта .....	79
Варианты с решениями .....	91
Варианты контрольных работ	
Тема: «Основные законы термодинамики» .....	107
Тема: «Химические и фазовые равновесия. Растворы» .....	114
Тема: «Электрохимия. Кинетика» .....	121
Рекомендуемая литература .....	127

**ПРОГРАММА**  
**курса «Физическая химия»**  
**для студентов биологического факультета**  
**(направление «Общая биология»)**

**Введение**

Предмет физической химии. Основные разделы физической химии. Роль физической химии в биологии. Основные термодинамические понятия и определения (термодинамическая система, типы систем, термодинамические параметры, обобщённые силы и обобщённые координаты, функции состояния и процессы). Понятие о термодинамическом равновесии. Равновесные (обратимые) и неравновесные процессы. Квазистатический процесс. Постулат о температуре. Абсолютная температура и эмпирическая шкала температур, международная практическая температурная шкала (МПТШ). Проблема уравнивания состояния. Уравнения состояния идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса, вириальное уравнение состояния.

**Первый закон термодинамики**

Формулировки первого закона (начала) термодинамики. Внутренняя энергия и её свойства. Зависимость внутренней энергии от температуры и объёма. Теплота и работа как формы передачи энергии. Работа расширения идеального газа при различных процессах. Энтальпия. Зависимость энтальпии от температуры. Теплоёмкость и её зависимость от температуры.

Термохимия. Закон Гесса. Измерение и вычисление тепловых эффектов химических реакций. Стандартное состояние вещества и стандартные энтальпии (тепловые эффекты) реакций. Энтальпии образования и энтальпии сгорания. Тепловые эффекты реакций в растворах. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа. Значение первого закона термодинамики для изучения процессов в живых системах.

**Второй закон термодинамики**

Формулировки второго закона (начала) термодинамики. Энтропия и её свойства. Расчёт изменения энтропии в различных равновесных процессах. Энтропия в неравновесных процессах. Абсолютное значение энтропии и её вычисление из опытных данных. Третий закон термодинамики (постулат Планка, тепловая теорема Нернста). Статистический характер второго закона термодинамики. Формула Больцмана.

**Математический аппарат термодинамики**

Фундаментальные уравнения Гиббса. Основные термодинамические функции: энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Анализ фундаментальных уравнений для энергии Гиббса и энергии Гельмгольца. Расчёт изменений энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при протекании различных процессов.

Уравнения Максвелла и их использование для вывода разных термодинамических соотношений. Характеристические функции. Общие условия равновесия, выраженные через характеристические функции. Критерии самопроизвольного протекания процесса и характеристические функции. Термодинамические потенциалы, их связь с полезной работой. Стандартные энергии Гиббса образования веществ. Таблицы термодинамических величин. Расчёт и экспериментальное определение изменения энергии Гиббса в химических реакциях. Уравнения Гиббса–Гельмгольца и их вывод. Применение термодинамического метода в биологии.

Многокомпонентные системы и системы с переменной массой. Химический потенциал идеальных и реальных систем. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процессов в многокомпонентных системах.

### **Применение термодинамики к фазовым равновесиям**

Основные понятия и определения (гомогенная и гетерогенная системы, компонент, степень свободы). Правило фаз Гиббса, его вывод. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Его вывод и применение к фазовым равновесиям в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния воды и углекислого газа. Вид диаграммы состояния бинарной системы на примере системы NaCl – H<sub>2</sub>O.

### **Химические равновесия**

Фундаментальное уравнение Гиббса и его применение к химическим равновесиям. Химическая переменная. Уравнение изотермы химической реакции, его вывод, анализ условий равновесия и самопроизвольного протекания химической реакции. Связь константы равновесия химической реакции и энергии Гиббса. Приведённая энергия Гиббса и её использование при расчётах химических равновесий. Экспериментальное определение и расчёт константы равновесия по таблицам стандартных термодинамических величин. Связь между  $K_p$ ,  $K_C$  и  $K_x$ . Вывод зависимости константы равновесия от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа. Влияние давления и температуры на состав равновесной смеси. Равновесия в реальных системах. Равновесия в гетерогенных системах. Особенности изучения химических равновесий в биохимических системах.

### **Растворы**

#### *Растворы неэлектролитов*

Определение понятия «раствор». Виды растворов. Растворимость газов в жидкостях. Зависимость растворимости газов в жидкостях от  $T$ ,  $p$  и присутствия электролитов. Закон Генри. Закон Рауля. Идеальные газовые и жидкие растворы. Реальные растворы. Коэффициенты активности. Способы выбора стандартного состояния для компонентов раствора. Симметричная и несимметричная системы сравнения.

Фазовые диаграммы: давление пара – состав раствора, состав пара и температура кипения – состав раствора, состав пара. Растворы твёрдых веществ в жидкостях. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов: относительное понижение давления пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания раствора (без вывода), повышение температуры кипения раствора (без вывода), осмотическое давление. Использование коллигативных свойств растворов для расчёта коэффициентов активности и определения молярной массы растворённых веществ. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод. Осмотический коэффициент. Значение осмотических явлений в биологии.

Понятия о парциальных мольных величинах и методах их определения. Уравнение Гиббса–Дюгема. Взаимосвязи парциальных мольных величин, активностей и коэффициентов активностей, вытекающие из уравнения Гиббса–Дюгема. Функции смешения для идеальных и реальных растворов.

### Растворы электролитов

Изотонический коэффициент. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Причины электролитической диссоциации. Гидратация ионов. Константа диссоциации слабого электролита. Активность и коэффициент активности электролита и иона. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Ионная сила раствора. Стандартное состояние растворённого электролита и растворителя. Теория Дебая–Хюккеля (без вывода). Применение теории Дебая–Хюккеля для расчёта среднего ионного коэффициента активности (первое, второе и третье приближения). Зависимость растворимости аминокислот и белков от ионной силы раствора. Полиэлектролиты.

### **Электропроводность растворов электролитов**

Удельная электропроводность и её зависимость от концентрации для слабых и сильных электролитов. Эквивалентная электропроводность и её зависимость от концентрации и разведения. Закон Кольрауша (без вывода) и подвижность ионов. Понятие о числах переноса ионов.

### **Электродные процессы. Электродвижущие силы**

Электрохимический потенциал. Условия равновесия с участием заряженных частиц. Скачок потенциала на границе металл – раствор. Контактный и диффузионный потенциал. Схема и правила записи электрохимической цепи (гальванического элемента). Электродвижущие силы (ЭДС). Электродные потенциалы. Уравнение Нернста для электродного потенциала и ЭДС цепи. Правила расчёта ЭДС цепи с помощью электродных потенциалов. Термодинамика гальванического элемента. Определение с помощью метода ЭДС энтальпии (теплового эффекта) и энтропии химической реакции. Связь константы равновесия с ЭДС. Электроды первого и второго рода, газовые электроды (водородный и кислородный электроды),

окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды). Стеклоанный электрод. Понятие о мембранном потенциале. Электроды сравнения. Классификация электрохимических цепей. Применение метода ЭДС для определения коэффициентов активности и рН растворов.

### **Кинетика химических реакций и катализ**

Скорость химической реакции и методы её экспериментального определения. Факторы, влияющие на скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики (закон действия масс). Константа скорости химической реакции. Молекулярность и порядок реакции. Кинетические уравнения необратимых (односторонних) реакций нулевого, первого, второго и *n*-го порядков. Методы определения порядка и константы скорости реакции (метод подстановки, метод Вант-Гоффа, метод Оствальда–Нойеса). Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы её экспериментального определения. Представления о сложных реакциях. Катализ. Представления о механизме действия катализаторов. Ферменты как биокатализаторы. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса–Ментен.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

### Раздел 1. Основные термодинамические понятия и определения. Уравнения состояния. Первый закон термодинамики

1-1. Приведите определение уравнения состояния.

1-2. Запишите вириальное уравнение состояния реального газа.

1-3. Для одного моля некоторого газа получена зависимость объёма от температуры и давления:  $V = k_1 T$ ,  $V = \frac{k_2}{p}$ , где  $k_1$  и  $k_2$  – постоянные (соответственно при постоянных  $p$  или  $T$ ).

Допуская существование функциональной связи между объёмом, давлением и температурой  $V = f(T, p)$  и наличие полного дифференциала этой функции, найдите уравнение состояния данного газа.

Покажите на примере этого газа, что  $\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V}$ .

1-4. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 12.5 МПа, равна 20°C. Предельное давление, которое выдерживает баллон, 20.3 МПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

1-5. Сосуд наполнен смесью кислорода и азота. При каком соотношении парциальных давлений массы обоих газов будут одинаковы?

1-6. Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа. В чем состоит различие модели идеального газа и модели газа Ван-дер-Ваальса? Поясните физический смысл поправок  $b$  и  $a/V^2$ .

1-7. Найдите  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  и  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  для газа Ван-дер-Ваальса.

1-8\*. Получите выражение для второго вириального коэффициента через параметры уравнения Ван-дер-Ваальса. Как зависит второй вириальный коэффициент от температуры?

1-9. Рассчитайте давление, под которым находятся 32 г кислорода в объёме 0.6 л при температуре 20°C, используя: а) уравнение Менделеева–Клапейрона, б) уравнение Ван-дер-Ваальса ( $a = 1.36 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ ,  $b = 0.03183 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Поясните различие между двумя результатами.

1-10\*. Дайте определение критического состояния вещества. Что такое приведённые параметры?

1-11\*. Полагая, что углекислый газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, вычислите критические параметры  $\text{CO}_2$  – температуру, давление и мольный объём. Примите, что постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса для  $\text{CO}_2$  следующие:  $a = 3.592 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ ,  $b = 0.04267 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ .



**1-12.** Одинаково или различно значение внутренней энергии термодинамической системы, а) находящейся на 1-ом и 5-ом этажах здания; б) движущейся (в лифте) или покоящейся?

**1-13.** Приведите формулировки и математические выражения первого закона термодинамики в интегральной и дифференциальной формах.

**1-14.** Дайте определение функции состояния. Являются ли теплота, внутренняя энергия и работа функциями состояния?

**1-15.** Дайте определение открытой, закрытой, адиабатически изолированной и изолированной систем. К какому типу систем можно отнести живые организмы?

**1-16.** Дайте определение и приведите классификацию термодинамических процессов.

**1-17.** Приведите примеры интенсивных и экстенсивных термодинамических параметров, которые входят в выражения для теплоты и любого вида работы.

**1-18.** Что в конце концов произойдет с любым живым организмом, если поместить его в изолированную термодинамическую систему?

**1-19.** В изолированной системе протекает реакция сгорания водорода в кислороде. Изменятся ли внутренняя энергия и энтальпия системы?

**1-20.** Покажите, в каких случаях теплота или работа равны изменению функции состояния.

**1-21.** Покажите, что для 1 моль идеального газа первый закон термодинамики может быть записан в виде:  $C_V dT = \delta Q - RT d \ln V$ .

**1-22.** Покажите, что энтальпия идеального газа не зависит от давления, если его внутренняя энергия не зависит от объёма.

**1-23.** Сколько тепла требуется, чтобы поднять температуру 10 г аргона на 10 градусов: а) при постоянном объёме; б) при постоянном давлении?

**1-24.** Запишите выражения, позволяющие рассчитать работу следующих процессов: а) изотермического, б) изохорного, в) адиабатического, г) процесса расширения газа в вакуум (против нулевого внешнего давления). Газ считайте идеальным.

**1-25.** Запишите уравнения, применяя которые можно рассчитать теплоту, работу,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  при обратимом изотермическом расширении трёх молей аргона, если объём увеличивается в четыре раза, температура равна 30°C. Укажите выбранную Вами модель.

**1-26.** Рассчитайте работу изотермического расширения 1 моль газа, подчиняющегося уравнению Бертелло  $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ , от объёма  $V$  до объёма  $2V$ .

**1-27.** При обратимом изобарном нагревании объёмы двух молей одноатомного газа и одного моля двухатомного газа увеличились на одну и ту же величину. Для какого из этих газов изменение энтальпии будет наибольшим?

**1-28.** Газ, занимающий объём  $V$ , расширяется адиабатически в вакуум до объёма  $2V$ . Как изменится внутренняя энергия газа и его температура, если газ идеальный?

**1-29.** Два газа – одноатомный и двухатомный – расширяются адиабатически и обратимо. Для какого из этих газов работа расширения будет больше, если числа молей обоих газов одинаковы, а температура в первом и втором случаях понизилась на одну и ту же величину?

**1-30.** Один моль фтороуглерода расширяется обратимо и адиабатически от объёма  $V$  до объёма  $2V$ , при этом температура уменьшается от 298.15 К до 248.44 К. Определите значение теплоёмкости  $C_V$  газа, считая его идеальным.

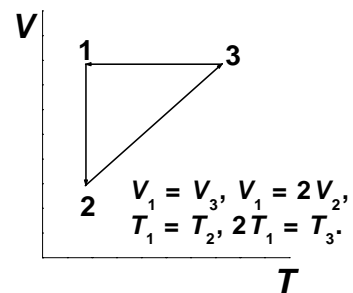
**1-31.** Десять молей аргона находятся в цилиндре с площадью поперечного сечения  $20 \text{ см}^2$  под давлением 6 атм при температуре  $25^\circ\text{C}$ . В процессе адиабатического расширения поршень в цилиндре поднимается на высоту 50 см (трение отсутствует). Вычислите конечную температуру газа.

**1-32.** В системе при постоянном объёме измерены экспериментальные зависимости внутренней энергии от температуры  $U - U_0 = f(T)$  и давления от температуры  $p = f(T)$  соответственно. Как из этих данных найти  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$  ?

**1-33.** Изобразите схематически на графике в координатах  $p - V$  изохору, изобару, изотерму и адиабату для идеального газа. Покажите, в каком процессе будет получена наибольшая работа при увеличении объёма от  $V$  до  $3V$ . Как соотносятся между собой изменения внутренней энергии одного моля идеального газа при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$  в этих процессах?

**1-34.** Заполните таблицу для обратимых процессов, изображенных на рисунке, с участием двух молей одноатомного идеального газа.

Процесс	Характер процесса	$Q$	$A$	$\Delta U$	$\Delta H$
$1 \rightarrow 2$					
$2 \rightarrow 3$					
$3 \rightarrow 1$					
$\Sigma$					



Изобразите цикл в координатах  $p = f(V)$ .

**1-35.** Найдите  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  для идеального газа. Изменится ли температура идеального газа при адиабатическом расширении в вакуум?

**1-36\*.** Найдите  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  для газа Ван-дер-Ваальса. Изменится ли температура этого газа при адиабатическом расширении в вакуум от  $V_1$  до  $V_2$  (начальная температура газа  $T_1$ )?

**1-37\*.** Найдите для идеального газа теплоёмкость при постоянной энтальпии  $C_H = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_H$ .

**1-38\*.** Используя уравнение состояния и первый закон термодинамики, выведите для идеального газа уравнение политропного процесса  $pV^n = \text{const}$ , где  $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$ ,  $C$  – теплоёмкость политропного процесса.

## Раздел 2. Термохимия

**2-1.** Согласно первому закону термодинамики теплота не является функцией состояния. Что означает в законе Гесса утверждение, что тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса? Дайте определение теплового эффекта химической реакции.

**2-2.** В закрытой системе протекает химическая реакция между газообразными веществами так, что не совершается никакой другой работы, кроме механической. Получите соотношение между тепловыми эффектами при постоянном давлении и при постоянном объёме  $Q_p - Q_v$ . Что следует учесть при выводе этого соотношения, если газы неидеальные?

**2-3.** Покажите на основе закона Гесса, что  $\Delta_r H = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i$  и  $\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_c H_i - \sum_j \nu_j \Delta_c H_j$  (индекс  $i$  относится к исходным веществам,  $j$  – к продуктам). Можно рассмотреть эти следствия закона Гесса на примере конкретной реакции.

**2-4.** Опишите возможные способы экспериментального определения энтальпии химической реакции на любых примерах.

**2-5.** Для данной химической реакции известна величина  $\Delta_r H^\circ$  при температуре  $T_1$ . Как, не проводя эксперимента, получить величину стандартной энтальпии реакции при температуре  $T_2$ ? Какие дополнительные справочные данные Вам потребуются?

**2-6.** Для реакции  $2\text{AgNO}_{3(\text{тв})} \rightarrow 2\text{Ag}_{(\text{тв})} + 2\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$  при некоторой температуре  $T$  получите соотношение между тепловыми эффектами при постоянном давлении и при постоянном объёме  $Q_p - Q_v$ .

**2-7.** Приведите примеры химических реакций, для которых при постоянных температуре и давлении  $\Delta U < \Delta H$  и  $\Delta U = \Delta H$ . Укажите выбранную Вами модель.

**2-8.** Приведите примеры химических реакций, для которых при постоянных температуре и давлении  $\Delta U > \Delta H$  и  $\Delta U = \Delta H$ . Укажите выбранную Вами модель.

**2-9.** Приведите примеры веществ природного происхождения, для которых  $\Delta_f H_T^\circ = \Delta_f U_T^\circ$ ,  $\Delta_f H_T^\circ < \Delta_f U_T^\circ$ .

**2-10.** Приведите примеры веществ природного происхождения, для которых  $\Delta_c H_T^\circ = \Delta_c U_T^\circ$ ,  $\Delta_c H_T^\circ < \Delta_c U_T^\circ$ .

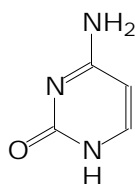
**2-11.** Дайте определение энтальпии образования вещества. Какой гипотетической реакции соответствует величина  $\Delta_f H^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{ТВ})})$ ?

**2-12.** Стандартная энтальпия образования твёрдого кальцита  $\text{CaCO}_3$  при 298 К составляет  $-1206.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Какой реакции соответствует данная величина? Поглощается или выделяется при этом энергия?

**2-13.** Стандартная энтальпия образования твёрдого сульфата лития при 298 К равна  $-1216 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Какому процессу соответствует данная величина? Запишите соответствующую реакцию. Поглощается или выделяется при этом энергия?

**2-14.** Стандартная энтальпия образования  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{ТВ})}$  при 298 К составляет  $-314.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Какому процессу соответствует данная величина? Поглощается или выделяется при этом энергия?

**2-15.** Запишите реакцию, тепловой эффект которой соответствует энтальпии образования твёрдого цитозина:



**2-16.** Каким процессам соответствуют стандартная энтальпия образования и стандартная энтальпия сгорания серина  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}_{(\text{ТВ})}$ ? Запишите соответствующие уравнения реакций.

**2-17.** Каким процессам соответствуют стандартная энтальпия образования и стандартная энтальпия сгорания молочной кислоты? Запишите соответствующие уравнения реакции.

**2-18.** Предложите способ определения стандартной энтальпии образования кристаллической фруктозы.

**2-19.** Предложите способ определения стандартной энтальпии образования твёрдого глицина.

**2-20.** Найдите разность энтальпии и внутренней энергии образования кристаллической глутаминовой кислоты при 300 К.

**2-21.** Найдите разность энтальпии и внутренней энергии сгорания кристаллического валина при 300 К.

**2-22.** При температуре 25°C переход моноклинной серы в ромбическую самопроизволен, однако он протекает слишком медленно для того, чтобы можно было произвести точные калориметрические измерения энтальпии этого процесса. Рассчитайте  $\Delta H$  перехода одной модификации в другую, используя стандартные энтальпии сгорания обеих модификаций серы при 298 К:  $\Delta_c H_{298}^{\circ}(\text{мон}) = -71.03 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta_c H_{298}^{\circ}(\text{ромб}) = -70.96 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**2-23.** При сгорании кристаллической фумаровой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$  в бомбовом калориметре при 298 К выделяется 1333 кДж на моль вещества. Изменение какой термодинамической функции непосредственно измеряется в ходе опыта – внутренней энергии или энтальпии, и какие дополнительные данные необходимы для определения стандартной энтальпии образования фумаровой кислоты?

**2-24.** Дайте определение понятия «калорийность пищевых продуктов» и предложите способ её экспериментального определения.

**2-25.** Калорийность сахара равна 4 ккал·г<sup>-1</sup>. Как экспериментально определить эту величину? Как она связана со стандартной энтальпией сгорания сахара?

**2-26.** Рассчитайте, сколько тепла выделится при полном окислении 1 т метана, полученного из биомассы, экологически чистого «топлива», в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий. Укажите, какие данные необходимы для проведения этого расчёта.

**2-27.** Энтальпии образования двух органических изомеров В' и В'' равны –15 и 15 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Какой изомер будет иметь бóльшую энергию диссоциации на атомы? Ответ обоснуйте.

**2-28.** Энтальпии образования двух органических изомеров А' и А'' равны –10 и 10 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. При сгорании какого из изомеров выделится наибольшее количество тепла? Ответ обоснуйте.

**2-29.** Найдите стандартную энтальпию образования этана при температуре 298 К, а также  $\Delta_f U_{298}^{\circ}$ , если известны следующие значения стандартных энтальпий сгорания:

Вещество	$\text{C}_{(\text{графит})}$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$
$\Delta_c H_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	–393.5	–285.8	–890.3

**2-30.** При давлении 1 атм и температуре 298 К определите тепловой эффект реакции этерификации щавелевой кислоты метиловым спиртом, протекающей по уравнению  $(\text{COOH})_{2(\text{тв})} + 2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} \rightarrow (\text{COOCH}_3)_{2(\text{ж})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ , если при

температуре 298 К стандартные мольные энтальпии сгорания  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $(\text{COOCH}_3)_2$  равны  $-60.1$ ,  $-173.65$  и  $-401.0$  ккал·моль $^{-1}$  соответственно.

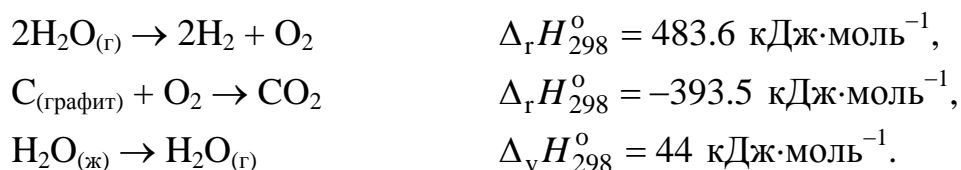
**2-31.** Энтальпия реакции  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ , протекающей в газовой фазе при 398 К, равна  $-283.0$  кДж·моль $^{-1}$ . Найдите энтальпию образования  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ , если удельная энтальпия испарения воды при 398 К равна  $539$  кал·г $^{-1}$ .

**2-32.** Стандартная теплота сгорания кристаллического *n*-N-диметиламинобензальдегида  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COH}$ , измеренная в калориметрической бомбе при постоянном объёме, составляет  $-33.6$  кДж·г $^{-1}$ . Используя стандартные энтальпии образования жидкой воды и углекислого газа, равные  $-285.8$  кДж·моль $^{-1}$  и  $-393.5$  кДж·моль $^{-1}$  соответственно, определите стандартную энтальпию образования *n*-N-диметиламинобензальдегида.

**2-33.** Получение 4.4 г пропана гидрированием пропена при 25°C и давлении 1 атм сопровождалось выделением 12.4 кДж теплоты, а при окислении полученного пропана кислородом в тех же условиях по реакции  $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 3\text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  выделилось 222.2 кДж теплоты. Определите  $\Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8)$ ,  $\Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6)$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6)$  и  $\Delta U^\circ$  реакции сгорания 3 моль пропена при температуре 298 К, если  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2) = -393.5$  кДж·моль $^{-1}$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285.8$  кДж·моль $^{-1}$ .

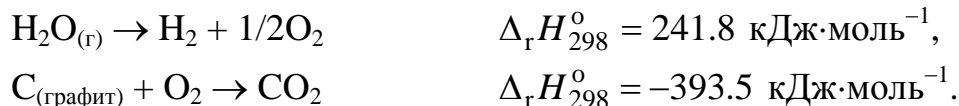
**2-34.** Получение 15 г этана гидрированием этилена при 25°C и давлении 1 атм сопровождалось выделением 74.5 кДж теплоты, а при окислении полученного этана кислородом в тех же условиях по реакции  $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} + 7/2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  выделилось 780 кДж теплоты. Определите  $\Delta_c H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$ ,  $\Delta_c H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$  и  $\Delta U_{298}^\circ$  реакции сгорания 2 моль этилена, если энтальпии образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  при 298 К составляют  $-393.5$  и  $-285.8$  кДж·моль $^{-1}$  соответственно.

**2-35.** При полном сгорании (с образованием жидкой воды, углекислого газа и газообразного азота) в калориметрической бомбе (при постоянном объёме) 0.5 моль твёрдой мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  выделилось 333 кДж теплоты (проведён пересчёт к 298 К и парциальным давлениям компонентов 1 атм). Рассчитайте: а) стандартную энтальпию реакции окисления мочевины при 298 К; б) стандартную энтальпию образования мочевины при 298 К (укажите, какую реакцию характеризует эта величина), если известны стандартные энтальпии реакций:

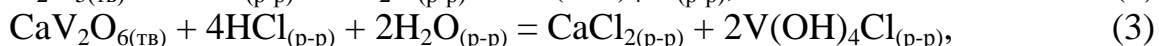
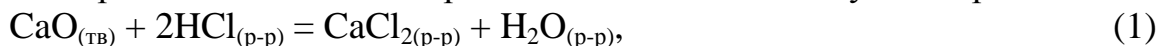


**2-36.** При полном сгорании 0.6 моль твёрдого глицина  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (с образованием жидкой воды, углекислого газа и газообразного азота) в калориметрической бомбе (при постоянном объёме) выделилось 581.9 кДж теплоты (проведён пересчёт к 298 К и парциальным давлениям компонентов

1 атм). Рассчитайте: а) стандартную энтальпию реакции окисления глицина при 298 К; б) стандартную энтальпию образования глицина при 298 К (укажите, какую реакцию характеризует эта величина), если известны энтальпия испарения воды при 298 К  $\Delta_v H_{298}^{\circ} = 44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и стандартные энтальпии реакций:

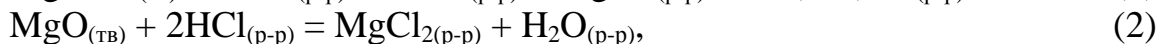


**2-37.** Экспериментально были определены энтальпии следующих реакций:



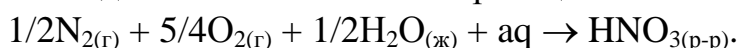
Энтальпию ещё какой реакции необходимо знать, чтобы определить энтальпию образования  $\text{CaV}_2\text{O}_{6(\text{ТВ})}$ ? Если все исходные данные известны, то как найти энтальпию образования  $\text{CaV}_2\text{O}_{6(\text{ТВ})}$ ?

**2-38.** Экспериментально были определены энтальпии следующих реакций:



Энтальпию ещё какой реакции необходимо знать, чтобы определить энтальпию образования  $\text{MgV}_2\text{O}_{6(\text{ТВ})}$ ? Если все исходные данные известны, то как найти энтальпию образования  $\text{MgV}_2\text{O}_{6(\text{ТВ})}$ ?

**2-39.** При определении энергий сгорания веществ в кислороде в калориметрической бомбе часть азота, содержащегося в виде примеси к кислороду, окисляется до азотной кислоты по реакции



Какие нужны данные, чтобы оценить тепловой эффект этого процесса?

**2-40.** Дайте определение энтальпии образования иона в растворе. Является ли эта величина абсолютной?

**2-41.** Найдите энтальпию образования иона  $\text{OH}^-$  в бесконечно разбавленном водном растворе при 298 К, если энтальпия нейтрализации составляет  $-13.34 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а энтальпия образования жидкой воды равна  $-68.315 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Является ли численное значение искомой величины абсолютным?

**2-42.** Найдите энтальпию гидратации  $\text{NaCl}$  в бесконечно разбавленном водном растворе, если известны энтальпия кристаллической решетки  $\text{NaCl}$ , энтальпия образования кристаллического  $\text{NaCl}$  и энтальпии образования ионов натрия и хлора в бесконечно разбавленном водном растворе.

**2-43.** Энтальпия растворения гидроксида натрия в воде при бесконечном разбавлении при  $25^\circ\text{C}$  равна  $\Delta H^\circ$ . Как, используя справочные значения стан-

дартных энтальпий образования ионов, рассчитать  $\Delta_f H_{298}^\circ$  твёрдого гидроксида натрия?

**2-44.** Две кристаллические модификации биологически активного вещества ( $X_1$  и  $X_2$ ) растворяются в воде, энтальпии образования их водных растворов одинаковой концентрации равны, а энтальпия растворения  $\Delta H_1$  меньше энтальпии растворения  $\Delta H_2$ . Какая из модификаций этого вещества имеет бóльшую энтальпию образования?

**2-45.** Две кристаллические модификации биологически активного вещества ( $X_1$  и  $X_2$ ) растворяются в воде, энтальпии образования их водных растворов равной концентрации одинаковы, а энтальпия растворения  $\Delta H_1$  меньше энтальпии растворения  $\Delta H_2$ . Какая из модификаций этого вещества имеет бóльшую энтальпию сгорания?

**2-46.** Как можно получить значение  $\Delta_r H^\circ$ , если имеются данные о величинах энергий связи в молекулах реагентов и продуктов реакции?

**2-47.** Какова зависимость энтальпии реакции от температуры?

**2-48.** Известно, что теплоёмкость твёрдых тел хорошо описывается «законом кубов» Дебая в области температур ниже 12 К. Если имеется экспериментальное значение  $C_p$  для вещества А при температуре  $T_1$  ( $0 < T_1 < 12$  К), то как рассчитать изменение энтальпии вещества А при нагревании от 0 К до  $T_1$ ?

**2-49.** Изобразите схематически на графике температурную зависимость теплоёмкости твёрдого вещества. Какими аналитическими зависимостями можно аппроксимировать различные участки этой кривой? Зависит ли теплоёмкость от давления?

**2-50.** Изобразите схематически на графике зависимость  $C_p$  для серебра от 0 К до температуры  $T$ , превышающей на 10 К температуру кипения. Объясните, как на основании таких данных рассчитать изменение энтальпии серебра при нагревании от 0 К до  $T$ . Если нужны дополнительные данные, приведите их.

**2-51.** Как найти энтальпию образования кристаллического аспарагина при температуре 308 К, если известна энтальпия образования этого соединения при 298 К. Какие дополнительные справочные данные нужны для решения этой задачи?

**2-52.** Стандартная энтальпия образования газообразного циклогексана при 298 К равна  $\Delta_f H^\circ$ . Как рассчитать  $\Delta_f H^\circ$  и  $\Delta_f U^\circ$  для этого углеводорода при 50°C? Как изменятся эти величины, если циклогексан – жидкий?

**2-53.** Как рассчитать  $\Delta_f H_T^\circ$ , а также разность  $\Delta_f H_T^\circ$  и  $\Delta_f U_T^\circ$  при температуре  $T = 373$  К для жидкого четыреххлористого углерода?

**2-54.** Энтальпия реакции  $C_2H_{4(r)} + Cl_{2(r)} \rightarrow CH_2ClCH_2Cl_{(ж)}$  при 335 К равна  $-43.653$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Найдите энтальпию образования жидкого дихлорэтана при



298 К, если при 298 К энтальпия сгорания  $C_2H_4$  равна  $-337.184$  ккал·моль $^{-1}$ , а энтальпии образования  $CO_{2(г)}$  и  $H_2O_{(ж)}$  равны  $-94.052$  и  $-68.315$  ккал·моль $^{-1}$  соответственно. Примите, что изобарные теплоёмкости веществ не зависят от температуры и равны  $10.26$  кал·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$  для  $C_2H_4$ ,  $18.8$  кал·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$  для  $C_2H_4Cl_2$  и  $8.1$  кал·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$  для  $Cl_2$ .

**2-55.** При полном окислении метана при  $25^\circ C$  и постоянном объёме образовалось 18 г жидкой воды и выделилось 442.68 кДж теплоты. Вычислите  $\Delta_c H_{298}^0$ ,  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $\Delta_f H_{323}^0$  для метана, если энтальпии образования  $CO_2$  и  $H_2O_{(ж)}$  при 298 К составляют  $-393.51$  и  $-285.83$  кДж·моль $^{-1}$  соответственно. Недостающие данные возьмите из справочника.

**2-56.** Вычислите энтальпию восстановления уксусной кислоты в этан при  $18^\circ C$  по реакции  $CH_3COOH_{(ж)} + 3H_{2(г)} \rightarrow C_2H_{6(г)} + 2H_2O_{(ж)}$ , если известно, что энтальпии сгорания паров уксусной кислоты, водорода и этана при данной температуре соответственно равны  $-225.0$ ,  $-68.3$  и  $-372.8$  ккал·моль $^{-1}$ , а энтальпия испарения уксусной кислоты при  $18^\circ C$  и постоянном давлении равна  $84$  кал·г $^{-1}$ .

**2-57.** Для поддержания основного обмена человек весом 70 кг должен каждые 24 часа получать 7680 кДж энергии. Считая, что 60% этой энергии выделяется при окислении кристаллической глюкозы  $\alpha-C_6H_{12}O_6$  до  $CO_2$ , рассчитайте, какое её количество ежедневно должен перерабатывать организм. Используйте данные таблицы:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·моль $^{-1}$	$C_{p,298}$ , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$
$\alpha-C_6H_{12}O_{6(ТВ)}$	-1268	218.9
$CO_{2(г)}$	-393.51	37.14
$H_2O_{(ж)}$	-285.8	75.35
$O_{2(г)}$	0	29.32

**2-58.** Стандартная энтальпия сгорания кристаллического фенола  $C_6H_5OH$  при  $25^\circ C$  до  $CO_2$  и  $H_2O_{(ж)}$  равна  $-3053.7$  кДж·моль $^{-1}$ , стандартные энтальпии образования  $CO_2$  и  $H_2O_{(ж)}$  равны  $-393.51$  кДж·моль $^{-1}$  и  $-285.83$  кДж·моль $^{-1}$  соответственно. Найдите стандартные  $\Delta_f U_{298}^0$  и  $\Delta_f H_{298}^0$  образования фенола при  $25^\circ C$ . Найдите стандартную энтальпию образования фенола при  $-50^\circ C$ . Считайте, что в этом температурном интервале теплоёмкости веществ не зависят от температуры:

Вещество	$C_6H_5OH_{(кр)}$	$C_{(графит)}$	$H_2$	$O_2$
$C_p$ , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	134.70	8.53	28.82	29.36

**2-59.** Температурная зависимость энтальпии образования сульфида ртути (в кал·моль $^{-1}$ ) выражается уравнением:

$$\Delta_f H^0 = -10393 - 4.627T + 15.9 \cdot 10^{-3}T^2 - 18.49 \cdot 10^{-6}T^3 \quad (T \text{ в К}).$$

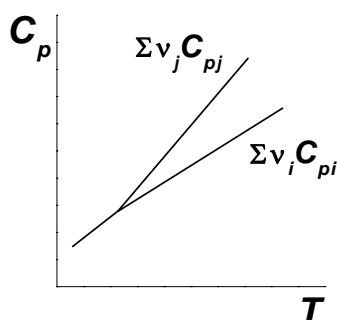
Выведите уравнение зависимости изменения теплоёмкости в этой реакции  $\Delta_f C_p$  от температуры.

**2-60.** Для реакции  $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} + 3/2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  зависимость энтальпии (в Дж·моль<sup>-1</sup>) от температуры (в К) выражается уравнением:

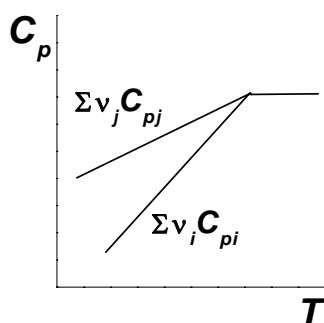
$$\Delta_r H^\circ = -684710 + 36.77T - 38.56 \cdot 10^{-3}T^2 + 8.21 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.88 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Выведите уравнение зависимости изменения теплоёмкости в этой реакции  $\Delta_r C_p$  от температуры.

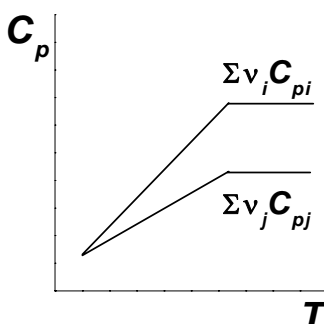
**2-61.** Изобразите температурную зависимость теплового эффекта реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots$ , если зависимости сумм теплоёмкостей исходных веществ  $\sum_i \nu_i C_{pi}$  и продуктов  $\sum_j \nu_j C_{pj}$  от температуры имеют вид:



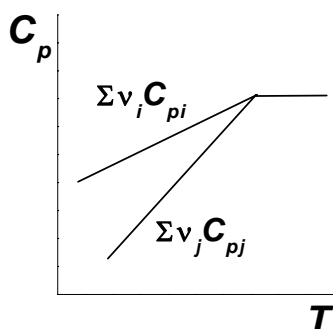
**2-62.** Изобразите температурную зависимость теплового эффекта реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots$ , если зависимости сумм теплоёмкостей исходных веществ  $\sum_i \nu_i C_{pi}$  и продуктов  $\sum_j \nu_j C_{pj}$  от температуры имеют вид:



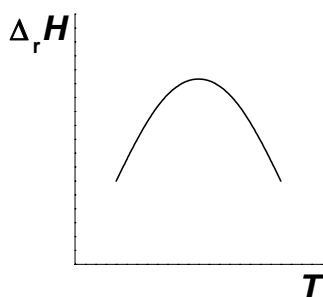
**2-63.** Изобразите температурную зависимость теплового эффекта реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots$ , если зависимости сумм теплоёмкостей исходных веществ  $\sum_i \nu_i C_{pi}$  и продуктов  $\sum_j \nu_j C_{pj}$  от температуры имеют вид:



**2-64.** Изобразите температурную зависимость теплового эффекта реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots$ , если зависимости сумм теплоёмкостей исходных веществ  $\sum_i \nu_i C_{pi}$  и продуктов  $\sum_j \nu_j C_{pj}$  от температуры имеют вид:



**2-65.** Изобразите температурную зависимость теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots$ , если температурная зависимость  $\Delta_r H$  имеет вид:



**2-66.** Приведите графики зависимости теплового эффекта эндотермической химической реакции от температуры, если разность суммарных теплоёмкостей продуктов реакции и исходных веществ: а) меньше 0; б) больше 0; в) равна 0.

### Раздел 3. Второй и третий законы термодинамики. Энтропия. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса

**3-1.** Приведите различные формулировки и математические выражения второго закона термодинамики в дифференциальной и интегральной формах.

**3-2.** Какое свойство тепловой машины, работающей по циклу Карно, Кельвин предложил использовать для построения абсолютной температурной шкалы?

**3-3.** На какую высоту (теоретически), преодолевая силу тяжести, можно было бы поднять автомобиль массой 1270 кг при помощи 3.8 л бензина, если предположить, что температура цилиндра двигателя 2200 К, а температура выхлопа 1200 К? Плотность бензина  $0.80 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , теплота его сгорания  $11200 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$ .

**3-4.** Изобразите цикл Карно в координатах  $p(V)$ ,  $T(S)$ ,  $U(S)$  и  $H(S)$ .

**3-5.** Напишите математические соотношения между изменением энтропии системы и переданной теплотой в случаях бесконечно малого и конечного изменения величин.

**3-6.** Дайте определение самопроизвольного и несамопроизвольного процессов. Возможно ли протекание несамопроизвольного процесса в изолированной системе?

**3-7.** Система переходит из состояния 1 в состояние 2 двумя путями: обратимым (поглощает теплоту  $Q_{\text{обр}}$ ) и необратимым (поглощает теплоту  $Q_{\text{необр}}$ ). Каково соотношение между  $Q_{\text{обр}}$  и  $Q_{\text{необр}}$ ? Каково соотношение между  $\Delta S_{\text{обр}}$  и  $\Delta S_{\text{необр}}$ ?

**3-8.** Приведите различные формулировки и математические выражения третьего закона термодинамики.

**3-9.** Приведите примеры систем, не подчиняющихся постулату Планка. Ответ объясните.

**3-10.** Обоснуйте на любом примере статистический характер второго закона термодинамики.

**3-11.** Используя уравнение Больцмана, рассчитайте число микросостояний и энтропию кристалла NaF (0.1 моль) при  $T \rightarrow 0$  К, если а) кристалл идеален и не содержит примесей; б) кристалл содержит один атом К и один атом Cl, замещающие атомы натрия и фтора в его структуре.

**3-12.** Определите число микросостояний и энтропию кристалла натрия массой 2.3 г при 0 К, если он содержит три атома калия, замещающие атомы натрия в его структуре.

**3-13.** Для одного моля вещества АВ рассчитайте число микросостояний и энтропию для идеального кристалла при 0 К, а также для кристалла, имеющего единственный дефект: один ион  $D^-$  заменил один ион  $B^-$  в узле кристаллической решетки.

**3-14.** В каком из следующих случаев  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ :

- а) в процессе, при котором  $\Delta C_p = 0$ ;
- б) при обратимом изотермическом фазовом переходе;
- в) в адиабатическом процессе;
- г) в процессе при постоянном давлении?

**3-15.** Запишите выражение для расчёта изменения энтропии при фазовом переходе. Сформулируйте правило Труттона и укажите область его применения.

**3-16.** Почему на практике не используют термин «энтропия образования»? Если ввести такой термин по аналогии с энтальпией образования, то какой знак будет иметь энтропия образования: а) сахара, б) молекулярного кислорода?

**3-17.** Напишите недостающие члены в уравнении  $U = \sum_i \mu_i n_i + \dots$

**3-18.** Почему при расчёте энтальпии и энтропии реакции из справочных данных используют разные подходы (индекс  $i$  относится к исходным веществам, а индекс  $j$  – к продуктам реакции):

$$\Delta_r H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ,$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_j \nu_j S_j^\circ - \sum_i \nu_i S_i^\circ ?$$

**3-19.** Мощность тепловыделения маленькой рептилии составляет 0.45 Вт. Оцените, на сколько изменится энтропия окружающей среды за счёт жизнедеятельности рептилии в течение месяца ( $T = 290$  К).

**3-20.** В изолированной системе протекает химическая реакция. Изобразите зависимость внутренней энергии системы и её энтропии от химической переменной.

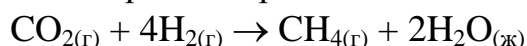
**3-21.** Выведите формулу для пересчёта  $\Delta_r S$  от температуры  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном давлении (аналог уравнения Кирхгофа для энтальпии).

**3-22.** Используя выражение  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$ , выведите уравнение

адиабаты для идеального газа в форме  $TV^{\gamma-1} = k$ , где  $k$  – постоянная, а  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ .

**3-23.** Покажите, что для идеального газа  $\Delta S = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{p_2}{p_1}$ .

**3-24.** Оцените изменение энтропии в реакции



при 298 К и парциальных давлениях газообразных веществ, равных 2 атм, если  $\Delta_r S_{298}^\circ = -98$  кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Укажите использованные допущения.

**3-25.** Используя изменение энтропии в качестве характеристики протекания процесса в адиабатически изолированных системах, покажите, что свободное расширение газа в пустоту (против нулевого внешнего давления) от объёма  $V_1$  до объёма  $V_2$  является необратимым процессом.

**3-26.** Найдите изменение энтропии при изотермическом расширении одного моля газа Ван-дер-Ваальса от объёма  $V$  до объёма  $2V$ .

**3-27\*.** Для 1 моль газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p(V - b) = RT$ , где  $b$  – постоянная, найдите  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ . Как рассчитать конечную температуру  $T_2$ ,

при которой будет находиться газ после адиабатического расширения от объёма  $V_1$  до объёма  $V_2$ , если его начальная температура равна  $T_1$ ?

**3-28.** Один моль газа, подчиняющегося уравнению  $p(V - b) = RT$ , где  $b$  – постоянная, занимает объём  $V_1$  при  $p = 2$  атм и  $T = 27^\circ\text{C}$ . Запишите выражения, согласно которым можно рассчитать изменение энтропии при расширении газа

в изотермических условиях: а) до объёма  $2V_1$ ; б) до давления 1 атм. В каком процессе  $\Delta S$  будет больше?

**3-29.** 2 моль идеального газа, занимающего объём 20 л, подвергаются изотермическому расширению. Какому конечному объёму соответствует изменение энтропии, равное  $38.28 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ?

**3-30.** В сосуде при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм находится 5.74 г азота. Запишите уравнения, применяя которые можно рассчитать  $\Delta T$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta S$  при обратимом адиабатическом расширении газа до объёма 6 л. Укажите выбранную Вами модель.

**3-31.** В области температур от 298 до 1000 К теплоёмкость вещества А описывается следующим уравнением:  $C_p = a + bT + cT^2$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные для вещества А. Рассчитайте изменение энтальпии и энтропии вещества при нагревании от 300 до 500 К.

**3-32.** Зависимость теплоёмкости от температуры для 1 моль газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p(V - b) = RT$ , имеет вид  $C_V = a + bT + cT^{-2}$ . Найдите  $\Delta S$  в процессе одновременного расширения и охлаждения этого газа от  $V_1, T_1$  до  $V_2, T_2$ .

**3-33.** Температурная зависимость энтропии 1 моль некоторого вещества при  $p = 1$  атм описывается уравнением:  $S = a \ln T + bT + c$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные. Запишите выражение, согласно которому можно рассчитать изменение энтальпии вещества при охлаждении его от  $T_1$  до  $T_2$  при 1 атм.

**3-34.** Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 1.5 моль Ni от  $25^\circ\text{C}$  до  $1450^\circ\text{C}$ . Мольные теплоёмкости Ni задаются уравнениями:

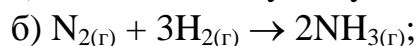
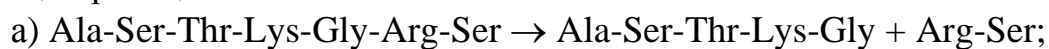
$$C_p(\alpha\text{-Ni}) = 16.99 + 29.46 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

$$C_p(\beta\text{-Ni}) = 25.19 + 7.53 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Температура полиморфного перехода  $\alpha\text{-Ni}$  в  $\beta\text{-Ni}$  составляет  $360^\circ\text{C}$ , теплота перехода  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H^\circ = 0.38 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**3-35.** В области температур от 0 до 12 К теплоёмкость серебра хорошо описывается по «закону кубов» Дебая  $C_V = \alpha T^3$ , причем известно экспериментальное значение теплоёмкости серебра при 12 К  $C_{p,12}$ . Как рассчитать изменение энтальпии и энтропии серебра при нагревании от 0 до 12 К? Можно ли рассчитать абсолютные значения  $H_{12}$  и  $S_{12}$  для серебра?

**3-36.** Не производя вычислений, оцените знак изменения энтропии в следующих реакциях:



в) денатурация белка.

**3-37.** Приведите пример необратимого процесса и рассчитайте для него изменение энтропии.

**3-38.** Запишите уравнение для расчёта энтропии смешения двух идеальных газов при постоянной температуре. Почему эта величина всегда положительна?

**3-39.** Рассчитайте энтропию смешения при образовании 100 г воздуха при 25°C, полагая в первом приближении, что воздух содержит 79% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub> и 1% Ar.

**3-40.** Реакция  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  протекает самопроизвольно при 298 К, но расчёт показывает, что  $\Delta_r S_{298}^\circ = -370 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Противоречит ли полученный результат второму закону термодинамики? Ответ обоснуйте.

**3-41.** Рассчитайте  $S_{298}^\circ$  газообразного диэтилового эфира, если  $S_{298}^\circ$  жидкого диэтилового эфира равна 253.13 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, а температура кипения при 1 атм составляет 34.6°C. Для решения этой задачи используйте только приведённые данные.

**3-42.** Энтальпия равновесного перехода серы ромбической в серу моноклинную при  $T_1$  (К) и 1 атм равна  $\Delta H_1$  (Дж·моль<sup>-1</sup>). Как найти изменение энтропии в неравновесном процессе перехода  $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$  при  $T_2 < T_1$ , если  $C_p(S_{\text{ромб}}) = a + bT$ ,  $C_p(S_{\text{мон}}) = a^* + b^*T$  (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), где  $a$ ,  $a^*$ ,  $b$ ,  $b^*$  – постоянные?

**3-43.** Рассчитайте изменение энтропии льда и жидкой воды, а также суммарное изменение энтропии изолированной системы, состоящей в начальный момент времени из пяти молей льда при 0°C и пяти молей жидкой воды при 90°C. Если необходимо, используйте справочные данные.

**3-44.** Рассчитайте изменение энтропии в изолированной системе при добавлении 100 г льда с температурой 0°C к 1000 г воды с температурой 20°C. Теплоёмкость жидкой воды составляет 4.184 Дж·г<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, теплота плавления льда равна 6.0 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**3-45.** Рассчитайте температуру смеси и изменение энтропии в процессе смешения 3 кг воды при 353 К с 6 кг воды при 290 К. Примите, что теплоёмкость воды  $C_p$  равна 75.3 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> и не зависит от температуры.

**3-46.** Лёд массой 1 г при 0°C прибавлен к 10 г воды, температура которой 100°C. Какова конечная температура смеси и чему равно изменение энтропии в этом процессе? Энтальпия плавления льда равна 80 кал·г<sup>-1</sup>,  $C_p$  воды равна 1 кал·г<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

**3-47.** Айсберг массой 10<sup>9</sup> кг, имеющий температуру 0°C, дрейфует в Гольфстриме, где температура воды равна 20°C. Оцените изменение энтропии окружения при полном таянии айсберга.

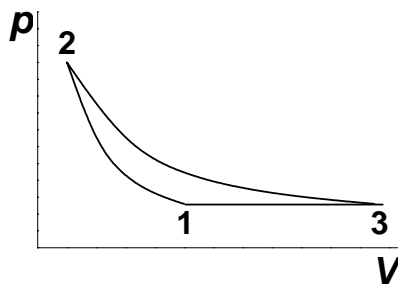
**3-48.** При кристаллизации переохлажденной воды ниже температуры плавления энтропия системы уменьшается, хотя процесс идет самопроизвольно. Объясните, не находится ли этот факт в противоречии со вторым законом термодинамики.

**3-49.** Энтальпия плавления льда при 273 К равна  $1436 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $C_p$  льда и жидкой воды составляют  $8.9$  и  $18.0 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  соответственно. Рассчитайте изменение энтропии в неравновесном процессе затвердевания воды при 263 К.

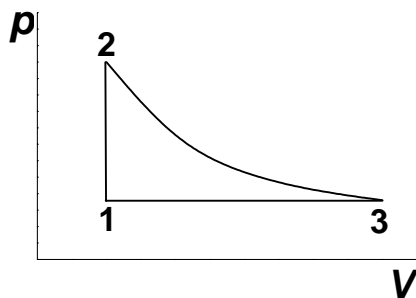
**3-50.** Вычислите изменение энтропии при плавлении трёх молей переохлажденного бензола при 270 К, если при 278.65 К его энтальпия плавления равна  $2379.5 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , теплоёмкости жидкого и твёрдого бензола равны соответственно  $30.4$  и  $29.5 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , а давление постоянно и равно 1 атм.

**3-51.** Криптон,  $n$  моль которого занимают объём  $V_1$  при температуре  $T_1$ , изохорно нагрели до температуры  $T_2$ , затем изобарно охладили и сжали до температуры  $T_3$  и объёма  $V_3$  и вернули в исходное состояние путем изотермического расширения до объёма  $V_1$ . Изобразите цикл в координатах  $V(T)$  и  $T(S)$  и найдите изменение энтропии на всех участках цикла и в цикле в целом.

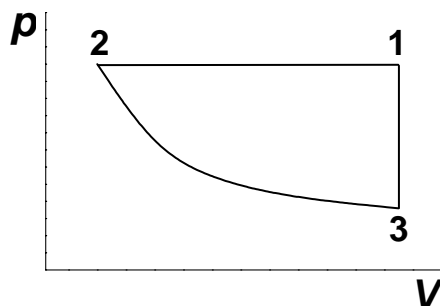
**3-52.** С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведённый на рисунке ( $1 \rightarrow 2$  – адиабата,  $2 \rightarrow 3$  – изотерма,  $3 \rightarrow 1$  – изобара). Изобразите указанный цикл в координатах  $T(S)$ . Теоретически обоснуйте своё решение.



**3-53.** С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведённый на рисунке ( $2 \rightarrow 3$  – адиабата). Изобразите указанный цикл в координатах  $T(S)$ . Теоретически обоснуйте своё решение.



**3-54.** С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведённый на рисунке ( $2 \rightarrow 3$  – изотерма). Изобразите указанный цикл в координатах  $T(S)$ . Теоретически обоснуйте своё решение.





**3-55.** 4 г идеального газа, взятого при давлении 2 атм и температуре 25°C, подвергли адиабатическому обратимому расширению до 1 атм. Определите конечную температуру и объём газа,  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta S$  процесса для двух случаев: а) газ – водород; б) газ – гелий.

**3-56.** 10 г идеального газа, взятого при давлении 1 атм и температуре 25°C, подвергли адиабатическому обратимому сжатию до 2 атм. Определите конечную температуру и объём газа,  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta S$  процесса для двух случаев: а) газ – фтороводород; б) газ – аргон.

**3-57.** Дайте определение термодинамического потенциала. Приведите пример.

**3-58.** Для какой системы энергия Гиббса будет являться критерием равновесия?

**3-59.** Система находится при постоянной температуре и объёме. Какую термодинамическую функцию следует выбрать в качестве критерия равновесия для этой системы?

**3-60.** По аналогии с энтальпией образования используется термин «энергия Гиббса образования». Предложите способ расчёта энергии Гиббса образования сахара из справочных данных по энтальпиям сгорания и энтропиям чистых веществ.

**3-61.** Как оценить величину максимальной полезной работы, которую можно получить при полном окислении двух молей глюкозы при 25°C?

**3-62.** Объясните, как рассчитать максимальную и максимальную полезную работу, которую можно получить при превращении глюкозы в молочную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  и при окислении до  $\text{CO}_2$ . Какие справочные данные необходимы для расчёта?

**3-63.** При некоторой температуре и постоянном давлении эндотермическая реакция  $A \rightarrow B$  идет практически до конца. Определите знак  $\Delta S$  реакции, а также знак  $\Delta G$  реакции  $B \rightarrow A$  при этой температуре.

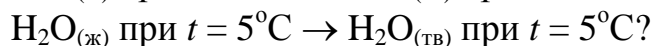
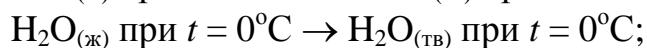
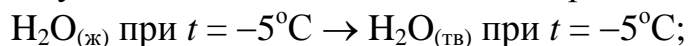
**3-64.** Как рассчитать изменение энергии Гиббса при необратимом процессе (например, при кристаллизации одного моля переохлаждённой жидкости)?

**3-65.** Укажите знаки  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  для следующих процессов: а) изотермическое расширение идеального газа в вакуум; б) испарение воды при 100°C и 1 атм; в) кристаллизация переохлаждённой жидкости.

**3-66.** В каком из перечисленных случаев реакция может протекать самопроизвольно при любой температуре ( $p = \text{const}$ ): а)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ; б)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ; в)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ?

**3-67.** Запишите выражение для расчёта  $\Delta G$  в равновесном адиабатическом процессе расширения 2 г гелия, занимающего объём  $V_1$  при 50°C и 1 атм, до объёма  $3V_1$ , если известно значение  $S_{323}^0$  (в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) гелия.

**3-68.** Какой знак будет иметь величина  $\Delta G^{\circ}$  для процессов:



Ответ обоснуйте.

**3-69.** Рассчитайте  $S^{\circ}$  и  $\Delta_f G^{\circ}$  газообразного гексана при 298 К, если  $S_{298}^{\circ}$  жидкого гексана равна  $296 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  жидкого и газообразного гексана равны  $-198.8$  и  $-176.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  соответственно, а гексан кипит при 1 атм при температуре  $68.7^{\circ}\text{C}$ . Если нужны дополнительные данные для решения этой задачи, укажите их.

**3-70.** Определите в общем виде изменение энергии Гиббса  $\Delta G_{268}^{\circ}$  при кристаллизации 1 г переохлаждённой при 1 атм до 268 К воды, если известны удельные теплоёмкости воды и льда, а также удельная энтальпия кристаллизации воды при 273 К. Какой знак и почему будет иметь  $\Delta G^{\circ}$  в этом процессе?

**3-71.** При 268.2 К давление насыщенного пара твёрдого бензола равно 2279.8 Па, а над переохлаждённым жидким бензолом 2639.7 Па. Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе плавления 2 моль переохлаждённого бензола. Пары бензола считайте идеальным газом.

**3-72.** Найдите изменение энергии Гиббса при нагревании 1 моль  $\text{CO}_2$  от 298.15 до 350 К при 1 атм, если  $C_p(\text{CO}_2) = 37.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  и не зависит от температуры, а  $S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) = 213.68 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Считайте газ идеальным.

**3-73.** Каково соотношение между энергией Гиббса и энергией Гельмгольца системы? Какова связь между изменением энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в химической реакции?

**3-74.** Найдите  $\Delta F$  и  $\Delta G$  при одновременном сжатии от давления  $p_1$  до давления  $p_2$  и нагревании от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$   $n$  моль одноатомного идеального газа. Нужны ли дополнительные справочные данные для решения этой задачи?

**3-75.** Приведите примеры химических реакций с участием веществ природного происхождения, для которых при постоянной температуре  $\Delta F = \Delta G$ ,  $\Delta F < \Delta G$ ,  $\Delta F > \Delta G$ . Газы считайте идеальными, изменением объёма конденсированных фаз можно пренебречь.

**3-76.** Водород, взятый в количестве  $n$  моль при температуре  $T_1$ , нагревается при постоянном давлении 1 атм до температуры  $T_2$ . Найдите  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  в этом процессе, считая водород идеальным газом. Нужны ли дополнительные справочные данные для решения этой задачи?

**3-77.** Этиловый спирт, взятый в количестве  $n$  моль, испарили при нормальной температуре кипения  $T$  и увеличили объём пара до  $V_2$  при температуре  $T$ . Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  в этом процессе, если энтальпия испарения

спирта при  $T$  равна  $\Delta_v H$  (кДж·моль<sup>-1</sup>). Примите, что пары спирта являются идеальным газом.

**3-78.** Аргон, взятый в количестве  $n$  моль при давлении  $p_1$  и температуре  $T_1$ , изобарно нагрет до температуры  $T_2$ , затем изотермически сжат до давления  $p_3$  и возвращён в исходное состояние путем изохорного охлаждения до температуры  $T_1$ . Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta F$  на всех участках цикла и в цикле в целом. Газ считайте идеальным, стандартная энтропия аргона при  $T_1$  равна  $S^\circ$ .

**3-79.** В сосуде объёмом 5 л при 25°C и 1 атм находится азот. При обратимом адиабатическом расширении газа его температура снизилась на 20°C. Запишите уравнения, применяя которые можно рассчитать  $\Delta H$  и  $\Delta G$  этого процесса, если  $S_{298}^\circ(\text{N}_2) = 45.77$  э. е. Укажите выбранную Вами модель.

**3-80.** В сосуде при 25°C и 1 атм находится газ азот. Запишите уравнения, применяя которые можно рассчитать работу,  $\Delta T$ ,  $\Delta S$ , и  $\Delta F$  при обратимом адиабатическом расширении газа от объёма 5 л до объёма 6 л, если  $S_{298}^\circ(\text{N}_2) = 45.77$  э. е. Укажите выбранную Вами модель.

**3-81.** Рассчитайте энергию Гиббса образования жидкой воды при 298 К и давлении 1 бар, если известно значение энергии Гиббса образования жидкой воды при 298 К и давлении 1 атм.

**3-82.** Рассчитайте энергию Гиббса образования газообразной воды при 298 К и давлении 1 бар, если известно значение энергии Гиббса образования газообразной воды при 298 К и давлении 1 атм.

**3-83.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса при увеличении давления от двух до трёх атмосфер для двух молей: а) жидкой воды, б) газообразной воды. Укажите выбранную Вами модель.

**3-84.** Запишите выражение, позволяющее рассчитать изменение энергии Гиббса двух молей брома при увеличении давления от 1 до 2 атм в изотермических условиях, если: а) вещество газообразное, б) вещество жидкое. В каком случае изменение энергии Гиббса будет больше?

**3-85.** Рассчитайте  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  при изотермическом обратимом расширении двух молей идеального газа от 1 до 10 л при 27°C.

**3-86.** Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  при расширении 3 моль кислорода от объёма 100 л до объёма 500 л при 298 К.

**3-87.** В равновесном процессе при постоянной температуре 27°C происходит сжатие 42 г азота от объёма  $2V$  до объёма  $V$ . Рассчитайте  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  в этом процессе. Укажите выбранную Вами модель.

**3-88.** Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  при обратимом адиабатическом сжатии  $n$  моль кислорода, взятого при температуре  $T_1$  и давлении  $p_1 = 1$  атм до давления  $p_2$ . Газ считайте идеальным. Нужны ли дополнительные справочные данные для решения этой задачи?

**3-89.** В равновесном адиабатическом процессе происходит расширение 40 г газообразного неона. Запишите уравнения, применяя которые можно рассчитать теплоту, работу,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  процесса, если начальная температура равна  $T_1$ , а конечная –  $T_2$ . Укажите выбранную Вами модель.

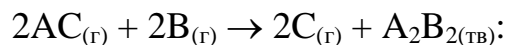
**3-90.** Четыре моля идеального одноатомного газа расширяются изотермически при  $27^\circ\text{C}$  от начального объёма  $V_1$  до конечного объёма  $V_2$ : а) против постоянного внешнего давления  $p$ ; б) равновесно. Запишите уравнения, применяя которые можно рассчитать теплоту, работу,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  для каждого из процессов.

**3-91.** Три моля идеального одноатомного газа расширяются изотермически при  $27^\circ\text{C}$  от начального объёма  $V_1$  до конечного объёма  $V_2$ : а) в вакуум; б) равновесно. Запишите уравнения, применяя которые можно рассчитать теплоту, работу,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  для каждого из процессов.

**3-92.** Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  в процессе смешения  $V_1 \text{ м}^3$  аргона и  $V_2 \text{ м}^3$  криптона при температуре  $T$  и давлении  $p$  (газы считайте идеальными). Зависят ли указанные характеристики этого процесса от температуры?

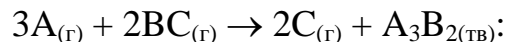
**3-93.** Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  в процессе смешения 2 л кислорода с 3 л азота при 273.15 К. Газы считайте идеальными, давление постоянно.

**3-94.** Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций  $\Delta_r F^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$  при 1000 К для реакции



Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{B}_{(г)}$	0	11.0	$3 + 0.003T$
$\text{AC}_{(г)}$	-50	26.5	$5 + 0.002T$
$\text{C}_{(г)}$	0	9.1	$4 + 0.001T$
$\text{A}_2\text{B}_{2(тв)}$	-110	9.5	6

**3-95.** Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций  $\Delta_r F^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$  при 1000 К для реакции



Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{A}_{(г)}$	0	11.0	$3 + 0.003T$
$\text{BC}_{(г)}$	-50	24.3	$5 + 0.002T$
$\text{C}_{(г)}$	0	9.1	$4 + 0.001T$
$\text{A}_3\text{B}_{2(тв)}$	-120	10.0	6

**3-96.** Оцените энергию Гиббса реакции  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  при 298 К и парциальных давлениях газообразных веществ, равных 2 атм, если  $\Delta_r G_{298}^\circ = -31.2 \text{ ккал·моль}^{-1}$ . Укажите использованные допущения.

**3-97.** Для реакции  $2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , протекающей в газовой фазе при 398 К, найдите значения  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta F^\circ$  и  $\Delta G^\circ$ , если

$\Delta F_{298}^{\circ} = 117.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а теплоёмкости веществ не зависят от температуры в этом интервале. Газы считайте идеальными. Используйте данные таблицы:

Вещество	$S_{298}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
CH <sub>4(г)</sub>	186.2	35.7
CO <sub>2(г)</sub>	213.6	37.1
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3(г)</sub>	294.9	74.9
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	188.7	33.6

**3-98.** Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  при 349 К и парциальных давлениях газов, равных 2 атм, в реакции  $C_2H_{6(г)} \rightarrow C_2H_{4(г)} + H_{2(г)}$ , используя данные таблицы (газы считайте идеальными):

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6(г)</sub>	-84.70	229.5	59.0
C <sub>2</sub> H <sub>4(г)</sub>	52.40	219.4	48.0
H <sub>2(г)</sub>	0	130.6	29.0

**3-99.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в газофазной реакции  $2N_2 + 6H_2O \rightarrow 4NH_3 + 3O_2$  при температуре 800 К и парциальных давлениях газов 2 атм. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считайте идеальными. Для расчёта используйте данные таблицы:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
N <sub>2(г)</sub>	0	191.5	29.1
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241.8	188.8	33.6
NH <sub>3(г)</sub>	-46.2	192.5	36.7
O <sub>2(г)</sub>	0	205.1	29.4

**3-100.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в газофазной реакции  $4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$  при температуре 400 К и парциальных давлениях газов 2 атм. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными. Для расчёта используйте данные таблицы:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
HCl <sub>(г)</sub>	-92.3	186.9	29.1
O <sub>2(г)</sub>	0	205.1	29.4
Cl <sub>2(г)</sub>	0	223.1	33.9
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241.8	188.8	33.6