

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Авторы-составители:
Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А.

**Термодинамика химических процессов
в ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

Саратов
2014

УДК
ББК 24.1
К58

Авторы-составители: Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А.

Термодинамика химических процессов в общей и неорганической химии: Учебно-методическое пособие. – Саратов: [электронные ресурсы]. 2014. - с.

Пособие содержит краткий теоретический материал, необходимый для изучения основ химической термодинамики, в рамках дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов 1 курса, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность» в Институте химии.

Решению задач уделено значительно большее внимание, чем теоретическим вопросам. Любая химическая задача это модель проблемной ситуации. Ее решение требует от студентов осмысления химической сущности явлений, умения применять усвоенные знания в конкретной ситуации, развивает творческое мышление. Объясняя решение задачи, мы стремились показать подход и методику поиска ответов на поставленные вопросы. Изучение дисциплины и подготовку к зачету и (или) экзамену нельзя ограничивать только набором конкретных вопросов. Формулировка вопросов и заданий должна быть различной, чтобы студент мог, знакомясь с разной формой подачи вопроса, понять суть этого вопроса и дать на него полный ответ. Чем больше различных форм подачи вопросов, тем легче студенту ориентироваться в изучаемом материале.

Авторы надеются, что данное пособие окажется полезным для студентов, обучающихся в Институте химии СГУ по направлению "Техносферная безопасность", а также для студентов нехимических факультетов, изучающих химию.

Изложенный в данном пособии материал полезен при выполнении лабораторных работ по химии и подготовке к зачетам и экзаменам.

Рекомендуют к печати:

Кафедра общей и неорганической химии
Института химии СГУ
НМС Института химии СГУ

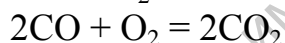
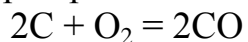
Рецензент Гамаюнова И.М.

Раздел "Химическая термодинамика" изучается в рамках дисциплины "Общая и неорганическая химия" в Институте химии студентами первого курса, обучающимися по направлению "Техносферная безопасность" (бакалавриат).

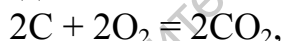
Прежде чем перейти к рассмотрению основного теоретического материала, следует остановиться на одной из особенностей химических уравнений. Уравнения химических реакций обладают некоторыми важными математическими свойствами: химические уравнения можно умножать на какое-то число и складывать.

Процедура умножения уравнения на число сводится к умножению на это число каждого стехиометрического коэффициента, в том числе и коэффициента равного единице, который не указывается в уравнении реакции.

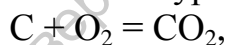
Операция сложения уравнений выполняема тогда, когда имеются две или более последовательные реакции, т.е. когда продукты одной реакции выступают как реагенты во второй реакции. Например,



Суммарное уравнение имеет вид



но рациональной формой записи является уравнение



полученное в результате сокращения коэффициентов на 2.

Необходимо подчеркнуть обратимость операции сложения: если возможна процедура сложения уравнений последовательных реакций, то возможна и обратная процедура, т.е. уравнение некоторой реакции можно представить в виде суммы уравнений, а саму реакцию – в виде последовательности нескольких реакций, соответствующих слагаемым уравнениям.

Хотя на практике такие реакции встречаются крайне редко, эта формальная схема позволяет обосновать простые и стандартные методы расчета энергетических эффектов реакций, широко применяющиеся в химической термодинамике.

1. Основные понятия

Химическая термодинамика. Энергетика химических реакций изучается в разделе химии, который называется *химической термодинамикой*. Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающей переходы энергии из одной формы в другие и от одной совокупности тел к другой, а также возможность и направления химических процессов в данных условиях.

Термодинамика является основой всей современной химии. Она позволяет решать многие практические проблемы.

Термодинамические системы. Каждое отдельное вещество или их совокупность представляет собой термодинамическую систему.

Системой называют совокупность объектов, взаимосвязь между которыми выше, чем с объектами внешней среды. Наиболее общими характеристиками систем являются масса вещества (m), содержащегося в системе, и внутренняя энергия системы (U). Масса вещества системы определяется совокупностью масс молекул (атомов), из которых она состоит. Внутренняя энергия системы представляет собой сумму энергий теплового движения молекул, атомов, ядер, электронов и энергии взаимодействия между ними. Термодинамика рассматривает *три типа* систем, отличающихся по характеру обмена веществом и энергией с внешней средой.

1. *Изолированные* – не обмениваются с внешней средой ни массой, ни энергией (является идеализированной системой и понятие изолированная система используется как физическая абстракция).

2. *Закрытые* – обмениваются с внешней средой только энергией (движение вещества невозможно).

3. *Открытые* – способны обмениваться с окружающей средой массой и энергией.

Состояние системы определяется рядом термодинамических параметров – температурой, давлением, концентрацией, объемом и т.д. Кроме того, система характеризуется такими функциями состояния, определяющими внутренние свойства системы, как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G). Их изменения в ходе химических реакций характеризуют энергию системы.

Химические реакции, сопровождающиеся выделением тепловой энергии, называются *экзотермическими*. В экзотермических реакциях внутренняя энергия продуктов реакции меньше, чем у исходных веществ, взятых при одинаковых температурах. Известно немало химических реакций, в ходе которых происходит не выделение, а поглощение тепловой энергии из окружающей среды. Такие реакции называются *эндотермическими*. В эндотермических реакциях внутренняя энергия продуктов реакции больше, чем у исходных веществ (при одинаковых температурах). Энергия, которая выделяется или поглощается в химической реакции, называется *тепловым эффектом* реакции или *энергетическим эффектом* реакции.

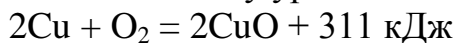
Уравнения реакций химических процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются термохимическими. Уравнения реакций химических процессов, в которых указываются не только тепловые эффекты, но и фазовые состояния исходных веществ и продуктов реакции, называются *термодинамическими*.

Впервые студенты, изучающие химию, встречаются с данной темой в школьном курсе химии при решении задач, основанных на вычислениях по термохимическим уравнениям. Задачи такого типа являются составной частью материала ЕГЭ (часть А) по химии. Для многих учащихся это является достаточно трудной задачей, поскольку тема «Термодинамика химических процессов» практически не изучается в школьном курсе. Частично этот материал затрагивается в курсе дисциплины «Физика».

Поэтому студенты затрудняются применить школьные знания при решении термохимических задач.

Рассмотрим несколько простейших задач, для решения которых достаточно школьного уровня знаний.

Пример 1. По термохимическому уравнению реакции



вычислите, сколько теплоты выделится при окислении меди количеством вещества 1,5 моль.

Решение:

по уравнению реакции видно, что при окислении 2 моль меди выделяется 311 кДж теплоты. Составим пропорцию:

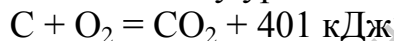
$$2 \text{ моль} - 311 \text{ кДж}$$

$$1,5 \text{ моль} - x \text{ кДж}$$

$$x = 1,5 \text{ моль} \cdot 311 \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = 233,25 \text{ кДж.}$$

Ответ: при окислении 1,5 моль меди выделяется 233,25 кДж.

Пример 2. По термохимическому уравнению реакции



вычислите, сколько теплоты выделится при сжигании 4,5 кг угля.

Решение:

в реакцию горения вступает 1 моль угля, т.е. 12 г С и при этом выделяется 401 кДж. Рассчитаем количество вещества угля, содержащегося в 4,5 кг:

$$m/M = 4500/12 = 375 \text{ моль.}$$

Составим пропорцию:

$$1 \text{ моль С} - 401 \text{ кДж}$$

$$375 \text{ моль С} - x \text{ кДж,}$$

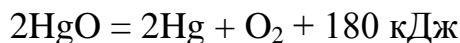
$$\text{отсюда } x = 375 \text{ моль} \cdot 401 \text{ кДж} / 1 \text{ моль} = 150375 \text{ кДж.}$$

Ответ: при сжигании 4,5 кг угля выделится 150375 кДж теплоты.

Пример 3. Тепловой эффект реакции разложения оксида ртути (II) равен 180 кДж. Сколько надо затратить энергии на разложение 0,5 моль оксида ртути (II)?

Решение:

составим термохимическое уравнение реакции разложения оксида ртути (II)



В соответствии с уравнением реакции при разложении

$$2 \text{ моль HgO} \text{ выделяется } 180 \text{ кДж,}$$

а при разложении 0,5 моль - x кДж теплоты.

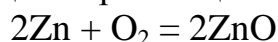
$$\text{Отсюда, } x = 0,5 \text{ моль} \cdot 180 \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = 45 \text{ кДж.}$$

Ответ: при разложении 0,5 моль оксида ртути (II) выделяется 45 кДж.

Пример 4. При сжигании образца цинка массой 4,5 г выделилось 17,7 кДж теплоты. Определите, содержал ли образец цинка негорючие примеси, учитывая, что при сжигании 1 моль цинка выделяется 348 кДж теплоты.

Решение:

запишем уравнение реакции горения цинка:



В реакцию вступает 2 моль цинка, поэтому в ходе реакции выделяется в соответствии с условием задачи $2 \cdot 348 = 696$ кДж теплоты. Термохимическое уравнение реакции имеет вид:



Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль цинка} - 348 \text{ кДж} \\ x \text{ моль} - 17,7 \text{ кДж.} \end{array}$$

Из этого следует, что $x = 17,7/348 = 0,0508$ (0,051) моль цинка.

Масса цинка, вступившего в реакцию горения равна:

$$0,051 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} = 3,315 \text{ г} (3,3 \text{ г}).$$

Масса несгораемой примеси в образце равна $4,5 - 3,3 = 1,2$ г.

Ответ: образец цинка содержал примесь массой 1,2 г.

2. Энтальпия

Предметом изучения химии являются превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения, при этом атомы не исчезают и не появляются вновь, они только перегруппировываются.

Одним из признаков химической реакции является выделение или поглощение теплоты, происходящее при химических превращениях. Количество выделяемой или поглощаемой теплоты – тепловой эффект реакции. Теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и совершение работы (А) против внешних сил (внешнего давления):

$$Q = \Delta U + A$$

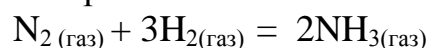
Это уравнение отражает закон сохранения энергии, или **первое начало термодинамики**: *энергия в изолированной системе не возникает и не исчезает, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.*

Поскольку химические процессы протекают обычно при постоянном давлении, то для характеристики внутреннего состояния системы принято пользоваться понятием энтальпии (Н). При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения, изменение энтальпии системы (ΔH) соответствует количеству теплоты (Q), поглощенной системой

$$Q = - \Delta H.$$

Очень многие химические реакции, которые мы наблюдаем каждый день в окружающей нас жизни, протекают с выделением теплоты.

Рассмотрим процесс образования аммиака из простых веществ:



Значения термодинамических величин веществ зависят от их состояния. Поэтому при расчетах необходимо указывать агрегатные состояния реагентов: газ – (г), жидкость – (ж), кристалл – (к), раствор – (р).

В процессе реакции происходит разрыв химических связей в молекулах исходных веществ – N₂ и H₂ и образование химических связей N-H в продукте реакции – молекулах аммиака NH₃. На разрыв химических связей энергия затрачивается, а при образовании химических связей энергия выделяется.

Вычислим тепловой эффект рассматриваемой реакции, учитывая энергии химических связей реагентов.

Химическая связь	N≡N	H-H	N-H
Энергия химической связи, кДж/моль	946	439	391

В рассматриваемой химической реакции для разрыва связей в 1 моль молекул азота (N₂) и 3 моль молекул водорода (H₂) требуется:

$$1 \text{ моль} \cdot 946 \text{ кДж/моль} + 3 \text{ моль} \cdot 436 \text{ кДж/моль} = 2254 \text{ кДж.}$$

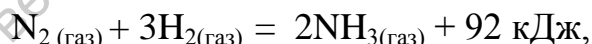
При образовании трех связей азот-водород в каждой молекуле аммиака выделяется 2346 кДж:

$$2 \text{ моль} \cdot 3 \cdot 391 \text{ кДж/моль} = 2346 \text{ кДж.}$$

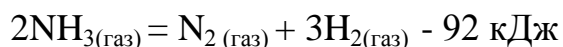
Таким образом, в результате химической реакции синтеза аммиака выделяется $2346 - 2254 = 92$ кДж теплоты. Обратный процесс – разрушение молекул аммиака требует затраты такой же энергии.

Такой анализ теплового эффекта реакции по энергиям разрываемых и образующихся связей может быть проведен только для самых простых реакций.

Следовательно, процесс образования аммиака из простых веществ является экзотермическим:



а обратный процесс разложение аммиака на простые вещества — эндотермическим:



Тепловой эффект химической реакции численно равен разности между химической энергией всех продуктов реакции и всех исходных веществ. При этом продукты реакции и исходные вещества должны находиться при одной температуре.

При экзотермической реакции теплота выделяется, т.е. уменьшается энтальпия системы, ΔH имеет отрицательное значение: ΔH < 0. Значение ΔH записывают после уравнения и отделяют от него запятой:



Реакции, которые протекают с высоким экзотермическим эффектом, часто требуют только начального нагревания (инициирования), а далее протекают самопроизвольно, например процесс алюмотермии.

Для осуществления эндотермических реакций требуется подвод теплоты (нагревание), к таким реакциям, в основном, относятся реакции термического разложения.

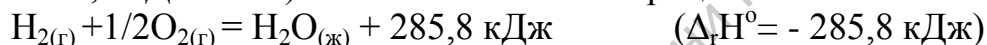
При оценке энергетических эффектов различных химических процессов, расчеты проводят для *стандартных условий* (температура 298 К, давление 101,325 кПа).

При расчетах тепловых эффектов реакций используют стандартные молярные энтальпии образования веществ, принимающих участие в реакции.

Под стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества понимают энтальпию реакции образования 1 моль вещества из простых веществ в стандартных условиях. Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH°_{298} .

Стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях, равны нулю.

Стандартная энтальпия образования 1 моль жидкой воды ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} = -285,8$ кДж/моль) отвечает энтальпии процесса:



Отрицательный знак энтальпии означает, что реакция образования воды идет с выделением теплоты, т.е. реакция - экзотермическая.

В основе термодинамических расчетов лежит **закон Гесса**: *тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от ее промежуточных состояний:*

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum_i \Delta H_i^{\circ}(\text{исх}) - \sum_j \Delta H_j^{\circ}(\text{прод}),$$

где $\Delta_r H^{\circ}$ - изменение энтальпии соответствующей реакции; ΔH° – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; i и j – стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения соответственно.

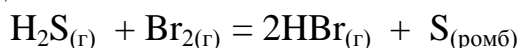
Следствия закона Гесса:

1) *Изменение энтальпии химической реакции равно сумме молярных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы молярных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

2) *Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но с противоположным знаком.*

3) *Термохимические уравнения можно складывать и вычитать, вместе с их тепловыми эффектами, как алгебраические уравнения. При этом отдельные уравнения с их тепловыми эффектами можно умножить на любые числа - положительные, отрицательные или дробные.*

Пример 5. Вычислите стандартную энтальпию реакции образования 1 моль $\text{HBr}(\text{г})$ по реакции:

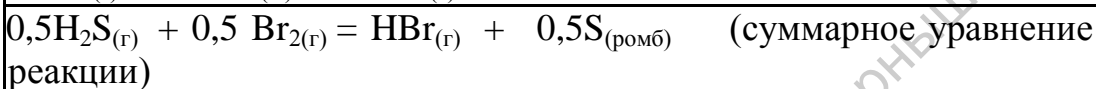
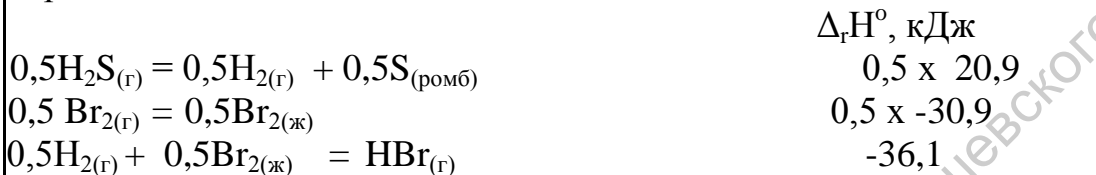


при $T = 298$ К и постоянном давлении. Стандартные энтальпии образования $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$ и $\text{HBr}(\text{г})$ соответственно равны $-20,9$ и $36,1$ кДж/моль, а изменение

стандартной энтальпии в процессе испарения брома составляет 30,9 кДж/моль.

Решение:

рассматриваемый химический процесс можно представить в виде трех последовательных термохимических реакций. Составим термохимический цикл:



(суммируем все три уравнения, одинаковые величины в левой и правой частях уравнения сокращаем, в данном случае это $0,5\text{H}_{2(г)}$).

Суммируем и энтальпии этих реакций в соответствии с законом Гесса: $\Delta_r H^\circ = 0,5 \times 20,9 - 30,9 \times 0,5 - 36,1 = -41,1$ (кДж)

Ответ: Стандартная энтальпия образования $\Delta_r H^\circ$ ($\text{HBr}_{(г)}$) = -41,1 (кДж)

Пример 6. Рассмотрим расчет теплового эффекта реакции горения углерода до оксида углерода (II) CO.

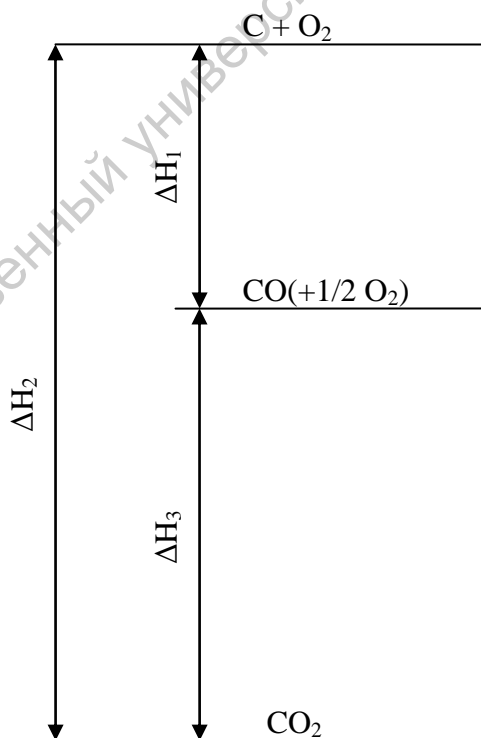


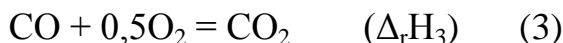
Рис.1. Энергетическая диаграмма превращения углерода в его оксиды.

Решение:

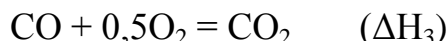
реакция окисления углерода сопровождается образованием CO_2 .



Эту реакцию можно представить в виде двух последовательно протекающих процессов:



Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (ΔH_2) можно представить в виде суммы тепловых эффектов двух реакций:



когда CO_2 образуется в две стадии (Рис.1). $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$. Так можно рассчитать тепловой эффект образования CO , который нельзя измерить непосредственно с помощью калориметра.

Пример 7. Вычислите стандартную энтальпию реакции образования 1 моль глюкозы.

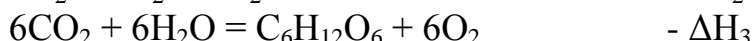
Провести прямую реакцию образования глюкозы из простых веществ: углерода, кислорода и водорода невозможно; такая реакция не протекает ни при каких условиях. Но можно представить этот процесс из нескольких стадий:



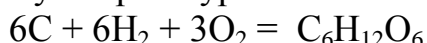
Используя эти уравнения реакций, рассчитайте энтальпию образования глюкозы.

Решение:

чтобы получить **нереальное**, но необходимое уравнение реакции образования глюкозы из простых веществ, эти уравнения надо скомбинировать так: уравнения (1) и (2) умножить на **6**, а уравнение (3) **умножить на (-1)**, т.е. записать в обратном порядке, после чего все три уравнения **сложить**:



Суммарное уравнение:



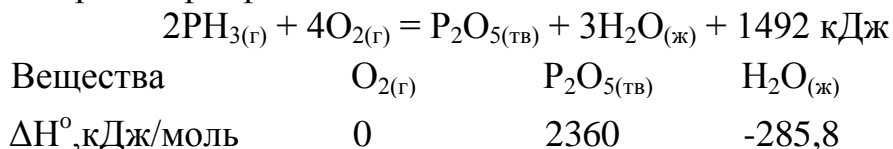
$\Delta_r H = 6\Delta H_1 + 6\Delta H_2 - \Delta H_3 = 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = -1000 \text{ (кДж)}$.

Ответ: теплота образования глюкозы -1000 кДж/моль . Такое большое значение теплоты образования связано с большим числом прочных химических связей в молекуле глюкозы.

Таким образом, если в системе осуществляется несколько реакций (параллельных или последовательных), то суммарная энтальпия получается сложением энтальпий этих реакций.

Можно рассчитать значение энтальпии образования одного из исходных веществ или продуктов реакции, если известны энтальпии образования остальных реагентов и энтальпия химической реакции.

Пример 8. Рассчитайте энтальпию образования PH_3 по уравнению реакции горения фосфина:



Решение:

в соответствии с законом Гесса

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ(\text{P}_2\text{O}_5) + 3\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H^\circ(\text{PH}_3)$$

$$\Delta H^\circ(\text{PH}_3) = [\Delta H^\circ(\text{P}_2\text{O}_5) + 3\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H^\circ] / 2 = (2360 - 1492 - 3 \cdot 285,8) / 2 = 12,9 \text{ (кДж/моль)}.$$

Ответ: Энтальпия образования PH_3 $\Delta H^\circ(\text{PH}_3) = 12,9$ кДж/моль.

Пример 9. При сгорании 1 моль ацетилена в кислороде выделилось 1300 кДж теплоты. Определите теплоту образования ацетилена, если стандартные теплоты образования $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ равны 393,5 кДж/моль и 286 кДж/моль соответственно.

Решение:

из условий задачи следует, что изменение энтальпии $\Delta_r H^\circ$ в реакции сгорания ацетилена равно 1300 кДж. Записываем уравнение реакции сгорания ацетилена: $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 5/2\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 1300 \text{ кДж}$.

Используя табличные данные, находим ΔH° для $\text{O}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{CO}_2(\text{г})$.



$$\Delta_r H^\circ = -1300 = 2\Delta H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) - 5/2 \Delta H^\circ(\text{O}_2).$$

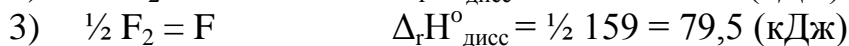
$$\Delta H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 1300 + 2(-393,5) + (-285,9) = -227,1 \text{ (кДж/моль)}.$$

Ответ: энтальпия образования ацетилена C_2H_2 равна -227,1 (кДж/моль).

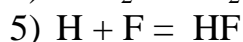
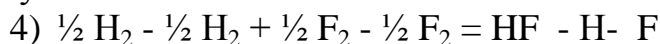
Пример 10. Теплота образования фтороводорода HF составляет $\Delta H^\circ = -268$ кДж/моль. Вычислите энергию связи HF, если известно, что энергии связи молекул H_2 и F_2 соответственно 436 и 159 кДж/моль.

Решение:

запишем термохимические уравнения образования HF и диссоциации H_2 и F_2 :



С термохимическими уравнениями можно проводить те же действия, что и с алгебраическими. В соответствии с законом Гесса после вычитания из первого уравнения двух последующих получаем:



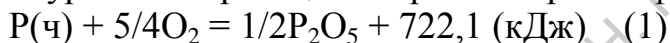
$$\Delta H^\circ(\text{HF}) = -268 - 218 - 79,5 = -565,5 \text{ (кДж)}$$

Ответ: энергия связи (HF) = 565,5 кДж/моль.

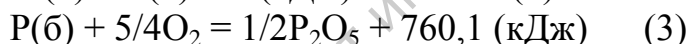
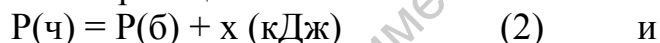
Пример 11. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора равна 760,1 кДж, а теплота сгорания черного фосфора 722,1 кДж. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

Решение:

запишем уравнение реакции сгорания черного фосфора:



Этот же процесс можно представить в виде двух последовательных реакций:



По закону Гесса тепловой эффект реакции (1) равен сумме тепловых эффектов реакций (2) и (3) (3-е следствие из закона Гесса).

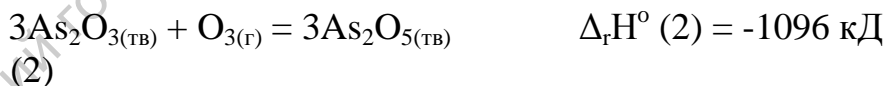
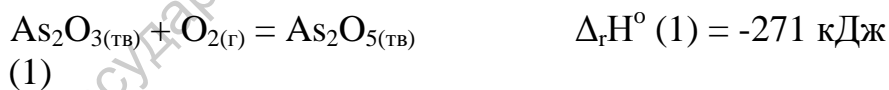
$$\text{Следовательно,} \quad 722,1 = x + 760,1$$

$$\text{Тогда,} \quad x = 722,1 - 760,1 = -38 \text{ (кДж)}.$$

Ответ: теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях равна -38 кДж.

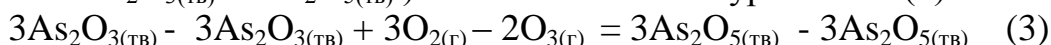
Далее примеры решения более сложных задач помечены звездочкой.

***Пример 12.** Рассчитайте энтальпию образования озона из кислорода, используя следующие уравнения реакций:

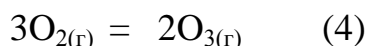


Решение:

в соответствии с законом Гесса с термохимическими уравнениями можно проводить те же действия, что и с алгебраическими. Для получения уравнения превращения кислорода в озон $3\text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{O}_{3(\text{Г})}$ нужно первое уравнение **умножить на 3** (чтобы получить в левой и правой частях уравнения (3) одинаковое число моль $\text{As}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$ и $\text{As}_2\text{O}_{5(\text{ТВ})}$) и из него **вычесть** уравнение (2):



и, затем, сократив одинаковые величины, получить уравнение процесса:

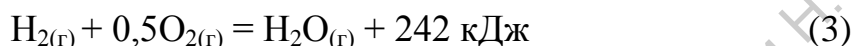
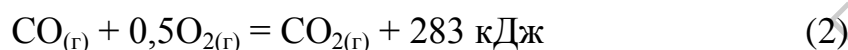
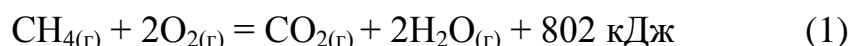


$$\Delta_r H^\circ (4) = 3\Delta_r H^\circ (1) - \Delta_r H^\circ (2) = 3(-271) - (-1096) = 1096 - 813 = 283 \text{ (кДж)}.$$

Поскольку по реакции (4) образуется 2 моль озона O_3 , то энтальпия образования 1 моль озона равна $283/2 = 141,5$ (кДж/моль).

Ответ: энтальпия образования 1 моль озона равна = 141,5 кДж/моль.

***Пример 13.** Рассчитайте тепловой эффект реакции каталитической конверсии природного газа с перегретым водяным паром, которая широко используется в промышленности для получения водорода, если известны следующие термохимические данные:

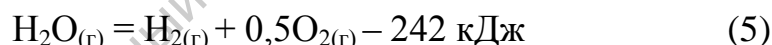
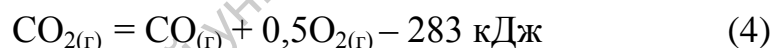
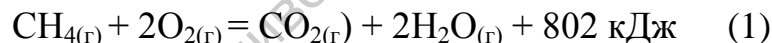


Решение:

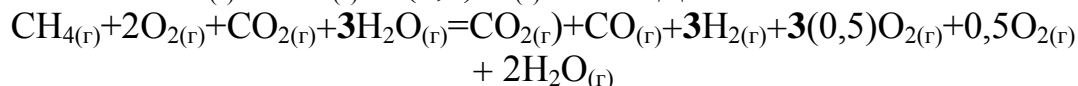
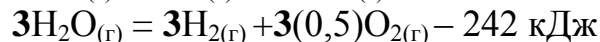
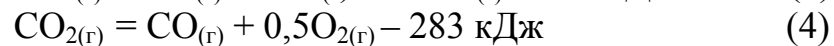
запишем уравнение реакции каталитической конверсии природного газа с перегретым водяным паром:



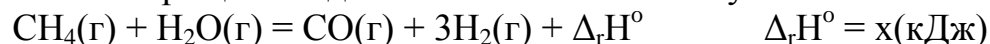
В соответствии с законом Гесса данное уравнение можно получить как суммарное **трех последовательно** протекающих процессов:



Два последних уравнения реакций — это уравнения реакций (2) и (3), протекающие в обратном направлении; используем 2-е следствие закона Гесса: энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но с противоположным знаком. При этом необходимо последнее уравнение реакции **умножить на 3 и суммировать все уравнения:**



После сокращения одинаковых величин получаем:



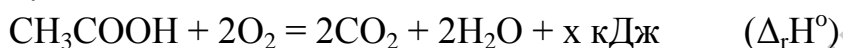
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(1) + \Delta_r H^\circ(4) + 3\Delta_r H^\circ(5) = 802 + (-283) + 3(-242) = 802 - 283 - 726 = -207(\text{кДж}).$$

Ответ: тепловой эффект реакции каталитической конверсии природного газа с перегретым водяным паром составляет 207 кДж.

***Пример 14.** При сжигании этановой (уксусной) кислоты в кислороде выделилось 235,9 кДж теплоты и осталось 10,0 л непрореагировавшего кислорода (измерено при н.у.). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и этановой кислоты составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 484,2 кДж/моль соответственно.

Решение:

запишем термохимическое уравнение реакции горения этановой кислоты:



По условию задачи:

	CH_3COOH	O_2	CO_2	H_2O
$\Delta_f H^\circ, \text{кДж/моль}$	-484,2	0	-393,5	-241,8

По закону Гесса:

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2(-393,5) + 2(-241,8) - (-484,2) = -786,4 \text{ (кДж)}.$$

Данная запись означает, что при сгорании 1 моля этановой кислоты выделяется 786,4 кДж теплоты. По условию задачи при сгорании какого-то количества кислоты выделилось 235,9 кДж теплоты.

Рассчитаем какое количество кислоты вступило в реакцию:

составим пропорцию: 1 моль кислоты – 786,4 кДж
 у моль кислоты – 235,9 кДж.

Тогда, $y = 235,9/786,4 = 0,3$ (моль) уксусной кислоты,
 $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,3 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 18 \text{ г}.$

Следовательно, 0,3 моль уксусной кислоты реагирует с 0,6 моль O_2 и, в соответствии с уравнением реакции, объем вступившего в реакцию кислорода равен $0,6 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 13,44 \text{ л}.$

Всего кислорода в исходной смеси было $13,44 + 10 = 23,44 \text{ л},$
 количество вещества O_2 равно $23,44 \text{ л}/22,4 \text{ л/моль} = 1,0464 \text{ моль},$
 что составляет по массе $1,0464 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 33,48 \text{ г}.$

Масса смеси равна $18 \text{ г} \text{ кислоты} + 33,48 \text{ г} \text{ кислорода} = 51,48 \text{ г}.$

Массовые доли веществ в исходной смеси равны:

$$w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 18 \text{ г}/51,48 \text{ г} = 0,35 \text{ или } 35\%$$

$$w(\text{O}_2) = 0,65 \text{ или } 65\%.$$

Ответ: массовые доли компонентов в исходной смеси: 35% кислоты; 65% кислорода.

С помощью термохимических расчетов можно определить энергии химических связей и кристаллической решетки, энергию межмолекулярного взаимодействия, энтальпию образования веществ, энтальпию растворения и сольватации.

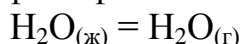
Энергия ионной кристаллической решетки равна энергии, необходимой для разрушения ее на ионы и удаление ионов на расстояние, при котором они не притягиваются друг к другу.

Переход вещества из одного фазового состояния в другое (плавление, возгонка, испарение, конденсация) всегда сопровождаются изменением энтальпии.

Стандартной теплотой плавления $\Delta H^\circ_{\text{пл}}$ называется изменение энтальпии, которым сопровождается плавление 1 моль вещества при температуре плавления при давлении 1 атм.

Стандартной теплотой испарения $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ называется изменение энтальпии при переходе 1 моль жидкого вещества в пар при его температуре кипения.

Рассчитаем тепловой эффект физического процесса испарения воды:



$$\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -286 \text{ кДж/моль}, \text{ а } \Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = -242 \text{ кДж/моль}$$

Принцип расчета здесь тот же самый: из теплоты образования продукта (газообразной воды) надо вычесть теплоту образования исходного вещества - жидкой воды:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} - \Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -242 - (-286) = +44 \text{ (кДж)}.$$

Полученная величина – теплота испарения воды. Процесс испарения воды – эндотермический, для испарения воды нужно затрачивать энергию.

Аналогично можно рассчитывать тепловые эффекты других фазовых переходов для различных соединений, используя табличные данные энтальпии образования соединения в разных агрегатных состояниях.

Таблица 1

Стандартные теплоты и температуры плавления и испарения

вещество	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$\Delta H^\circ_{\text{пл}},$ кДж/моль	$T_{\text{исп}}, \text{K}$	$\Delta H^\circ_{\text{исп}},$ кДж/моль
HCl	159,0	1,99	188,1	16,15
H ₂ O	273,2	6,01	373,2	41,09
NH ₃	195,5	5,65	239,8	23,35
CCl ₄	250,2	2,51	349,8	30,0
C ₂ H ₅ OH	156,2	5,02	351,7	38,58
C ₆ H ₆	278,6	9,83	353,23	30,8

Как видно, величины $\Delta H^\circ_{\text{пл}}$ и $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ положительны (табл. 1). Это закономерно, так как и плавление и испарение требуют затраты энергии для преодоления сил притяжения, существующих между частицами в твердом и жидком состоянии. Еще большей затраты энергии требует непосредственное превращение вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое (процесс возгонки). Процессы *плавления, испарения и возгонки* являются *эндотермическими*.

Противоположные процессы *конденсации и кристаллизации* сопровождаются возникновением новых связей и поэтому являются *экзотермическими*. Среди приведенных величин следует обратить внимание на аномально высокое значение энтальпии испарения воды. Это обусловлено наличием в жидкой воде прочных водородных связей, которые частично

разрушаются при испарении. Тепловые эффекты фазовых и полиморфных превращений обычно существенно меньше тепловых эффектов химических реакций. В химических справочниках можно найти ΔH° образования тысяч самых разнообразных неорганических и органических соединений. Это позволяет рассчитывать тепловые эффекты очень многих химических реакций. ΔH° образования сложных веществ лежат в пределах 80-800 кДж/моль. Энтальпия реакции сгорания $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$ всегда отрицательна и составляет тысячи кДж/моль. Энтальпии фазовых переходов $\Delta H^\circ_{\text{пар}}$ – десятки кДж/моль; $\Delta H^\circ_{\text{крист}}$ и $\Delta H^\circ_{\text{плав}}$ равны 5-25 кДж/моль.

Если требуется определить энтальпию образования в расчете на 1 моль конкретного соединения, то уравнение реакции должно быть записано так, чтобы перед этим соединением стоял коэффициент, равный единице (вариант 1). Но можно поступить и по другому (вариант 2).

Пример 15. Используя реакцию $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$, определите тепловой эффект реакции в расчете на 1 моль железа.

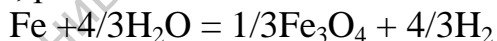
Решение:

запишем табличные значения $\Delta H^\circ_{\text{(обр)}}$ для исходных и образующихся веществ.

	$\text{Fe}_{\text{(к)}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{(г)}}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{(к)}}$	$\text{H}_{2\text{(г)}}$
ΔH° , кДж/моль	0	-242	-1118	0

Решить задачу можно двумя способами:

Вариант 1. Запишем уравнение реакции так, чтобы перед железом стоял коэффициент, равный единице:



$$\Delta_r H^\circ = 1/3\Delta_f H^\circ \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{(к)}} + 4/3\Delta_f H^\circ \text{H}_{2\text{(г)}} - \Delta_f H^\circ \text{Fe}_{\text{(к)}} - 4/3\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{(г)}} = -1/3 \cdot 1118 - 4/3(-242) = -50 \text{ (кДж)}.$$

Вариант 2. $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{(к)}} + 4\Delta_f H^\circ \text{H}_{2\text{(г)}} - 3\Delta_f H^\circ \text{Fe}_{\text{(к)}} - 4\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{(г)}} = -1118 - 4(-242) = -150 \text{ (кДж)}$.

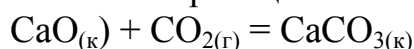
Полученное значение энтальпии реакции необходимо **разделить на 3** (стехиометрический коэффициент перед железом) и получим значение теплового эффекта реакции в расчете на 1 моль железа, равное -50 кДж.

Ответ: тепловой эффект реакции равен -50 кДж в расчете на 1 моль железа.

Пример 16. Вычислите энтальпию реакции 1 моль оксида кальция с 1 моль оксида углерода (IV) в стандартных условиях.

Решение:

запишем уравнение химической реакции:



Запишем значения $\Delta_f H^\circ$ для исходных и образующихся веществ.

	$\text{CaO}_{\text{(к)}}$	$\text{CO}_{2\text{(г)}}$	$\text{CaCO}_{3\text{(к)}}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-635,5	-393,5	-1206,9

$$\Delta_r H^\circ = \text{сумма } \Delta_f H^\circ_{\text{прод.}} - \text{сумма } \Delta_f H^\circ_{\text{исх.}} = -1206,9 - (-635,5 - 393,5) =$$

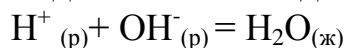
-177,9 (кДж).

Ответ: $\Delta_r H^\circ =) = -177,9$ (кДж).

Пример 17. Почему энтальпия образования 1 моль $H_2O_{(ж)}$ при взаимодействии любой сильной кислоты с любым сильным основанием в стандартных условиях одна и та же величина?

Решение:

запишем уравнения реакций взаимодействия различных кислот и оснований в кратком ионном виде. Для всех случаев краткое ионное уравнение имеет один и тот же вид:



Расчет тепловых эффектов химических реакций, протекающих в растворах электролитов, проводится на основании энтальпий образования ионов. Именно этим и объясняется, что энтальпия образования 1 моль воды одна и та же величина для любых рассматриваемых случаев.

Если в реакцию нейтрализации вступают слабое основание, но сильная кислота или наоборот, то ΔH процесса будет иметь разные значения, так как краткие ионные уравнения будут отличаться друг от друга.

Ответ: Расчет тепловых эффектов химических реакций, протекающих в растворах сильных электролитов, проводится на основании энтальпий образования ионов. Именно этим и объясняется, что энтальпия образования 1 моль воды одна и та же величина для любых рассматриваемых случаев.

Теплотой сгорания $\Delta H^\circ_{сгор}$ называется тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества.

Тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен сумме стандартных теплот сгорания исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус теплоты сгорания продуктов реакции, умноженные на стехиометрические коэффициенты.

Такой подход часто используется для расчета тепловых эффектов реакций с участием органических веществ, т.к. для этих веществ проще определить теплоты сгорания, чем теплоты образования.

Пример 18. Рассчитайте тепловой эффект реакции гидрирования ацетилена в стандартных условиях (все реагирующие вещества газообразные).

Решение:

запишем уравнение реакции $C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$.

Используя значения энтальпии сгорания реагирующих веществ, рассчитаем тепловой эффект реакции:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ_{сгор}(C_2H_2) + 2\Delta H^\circ_{сгор}(H_2) - \Delta H^\circ_{сгор}(C_2H_6) = -1299,6 + 2(-241,8) - (-1559,9) = -223,3 \text{ (кДж)}$$

Ответ: тепловой эффект реакции сгорания ацетилена равен -223,3 кДж.

Энтальпия образования соединений может быть как отрицательной, так и положительной величиной. Используя значения стандартных энтальпий образования соединений, можно сравнивать устойчивость соединения и простых веществ, из которых оно образовалось, а также устойчивость различных соединений между собой.

Если стандартная энтальпия образования *отрицательна*, соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовалось; если энтальпия положительна, соединение менее устойчиво, чем простые вещества, образовавшие его. Эндотермические соединения ($\Delta_f H^\circ > 0$) неустойчивы и склонны к распаду. Их получают не прямым синтезом из простых веществ, а косвенным путем.

В ряду одноподобных соединений, чем меньше стандартная энтальпия образования соединения, тем больше его термическая устойчивость.

Соединение называется *экзотермическим*, если при его образовании выделяется тепло, и *эндотермическим*, если при его образовании тепло поглощается. Согласно закону сохранения энергии при образовании химического соединения выделяется такое количество тепла, которое поглощается при его разложении на первоначальные составные части.

Пример 19. Оцените термодинамическую стабильность соединений $\text{NH}_3(\text{г})$, $\text{PH}_3(\text{г})$, $\text{AsH}_3(\text{г})$, $\text{SbH}_3(\text{г})$.

Решение:

воспользуемся справочными данными и выпишем для каждого вещества значение $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль:

	$\text{NH}_3(\text{г})$	$\text{PH}_3(\text{г})$	$\text{AsH}_3(\text{г})$	$\text{SbH}_3(\text{г})$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-46,15	12,96	66,38	145,0

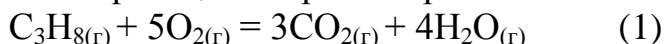
$\text{NH}_3(\text{г})$ - экзотермическое соединение, устойчивое. Остальные соединения - эндотермические, неустойчивые. Устойчивость соединений уменьшается с увеличением $\Delta_f H^\circ$.

Ответ: термодинамическая стабильность соединений в ряду $\text{NH}_3(\text{г})$, $\text{PH}_3(\text{г})$, $\text{AsH}_3(\text{г})$, $\text{SbH}_3(\text{г})$ уменьшается.

***Пример 20.** При полном сгорании 10,2 л смеси пропана и бутана в стандартных условиях выделилось 1308 кДж теплоты. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

Решение:

запишем уравнение реакции сгорания пропана:



Используем табличные справочные данные:

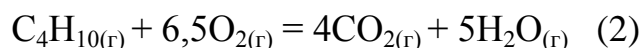
	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-103,8	0	-393,5	-241,8

$$\Delta_r H^\circ(1) = 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = 3(-393,5) + 4(-241,8) + 103,8 = -2043,9 \text{ (кДж)}$$

Это уравнение показывает, что при сгорании 1 моля пропана выделяется 2043,9 кДж. Пусть количество вещества пропана в исходной смеси равно x моль. Тогда при сгорании x моль пропана

выделяется **2043,9** х кДж теплоты.

Запишем уравнение реакции сгорания бутана, используя справочные данные:



ΔH° , кДж/моль	$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{r})}$	$\text{O}_{2(\text{r})}$	$\text{CO}_{2(\text{r})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
	-124,7	0	-393,5	-241,8

$\Delta_r H^\circ (2) = 4\Delta H^\circ(\text{CO}_2) + 5\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4(-393,5) + 5(-241,8) + 124,7 = -2658,3(\text{кДж})$.

Это уравнение означает, что при сгорании 1 моля бутана выделяется 2658,3 кДж. Пусть количество вещества бутана в исходной смеси равно у моль. Тогда при сгорании у моль бутана выделяется **2658,3** у (кДж) теплоты.

Поскольку реакции сгорания пропана и бутана протекают одновременно, то в соответствии с законом Гесса, можно записать, что суммарная теплота реакции сгорания смеси равна сумме тепловых эффектов реакций (1) и (2):

$$2043,9 \text{ x} + 2658,3 \text{ y} = 1308 \text{ (кДж)}$$

По условию задачи, реакция сгорания смеси происходит при стандартных условиях, то нужно рассчитать объем смеси при н.у. Используя уравнение $V_1/T_1 = V_2/T_2$, объем смеси при н.у равен = 11,14 л. Количество вещества газовой смеси равно $11,2 / 22,4 = 0,05$ (моль, приблизительно).

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} 2043,9 \text{ x} + 2658,3 \text{ y} = 1308 \\ \text{x} + \text{y} = 0,5 \end{cases}$$

Решая систему уравнений, получаем, что $\text{y} = 0,466$ (моль);
 $\text{x} = 0,034$ (моль).

Объемная доля пропана в смеси составляет $0,034/0,5 = 0,068$ (6,8%).

Объемная доля бутана в исходной смеси равна $0,466/0,5 = 0,93$ (93,2%).

Ответ: Объемная доля пропана в смеси составляет 6,8%.

Объемная доля бутана в исходной смеси равна 93,2%.

Организм человека – уникальный «химический комбинат», в котором происходит одновременно множество химических реакций. Их главное отличие от процессов, протекающих в лабораторных и промышленных условиях, состоит в том, что в организме человека все химические реакции протекают в более мягких условиях с большим выходом и селективностью, т.е. образуется малое количество вредных побочных продуктов. Пища в организме человека расходуется на построение тканей и на выработку энергии. Окисление органических веществ продуктов питания в организме человека является основным источником энергии; конечные продукты этих реакций окисления – вода и углекислый газ (побочные продукты неполного окисления выводятся из организма). Суммарный тепловой эффект таких реакций подчиняется закону Гесса, т.е. не зависит от механизма реакций, от

числа и сложности промежуточных стадий и является постоянной величиной. Основой рационального питания человека является правило: *количество поступающей с пищей энергии не должно превышать расход энергии более чем на 5%*. Это используется медиками для разработки диеты для индивидуального человека с учетом калорийности продуктов питания и расхода энергии с учетом возраста, пола и интенсивности труда.

Энергетическую ценность пищевого продукта оценивают его теплотой сгорания (калорийностью) и выражают в кДж/г.

Пример 21. В стакане молока емкостью 250 г содержится приблизительно 10 г белков, 15 г углеводов, 6 г жиров. Вычислите калорийность стакана молока. Калорийность углеводов – 17 кДж/г; жиров – 38 кДж/г; белков – 17 кДж/г.

Решение:

рассчитаем калорийность 10 г белков: $10\text{г} \cdot 17\text{ кДж/г} = 170\text{ кДж}$;

15 г углеводов: $15\text{г} \cdot 17\text{ кДж/г} = 170\text{ кДж}$;

6 г жиров: $6\text{ г} \cdot 38\text{ кДж/г} = 228\text{ кДж}$.

Калорийность 250 г молока = $170 + 170 + 228 = 568\text{ (кДж)}$.

Ответ: калорийность стакана молока 568 кДж.

Необходимо отметить, что это упрощенный подход к расчету калорийности продуктов питания, т.к. не учитываются многие биохимические процессы, протекающие в организме при переваривании продуктов.

Алгоритм расчета теплового эффекта (энтальпии) химической реакции:

1. Записать уравнение химической реакции и подобрать коэффициенты.

2. Указать агрегатное состояние веществ.

3. Для каждого исходного соединения и продукта реакции выписать табличные значения энтальпии.

4. Просуммировать величины энтальпии образования всех продуктов реакции и вычесть сумму энтальпий образования исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты; сложение и вычитание проводят с учетом знаков энтальпии образования.

Энтальпия растворения – это изменение энтальпии в результате растворения 1 моль вещества с образованием бесконечно разбавленного раствора; при этом предполагается, что энтальпия не зависит от концентрации раствора.

Для определения теплового эффекта процесса растворения веществ в воде можно провести следующий эксперимент. В три пробирки налейте до 1/3 объема воды и определите ее температуру. В первую пробирку внесите кристаллический нитрат аммония, осторожно перемешайте и определите температуру насыщенного раствора. Во вторую пробирку добавьте небольшое количество кристаллического гидроксида натрия и после перемешивания определите температуру насыщенного раствора. В третью

пробирку - твердый хлорид натрия, перемешайте и также определите температуру насыщенного раствора.

При растворении гидроксида натрия температура раствора повышается, а при растворении нитрата аммония – понижается. При растворении хлорида натрия температура раствора практически остается неизменной. Следовательно, растворение гидроксида натрия - экзотермический процесс, а растворение нитрата аммония - эндотермический. Почему в одном случае растворение происходит с выделением теплоты, в другом – с поглощением, а в третьем случае - тепловой эффект растворения равен нулю? Казалось бы, поскольку при растворении твердого вещества разрушаются связи между ионами в кристалле, растворение твердых веществ должно протекать с поглощением теплоты. Объяснить различный тепловой эффект при растворении исследуемых веществ можно тем, что при растворении твердых веществ в жидкости одновременно идут два процесса – *разрушение кристаллической решетки* твердого вещества с распределением по всему объему раствора и взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворяющегося вещества (*сольватация* или *гидратация*, если *растворитель - вода*). Ионы взаимодействуют с молекулами воды, т.е. происходит процесс гидратации. К катиону молекулы воды притягиваются отрицательным полюсом (через атомы кислорода), а к аниону – положительным полюсом (через атомы водорода). Оболочка иона из молекул воды называется гидратной, а процесс ее образования – *гидратацией*.

При гидратации энергия выделяется, то есть процесс экзотермический; на разрушение твердого вещества энергия затрачивается, то есть процесс эндотермический. Суммарный тепловой эффект зависит от абсолютных значений энтальпии этих процессов и может быть как положительным, так и отрицательным: $\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{реш.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$

Растворение твердых веществ сопровождается поглощением или выделением теплоты, которую относят к 1 моль растворенного вещества.

Гидратация – физико-химическое взаимодействие молекул, атомов, ионов с водой, не сопровождающееся разрушением молекул воды. При взаимодействии вещества с водой образуются либо гидратированные молекулы (молекулярные растворы), либо гидратированные ионы (ионные растворы). Разные ионы гидратируются разным количеством молекул воды. Т.е. при растворении происходит комплексообразование, в простейших случаях образование катионных аквакомплексов можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием катионов с молекулами воды, а анионных комплексов – за счет водородной связи анионов с молекулами воды. Различают слабую и сильную гидратацию. Слабая гидратация свойственна малозарядным ионам с большим радиусом. Время жизни молекул воды в гидратной оболочке при слабой гидратации невелико – $1,2 \cdot 10^{-9} - 8,0 \cdot 10^{-10}$ сек. При сильной гидратации время жизни молекул воды в гидратной оболочке может достигать несколько часов. Сильная гидратация характерна для

многозарядных катионов с малым радиусом. Значения энтальпий гидратации нельзя определить экспериментально, но они могут быть найдены с помощью закона Гесса. В таблице 2 приведены энтальпии гидратации некоторых ионов.

Таблица 2

Энтальпия гидратации некоторых ионов

ион	$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}$, кДж/моль	Ион	$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}$, кДж/моль
Li^+	-499	F^-	-457
Na^+	-390	Cl^-	-382
K^+	-305	Br^-	-351
		I^-	-307

С увеличением размеров иона энтальпия его гидратации уменьшается. Гидратная оболочка катиона часто оказывается достаточно прочной и сохраняется при кристаллизации вещества. Это приводит к образованию кристаллогидратов: медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - пятиводный сульфат меди (II); железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – семиводный сульфат железа (II); сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – десятиводный карбонат натрия; глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - десятиводный сульфат натрия; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - двухводный сульфат кальция.

Устойчивость кристаллогидратов различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре, а другие при достаточно сильном нагревании.

Пример 22. Рассмотрим, почему растворение безводного сульфата натрия является экзотермическим, а растворение кристаллогидрата – эндотермическим?

Решение:

кристаллизационная вода, входящая в состав кристаллогидрата, является гидратной оболочкой катиона. Поэтому при растворении кристаллогидрата происходит только процесс разрушения кристаллической решетки (эндотермический). А при растворении безводного вещества происходит два процесса: разрушение кристаллической решетки и процесс гидратации. В этом случае тепловой эффект разрушения решетки преобладает над процессом гидратации.

Пример 23. Рассмотрим термодинамику процесса растворения спирта в воде.

Решение:

если в цилиндр с пробкой объемом 50 мл налить 20 мл воды, затем медленно и только по стенке цилиндра прилить 20 мл этанола (подкрашенного фуксином), то можно наблюдать границу раздела фаз. Граница раздела фаз исчезает после перемешивания раствора. Температура полученного раствора

выше температуры исходных растворов, так как после перемешивания раствора цилиндр на ощупь более горячий. После того, как раствор в цилиндре принимает температуру окружающей среды в лаборатории, видно, что объем полученного раствора незначительно уменьшился по сравнению с суммарным объемом исходных веществ – компонентов раствора. Тепловой эффект процесса растворения этанола в воде экзотермический ($\Delta H < 0$), что обусловлено процессом взаимодействия молекул этанола с молекулами воды.

Тепловой эффект процессов растворения жидкостей и газов в воде является экзотермическим, поскольку при растворении происходит только процесс взаимодействия молекул растворяемого вещества с молекулами растворителя.

Тепловые эффекты процессов растворения веществ можно рассчитать, используя закон Гесса, если имеются справочные данные для процесса разрушения решетки ($\Delta H^{\circ}_{\text{реш}}$) и гидратации ионов и молекул ($\Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}$).

Пример 24. Рассчитайте энтальпию растворения гидроксида калия и нитрата калия в воде.

Решение:

	КОН	KNO_3	
$\Delta H^{\circ}_{\text{реш}}$, кДж/моль	790	684	
	K^+	OH^-	NO_3^-
$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}$, кДж/моль	-339	-511	-310

В случае растворения 1 моль КОН энтальпия растворения складывается из энтальпии распада 1 моль КОН на ионы и энтальпии гидратации 1 моль ионов K^+ и 1 моль ионов OH^- :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}} = 790 - 339 - 511 = -60 \text{ (кДж)}$$

Энтальпия растворения KNO_3 составляет: $684 - 339 - 310 = 35$ (кДж).

Ответ: растворение гидроксида калия – процесс экзотермический, а нитрата калия – процесс эндотермический.

Пример 25. Энтальпия растворения гидроксида натрия NaOH в воде составляет -35 кДж/моль. Рассчитайте тепловой эффект (кДж) растворения 20 г этого вещества в воде.

Решение:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}} \text{ 1 моль гидроксида натрия NaOH (40 г)} = -35 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}} \text{ 0,5 моль гидроксида натрия NaOH (20 г)} = x \text{ кДж}$$

$$x = -35 \cdot 20 / 40 = -17,5 \text{ (кДж)}$$

Ответ: тепловой эффект растворения 20 г гидроксида натрия в воде равен -17,5 кДж.

При растворении любого вещества идут два взаимно противоположных процесса: растворение и кристаллизация, т.е. растворение вещества – процесс *обратимый*. И как всякий обратимый процесс, растворение заканчивается установлением динамического *равновесия*:

«нерастворенное вещество – вещество в растворе». Чем концентрированнее раствор, тем больше равновесие между этими процессами сдвинуто в сторону кристаллизации. Раствор, в котором скорость растворения равна скорости кристаллизации (раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом), называется *насыщенным*.

Применяя принцип Ле Шателье, можно предсказать влияние температуры на растворимость вещества. Как уже указывалось, растворение гидроксида калия – процесс экзотермический, поэтому при повышении температуры растворимость гидроксида калия уменьшается. Растворение нитрата калия – процесс эндотермический, растворимость нитрата калия при повышении температуры увеличивается, а растворимость хлорида натрия практически не зависит от температуры.

Для измерения тепловых эффектов используют специальные приборы – *калориметры*. В них проводят реакции с точно известными количествами реагентов и измеряют количество выделившейся (или поглотившейся) теплоты по изменению температуры в ходе реакции. Современные калориметры – сложные приборы. В них можно измерять температуру с высокой точностью ($0,001^{\circ}\text{C}$). В калориметрах измеряют также теплоты фазовых превращений, теплоты растворения, теплоемкости тел. В простейшем случае калориметр – сосуд, наполненный калориметрической жидкостью с известной теплоемкостью, которая помещена в оболочку с малой теплопроводностью. Изучаемый процесс проводят так, чтобы его теплота быстро и полностью передавалась калориметру (или отнималась от него). Зная теплоемкость калориметра и точно измерив изменение температуры, определяют теплоту процесса. Для работы с особо точными калориметрами требуется отдельное помещение; с их помощью можно изучать процессы с большой точностью определения тепловых эффектов. Однако для большинства химических реакций этот процесс достаточно трудоемкий и длительный, а иногда просто невозможный.

Попыткой воспользоваться первым законом термодинамики для оценки направленности химических процессов явился принцип Бергго-Томсона, согласно которому реакция самопроизвольно протекает в сторону выделения теплоты, т.е. уменьшения энтальпии. Во многих случаях этот принцип действительно позволяет предвидеть направление химического процесса, однако ограниченность его была показана большим числом примеров самопроизвольно происходящих эндотермических реакций.

Проверь себя

1. Рассчитайте калорийность глюкозы, химическое превращение которой в живом организме приводит к образованию воды и углекислого газа.

2. В стакане молока емкостью 200 г содержится приблизительно 8 г белков, 12 г углеводов, 4 г жиров. Вычислите калорийность стакана молока. Калорийность углеводов – 17 кДж/г; жиров – 38 кДж/г; белков – 17 кДж/г.

3. Рассчитайте, в каком случае организм получит больше энергии: если выпить 0,4 г $C_2H_5OH_{(ж)}$ или съесть 1 г конфет (расчет на $C_6H_{12}O_{6(к)}$). Стандартные энтальпии образования $C_2H_5OH_{(ж)}$, $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$ и $C_6H_{12}O_{6(к)}$ составляют – 277,6; – 393,5; – 285,8 и – 1260,0 кДж/моль.

4. Вычислите тепловой эффект растворения хлорида калия по следующим данным: прочность связи между ионами в кристалле составляет 730 кДж/моль, теплота гидратации ионов калия и хлорид-ионов равна соответственно 339 кДж/моль и 352 кДж/моль. Каков тепловой эффект процесса растворения хлорида калия и чем это объясняется?

5. Какое количество теплоты выделится или поглотится при растворении 2 моль гидроксида натрия в большом количестве воды, если для разрушения кристаллической решетки требуется 885 кДж/моль, а при гидратации ионов натрия и гидроксид-ионов выделяется соответственно 423 кДж/моль и 511 кДж/моль?

6. Рассчитайте энтальпии сгорания 1 моль пропана и 1 моль этанола.

7. Вычислите энтальпии сгорания 1 кг метана и 1 кг пропана. Какое вещество энергетически наиболее выгодно использовать в качестве топлива.

8. Рассчитайте тепловой эффект реакции разложения 27 г жидкой воды в стандартных условиях.

9. Для каких реакций тепловой эффект совпадает со значением стандартной энтальпии образования вещества – продукта реакции?

10. При взаимодействии 44,8 л H_2 и 22,4 л O_2 (н.у.) выделилось 483670 дЖ теплоты. Вычислите значение стандартной энтальпии образования воды из простых веществ.

11. При сжигании паров этанола в кислороде выделилось 494,2 кДж теплоты и осталось 19,7 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 101,3 кПа и температуре 27°C). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что энтальпии образования CO_2 , H_2O и паров этанола C_2H_5OH составляют соответственно –393,5 кДж/моль, –241,8 кДж/моль и –227,0 кДж/моль соответственно.

12. Как изменится объем раствора в сравнении с суммарным объемом исходных веществ, если $\Delta H_{раст} < 0$?

13. Тепловой эффект растворения 20 г нитрата аммония NH_4NO_3 составляет – 4,2 кДж. Рассчитайте энтальпию растворения (кДж/моль) этой соли.

14. Будет ли одинаковой энтальпия растворения ($\Delta H_{раст}$) нитрата калия в воде и этиловом спирте?

15. Энергия кристаллической решетки гидроксида натрия NaOH равна 130,6 кДж/моль, $\Delta H_{гидр}$ этого вещества составляет –139,7 кДж/моль. Укажите величину теплоты растворения 10 г гидроксида натрия NaOH в воде.

16. Энергия кристаллической решетки хлорида кальция $CaCl_2$ равна 152,2 кДж/моль, $\Delta H_{гидр}$ этой соли составляет –140,7 кДж/моль. Укажите значение теплоты растворения 0,3 моль соли в воде.

3. ЭНТРОПИЯ

Многие химические реакции протекают самопроизвольно, например, растворение соли в воде, взаимодействие натрия с водой и т.д. Чтобы понимать химические процессы и управлять ими, необходимо знать ответ на вопрос: каковы движущие силы и критерии самопроизвольного протекания химических процессов? Как показывает опыт, большинство экзотермических реакций протекает самопроизвольно. Однако, многие эндотермические процессы также протекают самопроизвольно. Из этого следует, что изменение энтальпии системы (ΔH) не может быть единственным критерием оценки самопроизвольного осуществления химической реакции. Следовательно, кроме уменьшения энтальпии системы (*энтальпийного фактора*) имеется другая движущая сила самопроизвольного процесса. Такой силой является стремление частиц к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному (*энтропийный фактор* ΔS). Любая система имеет тенденцию самопроизвольного перехода к наиболее хаотичному, наиболее беспорядочному состоянию. Проявляется эта тенденция тем сильнее, чем больше частиц содержит система. В химических реакциях участвует огромное число частиц, которые к тому всегда находятся в движении, поэтому стремление к беспорядку в них очень велико. Это стремление увеличивается с повышением температуры.

Второе начало термодинамики

При любых самопроизвольно протекающих процессах в изолированной системе ее энтропия не может убывать.

Невозможно осуществить перенос тепла от более холодного тела к более горячему, не затрачивая на это работу.

В изолированных системах самопроизвольно идут процессы, при которых происходит увеличению энтропии.

Третье начало термодинамики

При абсолютном нуле температуры энтропия идеального кристалла, имеющего полностью упорядоченную структуру, равна нулю при любых значениях параметров системы.

Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, называемая *энтропией*. Энтропию веществ, как и их энтальпию образования, принято относить к стандартным условиям. *Энтропия 1 моль вещества в его стандартном состоянии называется стандартной молярной энтропией.*

Изменение энтропии при фазовых переходах

При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность и соответственно энтропия вещества. При растворении твердого вещества, например, дихромата калия, система из полностью упорядоченного состояния переходит в менее упорядоченное, что приводит к увеличению энтропии, $\Delta S^\circ > 0$. Наименьшие числовые значения энтропии характерны для твердых кристаллических веществ. Причем они

больше у веществ со сложной структурой молекул, в которых возможны колебательные и вращательные движения одних частей молекул относительно других. Особенно резко растет неупорядоченность и соответственно энтропия вещества при его переходе из жидкого в газообразное состояние. Энтропия увеличивается при превращении вещества из кристаллического в аморфное состояние. Энтропия простых веществ является периодической функцией порядкового номера элемента.

При растворении газов в воде система из менее упорядоченного состояния переходит в более упорядоченное, что сопровождается уменьшением энтропии $\Delta S^{\circ} < 0$.

Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии:

Пример 26. Почему при растворении в воде хлорида натрия энтропия системы увеличивается, а при растворении углекислого газа уменьшается?

Решение:

энтропия – это мера неупорядоченности (беспорядка) системы. При растворении твердого хлорида натрия происходит увеличение беспорядка системы (более упорядоченное твердое вещество переходит в менее упорядоченное), а при растворении газообразного вещества углекислого газа система из менее упорядоченного состояния переходит в более упорядоченное. Энтропия вещества в газовом состоянии значительно больше, чем в жидком и тем более в кристаллическом состоянии.

Пример 27. Объясните различие энтропии для кислорода и озона.

Решение:

$$S^{\circ}_{298}(\text{O}_2) = 205 \text{ Дж/моль К и } S^{\circ}_{298}(\text{O}_3) = 238,8 \text{ Дж/моль К.}$$

В молекуле озона содержится 3 атома кислорода, молекула кислорода – 2. Увеличение энтропии обусловлено увеличением числа атомов в молекуле.

Пример 28. Для реакции: $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ объем газообразных веществ не изменяется. Не проводя расчетов, предскажите изменение энтропии в ходе реакции.

Решение:

изменение энтропии в ходе реакции. $\Delta S^{\circ} > 0$, так как происходит усложнение состава продукта реакции.

Изменение энтропии в химических реакциях

Энтропия химической реакции увеличивается, если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ. Увеличение энтропии говорит о переходе системы из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному в результате химических процессов.

Изменение энтропии в химической реакции, как и энтальпии, вычисляют, основываясь на законе Гесса. Как и любая термодинамическая функция, энтропия является функцией состояния, т.е. значение энтропии не

зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы.

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \Delta S_i^0(\text{исх}) - \sum_j \Delta S_j^0(\text{прод}),$$

где $\Delta_r S^0$ - изменение энтальпии соответствующей реакции; ΔS^0 – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; i и j – стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термодимического уравнения.

Энтропия зависит от температуры, давления, фазового состояния вещества.

Поскольку стремление системы к беспорядку проявляется в большей степени при повышении температуры, для оценки поведения системы вводят понятие «энтропийный фактор» - произведение изменения энтропии системы на температуру $T\Delta S^0$.

Как отмечалось ранее, образование растворов (при растворении твердого вещества) является процессом самопроизвольным, идущим с увеличением беспорядка системы, т.е. с повышением энтропии. При растворении кристалла система из полностью упорядоченного состояния переходит в менее упорядоченное. Движущей силой процесса растворения является энтропийный фактор.

Процесс растворения спирта в воде протекает самопроизвольно в прямом направлении, так как оба фактора энтальпийный и энтропийный оказываются благоприятными. Если раствор образуется из 2-х взаимно растворимых жидкостей, то движущая сила процесса растворения обусловлена стремлением компонентов системы к выравниванию концентраций, что приводит к увеличению энтропии, т.е. $\Delta S^0 > 0$.

Процесс растворения углекислого газа в воде является экзотермическим, при повышении температуры равновесие смещается в обратную сторону, т.е. растворимость углекислого газа уменьшается. При растворении CO_2 в воде энтропия системы уменьшается $\Delta S^0 < 0$, так как процесс растворения идет с уменьшением беспорядка системы, а энтальпия $\Delta H^0 < 0$. В этом случае реакция протекает самопроизвольно, если по абсолютной величине $\Delta H^0 > T\Delta S^0$. Такие реакции протекают обычно при низких температурах. Растворимость газов в значительной мере зависит от температуры. При повышении температуры растворимость их уменьшается, а при понижении - увеличивается.

Так при 0°C в 100 мл воды растворяется 171 мл CO_2 , а при 20°C – только 87,8 мл. Поэтому длительным кипячением можно почти полностью удалить растворенные газы из жидкости, а насыщение жидкостей газом целесообразно проводить при низких температурах.

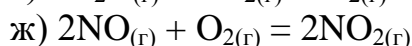
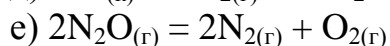
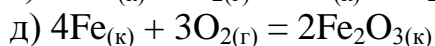
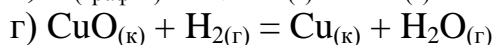
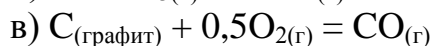
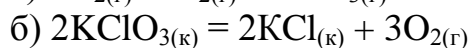
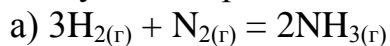
Проверь себя

1. Как можно объяснить различие значений энтропии оксида кремния (IV) в кристаллическом (42,7 Дж/моль К) и стеклообразном (46,9 Дж/моль К) состояниях?

2. Почему при растворении в воде хлорида натрия энтропия системы увеличивается, а при растворении углекислого газа уменьшается?

3. Почему стандартная молярная энтропия алмаза (2,3 Дж/моль К) меньше, чем энтропия графита (5,7 Дж/моль К)?

4. Выскажите предположения о характере изменения энтропии (знак ΔS) в следующих процессах:



5. Как изменится значение слагаемого $T\Delta S^\circ$ при нагревании газа?

4. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Химические реакции обычно сопровождаются изменением как энтропии, так и энтальпии. В химических процессах проявляются две тенденции:

- стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы;

- стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризующееся возрастанием энтропии.

Первая тенденция называется *энтальпийным* фактором процесса и количественно выражается через ΔH (кДж/моль). Энергетический фактор (ΔH) слабо зависит от температуры и эту зависимость не учитывают. Вторая тенденция характеризуется *энтропийным* фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтальпию процесса $T\Delta S$. Чем ниже температура, тем больше роль энергетического (энтальпийного) фактора, при высоких температурах резко возрастает роль энтропийного фактора. Следовательно, *чем выше температура при которой проводится реакция, тем большее значение имеет энтропийный фактор по сравнению с энтальпийным.*

При отсутствии энтропийного фактора ($\Delta S = 0$) самопроизвольно могут идти процессы, сопровождающиеся положительным тепловым эффектом

($\Delta H > 0$). Если система изолирована и ее энтальпия постоянна ($\Delta H^0 = 0$), то самопроизвольно будут идти процессы сопровождающиеся увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Если в системе действуют оба фактора, направление процесса определяется суммарным влиянием. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой свободной энергией Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Абсолютные значения энергии Гиббса невозможно определить так же, как и абсолютные значения энтальпии, поэтому в качестве характеристики вещества используют изменение энергии Гиббса при реакции образования этого вещества из простых веществ, которую называют его энергией Гиббса образования и стандартизируют так же, как энтальпии образования.

Стандартная энергия Гиббса образования ($\Delta G_{обр}^{\circ}$) – изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль данного вещества в стандартном состоянии из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии.

Стандартные молярные энергии Гиббса образования простых веществ принимают равными нулю.

Как и любая термодинамическая функция, энергия Гиббса является функцией состояния, т.е. ее значение не зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы. Поэтому *энергию Гиббса химической реакции можно рассчитывать как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакций за вычетом энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов*

$$(\Delta_r G^{\circ} = \sum_i \Delta G_i^{\circ}(\text{исх}) - \sum_j \Delta G_j^{\circ}(\text{прод})),$$

где $\Delta_r G^{\circ}$ - изменение энтальпии соответствующей реакции; ΔG° – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; i и j – стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения.

Другой способ расчета заключается в том, что изменение энергии Гиббса в результате реакции вычисляют, используя известные значения $\Delta_r H^{\circ}$ и $\Delta_r S^{\circ}$ при помощи уравнения $\Delta_r G^{\circ}_T = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}$. Индекс T подчеркивает зависимость величины энергии Гиббса от температуры, что очевидно из приведенного уравнения.

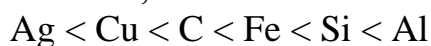
На численное значение ΔG°_{298} большое влияние оказывает температура. На рис.2 приведена графическая зависимость стандартной энергии Гиббса образования ряда оксидов от температуры. Такие диаграммы получили название диаграммы Эллингема.

Пользуясь этой диаграммой, можно сравнивать восстановительную активность простых веществ, анализировать влияние температуры на восстановительную активность простых веществ, сравнивать устойчивость оксидов, предсказывать направление окислительно-восстановительных реакций между простым веществом одного элемента и оксидом другого элемента.

Пример 29. Расположите металлы и углерод в ряд по увеличению их активности взаимодействия с кислородом.

Решение:

наиболее активен алюминий, наименее активно серебро:



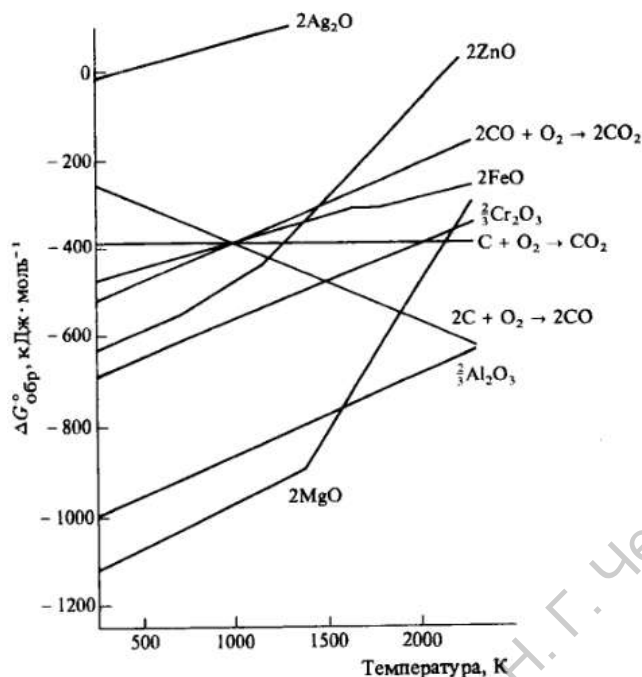


Рис. 2 Зависимость стандартной энергии Гиббса образования ряда оксидов от температуры

Пример 30. Используя данные этого рисунка расположите оксиды в ряд по увеличению их устойчивости при температуре 298 К.

Решение:

оксид тем устойчивее, чем более отрицательно значение его энергии Гиббса образования. Наиболее устойчивый оксид алюминия Al_2O_3 , наименее устойчив оксид серебра Ag_2O . Устойчивость оксидов при 298 К возрастает в следующей последовательности:



Пример 31. Расположите оксиды в ряд по увеличению их устойчивости при 1000 К.

Решение:

при температуре 1000 К ряд термической устойчивости иной, чем при 298 К. При 1000 К оксид железа (III) Fe_2O_3 менее устойчив, чем оксид углерода (IV) CO_2 и оксид углерода (II) CO . При 1000 К оксид углерода (II) CO становится более устойчивым, чем оксид углерода (IV) CO_2 :



Пример 32. Расположите простые вещества в ряд по увеличению их химической активности при 1000 К.

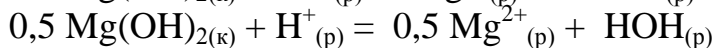
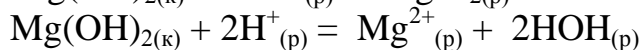
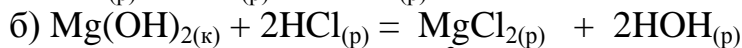
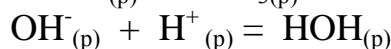
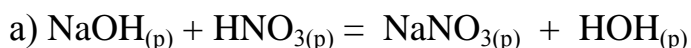
Решение:

при 1000 К простые вещества по увеличению химической активности располагаются в ряд: $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{C} < \text{Si} < \text{Al}$.

Вывод: чем больше химическая активность простого вещества, тем устойчивее его оксид.

Пример 33. Не проводя расчетов ΔG°_{298} реакций (на 1 моль H_2O) объясните различие значения ΔG°_{298} реакции (а) от значений ΔG°_{298} реакций (б): а) $NaOH_{(p)} + HNO_{3(p)} =$ б) $Mg(OH)_{2(k)} + HCl_{(p)} =$

Решение:



Краткие ионные уравнения различаются, поэтому соответствующие величины энергии Гиббса будут различны.

Условие самопроизвольного протекания реакций

При $\Delta G^{\circ} < 0$ реакция термодинамически разрешена и система стремится к достижению условия $\Delta G^{\circ} = 0$, при котором наступает равновесное состояние обратимого процесса; $\Delta G^{\circ} > 0$ указывает на то, что процесс термодинамически запрещен (при данной температуре).

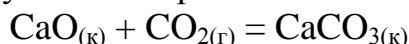
При постоянных давлении и температуре самопроизвольно протекают реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса.

Возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры меняется знак энергии Гиббса этих реакций. Для определения температуры, выше которой происходит смена знака энергии Гиббса, можно воспользоваться условием:

$$T_p = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ},$$

где T_p - температура, при которой устанавливается равновесие, т.е. возможность протекания прямой и обратной реакций.

Рассмотрим, как влияют энтальпийный и энтропийный факторы на осуществление реакции образования карбоната кальция $CaCO_3$ из оксидов CaO и CO_2 в стандартных условиях при $25^{\circ}C$:



Для исходных веществ и продукта реакции укажем значения энтальпии и энтропии:

	$CaO_{(k)}$	$CO_{2(r)}$	$CaCO_{3(k)}$
ΔH° , кДж/моль	-635,5	-393,5	-1206,9
ΔS° , Дж/моль К	39,7	213,7	92,9

$$\Delta_r H^{\circ} = -178 \text{ КДж}; \quad \Delta_r S^{\circ} = -161 \text{ Дж/К}$$

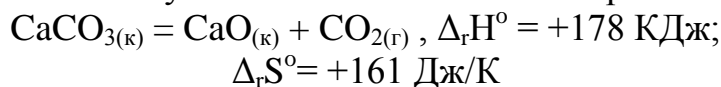
Вычислим изменение значения свободной энергии Гиббса

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ}. \quad \Delta_r G^{\circ} = -178 \cdot 10^3 \text{ Дж} - 298 \text{ К} (-161 \text{ Дж/К}) = -130 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -130 \text{ кДж}$$

Эта реакция экзотермическая ($\Delta_r H^{\circ} < 0$), протекает с уменьшением объема газообразных веществ ($\Delta_r S^{\circ} < 0$), Следовательно, возможность реакции определяется действием энтальпийного фактора ($\Delta_r H^{\circ} = -178 \text{ кДж}$). Этот фактор перекрывает противодействие энтропийного фактора ($T \Delta_r S^{\circ} = 48$

· 10³ Дж). По абсолютному значению $\Delta_r H^\circ > T\Delta_r S^\circ$. Данная реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях. При хранении на воздухе оксид кальция переходит в карбонат.

Наоборот, разложение карбоната кальция на оксиды протекает с поглощением теплоты и с увеличением объема газообразных веществ.



Изменение энергии Гиббса составляет 130 кДж (при стандартных условиях). Поскольку данная величина положительная, при 25°C реакция разложения карбоната не протекает самопроизвольно.

Значение энергии Гиббса будет отрицательным, если процесс будет протекать при высокой температуре. Тогда действие энтропийного фактора преобладает над энтальпийным фактором, т.е. по абсолютному значению $T\Delta_r S^\circ > \Delta_r H^\circ$.

Выясним, при какой температуре реакция разложения $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$ может протекать самопроизвольно:

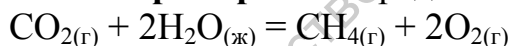
$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ < 0 \text{ или } T\Delta_r S^\circ > \Delta_r H^\circ. \text{ Тогда } T > \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$$

$$T > 178 \cdot 10^3 \text{ Дж} / 161 \text{ Дж/К}; T > 1105 \text{ К}$$

Термическое разложение $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$ в стандартных условиях может протекать при температуре выше 1105 К (832°C).

Величина ΔG° тем отрицательнее, чем положительнее ΔS° . Самопроизвольному протеканию процесса способствует увеличение неупорядоченности в системе. Величина ΔG° является как бы равнодействующей двух факторов: энтальпийного и энтропийного. Условием принципиальной осуществимости любого процесса самопроизвольно является $\Delta G^\circ < 0$. Это правило применимо только для стандартных условий.

Пример 34. Определите принципиальную возможность реакции:



Решение:

по табличным данным выписываем величины ΔG° (кДж/моль) для исходных веществ и продуктов реакции:

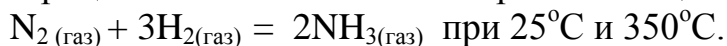
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{CH}_{4(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$
-394,4	-237,4	-50,85	0

$\Delta_r G^\circ = \text{сумма } \Delta G^\circ_{\text{прод}} - \text{сумма } \Delta G^\circ_{\text{исх}} = -50,85 - (394,4 - 2 \cdot 237,4) = 818,35 \text{ (кДж)}$; так как $\Delta_r G^\circ > 0$, то в стандартных условиях эта реакция невозможна.

Пример 35. Определите принципиальную возможность реакции синтеза аммиака из простых веществ.

Решение:

рассмотрим процесс синтеза аммиака из простых веществ:



	$N_{2(\text{газ})}$	$H_{2(\text{газ})}$	$NH_{3(\text{газ})}$
ΔG° , кДж/моль	0	0	16,71
ΔH° , кДж/моль	0	0	-46,19
ΔS° , Дж/К моль	199,9	130,52	192,6

$\Delta_r G^\circ_{298} = \text{сумма } \Delta G^\circ_{298(\text{прод})} - \text{сумма } \Delta G^\circ_{298(\text{исх})} = -33,42 \text{ кДж}$. Синтез аммиака в данных условиях термодинамически возможен, так как $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$.

Для расчета $\Delta_r G^\circ_{623}$ (при 350°C) необходимо сначала вычислить $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ в соответствии с законом Гесса:

$$\Delta_r H^\circ = 2(-46,19) = -92,38 \text{ (кДж)}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2(192,6) - 199,9 - 3(130,52) = 385,2 - 199,9 - 391,56 = -206,26 \text{ (Дж/К)} = -0,206 \text{ (кДж/К)}$$

$$\Delta_r G^\circ_{623} = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -92,38 - 623(-0,206) = -92,38 + 128,34 = 35,96 \text{ (кДж)}$$

При сильном нагревании до 350°C аммиак получить невозможно, так как $\Delta_r G^\circ_{623} > 0$. Сравнивая полученные результаты расчета энергии Гиббса при двух температурах, можно сделать вывод о принципиальной возможности синтеза аммиака в стандартных условиях, однако этот процесс протекает очень медленно и с малым выходом. Ускорение реакции определяется факторами **химической кинетики**, а увеличение выхода продукта реакции — смещением **химического равновесия**.

Соотношение энтальпийного и энтропийного факторов

В зависимости от соотношения величин ΔH° и $T\Delta S^\circ$ возможны следующие случаи:

1. $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$. Оба фактора благоприятны и независимо от величин ΔH° , ΔS° и T процесс протекает в прямом направлении самопроизвольно.

2. $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ < 0$. Т.е. оба фактора неблагоприятны. Независимо от абсолютных величин ΔH° , ΔS° и T процесс может протекать только в обратном направлении.

3. $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$. Реакция будет протекать в прямом направлении только, если благоприятный фактор будет превышать неблагоприятный, т.е. $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$. Самопроизвольному протеканию реакции способствует повышение температуры.

4. $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$. Реакция протекает самопроизвольно, если $\Delta H^\circ > T\Delta S^\circ$. Такие реакции протекают обычно при низких температурах.

Итак, критерием самопроизвольного течения реакции является энергия Гиббса этой реакции, которая суммирует энтальпийный и энтропийный факторы. Условием самопроизвольного протекания реакции является уменьшение свободной энергии Гиббса системы: $\Delta G^\circ < 0$.

Вспомним процессы, протекающие при растворении твердых веществ в воде. Тепловой эффект процессов растворения твердых веществ в воде зависит от соотношения тепловых эффектов процесса разрушения

кристаллической решетки и процесса сольватации (гидратации). Процесс растворения является самопроизвольным как в случае растворения нитрата аммония так и гидроксида натрия. Что же является движущей силой процесса растворения? При растворении твердого вещества происходит увеличение энтропии, беспорядка в системе. Движущей силой процесса растворения является энтропийный фактор.

При растворении спирта в воде образуется гомогенный раствор из двух взаимно растворимых жидкостей; тепловой эффект процесса растворения экзотермический, энтропия увеличивается (увеличение объема раствора при смешении исходных веществ); движущей силой является стремление компонентов раствора к выравниванию концентрации. Оба фактора энтальпийный и энтропийный являются благоприятными для самопроизвольного протекания процесса растворения.

Область применения этого критерия ограничена стандартным состоянием реагентов; рассчитав с помощью табличных значений ΔH° и ΔS° для конкретной реакции, можно предсказать возможность ее протекания при данной температуре только в том случае, если концентрации всех реагентов в растворе равны 1 моль/л и давления всех газообразных веществ равны 1 атм. Для практических целей указанный критерий имеет малую ценность, поскольку необходимо предсказывать возможность протекания реакции при самых различных концентрациях и давлениях. Для предсказания возможности протекания реакции в реальных условиях используют формулу $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{\text{равн.}}$, где R - универсальная газовая постоянная.

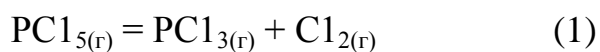
Если $\Delta G < 0$, реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, а если $\Delta G > 0$, то реакция протекает в обратном направлении.

Зная исходный состав смеси и значение $K_{\text{равн.}}$ для данной реакции, можно рассчитать равновесные концентрации всех веществ. Такие расчеты важны для практики.

Значение $K_{\text{равн.}}$ может служить характеристикой необратимости реакции в данных условиях. Так, если $K_{\text{равн.}}$ очень велика, то это значит, что концентрации продуктов реакции намного превышают концентрации исходных веществ при равновесии, т.е. реакция практически необратима. Большим отрицательным значениям изменения энергии Гиббса соответствуют большие значения констант равновесия. Другими словами, сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции имеет место, если $\Delta G \ll 0$ и $K_{\text{равн.}} \gg 1$.

Одно из важнейших достижений термодинамики состоит в том, что имеется возможность теоретически рассчитывать константу равновесия при данной температуре для любой реакции, если известен ее тепловой эффект и изменение энтропии в стандартных условиях.

Пример 36. Вычислите $K_{\text{равн.}}$ при стандартных условиях в следующих системах:



Решение:

для исходных веществ и продукта реакции (1) укажем значения энтальпии и энтропии:

	PCl ₅ (г)	PCl ₃ (г)	Cl ₂ (г)
ΔH° , кДж/моль	- 592	- 279	0
ΔS° , Дж/моль К	324	312	223
$\Delta_r H^\circ = - 279 - (-592) = - 279 + 592 = 313$ (кДж).			
$\Delta_r S^\circ = 223 + 312 - 324 = 211$ (Дж/моль·К).			

Вычислим изменение значения свободной энергии Гиббса

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

$$\Delta_r G^\circ = 313 - 0,298 \cdot (211) = 313 - 62,878 = 250,122 \text{ (кДж)}.$$

В стандартных условиях данная реакция самопроизвольно не протекает.

$$\Delta_r G^\circ = - RT \ln K_{\text{равн.}}, \text{ отсюда } \ln K_{\text{равн.}} = - \Delta_r G^\circ / RT = -250122 / (8,314 \cdot 298) = -100,9 = -01 \text{ (кДж)}.$$

Для расчета K равновесия $\Delta_r H^\circ$ необходимо выразить в Дж, т.к. R = 8,314 Дж/моль·К. Следовательно, $\ln K_{\text{равн.}} = -101$. Тогда, $K_{\text{равн.}} = 1,37 \cdot 10^{-44}$. Значение $K_{\text{равн.}}$ указывает на то, что равновесие реакции смещено в сторону обратной реакции и процесс разложения PCl₅ самопроизвольно не протекает в стандартных условиях.

Для исходных веществ и продукта реакции (2) укажем значения энтальпии и энтропии:

	CaO(к)	CO ₂ (г)	CaCO ₃ (к)
ΔH° , кДж/моль	-635,5	-393,5	-1206,9
ΔS° , Дж/моль К	39,7	213,7	92,9
$\Delta_r H^\circ = -178$ КДж;			
$\Delta_r S^\circ = -161$ Дж/К			

Вычислим изменение значения свободной энергии Гиббса

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ. \Delta_r G^\circ = -178 \cdot 10^3 \text{ Дж} - 298 \text{ К} (-161 \text{ Дж/К}) = -130 \cdot 10^3 \text{ (Дж)} = -130 \text{ (кДж)}.$$

Реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Следовательно, $K_{\text{равн.}}$ должна быть больше 1. Чем больше величина $K_{\text{равн.}}$, тем меньше значение энергии Гиббса.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{\text{равн.}}, \text{ отсюда } \ln K_{\text{равн.}} = -\Delta_r G^\circ / RT.$$

$$\text{Или } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ; -RT \ln K_{\text{равн.}} = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

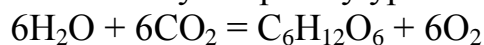
$$\text{Отсюда } \ln K_{\text{равн.}} = -\Delta_r H^\circ / RT + \Delta_r S^\circ / R.$$

$$\ln K_{\text{равн.}} = -(-178000) / (8,314 \cdot 298) + (-161 / 8,314) = 178000 / 2477,57 - 161 / 8,314 = 71,84 - 19,36 = 52,47. \ln K_{\text{равн.}} = 52,47. K_{\text{равн.}} = 6,3 \cdot 10^{22}$$

$K_{\text{равн.}}$ – величина положительная, равновесие смещено вправо, образование CaCO₃ протекает самопроизвольно при стандартных условиях.

Рассмотрим теперь очень важный вопрос: могут ли идти реакции, у которых химическая энергия повышается (эндотермические реакции), а энтропия уменьшается, т.е. реакции с увеличением энергии Гиббса? От ответа на этот вопрос зависит возможность существования жизни на Земле: если бы такие реакции были невозможны, жизнь не могла бы возникнуть и

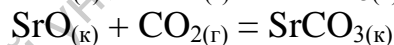
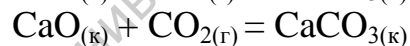
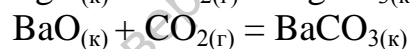
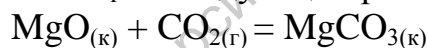
развиваться. Все живое содержит высокоорганизованную материю, которая упорядочена по сравнению с окружающим миром. Химические реакции, которым человечество обязано жизнью, термодинамически запрещены – они не могут идти самопроизвольно в стандартных условиях, т.к. химическая реакция образования глюкозы по суммарному уравнению:



сопровождается уменьшением энтропии, поскольку из 6 молекул газообразного углекислого газа CO_2 и 6 молекул жидкой воды образуются 6 молекул газообразного вещества O_2 и молекула более упорядоченного соединения – глюкозы. Энтальпия этой реакции величина положительная, т.е. синтез глюкозы энергетически невыгодный процесс. Такая реакция в природе протекает за счет энергии солнечного света (реакции фотосинтеза); для реакции необходимо присутствие хлорофилла и других соединений. **Если в ходе эндотермической реакции происходит уменьшение энтропии, то такие реакции не могут идти самопроизвольно. Но их тоже можно заставить идти, если затратить дополнительную (не тепловую) энергию;** это может быть световая, электрическая энергия, энергия других химических реакций.

Проверь себя:

1. Исходя из значений ΔG° образования исходных веществ и продуктов реакции вычислите $\Delta_r G^\circ$ следующих реакций:



Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду оксидов MgO - CaO - SrO - BaO и как это согласуется со значениями ΔG реакции получения рассматриваемых карбонатов из оксидов?

2. Вычислите ΔG°_{298} реакций в расчете на 1 моль H_2O :



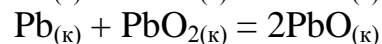
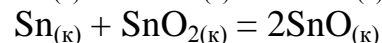
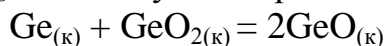
Почему значения ΔG°_{298} реакций (а) отличаются от значений ΔG°_{298} реакций (б)?

3. Вычислите $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакций взаимодействия $\text{Al}^{3+}_{(р)}$ и $\text{S}^{2-}_{(р)}$ в водном растворе с образованием соответственно $\text{Al}_2\text{S}_{3(к)}$ и $\text{Al}(\text{OH})_{3(к)}$. Какой из этих процессов наиболее вероятен термодинамически?

4. Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет синтез карбида кальция CaC_2 из C и CaO , если в процессе образуется CO (запишите уравнение реакции)? В обосновании ответа вычислите ΔH°_{298} , ΔS°_{298} , ΔG°_{298}

для этого процесса.

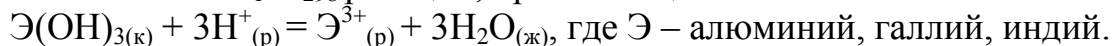
5. Вычислите $\Delta_r G^\circ_{298}$ для следующих реакций



На основе полученных данных определите какие степени окисления наиболее характерны для германия, олова и свинца.

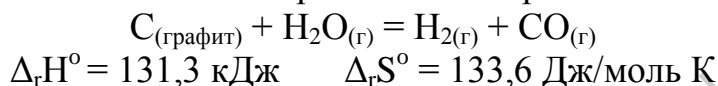
6. Сравните ΔG°_{298} реакций образования Al_2S_3 из простых веществ и из ионов в растворе. Можно ли получить Al_2S_3 в водном растворе по обменной реакции?

7. Вычислите $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакций, протекающих по схеме:



Как меняются кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов этих элементов? Ответ подтвердите соответствующими константами диссоциации (справочные данные).

8. Вычислите изменение энергии Гиббса при 25 и 1000°C для реакции



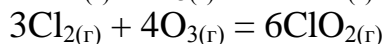
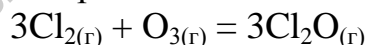
Влиянием температуры на ΔH° и ΔS° пренебречь.

9. Рассчитайте ΔH°_{298} , ΔS°_{298} , ΔG°_{298} реакций термического разложения карбонатов $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$, $\text{MgCO}_{3(\text{к})}$ и $\text{BaCO}_{3(\text{к})}$ с образованием оксидов и углекислого газа. Определите температуру термического разложения карбонатов при $\Delta_r G^\circ = 0$ (влиянием температуры на ΔH° и ΔS° пренебречь).

Расположите карбонаты в ряд по их термической устойчивости и сравните полученный ряд с табличными значениями температур разложения.

10. Вычислите $\Delta_r G^\circ_{298}$ и выясните термодинамическую возможность термического разложения $\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{к})}$ с образованием $\text{Na}_2\text{S}_{(\text{к})}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$.

11. Определите, протекают ли самопроизвольно в стандартных условиях при 298 К следующие реакции:



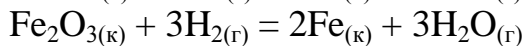
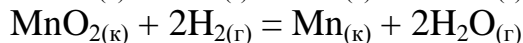
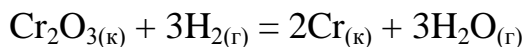
	Cl_2O	Cl_2	ClO_2	O_3
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	76,1	0	105,0	142,5
ΔS° , Дж/моль·К	266,3	222,8	257,0	238,7

Возможно ли протекание этих реакций при повышенной температуре?

12. Для меди известны два наиболее характерных оксида CuO и Cu_2O . Какой из оксидов является основным продуктом окисления металлической меди в стандартных условиях при 500 и 1200 °C?

	$\text{Cu}_{(\text{к})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{к})}$	$\text{CuO}_{(\text{к})}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	0	0	-173,3	-162,0
ΔS° , Дж/моль·К	33,2	205,0	93,0	42,6

13. Оцените возможность протекания записанных реакций при стандартных условиях и 298 К:



	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	$\text{MnO}_{2(\text{к})}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	$\text{Cr}_{(\text{к})}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-1141	-520	-824	0

ΔS° , Дж/моль·К	81	53	151	24
	Mn _(к)	Fe _(к)	H _{2(г)}	H _{2O(г)}
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	0	0	0	-242
ΔS° , Дж/моль·К	32	27	131	189

После изучения темы студенты должны уметь:

- объяснять смысл основных понятий химической термодинамики: энтальпия; энтропия; энергия Гиббса;
- оценивать тепловой эффект реакции по значениям энергии связи исходных веществ и продуктов реакции;
- определять по энергетической диаграмме химического процесса тепловой эффект процесса;
- записывать термохимические уравнения;
- вычислять изменение стандартной энтальпии химического процесса;
- по уравнению реакции предсказывать характер (знак) изменения энтропии системы в процессе химической реакции;
- вычислять изменение стандартной энтропии по известным значениям энтропии веществ при стандартных условиях;
- записывать взаимосвязь энергии Гиббса, энтальпии и энтропии процесса;
- вычислять изменение энергии Гиббса процесса по энергии Гиббса образования реагентов и продуктов реакции;
- рассчитывать изменение энергии Гиббса при температуре Т по соотношению $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, считая, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры;
- предсказывать принципиальную возможность самопроизвольного процесса.

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Список литературы

1. Неорганическая химия: учеб. Для вузов / Д.А.Князев, с.Н. Смарыгин. – 3-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591 с.
2. Ахметов Н.С. Химия: Учеб. для 10-11 кл. общеобразоват. учреждений. – М.: Просвещение, 1998. – 256 с.
3. Основы общей и биорганической химии: учебное пособие/ Э.К. Артемова, Е.В. Дмитриев. – М.: КНОРУС, 2011. – 248 с.
4. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. Серия «Учебники для вузов. Специальная литература» - СПб.: Издательство «Лань», 2000. – 480 с.
5. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб. пособие. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш.шк.: Изд. Центр «Академия», 1999. – 368 с.
6. Коровин Н.В. Общая химия. Учебное издание. – М.: Изд. Высш. шк.: 1998. - 558 с.
7. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаева. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
8. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 1999. – 560 с.
9. Маршанова Г.Л. 500 задач по химии. 000 «Издат-Школа», ООО «РАЙЛ» 1997. -80 с.

Саратовский государственный университет имени Г.Чернышевского

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta_{\text{обр}}H^{\circ}$ (кДж/моль)	$\Delta_{\text{обр}}G^{\circ}$ (кДж/моль)	$\Delta_{\text{обр}}S^{\circ}$ (Дж/К моль)
Al ³⁺ (р)	- 530,0	- 490,0	- 301,0
Al(OH) ₃ (к)	- 1315	- 1157	70,1
Al ₂ S ₃ (к)	- 723,4	- 492,5	96
BaCO ₃ (к)	- 1219	- 1139	112
BaO(к)	- 558,1	- 528,4	70,3
C(г)	712,5	669,7	157,99
C(алмаз,к)	1,83	2,8	2,3
C(графит,к)	0	0	5,7
CH ₄ (г)	- 74,9	- 50,8	186,2
C ₂ H ₅ OH(ж)	- 227,7	- 174,8	160,7
C ₃ H ₈ (г)	- 103,8	- 23,5	269,9
C ₆ H ₁₂ O ₆ (к)	-1260	- 919,2	288,9
CO(г)	- 110,5	-137,1	197,5
CO ₂ (г)	- 393,5	- 394,4	213,7
CaC ₂ (к)	- 62		70
CaCO ₃ (к)	- 1206,9	- 1128,	92,9
CaO(к)	- 635,5	- 604,2	39,7
Cl ⁻ (р)	- 167,2	- 131,4	56,6
Cu(к)	0	0	33,1
CuO(к)	- 162	- 129,4	42,6
Fe(к)	0	0	27,1
Fe ₂ O ₃ (к)	- 822,2	740,3	87,4
Ga ³⁺ (р)	- 215,8	- 161,78	- 327,6
Ga(OH) ₃ (к)	- 1014,6	- 831,78	84,9
Ge(к)	0	0	31,3
GeO(к)	- 255	- 226,8	50,2
GeO ₂ (к)	- 554,7	- 500,8	55,27
H ⁺ (р)	0	0	0
H ₂ (г)	0	0	130,5
In ³⁺ (р)	- 182,4	- 98,4	- 253,7
In(OH) ₃ (р)	- 760,0	- 761,6	106,7
K ⁺ (р)	- 251,2	- 281,3	102,5
KCl(к)	- 435,9	- 408,9	82,6
KClO ₃ (к)	- 391,2	-289,9	142,97
MgCO ₃ (к)	-1113	1029,3	65,7
MgO(к)	- 601,8	- 569,6	26,9
Mg(OH) ₂ (к)	- 924,7	- 833,7	63,14
N ₂ (г)	0	0	199,9
NH ₃ (г)	- 46,2	- 16,7	192,6

NO(г)	90,3	86,6	210,6
NO ₂ (г)	33	51,5	240,2
NO ₃ ⁻ (р)	- 207,5	- 111,7	147,3
N ₂ O(г)	82,1	104,2	220,0
Na ⁺ (р)	- 239,9	- 262,1	58,9
Na ₂ S(к)	- 370,3	- 354,8	77,4
Na ₂ SO ₃ (к)	- 1090	- 1002	146
Na ₂ SO ₄ (к)	- 1384,6	- 1266,8	149,5
O ₂ (г)	0	0	205,0
OH ⁻ (р)	- 230,2	- 157,4	-
H ₂ O(г)	- 241,8	- 228,6	188,7
H ₂ O(ж)	- 285,8	- 237,2	70,1
Pb(к)	0	0	64,8
PbO(к)	- 219,3	- 189,1	66,2
PbO ₂ (к)	- 276,6	- 218,3	74,89
S ²⁻ (р)	35,81	92,47	- 26,78
SO ₄ ²⁻ (р)	- 910,8	- 744,9	20,1
H ₂ SO ₄ (ж)	- 814,2	- 690,3	156,9
Sn (к, белое)	0	0	51,6
Sn (к, серое)	- 2,1	- 0,13	44,2
SnO(к)	- 286,0	- 256,9	56,5
SnO ₂ (к)	- 580,8	- 519,9	52,3

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Рецензия

на учебно-методическое пособие авторов Кожиной Л.Ф., Акмаевой Т.А.
"Термодинамика химических процессов в общей и неорганической химии"

При изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия» студентами 1 курса особую трудность представляет усвоение материала, связанного с темой "Термодинамика химических процессов в общей и неорганической химии", так как в рамках общеобразовательной школы этот материал не изучался или изучался поверхностно. Студентам сложно разобраться в теоретическом материале и, особенно в алгоритмах решения задач. Поэтому данное пособие является актуальным и окажет несомненную помощь в изучении данного раздела химии.

Пособие содержит краткий теоретический материал, необходимый для изучения основ химической термодинамики, в рамках дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов 1 курса, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность» в Институте химии.

Решению задач уделено значительно большее внимание, чем теоретическим вопросам. Любая химическая задача это модель проблемной ситуации. Ее решение требует от студентов осмысления химической сущности явлений, умения применять усвоенные знания в конкретной ситуации, развивает творческое мышление. Объясняя решение задачи, авторы стремились показать подход и методику поиска ответов на поставленные вопросы. Чем больше различных форм подачи вопросов, тем легче студенту будет ориентироваться в изучаемом материале.

Изложенный в данном пособии материал полезен при выполнении лабораторных работ по химии и подготовке к зачетам и экзаменам.

Доцент кафедры физической химии
Института химии СГУ,
кандидат химических наук

Гамаюнова И.М.