

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
"Брестский государственный технический университет"
Кафедра инженерной экологии и химии

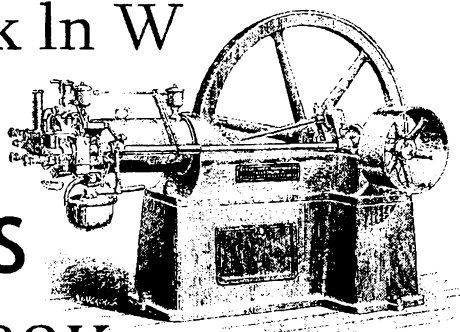
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным и практическим работам
по дисциплине «Химия» по теме
«Химическая термодинамика»
для студентов технических специальностей

$$S = k \ln W$$

$$G = H - TS$$

$$T = 298\text{K}$$



Брест
2012

УДК 54(07)

Методические указания содержат основные сведения по химической термодинамике. В практической части описаны опыты к лабораторной работе, правила работы с природным газом и техника безопасности. В указаниях приведены примеры решения типовых задач и большое количество контрольных заданий, способствующих закреплению полученных теоретических знаний.

Составители: В.А. Халецкий, доцент

Рецензенты: М.А. Осина, кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры химии и электрохимической энергетики,
Национальный исследовательский университет
«Московский энергетический институт», г.Москва,
Российская Федерация

1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1 Химическая термодинамика. Основные определения

Химическая термодинамика - это область химии, изучающая химические реакции, фазовые переходы, а также превращения энергии в различных химических процессах. Основной задачей химической термодинамики является ответ на вопросы: Может ли в данных условиях (при данной температуре и давлении) самопроизвольно протекать химическая реакция в результате смешения различных веществ? Какое количество энергии необходимо для протекания реакции или, наоборот, какое количество энергии выделится в результате реакции? Каким образом управлять химической реакцией для получения необходимых продуктов?

При описании химических процессов с точки зрения химической термодинамики используется специальная терминология.

Термодинамической системой называют любой макроскопический материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой границы раздела, в котором возможен массо- и теплообмен между его составными частями. Химическая система, в которой возможно протекание реакций является частным случаем термодинамической. Термодинамическая система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом ни энергией называется *изолированной*. Система, которая обменивается с окружающей средой энергией и не обменивается веществом, называется *закрытой*. Если же между системой и окружающей средой возможен и тепло- и массообмен, то такая система называется *открытой*.

Для описания термодинамической системы вводятся независимые величины, получившие названия *параметров состояния системы*. К параметрам состояния относятся давление (p), объем (V), температура (T), число молей (n). Параметры состояния связаны между собой в *уравнения состояния*. Примером уравнения состояния является уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$pV = nRT$$

Функцией состояния называется такая переменная характеристика системы, которая не зависит от предыстории системы и изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от того, каким образом было произведено это изменение. Функциями состояния являются внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G).

Процессы, протекающие при постоянном объеме ($V=\text{const}$) называются *изохорными*. Процессы, протекающие при постоянном давлении ($p=\text{const}$) называются *изобарными*. Процессы, протекающие при постоянной температуре ($T=\text{const}$) называются *изотермическими*.

Раздел химической термодинамики, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

Теоретическую основу химической термодинамики составляют три основных закона, получивших название трех начал термодинамики.

1.2 Первое начало термодинамики. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия

Каждая термодинамическая система обладает определенной внутренней энергией. Внутренняя энергия является функцией состояния и складывается из кинетической энергии движения и энергии взаимодействия составляющих систему частиц (молекул, ионов, атомов, ядер, электронов). Количественный учет всех составляющих внутренней энергии невозможен, но для термодинамического анализа системы необходимо знать лишь изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Энергетический эффект химической реакции обусловлен изменением внутренней энергии, которое выражается в том, что, во-первых, в ходе реакции выделяется или поглощается теплота, во-вторых, системой совершается работа.

Первое начало термодинамики утверждает, что сумма изменения внутренней энергии (ΔU) и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте (Q):

$$Q = \Delta U + A.$$

Первое начало термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики к конкретным процессам. Пусть имеется термодинамическая система, переходящая при постоянном давлении p (изобарный процесс) из состояния 1, характеризующегося объемом V_1 в состояние 2, характеризующееся объемом V_2 . Работа, совершаемая системой, будет равна произведению давления на изменение объема ΔV :

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1).$$

Исходя из первого начала термодинамики тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре (Q_p):

$$Q_p = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Введем обозначение $U + pV \equiv H$, тогда:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величина H называется *энтальпией*. Таким образом, в изобарных процессах тепловой эффект химической реакции равен изменению энтальпии.

Тепловым эффектом химической реакции или изменением энтальпии в ходе химической реакции ($\Delta H_{x,p}$) называется изменение энергии при изобарном переходе определенного числа молей исходных веществ в соответствующее число молей продуктов реакции, выраженное в единицах тепловой энергии - джоулях.

В случае изохорного процесса, проходящего при постоянном объеме ($V = \text{const}$), переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Поэтому в изохорных процессах тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы.

☑ В химической термодинамике теплота, отданная системой во внешнюю среду, считается отрицательной. Поэтому для экзотермических реакций, которые идут с выделением теплоты, $\Delta H < 0$, а для эндотермических реакций, которые идут с поглощением теплоты, $\Delta H > 0$.

1.3 Стандартное состояние

В химической термодинамике *стандартным состоянием* называется состояние системы, выбираемое как точка отсчета при оценке термодинамических величин. Необходимость выбора стандартного состояния обусловлена тем, что в рамках химической термодинамики не могут быть рассчитаны абсолютные значения энергий Гиббса, энтальпий и других термодинамических функций для данного вещества. Возможен лишь расчет относительных значений этих величин в данном состоянии по сравнению с их значением в стандартном состоянии. Значения термодинамических величин в стандартном состоянии называют *стандартными* и обозначают нулем в верхнем индексе, например ΔH° , ΔG° , S° .

Стандартное состояние характеризуется *стандартными условиями*. Комиссия по термодинамике Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1975 году определила в качестве основного стандартного состояния:

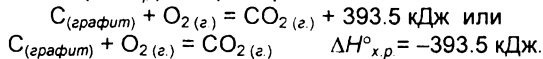
– **для газообразных веществ** - чистое вещество в состоянии идеального газа с давлением $p^\circ=1$ атм ($1.01 \cdot 10^5$ Па) при температуре $T^\circ=298.15$ К;

– **для твердых веществ** - чистое вещество, находящееся под внешним давлением $p^\circ=1$ атм ($1.01 \cdot 10^5$ Па) при температуре $T^\circ=298.15$ К.

В качестве стандартного состояния для простых веществ принимают устойчивое фазовое и химическое состояние элемента при данной температуре. Например, для углерода, способного существовать в нескольких аллотропных модификациях, стандартным состоянием будет являться углерод в форме графита. Исключением из данного правила являются фосфор и олово, для которых в справочниках приводятся данные по наиболее доступным модификациям, т.е. по белому фосфору и белому олову.

1.4 Термохимические расчеты. Закон Гесса

Для расчета теплового эффекта химических реакций используют *термохимические уравнения*, в которых обязательно указывается агрегатное состояние реагирующих веществ и продуктов реакции: (г.) - газ, (ж.) - жидкость, (тв.) - твердое (кристаллическое) вещество. Для твердых веществ указывается их полиморфная модификация: $C_{(графит)}$, $C_{(алмаз)}$ и т.д. Для веществ, участвующих в реакциях в водных растворах, указывается индекс (aq.). В термохимических уравнениях также обязательно указывается тепловой эффект (Q) или изменение энтальпии химической реакции ($\Delta H^\circ_{x.p.}$), рассчитанные для стандартных условий ($\Delta H^\circ_{x.p.}$), например:



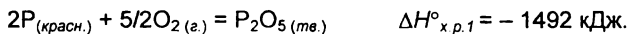
При использовании разных форм записи термохимических уравнений следует учесть, что $Q = -\Delta H_{x.p.}$

Первым важнейшим законом термохимии явился **закон Лавуазье-Лапласа** (1783г.), согласно которому: *тепловые эффекты химических реакций, протекающих в прямом и обратном направлении равны по величине и противоположны по знаку*, например:

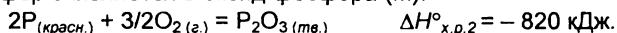


Однако основу всех термодимических расчетов составляет **закон Гесса** (1840г.): *тепловой эффект химической реакции, протекающей либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме, зависит только от состояния исходных и конечных веществ (продуктов реакции) и не зависит от пути протекания, т.е. числа и последовательности промежуточных стадий, причем температура исходных и конечных веществ должна быть одинакова.*

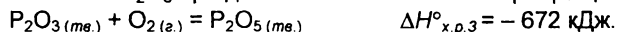
Рассмотрим реакцию получения оксида фосфора (V) окислением красного фосфора:



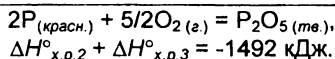
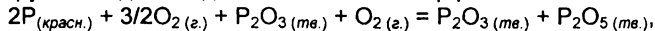
Оксид фосфора (V) может быть получен и другим способом. Первоначально фосфор окисляется в оксид фосфора (III):



Образовавшийся P_2O_3 при дальнейшем окислении превращается в P_2O_5 :



Суммируем эти две стадии и их тепловые эффекты:



Таким образом тепловые эффекты реакций образования P_2O_5 как непосредственно из фосфора и кислорода, так и через промежуточную стадию образования и окисления P_2O_3 равны:

$$\Delta H_{x.p.1}^{\circ} = \Delta H_{x.p.2}^{\circ} + \Delta H_{x.p.3}^{\circ},$$

что полностью соответствует закону Гесса. Данные рассуждения могут быть представлены графически в виде энтальпийной диаграммы (рис. 1.1).

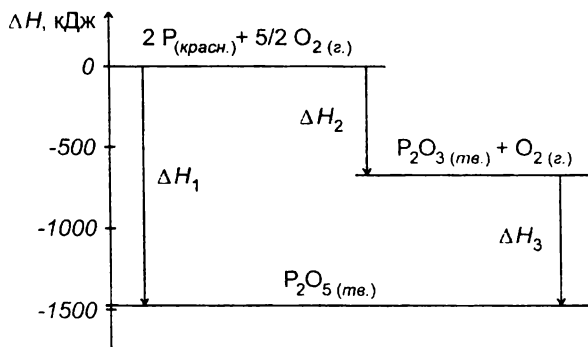
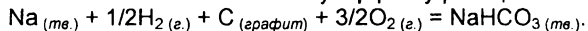


Рисунок 1.1 – Энтальпийная диаграмма процесса окисления фосфора.

Закон Гесса, отражающий свойство энтальпии, как функции состояния, позволяет комбинировать термодимические уравнения между собой с целью получения необходимой реакции. Для упрощения термодимических расчетов используется понятие энтальпии образования сложного вещества из простых веществ.

Энтальпией образования сложного вещества из простых веществ называется изменение энтальпии в реакции образования данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях, отнесенный к одному моллю получаемого вещества. Энтальпию образования обычно относят к стандартным условиям, называют *стандартной энтальпией образования* и обозначают $\Delta_f H^\circ_{298}$.

Так, для гидрокарбоната натрия (NaHCO_3), стандартная энтальпия образования будет соответствовать тепловому эффекту реакции:



(Следует представлять, что записанное термохимическое уравнение – условное, и соответствующая ему химическая реакция не будет идти в стандартных условиях.)

Стандартная энтальпия образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивой в стандартных условиях аллотропной модификации, принята равной нулю.

Значения стандартных энтальпий образования различных веществ определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники, например, *Справочник химика*. В данном методическом указании значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ приведены в таблице 3.1 на с. 29-31. Общепринятая размерность стандартных энтальпий образования – кДж/моль.

Закон Гесса имеет важное следствие, согласно которому, *тепловой эффект химической реакции представляет собой разность между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ:*

$$\Delta H_{x.p.}^\circ = \sum (n \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{исходных веществ}}$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

1.5 Теплота сгорания топлива

Тепловой эффект химической реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав топлива химическим количеством в 1 моль называется *теплотой сгорания*. Теплота сгорания определяется химическим составом горючего вещества, углерод в ходе реакции окисляется до углекислого газа ($\text{CO}_{2(г.)}$), водород – до водяного пара ($\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$). Расчёт теплоты сгорания осуществляется с помощью закона Гесса.

Теплота сгорания, отнесенная к единице массы (если топливо твёрдое или жидкое) или объёма (если топливо газообразное), называется *удельной теплотой сгорания* (Дж на 1 кг или м^3).

Удельную теплоту сгорания 1 кг твёрдого и жидкого топлива можно определить по формуле:

$$Q_T = - \frac{\Delta H_{сг.} \cdot 1000}{M},$$

где $\Delta H_{сг.}$ – тепловой эффект химической реакции сгорания 1 моль топлива, кДж; M – молярная масса топлива, г/моль.

Удельная теплота сгорания 1 м^3 (при нормальных условиях) газообразного топлива рассчитывается по формуле:

$$Q_T = - \frac{\Delta H_{сг.} \cdot 1000}{22,4},$$

где $\Delta H_{сг.}$ – тепловой эффект химической реакции сгорания 1 моль топлива, кДж; 22,4 – молярный объём топлива, $\text{дм}^3/\text{моль}$.

Для экспериментального измерения теплоты сгорания используются методы калориметрии.

В теплотехнике принято различать *высшую* и *низшую* теплоту сгорания топлива. Высшая теплота сгорания – это количество теплоты, выделившейся при полном сгорании единицы массы или объема (для газа) горючего вещества и охлаждении продуктов сгорания до температуры точки росы. В теплотехнических расчетах высшая теплота сгорания принимается как 100 %. Скрытая теплота сгорания газа – это теплота, которая выделяется при конденсации водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания. Теоретически она может достигать 11 %.

Низшая теплота сгорания соответствует тому количеству теплоты, которое выделяется при полном сгорании, без учёта теплоты конденсации водяного пара.

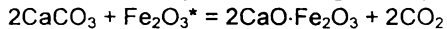
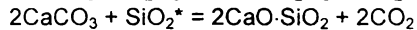
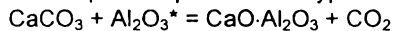
1.6 Высокотемпературные процессы в производстве строительных материалов

Термодинамические расчёты имеют особенную важность для многих практически реализуемых химических процессов, например, при получении строительных материалов, в частности цементного клинкера.

Термическая обработка сырьевой смеси для получения клинкера может быть условно разделена на 5 стадий, которым соответствуют зоны вращающейся печи.

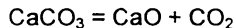
1. *Зона сушки и подогрева* (температура 20–600°C). Под действием тепла топочных газов происходит нагрев смеси, интенсивное испарение воды. При прогреве смеси до 500 °C происходит полное выгорание органических примесей и начинается дегидратация глинистых компонентов.

2. *Зона декарбонизации* (температура 600–1000°C). В этой зоне продолжается нагревание смеси, завершается процесс дегидратации глинистых минералов и начинается реакция декарбонизации. Одновременно отмечается протекание твердофазных реакций между компонентами сырьевой смеси, интенсивность которых при повышении температуры до 1000°C заметно возрастает. Реакции в твердом состоянии между карбонатом кальция и продуктами дегидратации глинистых минералов протекают по уравнениям:



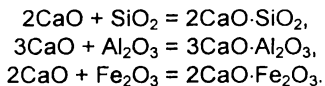
где Al_2O_3^* , SiO_2^* , Fe_2O_3^* – структурные группы, образующиеся при разложении глинистых минералов, например каолинита:

При 900–1000°C резко усиливается разложение карбоната кальция с образованием свободного оксида кальция. В этой зоне печи потребление тепла наибольшее, так как реакция:



является эндотермической реакцией, идущей с большим поглощением тепла (1780 кДж на 1 кг CaCO_3).

3. *Зона экзотермических реакций* (температура 1000–1250°C). На участке вращающейся печи, где температура материала достигает 1000–1100°C и где основная масса CaCO₃ уже превратилась в свободный. При этом интенсивно протекают твердофазные реакции образования силикатов, алюминатов и ферритов кальция:



Образование указанных соединений сопровождается значительным выделением тепла (до 420 кДж на 1 кг клинкера), что приводит к интенсивному повышению температуры материала (на 150–200 °С) на коротком участке печи в несколько метров.

4. *Зона спекания* (температура 1300–1450 °С). К концу экзотермической зоны температура материала достигает примерно 1300 °С. К этому времени появляется жидкая фаза, в которой растворяются образовавшиеся кристаллические фазы (алюминат, алюмоферрит, MgO и CaO, последним растворяется белит). Насыщение расплава CaO способствует образованию трехкальциевого силиката, определяющего основные свойства портландцемента:



Данная реакция не протекает между твердыми веществами, а осуществляется только при растворении исходных веществ в расплаве.

5. *Зона охлаждения*. Охлаждение клинкера осуществляется потоком воздуха и должно производиться по возможности максимально быстро с целью застывания жидкой фазы в виде клинкерного стекла. Высокое содержание стеклофазы в готовом портландцементе способствует повышению его химической активности и сульфатостойкости.

Высокотемпературные реакции также идут при дегидратации гипса, обжиге гипса и доломита, получении других строительных материалов.

1.7 Энтропия. Второе и третье начала термодинамики

Любой химический процесс можно представить как совокупность двух явлений: во-первых, передачи энергии, во-вторых, изменения упорядоченности во взаимном расположении частиц. Термодинамическая функция, которая отвечает за изменение упорядоченности частиц получила название *энтропии* (*S*).

Энтропия - мера неупорядоченности системы. Энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности системы (*W*):

$$S = k \ln W,$$

где *k* – постоянная Больцмана. Под термодинамической вероятностью понимают число способов, которым может быть реализовано данное состояние системы.

При переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$), при переходе системы из менее упорядоченного в более упорядоченное состояние энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$).

Второе начало термодинамики утверждает, что *в изолированной системе самопроизвольно протекают только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т.е. к росту энтропии.* Основной

смысл этого закона состоит в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, а, значит, и рост энтропии.

В закрытых термодинамических системах возможны химические реакции, которые протекают с уменьшением энтропии, т.е. $\Delta S_{x.p.} < 0$. Однако это не противоречит второму началу термодинамики, поскольку полное изменение энтропии ($\Delta S_{полн.}$) в ходе любого процесса состоит из изменения энтропии в термодинамической системе ($\Delta S_{сист.}$) и изменения энтропии в окружающей среде ($\Delta S_{окр.среды}$):

$$\Delta S_{полн.} = \Delta S_{сист.} + \Delta S_{окр.среды.}$$

Поэтому, если для какой-либо химической реакции $\Delta S_{x.p.} < 0$, значит в ходе ее происходит значительное увеличение энтропии окружающей среды и суммарное изменение энтропии все равно будет больше 0.

Поскольку энтропия вещества является мерой беспорядка, то очевидно, что наименьшей энтропией будут обладать кристаллические вещества. Действительно, в кристаллах молекулы атомы или ионы расположены в узлах кристаллической решетки в строго определенном порядке.

Третье начало термодинамики (*постулат Планка*) утверждает, что энтропия идеального кристалла простого вещества при абсолютном нуле (0 K) равна нулю. Энтропия идеального кристалла сложного вещества при абсолютном нуле также принимается равной нулю.

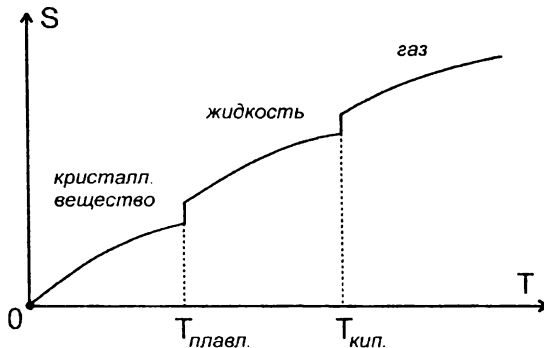


Рисунок 1.2 – Изменение энтропии от температуры

Рассмотрим изменение энтропии от температуры (рис. 1.2). При 0 K согласно третьему началу термодинамики $S = 0$. При повышении температуры молекулы, атомы или ионы, расположенные в узлах кристаллической решетки, начинают совершать колебания относительно положения равновесия. Причем, чем выше температура, тем больше интенсивность колебаний, и, следовательно, выше энтропия. При достижении некоторой критической температуры (температуры плавления) колебания становятся настолько сильными, что кристаллическая решетка разрушается, и вещество плавится. Это сопровождается скачкообразным увеличением энтропии. При переходе от кристаллического вещества к жидкости происходит разупорядочение структуры вещества, поэтому энтропия жидкостей больше энтропии кристаллических

веществ. При дальнейшем нагревании происходит увеличение кинетической энергии частиц жидкости, что сопровождается постепенным увеличением энтропии. В какой-то момент времени, соответствующий температуре кипения, энергия всех частиц жидкости увеличивается настолько, что они становятся способными преодолеть силы взаимного притяжения. Жидкость закипает, т.е. переходит в газообразное состояние. Энтропия при этом снова скачкообразно увеличивается. В газах частицы находятся на значительном удалении друг от друга и лишь незначительно взаимодействуют между собой, пребывая в непрерывном хаотическом тепловом движении. По этой причине энтропия газов максимальна:

$$S_{(г)} < S_{(ж)} < S_{(з)}$$

Каждое вещество характеризуется стандартной энтропией S°_{298} – энтропией 1 моль вещества в его стандартном состоянии при 298,15 К и давлении 1 атмосфера ($1.01 \cdot 10^5$ Па). Значения стандартной энтропии определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники. В данном методическом указании стандартные энтропии веществ находятся в 2.1 на с. 29-31. Значения энтропии имеют размерность Дж/моль·К. *Стандартные энтропии простых веществ не равны нулю!*

Изменение энтропии в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных энтропий исходных веществ по формуле:

$$\Delta S^{\circ}_{x.p.} = \sum (n \cdot S^{\circ}_{298})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot S^{\circ}_{298})_{\text{исходных веществ}}$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

1.8 Энергия Гиббса

Протекание любой химической реакции определяется двумя факторами. Первый фактор – энтальпийный (ΔH) – определяет изменение энергии системы. Второй фактор – энтропийный ($T\Delta S$) – определяет изменение неупорядоченности системы. Таким образом, протеканию химической реакции способствует уменьшение энергии системы и переход ее в более неупорядоченное состояние.

Для учета энтальпийного и энтропийного факторов в химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, в термодинамике была введена новая функция - изобарно-изотермический потенциал или *энергия Гиббса* (G). Энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией уравнением Гиббса:

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

В любой закрытой системе при постоянном давлении и температуре возможен только такой самопроизвольный процесс, который ведет к уменьшению энергии Гиббса. Следовательно условием принципиальной возможности химической реакции является неравенство:

$$\Delta G_{x.p.} < 0.$$

В случае, когда $\Delta G_{x.p.} > 0$, самопроизвольное протекание реакции невозможно. Если $\Delta G_{x.p.} = 0$, система находится в состоянии химического равновесия.

Вклад энтропийного и энтальпийного факторов значительно зависит от температуры.

При низких температурах $T \rightarrow 0$, следовательно $T\Delta S \rightarrow 0$ и $\Delta G \approx \Delta H$. Доминирующим становится энтальпийный фактор, поэтому при низких температурах, как правило, самопроизвольно протекают экзотермические реакции ($\Delta H_{x,p} < 0$).

При высоких температурах $T \rightarrow \infty$, следовательно $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$ и $\Delta G \approx -T\Delta S$. Доминирующим становится энтропийный фактор, поэтому при высоких температурах, как правило, самопроизвольно протекают реакции, ведущие к увеличению энтропии ($\Delta S_{x,p} > 0$).

Таким образом при анализе возможности самопроизвольного протекания химической реакции необходим одновременный учет энтальпийного и энтропийного факторов (таблица 1.1).

В термодинамических расчетах широко используется понятие стандартной энергии Гиббса образования вещества. *Стандартной энергией Гиббса образования сложного вещества* называется изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль данного соединения из простых веществ при стандартных условиях. Данную величину принято обозначать $\Delta_f G^\circ_{298}$, а размерность выражать в кДж/моль. В данном методическом указании значения $\Delta_f G^\circ_{298}$ наряду с другими термодинамическими характеристиками веществ приведены в таблице 3.1 на с. 29-31.

Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом в стандартных условиях фазовом состоянии, равна нулю.

Стандартная энергия Гиббса образования сложных веществ может служить мерой их термодинамической устойчивости относительно разложения на простые вещества: чем меньше ее значение, тем более устойчивым является вещество. Так $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{NH}_3_{(г.)}) = -16.71$ кДж/моль, а $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{PH}_3_{(г.)}) = 13.4$ кДж/моль, поэтому аммиак (NH_3) является более стабильным соединением, чем фосфин (PH_3).

Таблица 1.1 – Учет энтальпийного и энтропийного факторов при оценке возможности самопроизвольного протекания реакции.

Знак изменения функции			Возможность протекания химической реакции	Пример химической реакции
$\Delta H_{x,p}$	$\Delta S_{x,p}$	$\Delta G_{x,p}$		
- <0	+ >0	-- <0	Реакция возможна в любом интервале температур	$\text{C}_3\text{H}_8_{(г.)} + 5\text{O}_2_{(г.)} = 3\text{CO}_2_{(г.)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$
+ >0	- <0	+ >0	Реакция невозможна в любом интервале температур	$2\text{Sb}_{(ме)} + 3\text{H}_2_{(г.)} = 2\text{SbH}_3_{(г.)}$
- <0	- <0	± > или <0	Реакция возможна лишь при низких температурах, когда $ \Delta H > T\Delta S $	$2\text{H}_2_{(г.)} + \text{O}_2_{(г.)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$
+ >0	+ >0	± > или <0	Реакция возможна лишь при высоких температурах, когда $ \Delta H < T\Delta S $	$\text{H}_2_{(г.)} + \text{I}_2_{(г.)} = 2\text{HI}_{(г.)}$

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ по формуле:

$$\Delta G_{x.p.}^{\circ} = \sum (n \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ})_{\text{исходных веществ}}$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

1.9 Диаграммы Эллингема. Пирометаллургия

Большинство металлов, имеющих важное промышленное значение (алюминий, вольфрам, железо, марганец, медь, молибден, никель, олово, свинец, титан, хром, цинк и др.) встречаются в природе в виде оксидов. Для получения этих металлов в свободном состоянии необходимо осуществить реакцию между соответствующим оксидом и сильным восстановителем, в качестве которого, в силу доступности и относительно низкой стоимости чаще всего используется углерод. Выделение металлов из оксидов путем их нагревания при высокой температуре в присутствии восстановителей называется *пирометаллургией*.

Рассмотрим теоретические основы пирометаллургии. Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ($\Delta G_{x.p.}$) зависит от температуры протекания реакции поскольку

$$\Delta G_{x.p.} = \Delta H_{x.p.} - T\Delta S_{x.p.}$$

В первом приближении можно пренебречь зависимостью $\Delta H_{x.p.}$ и $\Delta S_{x.p.}$ от температуры и использовать для расчета стандартные значения этих величин, т.е. $\Delta H^{\circ}_{298 x.p.}$ и $\Delta S^{\circ}_{298 x.p.}$:

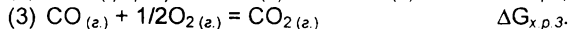
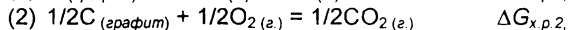
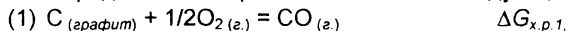
$$\Delta G_{x.p.} \approx \Delta H^{\circ}_{298 x.p.} - T\Delta S^{\circ}_{298 x.p.}$$

В этом случае график зависимости $\Delta G_{x.p.}$ от температуры примет вид прямой, наклон которой к оси координат определяется $\Delta S^{\circ}_{298 x.p.}$. В тех случаях, когда $\Delta S^{\circ}_{298 x.p.} > 0$, увеличение температуры приводит к уменьшению $\Delta G_{x.p.}$. Если $\Delta S^{\circ}_{298 x.p.} < 0$, то с ростом температуры $\Delta G_{x.p.}$ увеличивается.

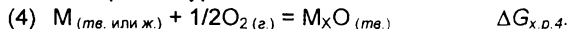
График зависимости изменения энергии Гиббса химической реакции ($\Delta G_{x.p.}$) от температуры (T) получил название *диаграммы Эллингема*.

Какой вид имеет диаграмма Эллингема для реакций, протекающих при пирометаллургических процессах?

Окисление наиболее часто используемого в металлургии восстановителя – углерода кислородом может протекать согласно следующим уравнениям:



Окисление металла M газообразным кислородом с образованием оксида состава M_xO можно выразить уравнением



Оценить изменение энтропии в ходе данных реакций ($\Delta S^{\circ}_{x.p.}$) можно учитывая тот факт, что энтропия газов много больше энтропии твердых веществ и жидкостей. Поэтому знак $\Delta S^{\circ}_{x.p.}$ будет зависеть от того, будут ли в ходе реакции газообразные вещества выделяться или, наоборот, поглощаться.

Проанализируем уравнения (1), (2), (3) и (4) с учетом вышесказанного и результаты обобщим в таблице 1.2:

Таблица 1.2 – Изменение энергии Гиббса в пирометаллургических процессах.

№	Число молей газов, принимающих участие в химической реакции в качестве		$\Delta S_{x.p.}$	Изменение $\Delta G_{x.p.}$ с ростом температуры
	исходных веществ	продуктов реакции		
$C_{(графит)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{(г)}$				
1	1/2	1	$\Delta S_{x.p.} > 0$	уменьшается
$1/2C_{(графит)} + 1/2O_{2(г)} = 1/2CO_{2(г)}$				
2	1/2	1/2	$\Delta S_{x.p.} \approx 0$	не изменяется
$CO_{(г)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{2(г)}$				
3	3/2	1	$\Delta S_{x.p.} < 0$	увеличивается
$M_{(тв. или ж)} + 1/2O_{2(г)} = M_xO_{(тв.)}$				
4	1/2	0	$\Delta S_{x.p.} < 0$	увеличивается

В общем виде диаграмма Эллингема для рассмотренных реакций изображена на рисунке 1.3. Излом на графике зависимости $\Delta G_{x.p.}$ от T для реакции (4) обусловлен фазовым переходом металла М (плавлением), при котором резко увеличивается энтропия.

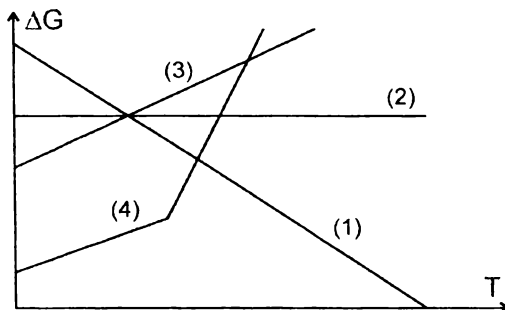
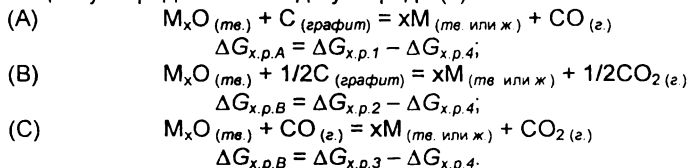


Рисунок 1.3 – Общий вид диаграммы Эллингема

Комбинируя между собой попарно уравнения 1 и 4, 2 и 4, 3 и 4 можно составить термохимические уравнения восстановления металла М из оксида M_xO с помощью углерода или оксида углерода (II):



Поскольку основным критерием самопроизвольности протекания химической реакции является отрицательное значение изменения энергии Гиббса ($\Delta G_{x.p.} < 0$), то для того, чтобы реакции А, В и С были термодинамически возможны, необходимо выполнение следующих условий:

$$\Delta G_{x.p.A} < 0, \text{ если } \Delta G_{x.p.1} < \Delta G_{x.p.4i}$$

$$\Delta G_{x.p.B} < 0, \text{ если } \Delta G_{x.p.2} < \Delta G_{x.p.4i}$$

$$\Delta G_{x.p.C} < 0, \text{ если } \Delta G_{x.p.3} < \Delta G_{x.p.4}$$

Для сравнения $\Delta G_{x.p.}$ различных реакций удобно использовать диаграмму Эллингема. При этом для предсказания принципиальной возможности реакции необходимо руководствоваться следующими правилами:

☑ При температурах, для которых линия графика реакции (1) ($C \rightarrow CO$) лежит ниже линии графика реакции (4) (M_xO), углерод восстанавливает оксид металла, окисляясь при этом до оксида углерода (II).

☑ При температурах, для которых линия графика реакции (2) ($C \rightarrow CO_2$) лежит ниже линии графика реакции (4) (M_xO), углерод восстанавливает оксид металла, окисляясь при этом до оксида углерода (IV).

☑ При температурах, для которых линия графика реакции (3) ($CO \rightarrow CO_2$) лежит ниже линии графика реакции (4) (M_xO), оксид углерода (II) (CO) восстанавливает оксид металла, окисляясь при этом до оксида углерода (IV).

Диаграмма Эллингема для наиболее распространенных металлов и кремния приведена на рис. 2.4.

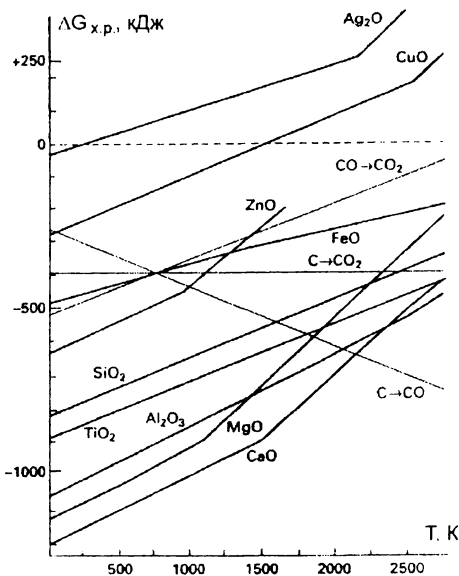


Рисунок 1.4 – Диаграмма Эллингема для реакций восстановления наиболее распространенных металлов и кремния из их оксидов

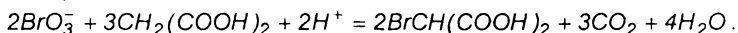
С помощью диаграммы Эллингема можно также предсказывать может ли один металл восстановить другой металл из его оксида. Такое восстановление становится возможным, если в качестве восстановителя используется металл, для оксида которого линия графика на диаграмме Эллингема находится ниже линии графика оксида восстанавливаемого металла.

1.10 Нелинейная термодинамика

В условиях, когда термодинамическая система получает поток энергии или вещества из окружающей среды, она переходит в состояние далёкое от положения равновесия, так называемый *нелинейный режим*. В таком режиме система может терять свою устойчивость и переходить к одному из многих возможных новых состояний. Часто новые состояния системы являются высокоорганизованными. При этом молекулы и другие частицы, составляющие систему, начинают участвовать в кооперативных (совместных) движениях, образуя самоорганизованные структуры, называемые *диссипативными*. Системы в нелинейном режиме часто встречаются в природе, даже наша планета является открытой системой, получающей энергию от Солнца.

Для появления самоорганизации в системе должно соблюдаться несколько важных условий. Прежде всего, необходимо, чтобы система была нелинейной, а значит, отклик системы должен быть непропорциональным уровню воздействия на неё. Система должна находиться далеко от состояния равновесия и иметь обратную связь, например в химических реакциях может присутствовать автокаталитическая стадия. Стационарное состояние системы должно быть неустойчиво, в ней должны протекать *стохастические*, т.е. случайные процессы.

Примером химической реакции, в которой возникают диссипативные структуры, является *реакция Белоусова-Жаботинского*, открытая в 1951 г. Раствор, в котором протекает данная реакция, содержит четыре компонента: малоновую кислоту ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$), бромат калия (KBrO_3), серную кислоту (H_2SO_4) и катализатор – сульфат церия ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$). Реакция протекает по сложному механизму, включающему в себя порядка 20 стадий. Суммарное уравнение процесса имеет вид:



При смешивании компонентов происходит периодическая смена окраски содержимого колбы от жёлтого до бесцветного. По мере расходования компонентов колебания окраски затухают и прекращаются – система приходит в состояние равновесия.

Своеобразным примером самоорганизации в химических реакциях является образование *колец Лизеганга* (рисунок 1.5). Работая в фотолаборатории, в 1896 г. Р. Лизеганг обнаружил, что нанесение капли раствора нитрата серебра AgNO_3 на фотопластинку, покрытую слоем желатин и содержащую дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, приводит к образованию агрегатов мелких кристаллов $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в виде концентрических колец.

С образованием колец Лизеганга связывают послойную окраску многих минералов, таких как агат или яшма.

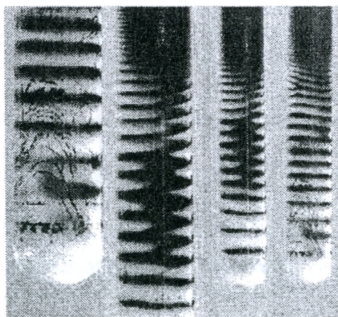


Рисунок 1.5 – Кольца Лизеганга из кристаллов дихромата серебра в желатиновом геле

Нелинейная термодинамика интенсивно развивается в последние годы, её положения используются не только для описания химических реакций, но и важны для понимания процессов в биологии, оптике, гидродинамике. Нелинейная термодинамика изменяет наше восприятие второго закона термодинамики, который, как выяснилось, определяет не только разрушение структуры при необратимых процессах вблизи равновесного состояния, но и самоорганизацию материи вдали от равновесия открытой системы. Самоорганизующиеся системы реагируют на изменения в окружающей среде, и именно их термодинамический отклик делает такие системы чрезвычайно гибкими и устойчивыми к возмущениям внешних условий.

2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

2.1 Техника лабораторных работ. Работа с природным газом

В химических лабораториях природный газ используется в качестве горючего для нагревательных приборов, чаще всего газовых горелок. Лаборатории кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета оснащены горелками Бунзена и Теклю.

Горелка Бунзена представляет собой металлическую трубку, укрепленную на чугунной подставке, имеющей боковой подвод газа (рис. 2.1). В нижней части горелки находятся два отверстия для поступления воздуха (1). Там же имеется поворачивающаяся муфта (2), также снабженная отверстием. Изменяя площадь совмещения отверстий на трубке и на муфте регулируют поступление воздуха в горелку.

При зажигании горелки Бунзена нужно соблюдать следующую последовательность действий:

1. Повернуть муфту регулирования подачи воздуха (2) так, чтобы отверстия (1) были закрыты.

2. Поднести зажженную спичку к верхней части трубки и немного приоткрыть газопроводный кран. Не рекомендуется сразу открывать газопроводный кран полностью, поскольку пламя в этом случае будет очень большое.

3. Когда газ загорится, поворачивают муфту до полного совмещения отверстий на муфте и на трубке горелки. Пламя при этом становится бесцветным или слегка голубоватым.

4. Окончательно регулируют величину пламени при помощи газопроводного крана. Оптимальная величина пламени – 1.5-2 см.

Для того, чтобы потушить горелку Бунзена достаточно закрыть газопроводный кран.

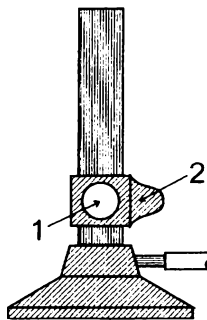


Рисунок 2.1 – Горелка Бунзена:
1 - отверстие для подачи воздуха,
2 - муфта регулировки подачи воздуха.

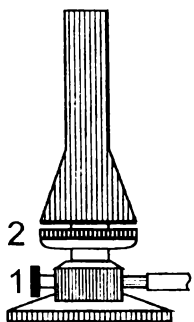


Рисунок 2.2 – Горелка Теклю:

- 1 - винт регулировки подачи газа,
2 - диск регулировки подачи воздуха

Горелка Теклю представляет собой, закрепленную в чугунной станине, металлическую трубку, имеющую в нижней части коническое расширение, открытое снизу и закрывающееся диском (рис. 2.2). При вращении этого диска по часовой стрелке нижнее отверстие трубки закрывается, а доступ воздуха в горелку прекращается. Если диск поворачивать против часовой стрелки, открывается щель и воздух поступает в горелку. В станине горелки имеется боковая трубка для подвода газа. Напротив трубки находится винт, регулирующий подачу газа в горелку (1).

При зажигании горелки Теклю необходимо соблюдать следующую последовательность действий:

1. Полностью завинтить регулирующий диск (2) по часовой стрелке.
2. Завинтить до упора винт регулировки подачи газа (1) по часовой стрелке, затем сделать два оборота против часовой стрелки.
3. Поднести зажженную спичку к верхней части газопроводной трубки и открыть газопроводный кран.
4. Когда газ загорится, немного отвинтить диск (2) и добиться бесцветного или слегка голубоватого пламени.
5. Окончательно отрегулировать величину пламени с помощью винта (1). Оптимальная величина пламени - 1.5-2 см.

Для того, чтобы потушить горелку Теклю, необходимо первоначально закрыть газопроводный кран, а затем винт регулировки подачи газа.

2.2 Техника безопасности

При выполнении данной лабораторной работы студент должен уметь правильно обращаться со стеклянной химической посудой, иметь навыки работы с газовыми горелками, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры первой доврачебной помощи.

1 Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда всё-таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

☑ **Первая помощь.** При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2% раствором перманганата калия или этиловым спиртом, смазать йодной настойкой и забинтовать. Осколки стекла, попавшие в глаза, может удалять только медицинский работник.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

2 Работа с газовыми горелками. Газ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому при использовании природного газа необходимо соблюдать максимальную осторожность. Перед началом работы с газовыми горелками необходимо ознакомиться с инструкцией по их эксплуатации. Во избежание термического ожога нельзя касаться руками нагретых пробирок, верхней части газовой горелки.

☑ *Первая помощь.* При ожогах легкой степени тяжести необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2% раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

При отравлении газом пострадавшему нужно обеспечить свежий воздух.

3 Токсические свойства соединений, используемых в лабораторной работе и меры неотложной помощи при поражении ими.

Дихромат аммония ((NH₄)₂Cr₂O₇). При попадании на кожу, глаза, слизистые оболочки кристаллическая соль вызывает химические ожоги. Помимо этого соединения хрома (VI) обладают канцерогенным действием, поражают центральную нервную систему, оказывают повреждающее действие на репродуктивные органы.

☑ *Первая помощь.* При попадании растворов на поврежденную кожу немедленно промыть проточной водой в течение 15 минут и наложить повязку с нейтральной мазью. При попадании в глаза – промыть водой не менее 15 минут, закапать 30% раствор альбурцида.

2.3 Лабораторная работа «Химическая термодинамика»

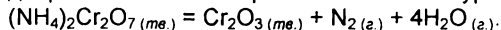
Цель работы: изучение тепловых эффектов химических реакций, протекающих при высокой температуре.

Опыт №1

Термическое разложение дихромата аммония

В сухую пробирку внесите 1-2 микрошпателя дихромата аммония ((NH₄)₂Cr₂O₇). Пробирку закрепите в штативе или держателе и осторожно прогрейте в пламени газовой горелки. Что происходит с содержимым пробирки? Какими внешними эффектами сопровождается протекание реакции? Отметьте в рабочих тетрадях происходящие изменения.

Разложение дихромата аммония протекает согласно уравнению:



На основании справочных данных рассчитайте изменение энтальпии в ходе химической реакции ($\Delta H^\circ_{x.p.}$) (таблица 3.1). Оцените, не производя расчетов, знак изменения энтропии в ходе данной реакции ($\Delta S^\circ_{x.p.}$).

Опыт №2

Термическое разложение нитрата калия

В сухую пробирку внесите 3-4 микрошпателя нитрата калия (KNO₃). Пробирку закрепите в штативе или держателе и осторожно прогрейте в пламени газовой горелки. В момент, когда начнется плавление соли и выделение пузырьков газа, внесите в пробирку тлеющую лучинку. Какие изменения происходят с лучинкой?

Разложение нитрата калия протекает согласно уравнению:



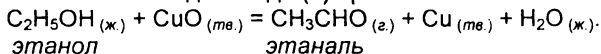
На основании справочных данных рассчитайте изменение энтальпии в ходе химической реакции ($\Delta H_{x.p}^\circ$) (таблица 3.1). Оцените, не производя расчетов, знак изменения энтропии в ходе данной реакции ($\Delta S_{x.p}^\circ$).

Опыт №3

Окисление этанола оксидом меди (II)

В сухую пробирку поместите 3-4 капли этанола (C_2H_5OH). Медную проволоку закрепите в держателе и прогрейте в пламени газовой горелки до появления черного налета оксида меди (II). Нагретую проволоку погрузите в пробирку с этанолом. Какие изменения происходят с проволокой? Отметьте запах вещества, образующегося в результате реакции (*осторожно!*). Все происходящие изменения зафиксируйте в рабочей тетради.

Окисление этанола оксидом меди (II) протекает по схеме:



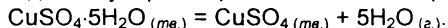
Рассчитайте для данной реакции изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса в стандартных условиях ($\Delta H_{x.p}^\circ$, $\Delta S_{x.p}^\circ$, $\Delta G_{x.p}^\circ$).

Опыт №4

Дегидратация пентагидрата сульфата меди (II)

В сухую пробирку внесите 1-2 микрошпатель медного купороса - пентагидрата сульфата меди (II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Пробирку закрепите в штативе или держателе под наклоном таким образом, чтобы дно пробирки располагалось немного выше горлышка. Пробирку осторожно прогрейте в пламени горелки. Как изменяется цвет соли? Какое вещество выделяется на стенках пробирки?

Дегидратация медного купороса протекает согласно реакции:



Рассчитайте для данной реакции изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса в стандартных условиях ($\Delta H_{x.p}^\circ$, $\Delta S_{x.p}^\circ$, $\Delta G_{x.p}^\circ$). Рассчитайте изменение энергии Гиббса в ходе данной реакции при 150°C (для расчета пренебрегите зависимостью $\Delta H_{x.p}$ и $\Delta S_{x.p}$ от температуры и в уравнение $\Delta G_{x.p} = \Delta H_{x.p} - T\Delta S_{x.p}$ подставьте их стандартные значения, рассчитанные ранее).

3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

3.1 Решение типовых задач

В международной системе единиц SI за единицу энергии и количества теплоты принят джоуль (Дж, J):

$$1 \text{ Дж} = 0,001 \text{ кДж} = 0,000001 \text{ МДж},$$

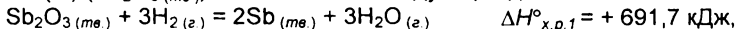
$$1000000 \text{ Дж} = 1000 \text{ кДж} = 1 \text{ МДж}.$$

В качестве внесистемной единицы энергии и количества теплоты иногда используется калория (кал, cal):

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж},$$

$$1 \text{ Дж} = 0,2388 \text{ кал}.$$

Пример 1. Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида сурьмы (III) (Sb_2O_3 (тв)) на основании следующих данных:

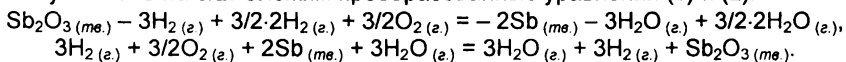


Решение: Согласно уравнению стандартная энтальпия образования Sb_2O_3 ($m_{\text{с}}$) будет равна тепловому эффекту реакции:

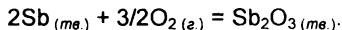


В соответствии с законом Гесса термохимические уравнения можно суммировать, вычитать и умножать на постоянное число как алгебраические. То есть, необходимо таким образом скомбинировать уравнения реакций (1) и (2), чтобы после приведения подобных членов в итоге осталось необходимое уравнение (3).

В уравнении (1) принимают участие Sb_2O_3 ($m_{\text{с}}$) и Sb ($m_{\text{с}}$), однако, в отличие от реакции (3) оксид сурьмы (III) является исходным веществом, а сурьма - продуктом реакции. Поэтому уравнение (1) нужно умножить на -1. В реакции (2), согласно уравнению, принимает участие 1 моль кислорода, но поскольку в реакции (3) требуется 3/2 моль кислорода, то уравнение реакции (2) необходимо умножить на 3/2. Сложим преобразованные уравнения (1) и (2):



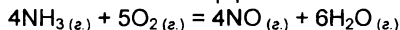
Приведем подобные члены:



Поскольку после всех преобразований в итоге получилось уравнение (3), можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Sb}_2\text{O}_3 (m_{\text{с}})) &= \Delta H^\circ_{x,p,3} = -\Delta H^\circ_{x,p,1} + 3/2\Delta H^\circ_{x,p,2} \\ \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Sb}_2\text{O}_3 (m_{\text{с}})) &= -691,7 + 3/2 \cdot (-483,6) = -1417,1 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Пример 2. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции:



по стандартным энтальпиям образования веществ.

Решение: Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции определяется по формуле:

$$\Delta H^\circ_{x,p} = \sum (n \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{исходных веществ}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta H^\circ_{x,p} = 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO} (z)) + 6\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O} (z)) - 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_3 (z)) - 5\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2 (z)).$$

Поскольку стандартная энтальпия образования простых веществ равна 0, то $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2 (z)) = 0$, тогда:

$$\Delta H^\circ_{x,p} = 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO} (z)) + 6\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O} (z)) - 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_3 (z)).$$

Стандартные энтальпии образования сложных веществ найдем в таблице 3.1 на с.29-31 и подставим в полученную формулу:

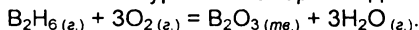
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{x,p} &= 4\text{моль} \cdot 90,3\text{кДж/моль} + 6\text{моль} \cdot (-241,8)\text{кДж/моль} - \\ &\quad - 4\text{моль} \cdot (-46,0)\text{кДж/моль} = -905,6 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

☑ Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta_f H^\circ_{298}$) имеет размерность **кДж/моль**.

Изменение энтальпии химической реакции ($\Delta H^\circ_{x,p}$) имеет размерность **кДж**.

Пример 3. Бороводороды - химически активные соединения, на воздухе самовоспламеняются и сгорают с выделением большого количества теплоты, что позволяет использовать их в качестве ракетного топлива. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сгорании 1 кг диборана, имеющего формулу B_2H_6 . Сравните это количество теплоты с теплотой сгорания 1 кг этана (C_2H_6).

Решение: Термохимическое уравнение горения диборана (б) имеет вид:



По табличным данным стандартных энтальпий образования рассчитаем тепловой эффект этой реакции:

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = 3\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O(г.)) + \Delta_f H^\circ_{298}(B_2O_3(тв.)) - \Delta_f H^\circ_{298}(B_2H_6(г.)).$$

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = 3\text{моль} \cdot (-1254,0)\text{кДж/моль} + 1\text{моль} \cdot (-2017,9)\text{кДж/моль} - 1\text{моль} \cdot 38,5\text{кДж/моль} = -2017,9\text{кДж}.$$

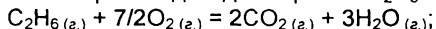
Согласно термохимическому уравнению реакции при сгорании 1 моль B_2H_6 выделяется 2017,9 кДж теплоты. Найдем массу 1 моль B_2H_6 :

$$M(B_2H_6) = 2 \cdot 11 + 6 \cdot 1 = 28\text{ г/моль}, m = n \cdot M = 1\text{моль} \cdot 28\text{ г/моль} = 28\text{ г}.$$

Поскольку при сгорании 1 моль (28 г) диборана выделяется 2017,9 кДж, то при сгорании 1 кг (1000г) – x кДж. Составим пропорцию:

$$x = (1000 \cdot 2017,9) / 28 = 72067,8\text{ кДж} \approx 72\text{ МДж}.$$

Аналогичные расчеты произведем для горения C_2H_6 :



$$\Delta H^\circ_{x.p.} = 3\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O(г.)) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(CO_2(г.)) - \Delta_f H^\circ_{298}(C_2H_6(г.));$$

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = 3\text{моль} \cdot (-241,8)\text{кДж/моль} + 2\text{моль} \cdot (-393,5)\text{кДж/моль} - 1\text{моль} \cdot (-84,7)\text{кДж/моль} = -1427,7\text{кДж};$$

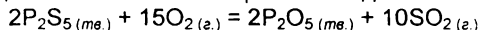
$$M(C_2H_6) = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 30\text{ г/моль}, m = n \cdot M = 1\text{моль} \cdot 30\text{ г/моль} = 30\text{ г}.$$

Поскольку при сгорании 1 моль (30 г) этана выделяется 1427,7 кДж, то при сгорании 1 кг (1000 г) – y кДж. Составим пропорцию:

$$y = (1000 \cdot 1427,7) / 30 = 47590,0\text{ кДж} \approx 48\text{ МДж}.$$

Таким образом, при сгорании диборана можно получить в $72 / 48 = 1,5$ раза больше энергии, чем при сжигании этана такой же массы.

Пример 4. Оцените изменение энтропии в ходе химической реакции:



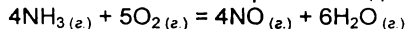
не прибегая к расчетам.

Решение: Изменение энтропии в ходе химической реакции представляет собой разницу между суммарной энтропией продуктов реакции и суммарной энтропией исходных веществ. Исходными веществами в данной реакции являются 2 моль твердых веществ и 15 моль газов, продукты реакции – 2 моль твердых веществ и 10 моль газов. Поскольку $S(тв.) \ll S(ж.) \ll S(г.)$, то фактором, определяющим знак изменения энтропии ($\Delta S^\circ_{x.p.}$), является количество молей газов, образующихся или расходуемых в результате реакции:

$$15\text{ моль} > 10\text{ моль}, \text{ следовательно}$$

$$\sum nS_{исходн. в-в} > \sum nS_{продуктов}, \text{ т.е. } \Delta S^\circ_{x.p.} < 0.$$

Пример 5. Рассчитайте изменение энтропии в ходе химической реакции:



по стандартным энтропиям веществ.

Решение: Изменение энтропии в ходе химической реакции можно рассчитать по формуле:

$$\Delta S_{x.p.}^{\circ} = \sum (n \cdot S_{298}^{\circ})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot S_{298}^{\circ})_{\text{исходных веществ}}$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

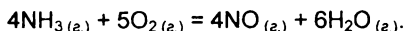
$$\Delta S_{x.p.}^{\circ} = 4S_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(г)}) + 6S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - 4S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3_{(г)}) - 5S_{298}^{\circ}(\text{O}_2_{(г)}).$$

Стандартные энтропии веществ найдем в таблице 3.1 на с.29-31 и подставим в полученную формулу:

$$\Delta S_{x.p.}^{\circ} = 4\text{моль} \cdot 210,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} + 6\text{моль} \cdot 188,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - 4\text{моль} \cdot 192,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - 5\text{моль} \cdot 204,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 179,9 \text{ Дж/К}.$$

Стандартная энтропия вещества (S_{298}°) имеет размерность **Дж/моль·К**.
Изменение энтропии в ходе химической реакции ($\Delta S_{x.p.}^{\circ}$) имеет размерность **Дж/К**.

Пример 6. Используя стандартные энергии Гиббса образования веществ, оцените термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях реакции:



Решение: Условием принципиальной возможности протекания реакции в стандартных условиях является $\Delta G_{x.p.} < 0$.

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно рассчитать по формуле:

$$\Delta G_{x.p.}^{\circ} = \sum (n \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ})_{\text{исходных веществ}}$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta G_{x.p.}^{\circ} = 4\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(г)}) + 6\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - 4\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_3_{(г)}) - 5\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{O}_2_{(г)}).$$

Поскольку стандартная энтальпия образования простых веществ равна 0, то $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{O}_2_{(г)}) = 0$, тогда:

$$\Delta G_{x.p.}^{\circ} = 4\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(г)}) + 6\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - 4\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_3_{(г)}).$$

Значения стандартных энергий Гиббса образования сложных веществ найдем в таблице 3.1 на с.29-31 и подставим в формулу:

$$\Delta G_{x.p.}^{\circ} = 4\text{моль} \cdot 86,6 \text{ кДж/моль} + 6\text{моль} \cdot (-228,6) \text{ кДж/моль} - 4\text{моль} \cdot (-16,7) \text{ кДж/моль} = -958,4 \text{ кДж}.$$

Стандартная энергия Гиббса образования вещества ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$) имеет размерность **кДж/моль**.
Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ($\Delta G_{x.p.}^{\circ}$) имеет размерность **кДж**.

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции можно рассчитать и другим способом. Поскольку ранее в примерах 2 и 5 были рассчитаны $\Delta H_{x.p.}^{\circ}$ и $\Delta S_{x.p.}^{\circ}$ для данной реакции, то подставив их значения в формулу:

$$\Delta G_{x.p.} = \Delta H_{x.p.} - T\Delta S_{x.p.},$$

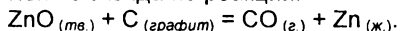
легко найти $\Delta G_{x,p}$:

$$\Delta G_{x,p} = -905,6 \text{ кДж} - 298 \text{ К} \cdot 179,9 \text{ Дж/К} \cdot 10^{-3} = -958,6 \text{ кДж}.$$

Поскольку расчет ведется при стандартных условиях, то $T = 298 \text{ К}$. Множитель 10^{-3} необходим для перевода джоулей в килоджоули. Небольшое различие в значениях $\Delta G_{x,p}$, полученных двумя разными способами не принципиально и обусловлено погрешностями при расчетах.

Пример 7. По диаграмме Эллингема определите, при какой минимальной температуре цинк может быть восстановлен из оксида с помощью углерода. Запишите уравнение происходящей при этом реакции.

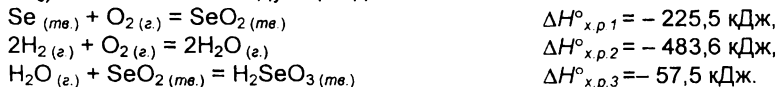
Решение: При решении задачи воспользуемся диаграммой Эллингема, изображенной на рис. 1.3 на с. 12. Углерод может восстановить металл из оксида металла в том случае, когда одна из линий реакций $\text{C} \rightarrow \text{CO}$ или $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ будет лежать ниже линии оксида металла, в данном случае ZnO . Найдем точку пересечения линии оксида цинка с линией $\text{C} \rightarrow \text{CO}$, опустим перпендикуляр на ось температур и рассчитаем по шкале значение температуры. Это будет $\approx 950^\circ\text{C}$. Таким образом при температуре выше 950°C цинк может быть восстановлен из оксида по реакции:



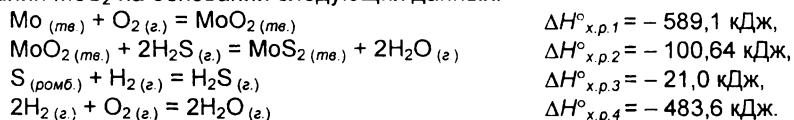
Поскольку температура плавления цинка (907°C) меньше 950°C , то образующийся металл будет находиться в жидком состоянии.

3.2 Контрольные задачи

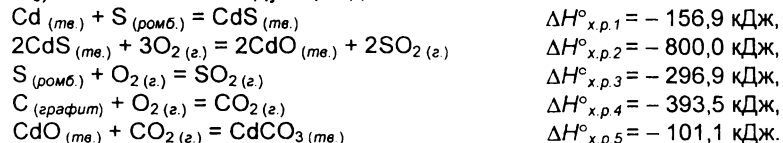
1 Рассчитайте стандартную энтальпию образования селенистой кислоты (H_2SeO_3) на основании следующих данных:



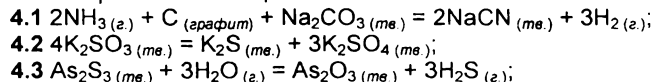
2 Дисульфид молибдена (IV) широко используется в машиностроении в качестве смазочного материала. Рассчитайте стандартную энтальпию образования MoS_2 на основании следующих данных:



3 Рассчитайте стандартную энтальпию образования карбоната кадмия (CdCO_3) на основании следующих данных:

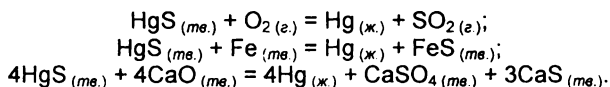


4 Рассчитайте тепловой эффект химической реакции по стандартным энтальпиям образования веществ:



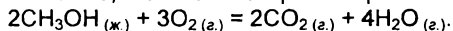
- 4.4 $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{м.е.}) = 2\text{HgO} (\text{красн.}) + 4\text{NO}_2 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.});$
 4.5 $\text{SiC} (\text{м.е.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г.}) = \text{SiO}_2 (\text{кварц}) + \text{CH}_4 (\text{г.});$
 4.6 $2\text{Tl}_2\text{O}_3 (\text{м.е.}) + 6\text{F}_2 (\text{г.}) = 4\text{TlF}_3 (\text{м.е.}) + 3\text{O}_2 (\text{г.});$
 4.7 $4\text{HCN} (\text{г.}) + 5\text{O}_2 (\text{г.}) = 4\text{CO}_2 (\text{г.}) + 2\text{N}_2 (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г.});$
 4.8 $\text{CO}_2 (\text{г.}) + 4\text{H}_2 (\text{г.}) = \text{CH}_4 (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г.});$
 4.9 $2\text{Sb}_2\text{S}_3 (\text{м.е.}) + 9\text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{Sb}_2\text{O}_3 (\text{м.е.}) + 3\text{SO}_2 (\text{г.});$
 4.10 $\text{CO} (\text{г.}) + \text{NH}_3 (\text{г.}) = \text{HCN} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г.});$
 4.11 $\text{Sb}_2\text{S}_3 (\text{м.е.}) + 3\text{Fe} (\text{м.е.}) = 3\text{FeS} (\text{м.е.}) + 2\text{Sb} (\text{м.е.});$
 4.12 $2\text{SiC} (\text{м.е.}) + 3\text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{SiO}_2 (\text{кварц}) + 2\text{CO} (\text{г.});$
 4.13 $2\text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2 (\text{г.}) = \text{N}_2 (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г.});$
 4.14 $\text{ZnS} (\text{м.е.}) + 2\text{ZnO} (\text{м.е.}) = 3\text{Zn} (\text{м.е.}) + \text{SO}_2 (\text{г.});$
 4.15 $2\text{Cu}_2\text{O} (\text{м.е.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) = 4\text{CuO} (\text{м.е.}).$

5 Для извлечения металлической ртути из ее наиболее распространенного минерала – киновари (сульфида ртути (II) – HgS) используются следующие реакции:



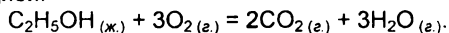
Рассчитайте тепловой эффект каждой реакции.

6 Какое количество теплоты выделится при полном сгорании 1,5 л метанола, имеющего плотность $0,7961 \text{ г/см}^3$. Сгорание протекает по реакции:



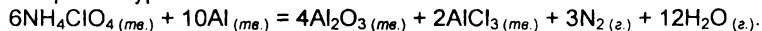
7 Применение этанола в автомобильном двигателе даже в виде добавки способствует более полному сгоранию топливной смеси и сокращает выбросы углекислого газа и летучих органических соединений.

Смеси, содержащие до 20% этанола, могут использоваться любым автомобильным двигателем. Более концентрированные смеси требуют внесения изменения в систему зажигания автомобиля. Сегодня компании, производящие автомобили, выпускают так называемые «гибридные» машины, способные работать и на бензине, и на смеси бензина и этанола. Сгорание этанола описывается реакцией:



Рассчитайте теплоту сгорания 1 кг этанола. Какое количество теплоты выделится при сжигании 1 л этого топлива ($\rho = 0,8065 \text{ г/см}^3$)?

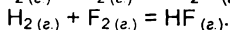
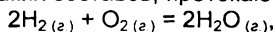
8 Ракеты-носители, предназначенные для доставки в космос различных грузов, используют в качестве источника энергии твердое топливо, которое состоит из окислителя (перхлорат аммония NH_4ClO_4), восстановителя (порошок алюминия Al) и полимерного связующего. Горение твердого топлива можно выразить уравнением:



Рассчитайте массу перхлората аммония, необходимого для полного сгорания 1 тонны алюминиевого порошка. Рассчитайте энергию, которая при этом выделится. Рассчитайте массу груза, который может быть выведен на орбиту ракетой-носителем, в составе твердого топлива которой 1 тонна алюминия, если известно, что масса топлива составляет 90% от первоначальной массы ракеты.

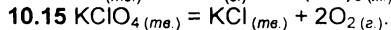
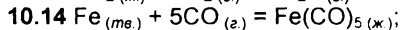
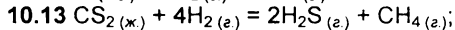
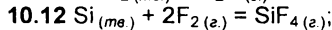
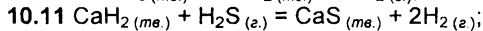
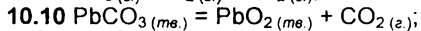
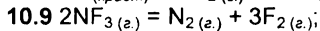
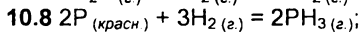
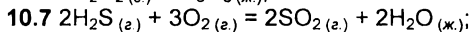
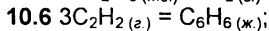
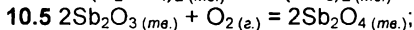
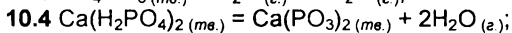
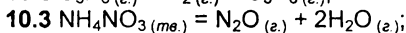
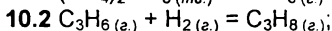
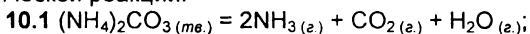
9 В качестве жидкого ракетного топлива чаще всего используют смеси, в которых горючим является жидкий водород, а в роли окислителей выступают

либо жидкий кислород, либо жидкий фтор. Процессы, которые происходят при горении жидкого топлива таких составов, протекают по уравнениям:

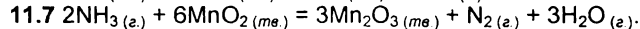
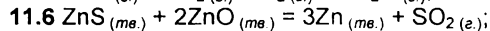
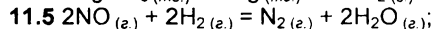
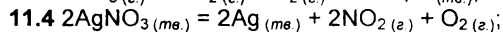
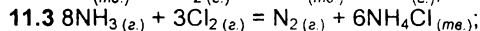
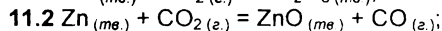
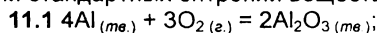


Рассчитайте массу жидкого топлива, состоящего из водорода и кислорода, необходимую для получения 1000 МДж энергии. Какую массу жидкого топлива, содержащего водород и фтор, следует взять, чтобы при его горении выделилось такое же количество энергии? Оцените, топливо, какого состава: водород-кислород или водород-фтор, является более предпочтительным с экологической точки зрения.

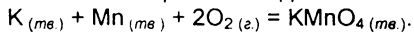
10 Не производя вычислений оцените знак изменения энтропии в ходе химической реакции:



11 Рассчитайте изменение энтропии в ходе химической реакции на основании стандартных энтропий веществ:

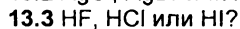
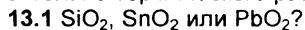


12 Рассчитайте изменение энтропии в ходе гипотетической реакции:



Сравните полученное значение ($\Delta S^\circ_{x.p.}$) и значение стандартной энтропии перманганата калия ($S^\circ_{298}(\text{KMnO}_4(\text{тв.}))$). Сравните также тепловой эффект данной реакции ($\Delta H^\circ_{x.p.}$) и стандартную энтальпию образования перманганата калия ($\Delta_f H^\circ_{298}(\text{KMnO}_4(\text{тв.}))$).

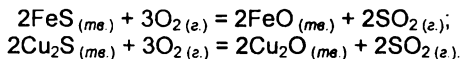
13 На основании справочных значений стандартной энергии Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ_{298}$) оцените, какое из соединений будет более устойчивым относительно термического разложения на простые вещества:



14. Определите термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях следующей реакции:

- 14.1 $\text{Mn}_{(м.е.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(з.)} = \text{Mn}(\text{OH})_{2(м.е.)} + \text{H}_2_{(з.)}$;
 14.2 $2\text{C}_4\text{H}_{10(з.)} + 13\text{O}_2_{(з.)} = 8\text{CO}_2_{(з.)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(з.)}$;
 14.3 $\text{SiO}_2_{(кварц)} + 2\text{C}_{(графит)} + 2\text{Cl}_2_{(з.)} = \text{SiCl}_4_{(з.)} + 2\text{CO}_{(з.)}$;
 14.4 $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(м.е.)} = 2\text{PbO}_{(м.е.)} + 4\text{NO}_2_{(з.)} + \text{O}_2_{(з.)}$;
 14.5 $3\text{Fe}_2\text{O}_3_{(м.е.)} + \text{CO}_{(з.)} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4_{(м.е.)} + \text{CO}_2_{(з.)}$.

15 При получении меди из сульфидных руд, содержащих FeS и Cu_2S , одной из стадий переработки является *бессемерование*. Стадия заключается в выжигании серы кислородом при высокой температуре. При этом протекают следующие реакции:

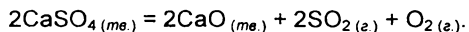


Рассчитайте, осуществимы ли данные реакции в стандартных условиях.

16 Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса (двумя способами) в ходе указанной химической реакции. Является ли она экзо- или эндотермической? Возможно ли ее протекание в стандартных условиях?

- 16.1 $2\text{PCl}_5_{(з.)} + 5\text{CaF}_2_{(м.е.)} = 2\text{PF}_5_{(з.)} + 5\text{CaCl}_2_{(м.е.)}$;
 16.2 $\text{Mg}_3\text{N}_2_{(м.е.)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж.)} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2_{(м.е.)} + 2\text{NH}_3_{(з.)}$;
 16.3 $\text{CaSO}_4_{(м.е.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж.)} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(м.е.)}$;
 16.4 $2\text{KClO}_3_{(м.е.)} = 2\text{KCl}_{(м.е.)} + 3\text{O}_2_{(з.)}$;
 16.5 $2\text{C}_2\text{H}_2_{(з.)} + 5\text{O}_2_{(з.)} = 4\text{CO}_2_{(з.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(з.)}$;
 16.6 $2\text{NaHCO}_3_{(м.е.)} = \text{Na}_2\text{CO}_3_{(м.е.)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж.)} + \text{CO}_2_{(з.)}$;
 16.7 $\text{BaO}_{(м.е.)} + \text{CO}_2_{(з.)} = \text{BaCO}_3_{(м.е.)}$;
 16.8 $4\text{NH}_3_{(з.)} + 3\text{F}_2_{(з.)} = \text{NF}_3_{(з.)} + 3\text{NH}_4\text{F}_{(м.е.)}$;
 16.9 $\text{CdCO}_3_{(м.е.)} = \text{CdO}_{(м.е.)} + \text{CO}_2_{(з.)}$;
 16.10 $\text{B}_2\text{H}_6_{(з.)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж.)} = 2\text{B}(\text{OH})_3_{(м.е.)} + 6\text{H}_2_{(з.)}$;
 16.11 $\text{SrS}_{(м.е.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж.)} = \text{Sr}(\text{OH})_2_{(м.е.)} + \text{H}_2\text{S}_{(з.)}$;
 16.12 $2\text{Fe}_2\text{O}_3_{(м.е.)} = 4\text{FeO}_{(м.е.)} + \text{O}_2_{(з.)}$;
 16.13 $\text{Fe}_{(м.е.)} + 5\text{CO}_{(з.)} = \text{Fe}(\text{CO})_5_{(ж.)}$;
 16.14 $2\text{NiSO}_4_{(м.е.)} = 2\text{NiO}_{(м.е.)} + 2\text{SO}_2_{(з.)} + \text{O}_2_{(з.)}$;
 16.15 $\text{ZnSO}_4_{(м.е.)} + 7\text{H}_2\text{O}_{(ж.)} = \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(м.е.)}$;
 16.16 $2\text{NaBH}_4_{(м.е.)} + 2\text{HCl}_{(з.)} = 2\text{NaCl}_{(м.е.)} + \text{B}_2\text{H}_6_{(з.)} + 2\text{H}_2_{(з.)}$;
 16.17 $2\text{NH}_3_{(з.)} + 3\text{CuO}_{(м.е.)} = 3\text{Cu}_{(м.е.)} + \text{N}_2_{(з.)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(з.)}$;
 16.18 $\text{NaBrO}_3_{(м.е.)} = 2\text{NaBr}_{(м.е.)} + 3\text{O}_2_{(з.)}$;
 16.19 $2\text{ZnSO}_4_{(м.е.)} = 2\text{ZnO}_{(м.е.)} + 2\text{SO}_2_{(з.)} + \text{O}_2_{(з.)}$;
 16.20 $5\text{I}_2_{(м.е.)} + 2\text{P}_{(красн)} + 8\text{H}_2\text{O}_{(з.)} = 2\text{H}_3\text{PO}_4_{(м.е.)} + 10\text{HI}_{(з.)}$;
 16.21 $2\text{NH}_3_{(з.)} + 3\text{Mg}_{(м.е.)} = \text{Mg}_3\text{N}_2_{(м.е.)} + 3\text{H}_2_{(з.)}$;
 16.22 $\text{SnS}_2_{(м.е.)} + 3\text{O}_2_{(з.)} = \text{SnO}_2_{(м.е.)} + 2\text{SO}_2_{(з.)}$;
 16.23 $\text{CaCl}_2_{(м.е.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(з.)} = \text{Ca}(\text{OH})_2_{(м.е.)} + 2\text{HCl}_{(з.)}$;
 16.24 $2\text{NO}_{(з.)} + 4\text{Cu}_{(м.е.)} = \text{N}_2_{(з.)} + 2\text{Cu}_2\text{O}_{(м.е.)}$;
 16.25 $2\text{NO}_2_{(з.)} + 7\text{H}_2_{(з.)} = 2\text{NH}_3_{(з.)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(з.)}$;
 16.26 $\text{Ag}_{(м.е.)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(з.)} + \text{O}_2_{(з.)} = 2\text{Ag}_2\text{S}_{(м.е.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(з.)}$;
 16.27 $\text{F}_2_{(з.)} + 2\text{NaCl}_{(м.е.)} = \text{Cl}_2_{(з.)} + 2\text{NaF}_{(м.е.)}$;
 16.28 $2\text{HI}_{(з.)} + \text{NO}_2_{(з.)} = \text{I}_2_{(м.е.)} + \text{NO}_{(з.)} + \text{H}_2\text{O}_{(з.)}$;
 16.29 $2\text{NO}_2_{(з.)} + 4\text{Cu}_{(м.е.)} = \text{N}_2_{(з.)} + 4\text{CuO}_{(м.е.)}$;
 16.30 $\text{CaF}_2_{(м.е.)} + \text{H}_2\text{O}_{(з.)} = \text{CaO}_{(м.е.)} + 2\text{HF}_{(з.)}$.

17 При получении высокообжигового гипса (эстрихгипса) протекает химическая реакция:



При этом в составе продукта появляется свободный оксид кальция CaO в количестве 2–3 %, который и обуславливает вяжущие свойства. Рассчитайте, может ли данная реакция протекать в стандартных условиях. Может ли данная реакция протекать при температуре 800°C? Ответ подтвердите расчётами.

18 Для получения магнезиального вяжущего материала – доломитового цемента – доломит обжигают при температуре 800°C. При этом протекает химическая реакция:



Рассчитайте изменение энергии Гиббса для данной реакции при температуре обжига. Какое количество теплоты необходимо затратить для разложения 1 кг карбоната магния?

19 По диаграмме Эллингема определите, при какой минимальной температуре алюминий может быть восстановлен из оксида (Al_2O_3) с помощью углерода. Запишите уравнение происходящей при этом реакции. (Температура плавления алюминия 660°C).

20 По диаграмме Эллингема определите, при какой минимальной температуре титан может быть восстановлен из оксида (TiO_2) с помощью углерода. Запишите уравнение происходящей при этом реакции. (Температура плавления титана 1668°C).

21 По диаграмме Эллингема определите может ли при температуре 1000°C алюминий восстановить магний из оксида? Возможна ли данная реакция при температуре 2000°C?

Таблица 3.1 – Термодинамические свойства веществ

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
Ag (ме.)	0	42,6	0
AgBr (ме.)	-100,7	107,1	-97,2
AgCl (ме.)	-127,1	96,1	-109,8
AgI (ме.)	-61,9	115,5	-66,4
AgNO ₃ (ме.)	-124,5	140,9	-33,6
Ag ₂ S (ме.)	-32,8	144,0	-40,8
Al (ме.)	0	28,4	0
AlCl ₃ (ме.)	-704,2	109,3	-628,6
Al ₂ O ₃ (ме.)	-1676,0	50,9	-1582,0
As ₂ O ₃ (ме.)	-1334,7	233,5	-1176,4
As ₂ S ₃ (ме.)	-159,0	163,6	-158,0
B ₂ H ₆ (г.)	+38,5	232,0	+89,6
B(OH) ₃ (ме.)	-1094,0	88,7	-968,8
B ₂ O ₃ (ме.)	-1254,0	80,8	—
BaCO ₃ (ме.)	-1219,0	112,0	-1139,0
BaO (ме.)	-558,1	70,3	-528,4
C (графит)	0	5,7	0
CH ₄ (г.)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г.)	+226,8	200,8	+208,5
C ₄ H ₁₀ (г.)	-124,7	310,0	—
CH ₃ CHO (г.)	-166,2	264,6	-133,1
CH ₃ OH (ж.)	-238,6	126,8	-166,2
C ₂ H ₅ OH (ж.)	-277,2	160,7	-174,8
CO (г.)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г.)	-393,5	213,7	-394,4
CaCl ₂ (ме.)	-795,9	108,4	-749,4
CaF ₂ (ме.)	-1220,9	68,5	-1168,5
CaO (ме.)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (ме.)	-985,1	83,4	-897,1
CaS (ме.)	-482,4	56,5	-477,4
CaSO ₄ (ме.)	-1432,0	106,7	-1320,3
CaSO ₄ ·2H ₂ O (ме.)	-2021,1	194,0	-1795,7
CdCO ₃ (ме.)	-754,6	96,7	-674,5
CdO (ме.)	-260,0	54,8	-229,3
Cl ₂ (г.)	0	222,9	0
Cr ₂ O ₃ (ме.)	-1140,6	81,2	-1059,0
Cu (ме.)	0	33,2	0
CuO (ме.)	-162,0	42,6	-129,4
Cu ₂ O (ме.)	-173,2	92,9	-150,5
Cu ₂ S (ме.)	-79,5	121,0	-86,3
CuSO ₄ (ме.)	-770,9	109,0	-661,8
CuSO ₄ ·5H ₂ O (ме.)	-2279,4	300,0	-1879,9

Таблица 3.1 – Термодинамические свойства веществ (Продолжение)

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
F_2 (г.)	0	202,7	0
Fe (ме.)	0	27,2	0
$Fe(CO)_5$ (ж.)	-764,0	338,0	-695,2
FeO (ме.)	-264,8	60,8	-244,3
Fe_2O_3 (ме.)	-822,2	87,4	-740,3
Fe_3O_4 (ме.)	-1117,1	146,2	-1014,2
FeS (ме.)	-100,4	60,3	-100,8
H_2 (г.)	0	130,5	0
HCN (г.)	+135,0	113,1	+125,5
HCl (г.)	-91,8	186,8	-94,8
HF (г.)	-270,7	173,7	-272,8
HI (г.)	+26,6	206,5	+1,8
H_2O (ж.)	-294,6	75,9	-243,5
H_2O (г.)	-241,8	188,6	-228,6
H_3PO_4 (ме.)	-1279,0	110,5	-1119,1
H_2S (г.)	-21,0	205,7	-33,8
H_2SeO_3 (ме.)	-524,8	—	—
Hg (ж.)	0	75,9	0
$Hg(NO_3)_2$ (ме.)	-392,0	—	-184,0
HgO (красн.)	-90,9	70,3	-58,6
HgS (ме.)	-59,0	82,4	-51,4
I_2 (ме.)	0	116,2	0
K (ме.)	0	71,5	0
KCl (ме.)	-435,9	82,6	-408,0
$KClO_3$ (ме.)	-391,2	125,0	-289,9
$KMnO_4$ (ме.)	-813,4	171,7	-713,8
KNO_2 (ме.)	-370,3	117,0	-281,6
KNO_3 (ме.)	-493,2	132,9	-393,1
K_2S (ме.)	-428,4	111,3	-404,2
K_2SO_3 (ме.)	-1116,7	156,5	-1025,0
K_2SO_4 (ме.)	-1433,7	175,7	-1316,4
Mg (ме.)	0	32,7	0
$MgCO_3$ (ме.)	-1113,1	65,7	-1029,3
Mg_3N_2 (ме.)	-461,1	87,9	-400,9
MgO (ме.)	-601,8	26,9	-569,6
$Mg(OH)_2$ (ме.)	-924,7	63,1	-833,7
Mn (ме.)	0	32,0	0
MnO_2 (ме.)	-521,5	53,1	-466,7
Mn_2O_3 (ме.)	-957,7	110,5	-879,9
$Mn(OH)_2$ (ме.)	-700,0	94,9	-618,7
MoS_2 (ме.)	-248,1	62,6	-239,2
N_2 (г.)	0	199,9	0

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
NF ₃ (г.)	-126,0	260,6	-84,4
NH ₃ (г.)	-46,0	192,2	-16,7
NH ₄ Cl (ме.)	-314,2	95,8	-203,2
NH ₄ F (ме.)	-463,6	71,9	-348,4
NH ₄ ClO ₄ (ме.)	-295,2	—	—
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (ме.)	-1799,0	—	—
NO (г.)	+90,3	210,6	+86,6
NO ₂ (г.)	+33	240,2	+51,5
NaBH ₄ (ме.)	-183,3	101,3	-119,5
NaBr (ме.)	-361,4	86,8	-349,3
NaBrO ₃ (ме.)	-342,8	130,5	-252,6
NaCN (ме.)	-89,8	—	—
NaCl (ме.)	-411,1	72,1	-384,0
Na ₂ CO ₃ (ме.)	-1131,0	136,4	-1047,5
NaF (ме.)	-572,8	51,2	-542,6
NaHCO ₃ (ме.)	-947,7	102,0	-851,9
NiO (ме.)	-239,7	38,0	-211,6
NiSO ₄ (ме.)	-873,5	103,9	-763,8
O ₂ (г.)	0	205,0	0
P (красн.)	-17,4	22,8	-11,9
PCl ₅ (г.)	-366,9	364,4	-297,1
PF ₅ (г.)	-1593,0	293,0	-1517,2
P ₂ O ₅ (ме.)	-2984,0	228,9	-2697,6
Pb(NO ₃) ₂ (ме.)	-451,7	217,9	-256,9
PbO (ме.)	-219,3	66,1	-189,1
PbO ₂ (ме.)	-276,6	74,9	-218,3
SO ₂ (г.)	-296,9	248,1	-300,2
Sb (ме.)	0	45,7	0
Sb ₂ O ₃ (ме.)	-1417,1	265,3	-1250,8
Sb ₂ S ₃ (ме.)	-157,7	181,6	-156,1
SiC (ме.)	-66,1	16,6	-63,7
SiCl ₄ (г.)	-657,5	331,0	-617,6
SiO ₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
SnO ₂ (ме.)	-580,8	52,3	-519,9
SnS ₂ (ме.)	-82,4	87,4	-74,1
Sr(OH) ₂ (ме.)	-959,4	86,6	-870,3
SrS (ме.)	-452,3	68,2	-447,7
TiF ₃ (ме.)	-327,0	95,7	-306,2
Tl ₂ O ₃ (ме.)	-390,4	148,1	-321,4
Zn (ме.)	0	41,6	0
ZnO (ме.)	-350,6	43,6	-320,7
ZnS (ме.)	-205,4	57,74	-200,7
ZnSO ₄ (ме.)	-981,4	110,5	-870,1
ZnSO ₄ ·7H ₂ O (ме.)	-3078,5	388,7	-2563,9

4 ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева, Н.А. Химия цемента и вяжущих веществ: учеб. пособие / Н.А. Андреева – СПб.: Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, 2011. – 67 с.
2. Ахметов, Н.С. Актуальные вопросы курса неорганической химии: Книга для учителя / Н.С. Ахметов – М.: Просвещение, 1991. – 224 с.
3. Василевская, Е.И. Методы решения задач по общей химии: учеб. пособие / Е.И. Василевская, Т.В. Свиридова – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 128 с.
4. Воскресенский, П.И. Начала техники лабораторных работ / П.И. Воскресенский – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1971. – 224 с.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка, Х.М. Рубина – 22-е изд., стереотип. – Л.: Химия, 1984. – 264 с.
6. Коровин, Н.В. Общая химия: Учеб. для технических направ. и спец. вузов / Н.В. Коровин – М.: Высшая школа, 1998. – 559 с.
7. Неорганическая химия: учебник для студ. высш. учеб. заведений: в 3 т. / М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Изд. Центр «Академия», 2004. – Т. 1 : Физико-химические основы неорганической химии. – 240 с.
8. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди – пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
9. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
10. Свиридов В.В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии: учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева – 3-е изд., перераб. и доп. – Минск: Университетское, 1991. – 350 с.
11. Стёпин Б.Д. Неорганическая химия: учеб. для хим. и химико-технол. спец. вузов / Б.Д. Стёпин, А.А. Цветков – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
12. Стромберг, А.Г. Физическая химия: учебник для химических спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.Л. Семченко. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
13. Суворов, А.В. Общая химия: учебное пособие для вузов / А.В. Суворов, А.Б. Никольский - СПб.: Химия, 1995. – 624 с.
14. Химия: учебник / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 748 с.
15. Шрайвер, Д. Неорганическая химия: в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – пер. с англ. – М.: Мир, 2004. – Т. 1. – 679 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	3
1.1 Химическая термодинамика. Основные определения	3
1.2 Первое начало термодинамики. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия	4
1.3 Стандартное состояние	5
1.4 Термохимические расчеты. Закон Гесса	5
1.5 Теплота сгорания топлива	7
1.6 Высокотемпературные процессы в производстве строительных материалов	8
1.7 Энтропия. Второе и третье начала термодинамики	9
1.8 Энергия Гиббса	11
1.9 Диаграммы Эллингема. Пирометаллургия	13
1.10 Нелинейная термодинамика	16
2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	17
2.1 Техника лабораторных работ. Работа с природным газом	17
2.2 Техника безопасности	18
2.3 Лабораторная работа «Химическая термодинамика»	19
3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	20
3.1 Решение типовых задач	20
3.2 Контрольные задачи	24
4 ЛИТЕРАТУРА	32

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Составитель:
ХАЛЕЦКИЙ Виталий Анатольевич

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторным и практическим работам
по дисциплине «Химия» по теме
«Химическая термодинамика»
для студентов технических специальностей

Ответственный за выпуск: **Халецкий В.А.**
Редактор: **Боровикова Е.А.**
Компьютерная верстка: **Халецкий В.А.**
Корректор: **Никитчик Е.В.**

Подписано к печати 17.01.2013. Формат 60×84 1/16. Бумага «Снегурочка»
Гарнитура Arial. Усл. п.л. 2,1. Уч.-изд. л. 2,25. Тираж 70 экз. Заказ № **1406**.
Отпечатан на ризографе Учреждения образования
«Брестский государственный технический университет»
224017, г.Брест, ул.Московская, 267.