

Министерство образования Республики Беларусь  
Брестский политехнический институт  
Кафедра инженерной экологии и химии

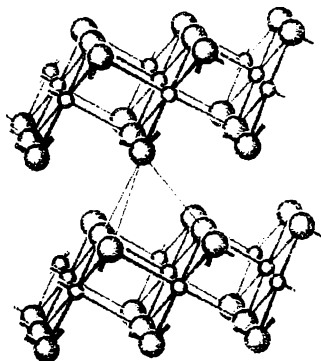
# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным и практическим работам  
курса «Общая химия» по теме:

## «Химическая термодинамика»

для студентов специальностей:

- Т03.01 "Технология, оборудование и автоматизация машиностроения";
- Т19.01 "Промышленное и гражданское строительство";
- Т19.02 "Производство строительных изделий и конструкций";
- Т19.03 "Строительство дорог и транспортных объектов";
- Т19.05 "Водоотведение, водоснабжение, очистка природных и сточных вод";
- С04.02 "Мелиорация и водное хозяйство"



Брест  
1999

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, способствующее закреплению у студентов полученных теоретических знаний.

Составители: Строкач П.П., к.т.н., профессор,  
Халецкий В.А., ассистент,  
кафедра инженерной экологии и химии,  
Брестский политехнический институт;  
Василевская Е.И., к.х.н., доцент,  
кафедра неорганической химии,  
Белорусский государственный университет

Рецензенты: Белорусский государственный университет,  
Химический факультет,  
кафедра физической химии,  
к.х.н., доцент Блохин А.В.

# 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 следующие 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 ( $\Delta U$ ) и совершенной системой (или над нею) работы ( $A$ ) 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  $\Delta V$ :

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

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 ( $\Delta H_{х.р.}$ ) 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 ( $V = \text{const}$ ), переходе 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  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ .

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

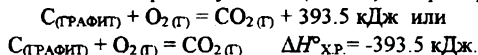
- для *газообразных веществ* - чистое вещество в состоянии идеального газа с давлением  $p^\circ=1$  атм ( $1.01 \cdot 10^5$  Па) при температуре  $T^\circ=298.15$  К;

- 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.

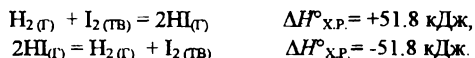
#### 1.4. Термохимические расчеты. Закон Гесса

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 ( $\Delta H^\circ_{ХР}$ ), рассчитанные для стандартных условий ( $\Delta H^\circ_{ХР}$ ), например:



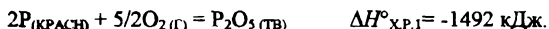
При использовании разных форм записи термохимических уравнений следует учесть, что  $Q = -\Delta H_{ХР}$ .

Первым важнейшим законом термодинамики 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:

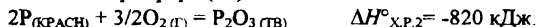


Однако основу всех термохимических расчетов составляет *закон Гесса* (1840г.): *тепловой эффект химической реакции, протекающей либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме, зависит только от состояния исходных и конечных веществ (продуктов реакции) и не зависит от пути протекания, т.е. числа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

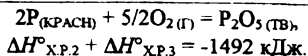
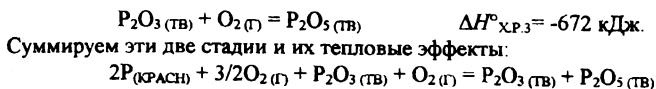
Рассмотрим реакцию получения оксида фосфора (V) окислением красного фосфора:



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  $P_2O_5$ :



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:

$$\Delta H^\circ_{X.P.1} = \Delta H^\circ_{X.P.2} + \Delta H^\circ_{X.P.3},$$

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

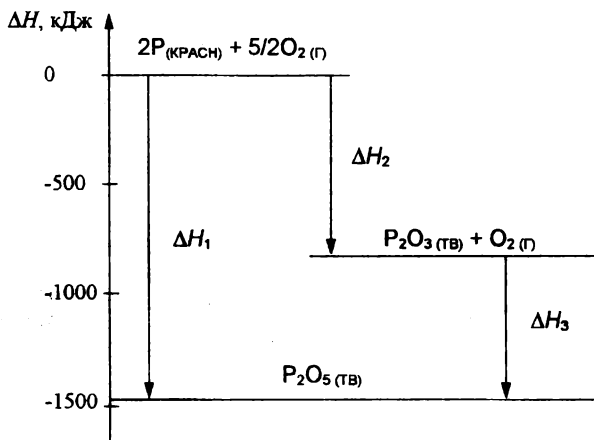
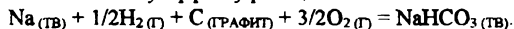


Рис. 1.1. Энтальпийная диаграмма процесса окисления фосфора.

Закон Гесса, отражающий свойство энтальпии, как функции состояния, позволяет комбинировать термохимические уравнения между собой с целью получения необходимой реакции. Для упрощения термохимических 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, отнесенное к одному моллю получающегося 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, краткий справочник физико-химических величин. В данном методическом указании значения  $\Delta_f H_{298}^\circ$  приведены в табл. 4.1. на с. 23-24. 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*:

$$\Delta H_{\text{ХР}}^\circ = \sum (\nu \cdot \Delta_f H_{298}^\circ)_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot \Delta_f H_{298}^\circ)_{\text{ИСХОДН.В.}}$$

где  $\nu$  - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

### 1.5. 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*. Основным смыслом 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.  $\Delta S_{\text{ХР}} < 0$ . Однако это не противоречит второму началу термодинамики, поскольку полное изменение энтропии ( $\Delta S_{\text{полн}}$ ) в ходе любого процесса состоит из изменения энтропии в термодинамической системе ( $\Delta S_{\text{сист.}}$ ) и изменения энтропии в окружающей среде ( $\Delta S_{\text{окр.}}$ ):

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

Поэтому, если для какой-либо химической реакции  $\Delta S_{\text{ХР}} < 0$ , 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 К) равна нулю*. Энтропия идеального кристалла сложного вещества при абсолютном нуле также принимается равной нулю.

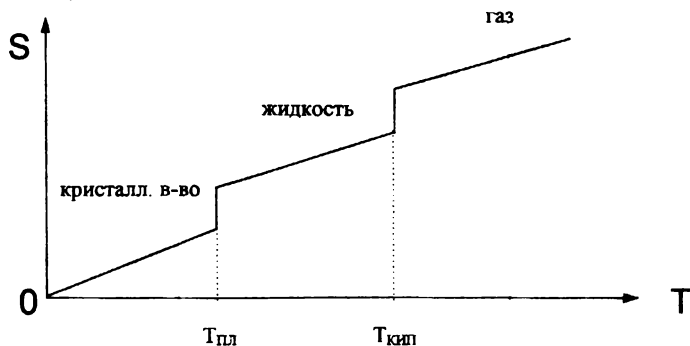


Рис. 1.2. Изменение энтропии от температуры

Рассмотрим изменение энтропии от температуры (рис. 1.2). При 0 К 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:

$$S_{(г)} < S_{(ж)} < S_{(к)}$$

Каждое вещество характеризуется стандартной энтропией  $S_{298}^{\circ}$  - энтропией 1 моль вещества в его стандартном состоянии при 298.15 К и давлении 1 атмосфера. Значения стандартной энтропии определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники. В данном методическом указании стандартные энтропии веществ находятся в табл.4.1 на с.23-24. 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:

$$\Delta S_{\text{Х.Р}}^{\circ} = \sum (v \cdot S_{298}^{\circ})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (v \cdot S_{298}^{\circ})_{\text{ИСХОДН. В-В}}$$

где  $v$  - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

## 1.6. Энергия Гиббса

Протекание любой химической реакции определяется двумя факторами. Первый фактор - энтальпийный ( $\Delta H$ ) - 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:

$$\Delta G_{\text{Х.Р.}} < 0.$$

В случае, когда  $\Delta G_{\text{Х.Р.}} > 0$ , самопроизвольное протекание реакции невозможно. Если  $\Delta G_{\text{Х.Р.}} = 0$ , 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 ( $\Delta H_{\text{Х.Р.}} < 0$ ).

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 ( $\Delta S_{\text{Х.Р.}} > 0$ ).

Таким образом, при анализе возможности самопроизвольного протекания химической реакции необходим одновременный учет энтальпийного и энтропийного факторов (см. табл. 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  $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ , а размерность выражать в кДж/моль. В данном методическом указании значения  $\Delta_f G_{298}^{\circ}$  наряду с другими термодинамическими характеристиками веществ приведены в табл. 4.1 на с.23-24.

*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  $\Delta_f G^{\circ}_{298}(\text{NH}_3(\text{г})) = -16.71 \text{ кДж/моль}$ , а  $\Delta_f G^{\circ}_{298}(\text{PH}_3(\text{г})) = 13.4 \text{ кДж/моль}$ , поэтому аммиак ( $\text{NH}_3$ ) является более стабильным соединением, чем фосфин ( $\text{PH}_3$ ).

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

Знак изменения функции			Возможность протекания химической реакции	Пример химической реакции
$\Delta H_{\text{Х.Р.}}$	$\Delta S_{\text{Х.Р.}}$	$\Delta G_{\text{Х.Р.}}$		
- <0	+ >0	- <0	Реакция возможна в любом интервале температур	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 3\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
+ >0	- <0	+ >0	Реакция невозможна в любом интервале температур	$2\text{Sb}(\text{тв}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{SbH}_3(\text{г})$
- <0	- <0	$\pm$ $\geq 0$	Реакция возможна лишь при низких температурах, когда $ \Delta H  >  T\Delta S $	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
+ >0	+ >0	$\pm$ $\geq 0$	Реакция возможна лишь при высоких температурах, когда $ \Delta H  <  T\Delta S $	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$

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:

$$\Delta G_{\text{Х.Р.}}^{\circ} = \sum (\nu \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ})_{\text{продуктов}} - \sum (\nu \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ})_{\text{исходн. в-в}},$$

где  $\nu$  - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

### 1.7. 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 ( $\Delta G_{\text{Х.Р.}}$ ) зависит от температуры протекания реакции поскольку

$$\Delta G_{\text{Х.Р.}} = \Delta H_{\text{Х.Р.}} - T\Delta S_{\text{Х.Р.}}$$

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:

- (1)  $C_{(ГРАФИТ)} + 1/2O_{2(Г)} = CO_{(Г)}$   $\Delta G_{X.P.1.}$
- (2)  $1/2C_{(ГРАФИТ)} + 1/2O_{2(Г)} = 1/2CO_{2(Г)}$   $\Delta G_{X.P.2.}$
- (3)  $CO_{(Г)} + 1/2O_{2(Г)} = CO_{2(Г)}$   $\Delta G_{X.P.3.}$

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

- (4)  $M_{(КР ИЛИ Ж)} + 1/2O_{2(Г)} = M_xO_{(КР)}$   $\Delta G_{X.P.4.}$

Оценить изменение энтропии в ходе данных реакций ( $\Delta S^{\circ}_{X.P.}$ ) возможно с учетом того факта, 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:

№	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
$M_{(КР ИЛИ Ж)} + 1/2O_{2(Г)} = M_xO_{(КР)}$				
4	1/2	0	$\Delta S_{X.P.} < 0$	увеличивается

В общем виде диаграмма Эллингема для рассмотренных реакций изображена на рис. 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.

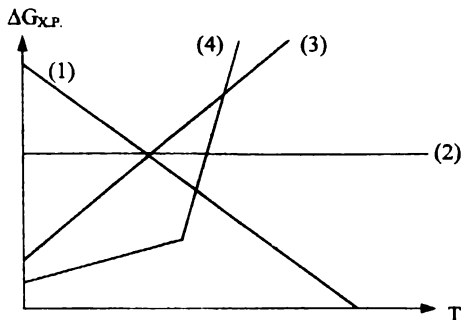


Рис. 1.3. Общий вид диаграммы Эллингема.

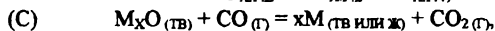
Комбинируя между собой попарно уравнения 1 и 4, 2 и 4, 3 и 4, можно составить термохимические уравнения восстановления металла М из оксида  $M_xO$  с помощью углерода или оксида углерода (II):



$$\Delta G_{ХР.А} = \Delta G_{ХР.1} - \Delta G_{ХР.4};$$



$$\Delta G_{ХР.В} = \Delta G_{ХР.2} - \Delta G_{ХР.4};$$



$$\Delta G_{ХР.С} = \Delta G_{ХР.3} - \Delta G_{ХР.4}.$$

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

$$\Delta G_{ХР.А} < 0, \text{ если } \Delta G_{ХР.1} < \Delta G_{ХР.4};$$

$$\Delta G_{ХР.В} < 0, \text{ если } \Delta G_{ХР.2} < \Delta G_{ХР.4};$$

$$\Delta G_{ХР.С} < 0, \text{ если } \Delta G_{ХР.3} < \Delta G_{ХР.4}.$$

Для сравнения  $\Delta G_{ХР}$  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. 1.4.

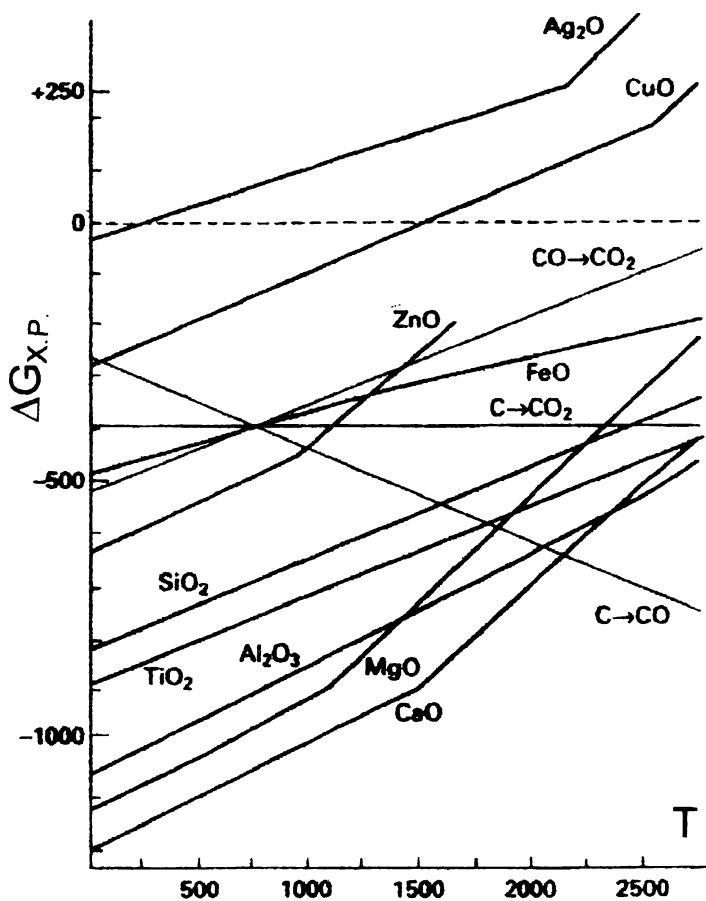


Рис. 1.4. Диаграмма Эллингема для реакций восстановления наиболее распространенных металлов и кремния из их оксидов.

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.

## 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 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 Брестского политехнического института оснащены горелками Бунзена и Теклю.

*Горелка Бунзена* представляет собой металлическую трубку, укрепленную на чугунной подставке, имеющей боковой подвод газа (см. 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.

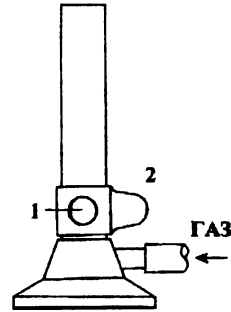


Рис. 2.1. Горелка Бунзена:  
1 - отверстие для подачи воздуха;  
2 - муфта регулирования подачи воздуха.

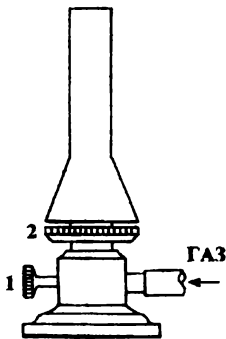


Рис. 2.2. Горелка Теклю:  
1 - винт регулировки подачи газа;  
2 - диск регулировки подачи воздуха.

*Горелка Теклю* представляет собой закрепленную в чугунной станине металлическую трубку, имеющую в нижней части коническое расширение, открытое снизу и закрывающееся диском (см. 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 особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все 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 удалить 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 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).** 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 вредное воздействие 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 альбумида.





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

## 2.4. Решение типовых задач

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

$$1 \text{ Дж} = 0.001 \text{ кДж} = 0.000001 \text{ МДж},$$

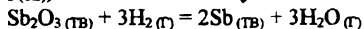
$$1000000 \text{ Дж} = 1000 \text{ кДж} = 1 \text{ МДж}.$$

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

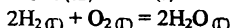
$$1 \text{ кал} = 4.1868 \text{ Дж},$$

$$1 \text{ Дж} = 0.2388 \text{ кал}.$$

**Пример 1.** Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида сурьмы (III) ( $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})$ ) на основании следующих данных:

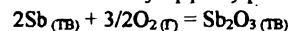


$$\Delta H^\circ_{\text{Х.Р.1}} = +691.7 \text{ кДж},$$



$$\Delta H^\circ_{\text{Х.Р.2}} = -483.6 \text{ кДж}.$$

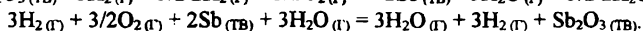
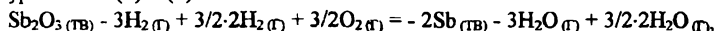
**Решение:** Согласно уравнению стандартная энтальпия образования  $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})$  будет равна тепловому эффекту реакции:



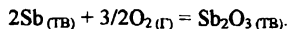
$$\Delta H^\circ_{\text{Х.Р.3}} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})).$$

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  $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})$  и  $\text{Sb}(\text{тв})$ , 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:

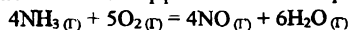


Поскольку после всех преобразований в итоге получилось уравнение (3), можно записать:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})) = \Delta H^\circ_{\text{Х.Р.3}} = -\Delta H^\circ_{\text{Х.Р.1}} + 3/2 \Delta H^\circ_{\text{Х.Р.2}},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})) = -691.7 + 3/2 \cdot (-483.6) = -1417.1 \text{ кДж}.$$

**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:

$$\Delta H^\circ_{\text{Х.Р.}} = \sum (\nu \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{ИСХОДН.В-В}}$$

где  $\nu$  - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO}(\text{г})) + 6\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_3(\text{г})) - 5\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2(\text{г})).$$

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

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO}(\text{г})) + 6\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_3(\text{г})).$$

Стандартные энтальпии образования сложных веществ найдем в табл. 4.1 на с.23-24 и подставим в полученную формулу:

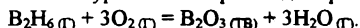
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{х.р.}} &= 4\text{моль} \cdot 90.3\text{кДж/моль} + 6\text{моль} \cdot (-241.8)\text{кДж/моль} - 4\text{моль} \cdot (-46.0)\text{кДж/моль} = \\ &= -905.6\text{кДж}. \end{aligned}$$

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

Изменение энтальпии химической реакции ( $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$ ) 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 килограмма диборана, имеющего формулу  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Сравните это количество теплоты с теплотой сгорания 1 килограмма этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

**Решение:** Термохимическое уравнение горения диборана имеет вид:



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

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = 3\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{B}_2\text{O}_3(\text{тв})) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{B}_2\text{H}_6(\text{г})).$$

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = 3\text{моль} \cdot (-241.8)\text{кДж/моль} + 1\text{моль} \cdot (-1254.0)\text{кДж/моль} - 1\text{моль} \cdot 38.5\text{кДж/моль} = -2017.9\text{кДж}.$$

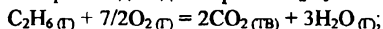
Согласно термохимическому уравнению реакции при сгорании 1 моля  $\text{B}_2\text{H}_6$  выделяется 2017.9 кДж теплоты. Найдем массу 1 моля  $\text{B}_2\text{H}_6$ :

$$M(\text{B}_2\text{H}_6) = 2 \cdot 11 + 6 \cdot 1 = 28\text{г/моль}, m = \nu \cdot M = 1\text{моль} \cdot 28\text{г/моль} = 28\text{г}.$$

Поскольку при сгорании 1 моля (28 г) диборана выделяется 2017.9 кДж, то при сгорании 1 килограмма (1000г) -  $x$  кДж. Составим пропорцию:

$$x = (1000 \cdot 2017.9) / 28 = 72067.8\text{кДж} \approx 72\text{МДж}.$$

Аналогичные расчеты произведем для горения  $\text{C}_2\text{H}_6$ :



$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = 3\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2(\text{г})) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}));$$

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = 3\text{моль} \cdot (-241.8)\text{кДж/моль} + 2\text{моль} \cdot (-393.5)\text{кДж/моль} - 1\text{моль} \cdot (-84.7)\text{кДж/моль} = -1427.7\text{кДж};$$

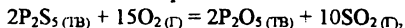
$$M(\text{C}_2\text{H}_6) = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 30\text{г/моль}, m = \nu \cdot M = 1\text{моль} \cdot 30\text{г/моль} = 30\text{г}.$$

Поскольку при сгорании 1 моля (30 г) этана выделяется 1427.7 кДж, то при сгорании 1 килограмма (1000г) -  $y$  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.

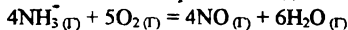
**Решение:** Изменение энтропии в ходе химической реакции представляет собой разницу между суммарной энтропией продуктов реакции и суммарной энтропией ис-

ходных 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 ( $\Delta S_{\text{х.р.}}$ ), является количество молей газов, образующихся или расходуемых в результате реакции

15 моль > 10 моль, следовательно

$$\sum \nu S_{\text{исходн.в.}} > \sum \nu S_{\text{продуктов}}, \text{ т.е. } \Delta S_{\text{х.р.}} < 0.$$

**Пример 5.** Рассчитайте изменение энтропии в ходе химической реакции



по стандартным энтропиям веществ.

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

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum (\nu \cdot S_{298}^{\circ})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot S_{298}^{\circ})_{\text{ИСХОДН.В.В.}}$$

где  $\nu$  - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = 4S_{298}^{\circ}(\text{NO}(\text{г})) + 6S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - 4S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})) - 5S_{298}^{\circ}(\text{O}_2(\text{г})).$$

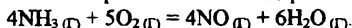
Стандартные энтропии веществ найдем в табл. 4.1 на с.23-24 и подставим в полученную формулу:

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

Стандартная энтропия вещества ( $S_{298}^{\circ}$ ) имеет размерность Дж/моль·К.

Изменение энтропии в ходе химической реакции ( $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ}$ ) 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  $\Delta G_{\text{х.р.}} < 0$ .

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

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum (\nu \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ})_{\text{ИСХОДН.В.В.}}$$

где  $\nu$  - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = 4\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NO}(\text{г})) + 6\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - 4\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})) - 5\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{O}_2(\text{г})).$$

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

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = 4\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NO}(\text{г})) + 6\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - 4\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})).$$

Значения стандартных энергий Гиббса образования сложных веществ найдем в табл. 4.1 на с.23-24 и подставим в формулу:

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

Стандартная энергия Гиббса образования вещества ( $\Delta G_{f298}^{\circ}$ ) имеет размерность кДж/моль.

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ( $\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ}$ ) имеет размерность кДж.

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции можно рассчитать и другим способом. Поскольку ранее в примерах 2 и 5 были рассчитаны  $\Delta H^\circ_{\text{Х.Р.}}$  и  $\Delta S^\circ_{\text{Х.Р.}}$  для данной реакции, то подставив их значения в формулу

$$\Delta G_{\text{Х.Р.}} = \Delta H_{\text{Х.Р.}} - T\Delta S_{\text{Х.Р.}},$$

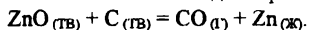
легко найти  $\Delta G_{\text{Х.Р.}}$ :

$$\Delta G_{\text{Х.Р.}} = -905.6 \text{ кДж} - 298\text{К} \cdot 179.9\text{Дж/К} \cdot 10^{-3} = -958.6 \text{ кДж}.$$

Поскольку расчет ведется при стандартных условиях, то  $T=298\text{К}$ . Множитель  $10^3$  необходим для перевода джоулей в килоджоули. Небольшое различие в значениях  $\Delta G_{\text{Х.Р.}}$ , 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.13. 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  $\text{ZnO}$ . 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  $950^\circ\text{C}$  цинк может быть восстановлен из оксида по реакции:



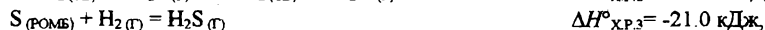
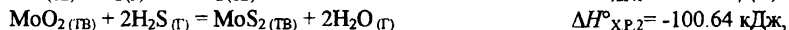
Поскольку температура плавления цинка ( $907^\circ\text{C}$ ) меньше  $950^\circ\text{C}$ , то образующийся металл будет находиться в жидком состоянии.

## 2.5. Контрольные задачи

1. Рассчитайте стандартную энтальпию образования селенистой кислоты ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) на основании следующих данных:



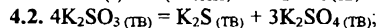
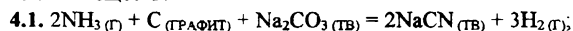
2. Дисульфид молибдена (IV) широко используется в машиностроении в качестве смазочного материала. Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\text{MoS}_2$  на основании следующих данных:

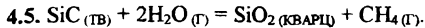
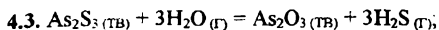


3. Рассчитайте стандартную энтальпию образования карбоната кадмия ( $\text{CdCO}_3$ ) на основании следующих данных:

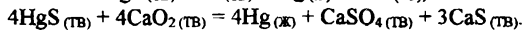
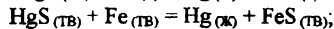
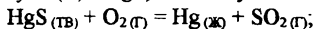


4. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции по стандартным энтальпиям образования веществ:



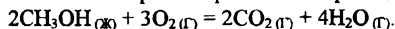


5. Для извлечения металлической ртути из ее наиболее распространенного минерала - киновари (сульфида ртути (II) -  $\text{HgS}$ ) используются следующие реакции:

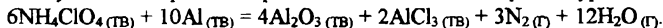


Рассчитайте тепловой эффект каждой реакции.

6. Какое количество теплоты выделится при полном сгорании 1.5 л метанола, имеющего плотность  $0.793 \text{ г/см}^3$ . Сгорание протекает по реакции:

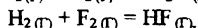
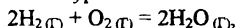


7. Ракеты-носители, предназначенные для доставки в космос различных грузов, используют в качестве источника энергии твердое топливо, которое состоит из окислителя (перхлорат аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), восстановителя (порошок алюминия  $\text{Al}$ ) и полимерного связующего. Горение твердого топлива можно выразить уравнением:



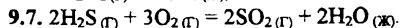
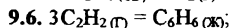
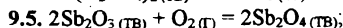
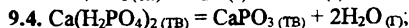
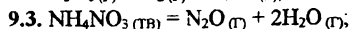
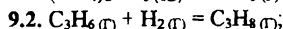
Рассчитайте массу перхлората аммония, необходимого для полного сгорания 1 тонны алюминиевого порошка. Рассчитайте энергию, которая при этом выделится. Рассчитайте массу груза, который может быть выведен на орбиту ракетой-носителем, в составе твердого топлива которой 1 тонна алюминия, если известно, что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

8. 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:

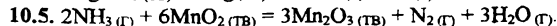
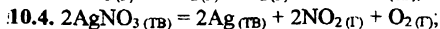
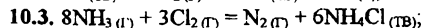
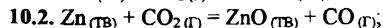
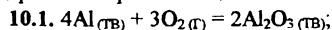


Рассчитайте массу жидкого топлива, состоящего из водорода и кислорода, необходимую для получения 1000 МДж энергии. Какую массу жидкого топлива, содержащего водород и фтор, следует взять, чтобы при его горении выделилось такое же количество энергии? Оцените, топливо какого состава: водород-кислород или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

9. Не производя вычислений, оцените знак изменения энтропии в ходе химической реакции:



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



11. Рассчитайте изменение энтропии в ходе гипотетической реакции:



Сравните полученное значение ( $\Delta S^\circ_{Х.Р.}$ ) и значение стандартной энтропии перманганата калия ( $S^\circ_{298}(KMnO_{4(ТВ)})$ ). Сравните также тепловой эффект данной реакции ( $\Delta H^\circ_{Х.Р.}$ ) и стандартную энтальпию образования перманганата калия ( $\Delta_f H^\circ_{298}(KMnO_{4(ТВ)})$ ).

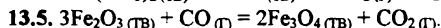
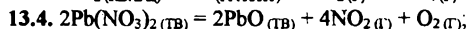
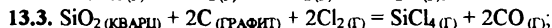
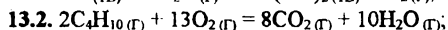
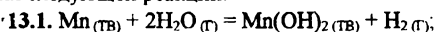
12. На основании справочных значений стандартной энергии Гиббса образования ( $\Delta_f G^\circ_{298}$ ) оцените, какое из соединений будет более устойчивым относительно термического разложения на простые вещества:

12.1.  $SiO_2$ ,  $SnO_2$  или  $PbO_2$ ?

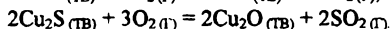
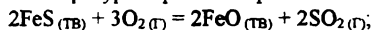
12.2.  $AgCl$ ,  $AgBr$  или  $AgI$ ?

12.3.  $HF$ ,  $HCl$  или  $HI$ ?

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

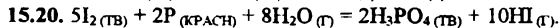
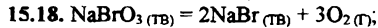
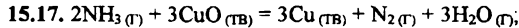
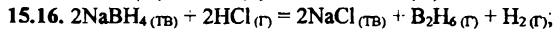
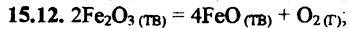
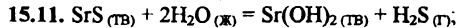
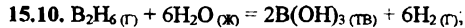
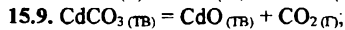
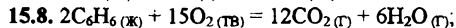
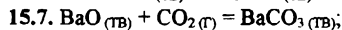
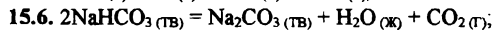
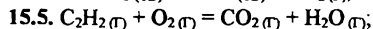
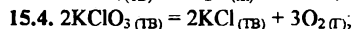
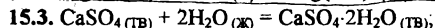
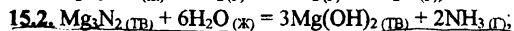
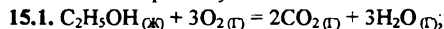


14. При получении меди из сульфидных руд, содержащих  $FeS$  и  $Cu_2S$ , одной из стадий переработки является *бессемерование*. Стадия заключается в выжигании серы кислородом при высокой температуре. При этом протекают следующие реакции:



Рассчитайте, осуществимы ли данные реакции в стандартных условиях.

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



16. 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  $660^\circ C$ ).

17. 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  $1668^\circ C$ ).

18. По диаграмме Эллингема определите может ли при температуре  $1000^\circ C$  алюминий восстановить магний из оксида? Возможна ли данная реакция при температуре  $2000^\circ C$ ?

Таблица 4.1. Термодинамические свойства веществ.

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/ моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/ моль·К	$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/ моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/ моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/ моль·К	$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/ моль
Ag(ТВ)	0	42.6	0	CdO(ТВ)	-260.0	54.8	-229.3
AgBr(ТВ)	-100.7	107.1	-97.2	Cl <sub>2</sub> (Ж)	0	222.9	0
AgCl(ТВ)	-127.1	96.1	-109.8	Cu(ТВ)	0	33.2	0
AgI(ТВ)	-61.9	115.5	-66.4	CuO(ТВ)	-162.0	42.6	-129.4
AgNO <sub>3</sub> (ТВ)	-124.5	140.9	-33.6	Cu <sub>2</sub> O(ТВ)	-173.2	92.9	-150.5
Al(ТВ)	0	28.4	0	Cu <sub>2</sub> S(ТВ)	-79.5	121.0	-86.3
AlCl <sub>3</sub> (ТВ)	-704.2	109.3	-628.6	CuSO <sub>4</sub> (ТВ)	-770.9	109.0	-661.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	-1676.0	50.9	-1582.0	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O(ТВ)	-2279.4	300.0	-1879.9
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	-1334.7	233.5	-1176.4	F <sub>2</sub> (Г)	0	202.7	0
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ТВ)	-159.0	163.6	-158.0	Fe(ТВ)	0	27.2	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Г)	+38.5	232.0	+89.6	Fe(CO) <sub>5</sub> (Ж)	-764.0	338.0	-695.2
B(OH) <sub>3</sub> (ТВ)	-1094.0	88.7	-968.8	FeO(ТВ)	-264.8	60.8	-244.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	-1254.0	80.8	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	-822.2	87.4	-740.3
BaCO <sub>3</sub> (ТВ)	-1219.0	112.0	-1139.0	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (ТВ)	-1117.1	146.2	-1014.2
BaO(ТВ)	-558.1	70.3	-528.4	FeS(ТВ)	-100.4	60.3	-100.8
C(ГРАФИТ)	0	5.7	0	H <sub>2</sub> (Г)	0	130.5	0
CH <sub>4</sub> (Г)	-74.9	186.2	-50.8	HCl(Г)	-91.8	186.8	-94.8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Г)	+226.8	200.8	-	HF(Г)	-270.7	173.7	-272.8
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (Г)	-124.7	310.0	-	HI(Г)	+26.6	206.5	+1.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Ж)	+82.9	269.2	+129.2	H <sub>2</sub> O(Ж)	-294.6	75.9	-243.5
CH <sub>3</sub> CHO(Г)	-166.2	264.6	-133.1	H <sub>2</sub> O(Г)	-241.8	188.6	-228.6
CH <sub>3</sub> OH(Ж)	-238.6	126.8	-166.2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ТВ)	-1279.0	110.5	-1119.1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(Ж)	-277.2	160.7	-174.8	H <sub>2</sub> S(Г)	-21.0	205.7	-33.8
CO(Г)	-110.5	197.5	-137.1	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> (ТВ)	-524.8	-	-
CO <sub>2</sub> (Г)	-393.5	213.7	-394.4	Hg(Ж)	0	75.9	0
CaO(ТВ)	-635.5	39.7	-604.2	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ТВ)	-392.0	-	-184.0
CaS(ТВ)	-482.4	56.5	-477.4	HgO(КРАСН)	-90.9	70.3	-58.6
CaSO <sub>4</sub> (ТВ)	-1432.0	106.7	-1320.3	HgS(ТВ)	-59.0	82.4	-51.4
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O(ТВ)	-2021.1	194.0	-1795.7	I <sub>2</sub> (ТВ)	0	116.2	0
CdCO <sub>3</sub> (ТВ)	-754.6	96.7	-674.5	K(ТВ)	0	71.5	0

Таблица 4.1. Продолжение

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/ моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/ моль·К	$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/ моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/ моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/ моль·К	$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/ моль
KCl <sub>(ТВ)</sub>	-435.9	82.6	-408.0	NaBrO <sub>3</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-342.8	130.5	-252.6
KClO <sub>3</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-391.2	125.0	-289.9	NaCN <sub>(ТВ)</sub>	-89.8	-	-
KMnO <sub>4</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-813.4	171.7	-713.8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-1131.0	136.4	-1047.5
KNO <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-370.3	117.0	-281.6	NaHCO <sub>3</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-947.7	102.0	-851.9
KNO <sub>3</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-493.2	132.9	-393.1	NiO <sub>(ТВ)</sub>	-239.7	38.0	-211.6
K <sub>2</sub> S <sub>(ТВ)</sub>	-428.4	111.3	-404.2	NiSO <sub>4</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-873.5	103.9	-763.8
K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-1116.7	156.5	-1025.0	P <sub>(КРАСН)</sub>	-17.4	22.8	-11.9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-1433.7	175.7	-1316.4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-2984.0	228.9	-2697.6
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-461.1	87.9	-400.9	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-451.7	217.9	-256.9
Mg(OH) <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-924.7	63.1	-833.7	PbO <sub>(ТВ)</sub>	-219.3	66.1	-189.1
Mn <sub>(ТВ)</sub>	0	32.0	0	PbO <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-276.6	74.9	-218.3
MnO <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-521.5	53.1	-466.7	SO <sub>2</sub> <sub>(Г)</sub>	-296.9	248.1	-300.2
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-957.7	110.5	-879.9	Sb <sub>(ТВ)</sub>	0	45.7	0
Mn(OH) <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-700.0	94.9	-618.7	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-1417.1	265.3	-1250.8
MoS <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-248.1	62.6	-239.2	SiC <sub>(ТВ)</sub>	-66.1	16.6	-63.7
N <sub>2</sub> <sub>(Г)</sub>	0	199.9	0	SiCl <sub>4</sub> <sub>(Г)</sub>	-657.5	331.0	-617.6
NH <sub>3</sub> <sub>(Г)</sub>	-46.0	192.2	-16.7	SiO <sub>2</sub> <sub>(КВАРЦ)</sub>	-910.9	41.8	-856.7
NH <sub>4</sub> Cl <sub>(ТВ)</sub>	-314.2	95.8	-203.2	SnO <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-580.8	52.3	-519.9
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-295.2	-	-	Sr(OH) <sub>2</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-959.4	86.6	-870.3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-1799.0	-	-	SrS <sub>(ТВ)</sub>	-452.3	68.2	-447.7
NO <sub>(Г)</sub>	+90.3	210.6	+86.6	Zn <sub>(ТВ)</sub>	0	41.6	0
NO <sub>2</sub> <sub>(Г)</sub>	+33	240.2	+51.5	ZnO <sub>(ТВ)</sub>	-350.6	43.6	-320.7
NaBH <sub>4</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-183.3	101.3	-119.5	ZnSO <sub>4</sub> <sub>(ТВ)</sub>	-981.4	110.5	-870.1
NaBr <sub>(ТВ)</sub>	-361.4	86.8	-349.3	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O <sub>(ТВ)</sub>	-3078.5	388.7	-2563.9



## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Актуальные вопросы курса неорганической химии - М.: Просвещение, 1991. - 224с.
2. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. - СПб.: Химия, 1995. - 624с.
3. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1994. - 608с.
4. Угай Я.А. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1989. - 463с.
5. Новікаў Г.І., Жарскі І.М. Асковы агульнай хіміі. - Мн.: Вышэйшая школа, 1995. - 620с.
6. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч. Ч.1: Пер. с англ. - М.: Мир, 1991. - 528с.
7. Химия: Справочное издание / В.Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х.Бибрак и др. - М.: Химия, 1989. - 684с.
8. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford Inorganic chemistry. Oxford University Press. Oxford Melbourne Tokyo, 1995. - 820p.
9. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И., Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. - Мн.: Университетское, 1991. - 350с.
10. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. - Л.: Химия, 1981. - 280с.
11. Воскресенский П.И. Начала техники лабораторных работ. - М.: Химия, 1971. - 224с.
12. Рабинович В.А., Хавин З.А. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1978. - 392с.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА</b>	<b>2</b>
1.1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	3
1.2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЭНТАЛПИЯ	3
1.3. СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ	4
1.4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ. ЗАКОН ГЕССА	5
1.5. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ	7
1.6. ЭНЕРГИЯ ГИББСА	9
1.7. ДИАГРАММЫ ЭЛИНГЕМА. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ	10
<b>2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	<b>14</b>
2.1. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ. РАБОТА С ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ	14
2.2. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	15
2.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	16
2.4. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ	17
2.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ	20
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>25</b>