



УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат педагогических наук *С.Д. Пожидаева*

**Основы химической термодинамики:** Методические указания для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 30с. – Библиогр.: с. 21.

Содержат методические материалы по энергетическим эффектам химическим процессов. Содержат теоретический материал по основным вопросам химической термодинамики, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания. Приводятся разобранные примеры заданий.

Методические указания могут быть использованы студентами для самостоятельной работы.

Методические указания предназначены для студентов специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60\*84 1/16.  
Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.  
Юго-Западный государственный университет.  
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение .....	4
1. Основные понятия термодинамики .....	4
2. Первый закон термодинамики .....	7
3. Энтальпия и тепловые эффекты реакций .....	8
4. Термохимические уравнения .....	9
5. Термохимические расчеты .....	10
6. Энтропия и ее изменение при химических реакциях .....	14
7. Химический потенциал и направленность химических реакций .....	17
Вопросы для самопроверки .....	20
Список рекомендуемой литературы .....	21
Индивидуальные задания .....	21
Приложение .....	29

## Введение

Данные методические указания предназначены для самостоятельного изучения материала по теме «Основы химической термодинамики» студентами специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Основы химической термодинамики». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения. Приводится список рекомендуемой литературы.

Цель методических указаний - ознакомить студентов с основными термодинамическими функциями, правилами их расчета. Показано как на основании рассчитанных термодинамических функций определяют возможность протекания процессов в определенных условиях. Методические указания помогут студентам проводить термохимические расчет.

Материал обучающей программы разбит на 7 разделов, приведен разбор типовых примеров, варианты индивидуальных заданий.

### 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Все химические процессы сопровождаются энергетическими эффектами, т.е. выделением или поглощением энергии в том или ином виде. Так, в гальванических элементах получается электрическая энергия, которая поглощается при электролизе. Световая энергия выделяется при свечении фосфора (хемилюминисценция), а поглощение световой энергии происходит при разложении солей серебра в фотоматериалах. Механическая энергия выделяется при взрывах, но и взрывы происходят за счет механического воздействия на вещество.

Изучением энергетических эффектов химических реакций занимается *термохимия*. Термохимия – это раздел термодинамики, изучающий энергетические эффекты различных химических процессов, направление и пределы их самопроизвольного протекания.

Термодинамической системой называют любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц (молекул) и отделенный от других объектов реальной или воображаемой границей раздела. Объекты природы, не входящие в систему, называются *средой*. Системой может быть раствор в колбе, смесь газов определенного (возможно, мысленно выделенного) объема, ткань в красильной ванне, кусок металла и т.д.

Различают *гомогенные* и *гетерогенные системы*. Гомогенные системы состоят из одной фазы (истинный раствор, смесь газов); состав, структура и свойства системы одинаковы во всех микроучастках.

Фаза – часть системы, однородная во всех точках по химическому составу и свойствам, и отделенная от других фаз поверхностью раздела.

Гетерогенные системы состоят из нескольких фаз. Например, оксид кальция, хранящийся на воздухе, - четырехфазная система: кристаллы  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$  и газовая фаза – смесь воздуха,  $CO_2$  и  $H_2O$ . Системы, в состав которых входят вещества или частицы, способные к химическому взаимодействию, называются *химическими*.

Химические системы характеризуются определенными параметрами, которые называются термодинамическими параметрами. К ним относятся температура  $T$ , давление  $P$ , объем  $V$ , масса  $m$  и концентрация  $C$ .

По характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой системы делятся на 3 типа: *изолированные, закрытые и открытые* (рис. 1).

Изолированная система – это система, не обменивающаяся с внешней средой ни веществом, ни энергией.

Закрытая система не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией.

Открытая система может обмениваться со средой как веществом, так и энергией.

Одним из важнейших понятий является *состояние системы*.

Под состоянием системы понимают совокупность свойств системы, позволяющих определить систему с точки зрения термодинамики.

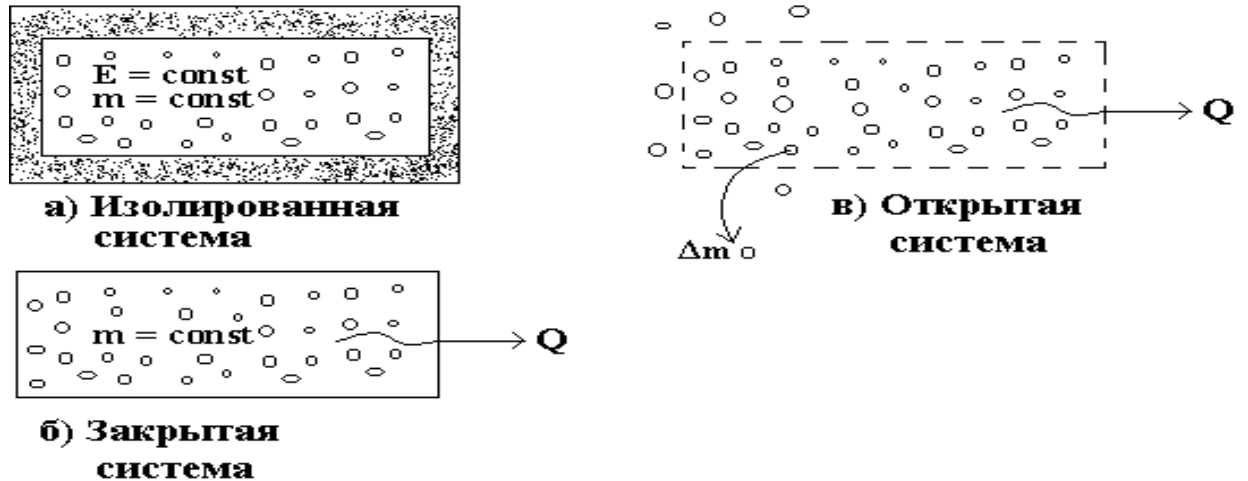


Рисунок 1. Различные типы термодинамических систем

Переход системы из одного состояния в другое называется *процессом*. При этом могут изменяться все параметры системы, либо только некоторые. Если процессы перехода системы происходят при постоянстве каких-то параметров системы, то они называются:

- а) изобарический ( $P = \text{const}$ ),
- б) изотермический ( $T = \text{const}$ ),
- в) изохорический ( $V = \text{const}$ ),
- г) изобарно-изотермический ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) и т.д.

Термодинамика изучает возможности самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов.

Термодинамические параметры, не поддающиеся непосредственным измерениям, называются *функциями состояния*. Функции состояния не зависят от пути перехода системы в данное состояние. Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния. При рассмотрении данного вопроса нас будут интересовать следующие функции состояния: внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$  и химический потенциал (энергия Гиббса)  $G$ .

Каждая система – вещество или совокупность веществ – обладает запасом внутренней энергии  $U$ , которая складывается из энергии поступательного, колебательного и вращательного движения входящих в ее состав молекул, энергии движения электронов и ядер в атомах, энергии нуклонов, т.е. из энергии всех видов

движения частиц, имеющих в системе. Только кинетическая и потенциальная энергии системы в целом не являются компонентами ее внутренней энергии. Внутренняя энергия зависит как от вида и количества взятого вещества, так и от условий его существования. Абсолютное значение внутренней энергии  $U$  вещества неизвестно, т.к. нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Можно определить изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

где  $\Delta U$  – изменение энергии при переходе из начального состояния  $U_1$  в конечное  $U_2$ . Если  $U_2 > U_1$ , то  $\Delta U > 0$ ; если  $U_2 < U_1$ , то  $\Delta U < 0$ .

## 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью *работы и теплоты*, так как система может обмениваться с внешней средой веществом и ли энергией в форме теплоты  $Q$  и работы  $A$ . Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает *первый закон термодинамики*:

Теплота, подводимая к системе расходуется на приращение внутренней энергии и на работу системы над окружающей средой.

$$Q = \Delta U + A$$

Исходя из наблюдений за обменом веществом и энергией в организме человека, немецкий врач Ю. Майер впервые сформулировал первый закон термодинамики (1840 г) по отношению к биологическим системам. В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии.

Российский ученый Г.Гесс (1840 г) применил этот закон к химическим реакциям. Окончательным подтверждением стали экспериментальные работы английского физика Д.Джоуля (1850 г).

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии, который относится к числу фундамен-

тальных законов природы. Его справедливость доказана многовековым опытом человечества.

В первом законе термодинамики под работой  $A$  подразумевают сумму всех видов работы против сил, действующих на систему со стороны внешней среды. Это может быть работа против сил внешнего электрического поля, против сил гравитационного поля и другие виды работы. При химических реакциях наиболее характерна работа  $A$  расширения ( $\Delta V$ ) против внешнего давления  $P$ .  
 $A = P \cdot \Delta V$

### 3. ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ

Так как большинство химических реакций проходят при постоянном давлении, то для теплоты реакции ( $Q_P$ ) изобарно-изотермического процесса ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) имеют место соотношения:

$$Q_P = \Delta U + P \cdot \Delta V;$$

$$Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1);$$

$$Q_P = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1);$$

Сумму  $U + P \cdot V$  обозначим через  $H$ , тогда:  $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$ ;

Выражение  $U + P \cdot V$  представляет собой термодинамическую функцию, которую называют *энтальпией*  $H$ .

*Энтальпия* – это энергосодержание системы, включающее внутреннюю энергию и работу против внешних сил. Как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния, ее изменение ( $\Delta H$ ) определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода.

В изобарно-изотермическом процессе теплота реакции равна изменению энтальпии системы:  $Q_P = \Delta H$ .

Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ), при котором  $\Delta V = 0$ , равна изменению внутренней энергии системы:  $Q_V = \Delta U$ .

Теплоты химических процессов, протекающих при  $P, T = \text{const}$  и  $V, T = \text{const}$ , называются *тепловыми эффектами*. В термодинамике тепловые эффекты называют энтальпией реакции и обозначают  $\Delta H$ .



Химические реакции, при которых происходит уменьшение энтальпии системы ( $\Delta H < 0$ ) и во внешнюю среду выделяется теплота, называются *экзотермическими*.

Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ( $\Delta H > 0$ ) и система поглощает теплоту  $Q$  извне, называются *эндотермическими*.

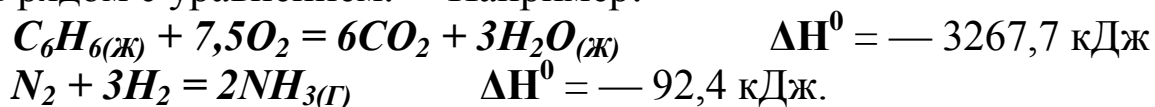
#### 4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Для того, чтобы сравнивать энергетические эффекты различных процессов, тепловые эффекты определяют при *стандартных условиях*. За стандартные принимают давление 100 кПа (1 бар), температуру 25<sup>0</sup>С (298 К), концентрацию — 1 моль/л. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то тепловой эффект химической реакции называется *стандартной энтальпией системы* и обозначается  $\Delta H^0_{298}$  или  $\Delta H^0$ .

Уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта называют *термохимическими уравнениями*.

В термохимических уравнениях указывают фазовое состояние и полиморфную модификацию реагирующих и образующихся веществ: г -газовое, ж - жидкое, к -кристаллическое, т - твердое, р - растворенное и др. Если агрегатные состояния веществ для условий реакции очевидны, например,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  - газы,  $Al_2O_3$ ,  $CaCO_3$  - твердые вещества и т.д. при 298 К, то их могут не указывать.

Термохимическое уравнение включает в себя тепловой эффект реакции  $\Delta H$ , который в современной терминологии записывают рядом с уравнением. Например:



С термохимическими уравнениями можно оперировать, как и с алгебраическими уравнениями (складывать, вычитать друг из друга, умножать на постоянную величину и т.д.).

Термохимические уравнения часто (но не всегда) приводятся для одного моля рассматриваемого вещества (получаемого или расходующего). При этом другие участники процесса могут входить в уравнение с дробными коэффициентами. Это допускается, так как термохимические уравнения оперируют не с молекулами, а с молями веществ.

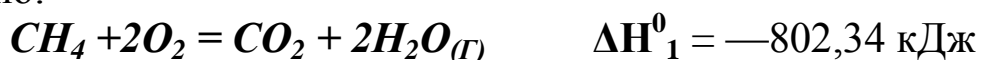
## 5. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Тепловые эффекты химических реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов.

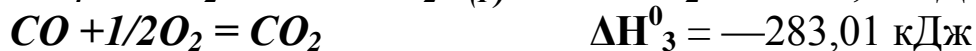
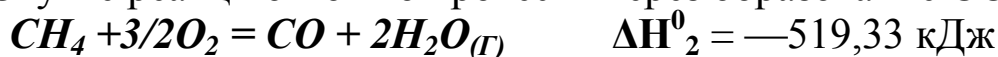
В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса (1841г.):

*Тепловой эффект реакции не зависит от пути, по которому протекает реакция (т.е. от числа промежуточных стадий), а определяется начальным и конечным состоянием системы.*

Например, реакция горения метана может протекать по уравнению:



Эту же реакцию можно провести через образование СО:



При этом оказывается, что  $\Delta\text{H}^0_1 = \Delta\text{H}^0_2 + \Delta\text{H}^0_3$ . Следовательно, тепловой эффект реакции, протекающей по двум путям, одинаков. Закон Гесса хорошо иллюстрируется с помощью энтальпийных диаграмм (рис.2).

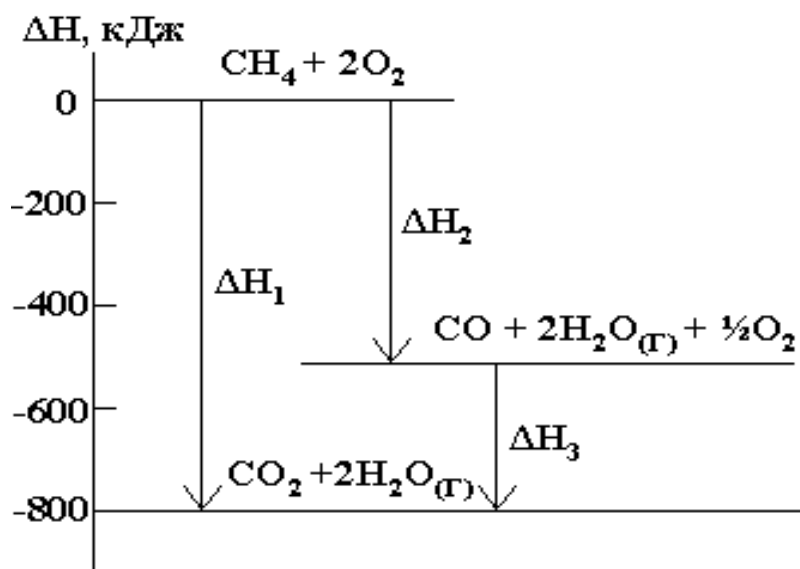


Рисунок 2. Энтальпийная диаграмма сгорания метана

Из закона Гесса вытекает ряд **следствий**:

1. Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком.

2. Если в результате ряда последовательных химических реакций система приходит в состояние, полностью совпадающее с

исходным, то сумма тепловых эффектов этих реакций равна нулю ( $\Delta H = 0$ ). Процессы, в которых система после последовательных превращений возвращается в исходное состояние, называются круговыми процессами или *циклами*. Метод циклов широко используется в термодинамических расчетах.

3. Энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Здесь встречаемся с понятием "*энтальпия образования*".

Энтальпией (теплотой) образования химического соединения называется тепловой эффект реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25°C (298 К) и 100 кПа. Стандартные энтальпии образования химических веществ обозначаются  $\Delta H_{298}^0$  (или  $\Delta H^0$ ), измеряются в кДж/моль и приводятся в справочниках. Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю.

В таком случае следствие из закона Гесса для теплового эффекта химической реакции ( $\Delta H_{(X.P.)}$ ) имеет вид:

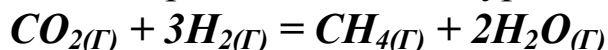
$$\Delta H_{(X.P.)} = \sum \Delta H^0_{\text{ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ}} - \sum \Delta H^0_{\text{ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ}}$$

Используя закон Гесса, можно рассчитывать энергию химической связи, энергию кристаллических решеток, теплоты сгорания топлив, калорийность пищи и т.д.

Наиболее распространенные расчеты – вычисление тепловых эффектов (энтальпий) реакций, что необходимо для технологических и научных целей.

**Пример 1.** Напишите термодинамическое уравнение реакции между  $CO_{2(g)}$  и водородом, в результате которой образуются  $CH_{4(g)}$  и  $H_2O_{(g)}$ , вычислив ее тепловой эффект на основе данных, приведенных в приложении. Сколько теплоты выделится в этой реакции при получении 67,2 л метана в пересчете на стандартные условия?

*Решение.* Составляем и уравниваем химическую часть требующегося термохимического уравнения:



Находим в справочнике (приложение) стандартные теплоты образования соединений, участвующих в процессе:

$$\Delta\text{H}^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,51 \text{ кДж/моль}; \Delta\text{H}^0(\text{CH}_{4(\text{г})}) = -74,85 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta\text{H}^0(\text{H}_{2(\text{г})}) = 0 \text{ кДж/моль}; \Delta\text{H}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241,83 \text{ кДж/моль}$$

Обратите внимание, что теплота образования водорода, как и всех простых веществ в их устойчивом при данных условиях состоянии, равна нулю. Рассчитываем тепловой эффект реакции по следствию из закона Гесса:

$$\Delta\text{H}_{(\text{х.р.})} = \sum \Delta\text{H}^0(\text{прод.}) - \sum \Delta\text{H}^0(\text{исх.})$$

$$\Delta\text{H}_{(\text{х.р.})} = \Delta\text{H}^0(\text{CH}_{4(\text{г})}) + 2 \cdot \Delta\text{H}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta\text{H}^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) - 3 \cdot \Delta\text{H}^0(\text{H}_{2(\text{г})}).$$

$$\Delta\text{H}_{(\text{х.р.})} = -74,85 + 2(-241,83) - (-393,51) - 3 \cdot 0 = -165,00 \text{ кДж/моль.}$$

Термохимическое уравнение имеет вид:



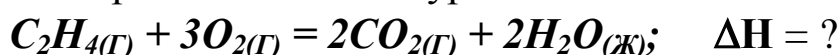
Согласно этому термохимическому уравнению, 165,00 кДж теплоты выделится при получении 1 моль, т.е. 22,4 л метана. Количество теплоты, выделившейся при получении 67,2 л метана, находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 22,4 \text{ л} \quad \text{—} \quad 165,00 \text{ кДж} \\ 67,2 \text{ л} \quad \text{—} \quad Q \text{ кДж} \end{array}$$

$$Q = \frac{67,2 \cdot 165,0}{22,4} = 495,0 \text{ кДж}$$

**Пример 2.** При сгорании 1 л этилена  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$  (стандартные условия) с образованием газообразного оксида углерода (IV) и жидкой воды выделяется 63,00 кДж теплоты. Рассчитайте по этим данным мольную энтальпию горения этилена и запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите энтальпию образования  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$  и сравните полученное значение с литературными данными (приложение).

*Решение.* Составляем и уравниваем химическую часть требующегося термохимического уравнения:



Создаваемое термохимическое уравнение описывает горение 1 моль, т.е. 22,4 л этилена. Необходимую для него мольную теплоту горения этилена находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ л} \quad \text{—} \quad 63,00 \text{ кДж} \\ 22,4 \text{ л} \quad \text{—} \quad Q \text{ кДж} \end{array}$$

$$Q = \frac{22,4 \cdot 63,0}{1} = 1410,96 \text{ кДж}$$

$\Delta H = -Q$ , термохимическое уравнение горения этилена имеет вид:  $C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(ж)}$ ;  $\Delta H = -1410,96 \text{ кДж}$ .

Для расчета энтальпии образования  $C_2H_{4(g)}$  привлекаем следствие из закона Гесса:  $\Delta H_{(х.р.)} = \sum \Delta H^0(\text{прод.}) - \sum \Delta H^0(\text{исх.})$ .

Используем найденную нами энтальпию горения этилена и приведенные в приложении энтальпии образования всех (кроме этилена) участников процесса.

$$-1410,96 = 2 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-285,84) - \Delta H^0(C_2H_{4(g)}) - 3 \cdot 0$$

Отсюда,  $\Delta H^0(C_2H_{4(g)}) = 52,26 \text{ кДж/моль}$ . Это совпадает со значением, приведенным в приложении, что и доказывает правильность вычислений.

**Пример 3.** Напишите термохимическое уравнение образования метана из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



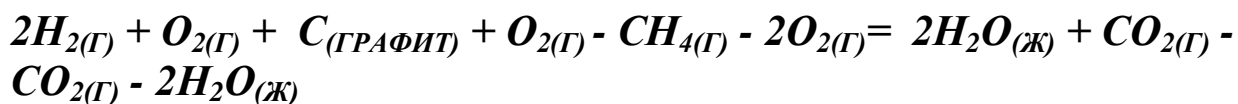
Сравните полученное значение с табличными данными (см. приложение).

*Решение.* Составляем и уравниваем химическую часть требующегося термохимического уравнения:



С термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Мы должны в результате алгебраических действий с уравнениями 1, 2 и 3 получить уравнение 4. Для этого следует уравнение 3 умножить на 2, результат сложить с уравнением 2 и вычесть уравнение 1:

$$\Delta H^0(CH_{4(g)}) = 2\Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1$$



$$\Delta\text{H}^0(\text{CH}_{4(\text{Г})}) = 2(-285,84) + (-393,51) - (-890,31) = -74,88 \text{ кДж}$$

Это совпадает со значением, приведенным в приложении, что доказывает правильность вычислений.

## 6. ЭНТРОПИЯ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Чтобы определить, протекает ли химическая реакция самопроизвольно, необходимо знать движущие силы самопроизвольных процессов.

Одной из движущих сил химической реакции является уменьшение энтальпии системы, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Опыт показывает, что большинство самопроизвольных процессов являются экзотермическими, т.е. сопровождаются выделением теплоты ( $\Delta\text{H} < 0$ ). Однако известны и такие процессы, у которых  $\Delta\text{H} > 0$ , т.е. эндотермические, которые, тем не менее, протекают самопроизвольно, например, растворение некоторых солей ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.) в воде.

Следовательно, имеется и другая движущая сила самопроизвольных процессов, не связанная с энтальпией. Это стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению, а системы — к переходу из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Тенденцию к неупорядоченности характеризует величина, которую называют *энтропия*. Итак, *энтропия — термодинамическая функция, которая является мерой неупорядоченности в системе*.

В качестве примера рассмотрим систему из двух газов, не реагирующих между собой, например, аргона и гелия, которые разделены перегородкой и находятся при одинаковой температуре и давлении.

Удалим перегородку, не изменяя энергетического запаса системы. Назовем это (исходное) состояние системы состоянием 1.

Несмотря на одинаковые давления газов, начнется процесс смешения и через некоторое время молекулы гелия и аргона будут равномерно распределены по всему объему системы. Новое (конечное) состояние системы назовем состоянием 2.

Опыт и теоретические расчеты показывают, что два газа, не разделенные перегородкой, всегда смешиваются, вероятность состояния 1 ничтожно мала. Состояние 2 равномерного распределения обоих газов является наиболее вероятным. Точно также при растворении сахара в воде наиболее вероятным будет состояние равномерного распределения молекул сахара в воде, а исходное состояние (отдельно сахар, отдельно вода) является наименее вероятным. Движущей силой смешения газов или растворения сахара является тенденция перехода в наиболее вероятное состояние.

Энтропия  $S$  — логарифмическое выражение вероятности состояния системы:

$$S = k \cdot \ln W,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, равная отношению молярной газовой постоянной  $R$  к числу Авогадро  $N_A$ :  $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

$W$  — термодинамическая вероятность состояния системы, равная числу микросостояний, при помощи которых осуществляется данное макросостояние.

Это соотношение называется формулой Больцмана. Формула Больцмана позволяет теоретически рассчитать энтропию системы по числу возможных ее микросостояний. Такие расчеты хорошо согласуются с экспериментально определенными величинами.

Как и все термодинамические функции, энтропия является аддитивной функцией, т. е. ее величина пропорциональна размерам системы (массе, объему). Общепринятая размерность энтропии: Дж/моль · К.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией  $S^0$  и приводится в справочниках.

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из высказанного в 1911 г. Максом Планком постулата, согласно которому:

*При абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю.*

Этот постулат получил название *третьего закона термодинамики*.

Число микросостояний кристаллических веществ при температуре 0 К невелико.  $W_0 \approx 1$ . Подставив это значение в выражение  $S = k \cdot \ln W$ , получаем  $S_0 = 0$

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т.е. число их микросостояний. Соответственно растет термодинамическая вероятность и энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность и возрастает энтропия ( $\Delta S_{\text{пл}}$ ). Особенно резко возрастает энтропия вещества при его переходе из жидкого состояния в газообразное ( $\Delta S_{\text{кип}}$ ).

Так, для воды:  $S^0_{\text{кр}} = 45,99$ ,  $S^0_{\text{ж}} = 70,08$  Дж/моль·К Дж/моль·К и  $S^0_{\text{газ}} = 188,7$  Дж/моль·К.

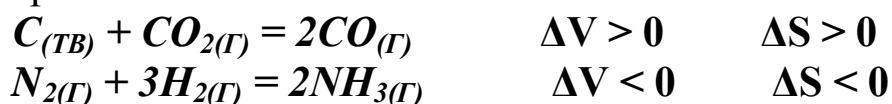
Вследствие высоких значений энтропий газов, последние называют "носителями энтропии".

Энтропия простых веществ является периодической функцией порядкового номера элемента. Увеличение числа атомов в молекуле приводит к увеличению энтропии. Например:

$$S^0(\text{O}) = 161, \quad S^0(\text{O}_2) = 205 \quad \text{и} \quad S^0(\text{O}_3) = 298,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Итак, энтропия возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газов, при увеличении размеров молекул вещества. Процессы, связанные с упорядочением системы: охлаждение, конденсация, кристаллизация, сжатие, уменьшение объема газов в реакции и т.д. — ведут к уменьшению энтропии.

Изменение энтропии в ходе химической реакции можно оценить без расчета, если в ходе реакции изменяется объём газов. Например:



Расчет изменения энтропии в ходе химической реакции можно провести, используя тот факт, что энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, т.е. ее изменение ( $\Delta S$ ) зависит только от начального ( $S_1$ ) и конечного ( $S_2$ ) состояний системы и не зависит от пути процесса.

*Энтропия реакции равна сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:*



$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \Sigma S^0_{\text{пр.}} - \Sigma S^0_{\text{исх.}}$$

Наука выделяет в особый класс *изолированные системы*. В них можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процесса только по изменению энтропии, используя *второй закон термодинамики*, который гласит: в изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

Однако реальные системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как они всегда обмениваются энергией (или энергией и веществом) с окружающей средой. Для этих систем, т.е. закрытых или открытых, ни изменение энтропии, ни изменение энтальпии по отдельности не может служить критерием самопроизвольности процесса.

## 7. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В химических процессах проявляются две тенденции:

а) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, что сопровождается выделением энергии;

б) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризующееся возрастанием энтропии.

Первая тенденция характеризуется *энтальпийным фактором* процесса и количественно выражается через  $\Delta H$  (кДж/моль). Вторая тенденция характеризуется *энтропийным фактором* и количественно выражается величиной  $T\Delta S$  (Дж/моль). Эти факторы, взятые по отдельности, не могут быть критерием самопроизвольности течения химических реакций. Таким критерием является *химический потенциал (энергия Гиббса)*,  $\Delta G$ .

Уравнение Гиббса:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

На рисунке 3 приведены соотношения между важнейшими термодинамическими функциями в изобарно-изотермических процессах.

Химический потенциал — энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции в изобарно-изотермических, т.е. обычных для химических реакций, условиях.

Она имеет также названия — *свободная энергия, изобарно-изотермический потенциал.*

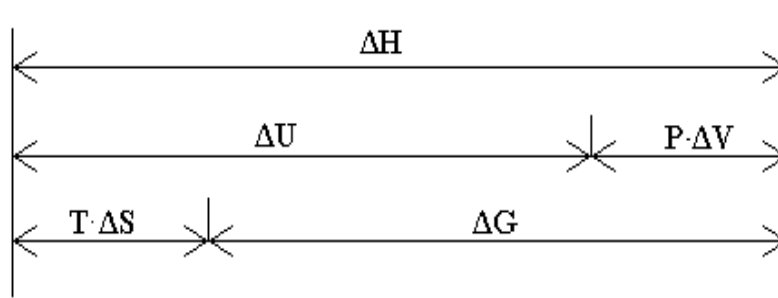


Рисунок 3. Схема соотношений важнейших термодинамических функций

*При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором химический потенциал системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).*

Увеличение энергии Гиббса ( $\Delta G > 0$ ) указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямого процесса в данных условиях и на принципиальную возможность осуществления обратного процесса.

Следует четко представлять себе, что термодинамическая возможность процесса ( $\Delta G < 0$ ) не гарантирует реальную его осуществимость, которая зависит от многих дополнительных факторов (агрегатного состояния веществ, характера контакта между ними, величины энергии активации, наличия или отсутствия катализа и т.д.). Однако термодинамический запрет на самопроизвольное протекание процесса ( $\Delta G > 0$ ) однозначно указывает, что ни подбором катализатора, ни увеличением перемешивания и другими мерами, не затрагивающими энергетику исходного и конечного состояний системы, осуществить процесс ни за какое время не удастся.

Состояние химического равновесия характеризуется минимумом химического потенциала — энергии Гиббса системы. В точке равновесия  $\Delta G = 0$ , всякое макроскопическое отклонение от равновесия как в сторону прямого, так и обратного процесса сопровождается увеличением химического потенциала системы ( $\Delta G > 0$ ).

Поэтому из состояния равновесия не могут протекать ни прямой, ни обратный процессы.

Как и остальные термодинамические функции, энергия Гиббса является функцией состояния, т.е. ее изменение ( $\Delta G$ ) зависит только от начального ( $\Delta G_1$ ) и конечного ( $\Delta G_2$ ) состояний системы и не зависит от пути процесса. Поэтому энергия Гиббса химической реакции определяется как разность между суммой энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{пр.}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{исх.}}$$

По этой формуле определяется изменение энергии Гиббса химических реакций в стандартных условиях (при температуре 298 К), с использованием стандартных энергий Гиббса образования химических веществ ( $\Delta G^0_{298}$ ), которые приводятся в справочниках (см. приложение).

**Пример 5.** Вычислите изменение энергии Гиббса для реакции, протекающей по уравнению  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ . Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

*Решение:* Вычислим  $\Delta G_{(\text{х.р.})}$  — критерий самопроизвольного протекания процессов. Так как речь идет о стандартных условиях, то для расчета  $\Delta G_{(\text{х.р.})}$  проще всего воспользоваться соотношением

$$\Delta G_{(\text{х.р.})} = \Sigma G^0_{\text{пр.}} - \Sigma G^0_{\text{исх.}}$$

Величины  $\Delta G^0$  соответствующих веществ возьмем из приложения.

$$\Delta G_{(\text{х.р.})} = \Delta G^0(\text{CO}(\text{г})) + \Delta G^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \Delta G^0(\text{H}_2(\text{г})) - \Delta G^0(\text{CO}_2(\text{г})) = \\ = -137,27 + (-237,19) - 0 - (-394,38) = +19,92 \text{ кДж.}$$

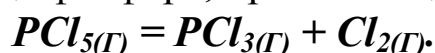
Так как  $\Delta G > 0$ , то данная реакция при стандартных условиях не может самопроизвольно протекать.

В зависимости от температуры, направление самопроизвольного протекания химических реакций может меняться.

В формуле  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  первая часть ( $\Delta H$ ) называется *энтальпийный фактор реакции*. Когда  $\Delta H < 0$ , этот вклад способствует самопроизвольному протеканию процесса. Он мало меняется с температурой. Вторая часть ( $T \cdot \Delta S$ ) *энтропийный фактор*. Самопроизвольному протеканию процесса способствует повышение

температуры при положительном изменении энтропии ( $\Delta S > 0$ ) и понижение температуры при  $\Delta S < 0$ . Когда энтальпийный и энтропийный факторы действуют в противоположных направлениях, всегда имеется температура, при которой они равны по величине. При этой температуре  $\Delta G = 0$  и имеет место *химическое равновесие*.

**Пример 6.** Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению



*Решение:* Когда начнется диссоциация пентахлорида фосфора, в системе установится равновесие  $PCl_{5(g)} \leftrightarrow PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ . и нам нужно найти температуру, при которой  $\Delta G_{(x.p.)} = 0$ . Для этого воспользуемся уравнением Гиббса  $\Delta G_{(x.p.)} = \Delta H_{(x.p.)} - T\Delta S_{(x.p.)}$ .

При  $\Delta G_{(x.p.)} = 0$ ,  $\Delta H_{(x.p.)} = T\Delta S_{(x.p.)}$ .

$$T = \frac{\Delta H_{(x.p.)}}{\Delta S_{(x.p.)}}$$

Величины  $\Delta H_{x.p.}$  и  $\Delta S_{x.p.}$  найдем из уравнений функций состояния:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H^0_{\text{прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх.}}; \Delta H_{x.p.} = \Delta H^0(PCl_{3(g)}) + \Delta H^0(Cl_{2(g)}) - \Delta H^0(PCl_{5(g)});$$

$$\Delta H_{x.p.} = -306,35 + 0 - (-398,94) = 92,59 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S^0_{\text{прод.}} - \sum S^0_{\text{исх.}}; \Delta S_{x.p.} = S^0(PCl_{3(g)}) + S^0(Cl_{2(g)}) - S^0(PCl_{5(g)});$$

$$\Delta S_{x.p.} = 311,66 + 222,95 - 352,71 = 181,90 \text{ Дж/К} = 0,18190 \text{ кДж/К.}$$

$$T = \frac{92,59}{0,1819} = 509 \text{ К}$$

Следовательно, при температуре  $\sim 509$  К установится равновесие. Выше этой температуры будет доминировать процесс диссоциации пентахлорида фосфора, ниже — процесс его образования.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называется система? Её виды.
2. Что называется внутренней энергии?
3. Сформулируйте I закон термодинамики и каково его математическое выражение.

4. Что называется энтальпией?
5. Сформулируйте закон Гесса.
6. Сформулируйте следствие из закона Гесса?
7. Что называется энтропией?
8. Приведите уравнение Больцмана.
9. Сформулируйте II закон термодинамики.
10. Сформулируйте III закон термодинамики.
11. Что называется энергией Гиббса?
12. Как рассчитывается энергия Гиббса через энтальпию и энтропию?

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург :Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .
2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .
3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

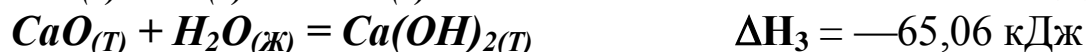
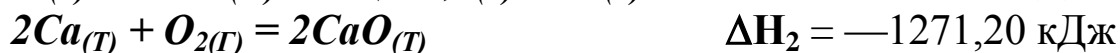
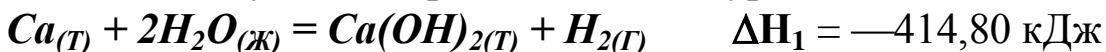
## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### Задание № 1.

- А.** Напишите термохимическое уравнение реакции образования кристаллического хлорида аммония при взаимодействии  $NH_3(g)$  и  $HCl(g)$ , вычислив энтальпию реакции из данных приложения. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака?
- Б.** При сгорании 1л ацетилен  $C_2H_2(g)$  (н. у.) с образованием паров воды и оксида углерода (IV) выделяется 56,056 кДж теплоты. Рассчитайте по этим данным мольную энтальпию горения аце-

тилена и запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите энтальпию образования  $C_2H_2(g)$ .

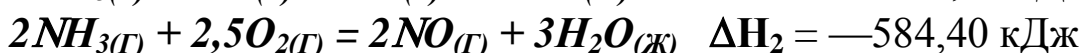
- В.** Запишите термохимическое уравнение образования гидроксида кальция из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



- Г.** Напишите термохимическое уравнение реакции между  $CO_{(T)}$  и водородом, в результате которой образуются  $CH_4(g)$  и  $H_2O_{(T)}$  вычислив ее тепловой эффект на основе данных, приведенных в приложении. Сколько теплоты выделится в этой реакции при получении 67,2 л метана?

- Д.** При получении эквивалентной массы гидроксида кальция из  $CaO_{(K)}$  и  $H_2O_{(ж)}$  выделяется 32,53 кДж теплоты. Найдите отсюда тепловой эффект получения 1 моль гидроксида кальция, запишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования оксида кальция.

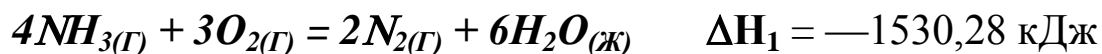
- Е.** Напишите термохимическое уравнение образования оксида азота (IV) из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



- Ж.** Напишите термохимическое уравнение реакции восстановления твердого оксида железа (III) металлическим алюминием, вычислив ее тепловой эффект по данным, приведенным в приложении. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 335,1 г железа?

- З.** При сгорании 1 л аммиака  $NH_3(g)$  (н.у.), в результате которого образуются газообразный азот и жидкая вода, выделяется 17,08 кДж теплоты. Найдите отсюда энтальпию горения 1 моль аммиака, запишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования  $NH_3(g)$ .

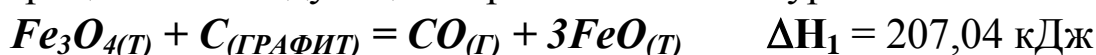
- И.** Напишите термохимическое уравнение образования оксида азота (II) из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



К. По данным приложения вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение горения 1 моль этана  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ , в результате которого образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м<sup>3</sup> этана?

Л. При сгорании 11,5 г этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ , в результате которого образуются пары воды и  $\text{CO}_2(\text{г})$ , выделяется 308,73 кДж теплоты. Вычислите отсюда тепловой эффект реакции горения 1 моль спирта, запишите термохимическое уравнение и вычислите энтальпию образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ .

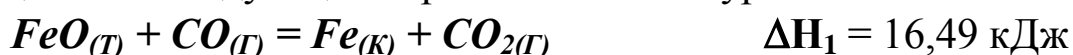
М. Напишите термохимическое уравнение образования оксида углерода (IV) из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



Н. По данным приложения вычислите тепловой эффект и запишите термохимическое уравнение реакции горения метана с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ . Сколько теплоты выделится при сгорании 44,8 л метана

О. При сгорании 1л сероводорода (н. у.) с образованием  $\text{SO}_2(\text{г})$  и жидкой воды выделяется 25,115 кДж теплоты. Вычислите отсюда тепловой эффект реакции горения 1 моль  $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$  и запишите термохимическое уравнение. Вычислите энтальпию образования  $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$ .

П. Напишите термохимическое уравнение образования оксида железа (II) из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



Р. Получение водяного газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) идет по уравнению:  $\text{C}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CO} + \text{H}_2$ . Составьте по данным приложения термохимическое уравнение получения водяного газа. Сколько расходуется тепла при получении 1 м<sup>3</sup> водяного газа при 0<sup>0</sup>С и 760 мм рт.ст.?

- С. При сгорании 1 г бензола  $C_6H_{6(ж)}$  с образованием углекислого газа и жидкой воды выделяется теплоты 41,89 кДж. Рассчитайте по этим данным мольную энтальпию сгорания бензола и запишите термохимическое уравнение. Вычислите энтальпию образования бензола  $C_6H_{6(ж)}$ .
- Т. Рассчитайте по данным приложения мольную энтальпию горения метана с образованием  $CO_2$  и паров воды. Напишите термохимическое уравнение реакции. Сколько теплоты выделится при сжигании 1 м<sup>3</sup> метана при 17<sup>0</sup>С и 750 мм рт. ст.
- У. При сжигании 100 л этана  $C_2H_{6(г)}$  (н.у.) до  $CO_{2(г)}$  и жидкой воды выделилось 6963,7 кДж. теплоты. Рассчитайте по этим данным мольную энтальпию горения этана и запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите энтальпию образования этана.
- Ф. При сжигании некоторого количества серы модификации моноклинной  $S_{(монокл.)}$  с образованием  $SO_{2(г)}$  выделилось 73,88 кДж тепла и получилось 5,60 л  $SO_2$  (н.у.). Найдите отсюда энтальпию сгорания 1 моль серы моноклинной и запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите энтальпию образования  $S_{(монокл.)}$ .

### Задание № 2.

- А. Вычислите и объясните изменение энтропии для реакции:  
 $2CH_{4(г)} = C_2H_{2(г)} + 3H_{2(г)}$ .
- Б. а) Вычислите и объясните изменение энтропии для реакции:  
 $C_{(ГРАФИТ)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ . б) Почему процесс неполного сгорания углерода по уравнению:  $2C_{(ГРАФИТ)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)}$  сопровождается большим увеличением энтропии.
- В. Вычислите и объясните изменение энтропии при переходе воды в пар и графита в алмаз.
- Г. Сделайте прогноз изменения энтропии для реакций получения из простых веществ оксидов азота (II) и азота (IV). Рассчитайте  $\Delta S$  в этих реакциях по данным приложения. Объясните, почему резко различаются у них величины  $\Delta S$ .
- Д. Реакция горения метанола протекает по уравнению:  $CH_3OH_{(ж)} + 1\frac{1}{2}O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Объясните, как будет отличаться от



найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды?

- Е.** Рассчитав изменение энтропии в реакции  $2NO_{2(г)} \leftrightarrow N_2O_{4(г)}$  и учитывая, что  $NO_{2(г)}$  окрашен, а  $N_2O_{4(г)}$  бесцветен, предскажите, усилится или ослабеет окраска в системе  $NO_2—N_2O_4$  с ростом температуры.
- Ж.** Горение ацетилен:  $C_2H_{2(г)} + 2,5O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + H_2O_{(г)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться изменение энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- З.** Вычислите изменение энтропии для реакции получения карбида кальция:  $CaO_{(к)} + 3C_{(ГРАФИТ)} = CaC_{2(к)} + CO_{(г)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе.
- И.** Вычислите изменение энтропии для реакции горения бороводорода, протекающей по уравнению:  $B_2H_{6(г)} + 3O_{2(г)} = B_2O_{3(к)} + 3H_2O_{(г)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- К.** Вычислите изменение энтропии в стандартных условиях для реакции горения водорода, протекающей по уравнению:  $H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = H_2O_{(г)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться изменение энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- Л.** Вычислите изменение энтропии в стандартных условиях для реакции:  $NH_{3(г)} + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(к)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе.
- М.** Каталитическое окисление аммиака выражается уравнением:  $4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- Н.** Реакция горения аммиака выражается уравнением:  $4NH_{3(г)} + 3O_{2(г)} = 2N_{2(г)} + 6H_2O_{(г)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.

- О.** Вычислите и объясните изменение энтропии в процессе разложения аммиака  $2\text{NH}_{3(g)} = \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$ .
- П.** Вычислите изменение энтропии для реакции горения сероводорода:  $2\text{H}_2\text{S}_{(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{SO}_{2(g)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- Р.** Вычислите изменение энтропии для реакции окисления хлороводорода:  $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- С.** Вычислите и объясните изменение энтропии при получении диоксида азота:  $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$ .
- Т.** Рассчитайте изменение энтропии в системе  $\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} + \text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(g)}$ . Объясните, куда сместится равновесие с ростом температуры: а) в сторону образования CO; б) в сторону образования CO<sub>2</sub>
- У.** Реакция горения этилена протекает по уравнению:  $\text{C}_2\text{H}_{4(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды
- Ф.** Вычислите и объясните  $\Delta S$  в процессе разложения известняка  $\text{CaCO}_{3(k)} = \text{CaO}_{(k)} + \text{CO}_{2(g)}$

### Задание № 3

- А.** Проанализируйте энтальпийный и энтропийный факторы в реакции  $\text{FeO} + \text{Cu} = \text{CuO} + \text{Fe}$ . Возможна ли эта реакция при н. у.? Можно ли подобрать температуру, выше или ниже которой реакция термодинамически была бы разрешена?
- Б.** При каких температурах возможно самопроизвольное протекание реакции  $2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)}$ ?
- В.** При какой температуре меняется направление процесса в системе:  $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$ ? Хлор или кислород является более сильным окислителем при н. у.?

- Г. Пользуясь стандартными величинами  $\Delta G^0$  химических веществ (приложение), вычислите  $\Delta G$  реакций:  $PbO_{2(K)} + Pb_{(K)} = 2PbO_{(K)}$  и  $SnO_{2(K)} + Sn_{(K)} = 2SnO_{(K)}$ . Какие степени окисления более характерны для свинца и олова?
- Д. При каких температурах возможен процесс восстановления  $Fe_3O_4$  по уравнению:  $Fe_3O_{4(K)} + CO_{(Г)} = 3FeO_{(K)} + CO_{2(Г)}$ ? Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?
- Е. В 30-х годах XX века при промышленном освоении ацетиленом были часты случаи взрыва сжатого ацетилена  $C_2H_{2(Г)}$  из-за самопроизвольного распада его на составляющие элементы:  $C_{(ГРАФИТ)}$  и  $H_{2(Г)}$ . Почему возможен процесс распада ацетилена? Может ли взрываться подобным образом этан  $C_2H_{6(Г)}$ ? Вывод подтвердите расчетом.
- Ж. Проанализируйте энтальпийный и энтропийный факторы в реакции получения муравьиного альдегида  $H_2CO_{(Г)}$  по реакции:  $CO_{(Г)} + H_{2(Г)} = H_2CO_{(Г)}$  Возможна ли эта реакция при н.у.? При каких температурах реакция термодинамически разрешена? Реально ли осуществить эту реакцию при этих условиях?
- З. Рассчитав  $\Delta G$  реакций, найдите, какие из карбонатов:  $BeCO_3$ ,  $CaCO_3$  или  $BaCO_3$  — можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с  $CO_2$  при н.у.? Какая реакция идет наиболее энергично?
- И. При каких температурах возможен процесс восстановления:  $Fe_2O_{3(K)} + 3H_{2(Г)} = 2Fe_{(K)} + 3H_2O_{(Г)}$ ?
- К. При каких температурах станет возможным протекание реакции:  $WO_{3(K)} + 3C_{(ГРАФИТ)} = W_{(K)} + 3CO_{(Г)}$ ?
- Л. Азотное удобрение — нитрат аммония при неосторожном обращении (или умышленно) может самопроизвольно взрываться по реакции  $NH_4NO_{3(K)} = N_2O_{(Г)} + 2H_2O_{(Г)}$ . Может ли самопроизвольно разлагаться хлорид аммония по реакции  $NH_4Cl_{(K)} = NH_3_{(Г)} + HCl_{(Г)}$ ? Ответ докажете, сопоставив для обеих реакций величины  $\Delta G$ .
- М. При каких температурах хлор может разлагать воду по уравнению:  $2Cl_{2(Г)} + 2H_2O_{(Г)} = O_{2(Г)} + 4HCl_{(Г)}$ ? Почему повышение температуры способствует этому процессу?

- Н.** Восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  водородом протекает по уравнению:  
 $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{К})} + 4\text{H}_{2(\text{Г})} = 3\text{Fe}_{(\text{К})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$ . При каких температурах возможна эта реакция?
- О.** При каких температурах процесс диссоциации хлористого аммония по уравнению:  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{К})} = \text{NH}_{3(\text{Г})} + \text{HCl}_{(\text{Г})}$  станет преобладающим? Идет ли он при стандартных условиях?
- П.** При каких температурах возможен процесс получения титана по реакции:  $\text{TiO}_{2(\text{К})} + 2\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{Ti}_{(\text{К})} + 2\text{CO}_{(\text{Г})}$ ?
- Р.** Можно ли получить при н. у. кислород по реакциям:  $2\text{Cl}_{2(\text{Г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} = \text{O}_{2(\text{Г})} + 4\text{HCl}_{(\text{Г})}$  и  $2\text{F}_{2(\text{Г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} = \text{O}_{2(\text{Г})} + 4\text{HF}_{(\text{Г})}$ ? На основании полученных данных расположите  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$  в ряд по окисляющей способности при н.у.
- С.** Пользуясь стандартными величинами  $\Delta\text{G}^0$  химических веществ (приложение), вычислите  $\Delta\text{G}$  реакций:  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{К})} + \text{Fe}_{(\text{К})} = 3\text{FeO}_{(\text{К})}$  и  $\text{PbO}_{2(\text{К})} + \text{Pb}_{(\text{К})} = 2\text{PbO}_{(\text{К})}$ . Какие степени окисления более характерны для железа и свинца?
- Т.** При каких температурах возможно самопроизвольное протекание процесса  $2\text{NO}_{(\text{Г})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{NO}_{2(\text{Г})}$ ?
- У.** При каких температурах начинается восстановление железа  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{К})} + 3\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = 2\text{Fe}_{(\text{К})} + 3\text{CO}$ ?
- Ф.** При каких температурах начинается восстановление железа  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{К})} + 4\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = 3\text{Fe}_{(\text{К})} + 4\text{CO}$ ?

## Приложение

## Значения основных термодинамических функций

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
$Al_2O_{3(к)}$	—1669,80	50,90	—1580,0
$BaO_{(к)}$	—558,1	70,3	—528,40
$BaCO_{3(к)}$	—1218,8	112,1	—1138,80
$BeO_{(к)}$	—610,9	14,10	—581,61
$BeCO_{3(к)}$	—982	67,29	—944,75
$B_2O_{3(к)}$	—1254	80,8	—1193,7
$B_2H_{6(г)}$	38,5	232,0	89,6
$C_{(АЛМАЗ)}$	1,83	2,36	2,83
$C_{(ГРАФИТ)}$	0	5,69	0
$CH_{4(г)}$	—74,85	186,19	—50,79
$C_2H_{2(г)}$	226,80	200,82	209,20
$C_2H_{4(г)}$	52,26	219,45	68,10
$C_2H_{6(г)}$	—84,67	229,50	—32,90
$C_6H_{6(ж)}$	49,0	172,8	124,5
$CH_3OH_{(г)}$	—201,17	237,7	—161,88
$CH_3OH_{(ж)}$	—238,6	126,80	—166,1
$C_2H_5OH_{(ж)}$	—277,60	160,70	—174,80
$H_2CO_{(г)}$	—115,90	220,1	—110,0
$CO_{(г)}$	—110,5	197,91	—137,27
$CO_{2(г)}$	—393,51	213,65	—394,38
$CaO_{(к)}$	—635,6	38,10	—604,20
$Ca(OH)_{2(к)}$	—986,50	76,1	—896,96
$CaCO_{3(к)}$	—1206,87	92,8	—1128,75
$CaC_{2(к)}$	—62,8	70,0	—67,8
$Cl_{2(г)}$	0	222,95	0
$Cu_{(к)}$	0	33,32	0
$CuO_{(к)}$	—155,2	43,52	—127,2
$F_{2(г)}$	0	202,9	0
$Fe_{(к)}$	0	27,2	0
$FeO_{(к)}$	—266,52	54	—244,3
$Fe_2O_{3(к)}$	—822,2	89,96	—740,3
$Fe_3O_{4(к)}$	—1117,1	146,4	—1014,2
$H_{2(г)}$	0	130,59	0
$HF_{(г)}$	—268,6	173,52	—270,7

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
$HCl_{(Г)}$	—92,31	186,68	—95,26
$H_2O_{(Г)}$	—241,83	188,72	—228,59
$H_2O_{(Ж)}$	—285,84	69,94	—237,19
$H_2S_{(Г)}$	—20,15	205,64	—33,02
$NaF_{(К)}$	—573,6	51,3	—543,3
$NaCl_{(К)}$	—411,1	72,12	—384,03
$N_{2(Г)}$	0	191,49	0
$NH_{3(Г)}$	—46,19	192,50	—16,64
$NH_4Cl_{(К)}$	—315,39	94,5	—203,88
$NH_4NO_{3(К)}$	—365,4	151,0	—183,8
$N_2O_{(Г)}$	81,6	219,9	104,2
$NO_{(Г)}$	90,37	210,20	86,69
$NO_{2(Г)}$	33,85	240,46	51,84
$N_2O_{4(Г)}$	9,66	304,3	98,29
$O_{2(Г)}$	0	205,03	0
$Pb_{(К)}$	0	64,8	
$PbO_{(К)}$	—219,3	66,2	—189,1
$PbO_{2(К)}$	—276,6	74,89	—219,0
$PCl_{3(Г)}$	—306,35	311,66	—286,27
$PCl_{5(Г)}$	—398,94	352,71	—324,63
$S_{(РОМБ)}$	0	31,90	0
$S_{(МОНОКЛ)}$	0,38	32,6	0,188
$SO_{2(Г)}$	—296,9	248,1	—300,2
$Sn_{(К)}$	0	51,6	
$SnO_{(К)}$	—286,0	56,5	—256,9
$SnO_{2(К)}$	—580,8	52,3	—519,9
$Ti_{(К)}$	0	30,7	0
$TiO_{2(К)}$	—943,9	50,3	—888,6
$W$	0	32,7	0
$WO_{3(К)}$	—842,70	75,90	—763,80
$Zn_{(К)}$	0	41,63	0
$ZnO_{(К)}$	—350,6	43,64	—318,2