

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра химии

Х И М И Ч Е С К А Я Т Е Р М О Д И Н А М И К А

**М Е Т О Д И Ч Е С К И Е У К А З А Н И Я
И И Н Д И В И Д У А Л Ь Н Ы Е З А Д А Н И Я
П О К У Р С У «Х И М И Я»**

для студентов всех специальностей
и форм обучения БГУИР

Минск 2003

УДК 54 (075.8)
ББК 24 я 73
Х 46

Составители:

И.А. Забелина, А.А. Позняк, Л.В Ясюкевич

Химическая термодинамика: Метод. указания и индивидуальные задания по курсу «Химия» для студентов всех специальностей и форм обучения БГУИР / И.А. Забелина, А.А. Позняк, Л.В. Ясюкевич. – Мн.: БГУИР, 2003. – 43 с.: ил.

В работе содержатся теоретические сведения, примеры решения типовых задач, индивидуальные задания, вопросы для тестового контроля знаний по одной из основных тем курса общей химии — «Химическая термодинамика». Наряду с обучающей, пособие выполняет функцию контроля знаний и может быть использовано студентами для поэтапной сдачи теоретического зачета, а также при подготовке к экзамену по курсу «Химия».

Составители пособия сознательно шли на упрощение изложения материала, делая его доступным для студентов с любым уровнем знаний.

УДК 54 (075.8)
ББК 24 я 73

© Забелина И.А. , Позняк А.А. ,
Ясюкевич Л.В. , составление, 2003
© БГУИР, 2003

СОДЕРЖАНИЕ

Предмет и значимость изучаемой темы.....	4
1. Содержание темы	4
1.1. Основные понятия и определения химической термодинамики	4
1.2. Внутренняя энергия, теплота, работа. Первый закон термодинамики, энтальпия	7
1.3. Термохимия. Расчет энергетических эффектов химических процессов.....	10
1.4. Энтропия. Второй закон термодинамики	17
1.5. Направленность самопроизвольных процессов. Свободная энергия Гиббса.....	22
2. Примеры решения типовых задач	27
3. Контроль усвоения темы.....	29
3.1. Индивидуальные задания	29
3.2. Вопросы для тестового контроля знаний	36
3.2.1. Вопросы с одним правильным ответом	36
3.2.2. Вопросы с несколькими правильными ответами	38
Литература	40
Приложение.....	41

ПРЕДМЕТ И ЗНАЧИМОСТЬ ИЗУЧАЕМОЙ ТЕМЫ

Термодинамика — это наука о превращении различных видов энергии при взаимодействиях, ограниченных тепловым обменом и работой. Задача **химической термодинамики** заключается в применении законов общей термодинамики к химическим реакциям, агрегатным (фазовым) превращениям и различным физико-химическим явлениям.

Знание химической термодинамики позволяет:

- предсказать условия устойчивости веществ в заданных условиях и возможность их взаимодействия;
- рассчитать тепловые балансы при протекании химических и физико-химических процессов;
- раскрыть закономерности, наблюдаемые при равновесии;
- выбрать оптимальные режимы процесса по температуре, давлению, концентрации и другим характеристикам;
- определить пути подавления или полного прекращения нежелательных побочных реакций.

1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМЫ

1.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

Объектом изучения термодинамики является система.

Термодинамической системой называют тело или совокупность взаимодействующих тел, реально или мысленно выделенные в пространстве и способные обмениваться с окружающей средой или между собой энергией и (или) веществом.

В зависимости от характера обмена с окружающей средой различают три типа систем (табл. 1.1).

Разновидностью изолированной системы является адиабатически изолированная система, которая не имеет только теплообмена с внешней средой.

Таблица 1.1

Классификация термодинамических систем по характеру обмена с окружающей средой

Тип системы	Обмен энергией	Обмен веществом
Открытая	Есть	Есть
Закрытая	Есть	Нет
Изолированная	Нет	Нет

Часть системы, однородная во всех точках по составу, физическим и химическим свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью, называется **фазой**.

В зависимости от числа фаз различают **гомогенные** системы, состоящие из одной фазы, и **гетерогенные** — из двух или нескольких фаз.

Совокупность физических и химических свойств, характеризующих данную систему, называется **состоянием системы**.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Каждое состояние системы характеризуется **термодинамическими параметрами**, которые можно разделить на две группы:

- **экстенсивные**, пропорциональные количеству вещества или массе системы (объем, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия и др.);
- **интенсивные**, не зависящие от массы, а определяемые только природой системы (температура, давление, концентрация и удельные величины — молярная теплоемкость, молярный объем и др.).

Экстенсивное свойство становится интенсивным, если его отнести к единице количества вещества. Так, масса и объем экстенсивны, но плотность и удельный объем — интенсивные свойства вещества или системы.

Любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров, называется **термодинамическим процессом**. Если при протекании процесса наблюдается изменение химического состава системы, то процесс называют **химической реакцией**.

Термодинамические параметры, изменение которых зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути процесса, называются **функциями состояния**. Функции состояния являются экстенсивными свойствами, поэтому их значения обычно относят к единице количества вещества. Параметры, значения которых зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое, называются **функциями процесса**.

В зависимости от условий перехода системы из одного состояния в другое различают следующие процессы:

- **изотермические**, протекающие при постоянной температуре ($T = \text{const}$);
- **изобарические (изобарные)** — при постоянном давлении ($P = \text{const}$);
- **изохорические (изохорные)** — при постоянном объеме ($V = \text{const}$);

– **адиабатические** — при отсутствии теплообмена с окружающей средой ($Q = \text{const}$).

Процессы, которые совершаются в системе без затраты энергии извне, называются **самопроизвольными**. Примерами таких процессов могут служить переход теплоты от горячего тела к холодному, растворение соли в воде, смешение двух газов, окислительно-восстановительные реакции в химических источниках тока и др. Процессы, требующие для своего протекания затрат энергии извне, называются **несамопроизвольными**. Например, переход теплоты от холодного тела к горячему, переход вещества из области меньшей концентрации в область большей концентрации, выделение продуктов реакции при электролизе за счет затраты электрической энергии и др.

В результате самопроизвольного процесса система переходит в такое состояние, когда ее свойства больше изменяться не будут, т. е. в системе устанавливается равновесие. Из равновесного состояния система без вмешательства извне выйти не может. Таким образом, **равновесным** называется такое состояние системы, при котором термодинамические параметры во всех ее точках постоянны и не изменяются самопроизвольно, а энергия системы минимальна.

Различают **необратимые** и **обратимые** процессы. **Необратимыми** называются процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние. При таких процессах систему можно вернуть к начальному состоянию, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения (например, изменится энергия тел окружающей среды). **Обратимыми** называются процессы, после которых можно вернуть систему в прежнее состояние. В обратимом процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратном порядке. Необратимость и обратимость процесса определяются условиями, способом его проведения. Химическая реакция взаимодействия водорода с кислородом будет необратимой, если ее провести, взорвав смесь искрой. Но эта реакция будет обратимой, если проводить ее в обратимо работающем гальваническом элементе.

Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Однако использование понятия обратимого процесса позволяет решать ряд важных практических задач. Работа, совершаемая при обратимом процессе, наибольшая, она называется максимальной работой. Чем ближе система к равновесию, тем большую работу можно получить. Срав-

нивая реальный процесс с обратимым, можно судить о его эффективности в прямом и обратном направлениях. Кроме того, выбирая границы системы так, чтобы не было больших перепадов температур, давлений и концентраций, реальный процесс (например, химическую реакцию) можно представить протекающим бесконечно медленно и обратимо. Это позволяет рассчитать изменения термодинамических свойств системы.

1.2. Внутренняя энергия, теплота, работа.

Первый закон термодинамики, энтальпия

В общем случае полная энергия системы есть сумма кинетической энергии движущейся системы, потенциальной энергии, обусловленной взаимодействием системы с силовыми полями, и внутренней энергии. При изучении химических процессов с точки зрения термодинамики обычно ограничиваются системами, находящимися в относительном покое, и пренебрегают действием на них силовых полей. Тогда полная энергия термодинамической системы примерно равна ее внутренней энергии ($E \approx U$).

Внутренней энергией (U) системы называется сумма кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия. Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и от параметров состояния системы. С увеличением массы системы пропорционально ей возрастает и внутренняя энергия, так как она является экстенсивным свойством системы. При термодинамических расчетах внутреннюю энергию относят к 1 моль вещества и выражают в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно. Однако можно с достаточной точностью определить изменение внутренней энергии (ΔU) при переходе системы из одного состояния в другое: $\Delta U = U_2 - U_1$, где U_1 и U_2 — внутренняя энергия системы в начальном и конечном состояниях соответственно. Величина ΔU считается положительной, если внутренняя энергия системы при протекании в ней процесса возрастает, и отрицательной, если убывает.

Таким образом, внутренняя энергия является функцией состояния. Это положение следует из закона сохранения энергии, согласно которому энергия не исчезает и не возникает вновь из ничего при протекании процесса, а лишь может переходить из одной формы в другую в строго

эквивалентных соотношениях. Из закона, в частности, следует, что в изолированной системе внутренняя энергия остается постоянной ($U = \text{const}$) независимо от того, протекает ли в ней какой-либо процесс или нет.

В неизолированной системе любой физико-химический процесс сопровождается энергетическим эффектом, при котором система может обмениваться с внешней средой или с другими системами энергией в форме **теплоты (Q)** и **работы (A)**.

Теплотой называется неупорядоченная форма передачи энергии за счет хаотического столкновения молекул. Переноса вещества при этом не происходит. Мера переданной таким образом энергии есть **количество теплоты**.

Работа является мерой упорядоченной формы перехода энергии при перемещении масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил.

В химической термодинамике поглощаемая системой теплота считается положительной, а выделяемая — отрицательной; работа считается положительной, если она совершается системой против внешних сил, и отрицательной, если она производится внешними силами над системой. Таким образом, внутренняя энергия системы будет увеличиваться при поглощении теплоты и работе внешних сил и уменьшаться при выделении теплоты и совершении системой работы.

Теплоту и работу выражают в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

В отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются функциями состояния системы. В общем случае их величины зависят от способа перехода системы из одного состояния в другое, т. е. теплота и работа — функции процесса.

Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливается **первым законом термодинамики**: теплота, подведенная к системе (Q), расходуется на увеличение ее внутренней энергии (ΔU) и на совершение системой работы (A):

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.1)$$

Уравнение (1.1) — математическое выражение первого закона термодинамики.

В общем случае работа (A) может быть суммой:

$$A = P \Delta V + A'_{\max}, \quad (1.2)$$

где P – внешнее давление;

ΔV – изменение объема системы при переходе из состояния 1 в состояние 2 ($\Delta V = V_2 - V_1$); для химических взаимодействий: V_1 — объем исходных веществ, V_2 — объем продуктов реакции;

A'_{\max} – все виды работы, кроме работы расширения (так называемая полезная работа).

Тогда с учетом (1.2) уравнение (1.1) можно записать как

$$Q = U + P \Delta V + A'_{\max}. \quad (1.3)$$

При условии, что единственной работой процесса является работа против внешнего давления ($A' = 0$), выражение первого закона термодинамики примет вид

$$Q = \Delta U + P \Delta V. \quad (1.4)$$

Применительно к этому случаю рассмотрим два вида процессов: изохорный и изобарный.

При **изохорном** процессе ($V = \text{const}$) изменение объема не происходит, работа расширения $P \Delta V = 0$, согласно уравнению (1.4), имеем

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (1.5)$$

(индекс “v” указывает на условие постоянства объема).

Уравнение (1.5) дает возможность определить изменение внутренней энергии при различных процессах. Если теплоту измерять в калориметре с постоянным объемом, то можно определить приращение (или убыль) внутренней энергии системы.

Реакции при $V = \text{const}$ могут быть осуществлены:

- в закрытом сосуде (автоклаве);
- между твердыми телами или жидкостями без выделения газа;
- между газами, если число молекул остается постоянным, например, $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{HCl}(\text{г})$.

Для **изобарного** процесса ($P = \text{const}$) уравнение (1.4) можно представить в следующем виде:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (1.6)$$

(индекс “р” указывает на постоянство давления).

Так как P и V — параметры состояния, а U — функция состояния, то и сумма $U + PV$ также является функцией состояния, обозначается H , имеет размерность энергии и называется **энтальпией** или теплосодержанием системы.

Таким образом, энтальпия представляет собой сумму внутренней энергии системы и работы, которую она производит против силы внешнего давления, или энтальпия есть полная энергия расширенной системы:

$$H = U + PV. \quad (1.7)$$

Из уравнений (1.6) и (1.7) получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.8)$$

Химические реакции обычно протекают при постоянном объеме или при постоянном давлении. Следовательно, энергетические эффекты химических реакций определяются изменением в системе внутренней энергии или энтальпии. Для реакций, протекающих с поглощением или выделением теплоты соответственно, справедливы следующие соотношения:

– эндотермические реакции

$$V = \text{const}, \Delta U > 0;$$

$$P = \text{const}, \Delta H > 0;$$

– экзотермические реакции

$$V = \text{const}, \Delta U < 0;$$

$$P = \text{const}, \Delta H < 0.$$

1.3. Термохимия. Расчет энергетических эффектов химических процессов

Термохимия — раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и т. п. Для практики большой интерес представляют термохимические

расчеты тепловых эффектов химических реакций. При протекании химических процессов происходит разрыв одних и образование других химических связей, поэтому они сопровождаются изменением энергии системы или энергетическим эффектом.

Тепловым эффектом (теплотой) химической реакции называется тепловая энергия, которая выделяется или поглощается при необратимом взаимодействии веществ в количествах, соответствующих уравнению реакции. При этом исходные вещества и продукты реакции должны иметь одинаковую температуру, а система может совершать работу только против силы внешнего давления.

В соответствии с уравнениями (1.5) и (1.8) тепловые эффекты реакций при $V = \text{const}$ и $P = \text{const}$ соответственно равны:

$$Q_V = \Delta U; \quad Q_P = \Delta H. \quad (1.9)$$

Из (1.7) для процесса, протекающего при $P = \text{const}$, следует соотношение:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.10)$$

Уравнения (1.9) и (1.10) показывают, что энергетические эффекты Q_P и Q_V отличаются на величину $P\Delta V$.

При взаимодействии веществ в конденсированных (твердом или жидком) состояниях изменения объема (ΔV) обычно очень невелики и величина $P\Delta V$ мала в сравнении с ΔH , следовательно, $\Delta H = \Delta U$, а $Q_P = Q_V$.

Для реакций между идеальными газами с учетом уравнения состояния Клапейрона – Менделеева ($P\Delta V = \Delta nRT$) уравнение (1.10) можно представить в виде

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.11)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;
 $\Delta n = \sum(n')(прод) - \sum(n'')(исх)$ – разность между количеством образовавшихся продуктов и количеством исходных газообразных веществ в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции.

Например, для реакции $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$

$$\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2 \text{ (моль)}.$$

Соотношение (1.11) справедливо и для реальных газовых смесей при невысоких давлениях.

Если в реакции наряду с газами участвуют также твердые или жидкие вещества, при вычислении Δn в уравнении (1.11) необходимо учитывать изменение числа молей только для газообразных веществ. Так, для реакции $C(r) + CO(r) = 2CO(r)$ $\Delta n = n'CO - n''CO_2 = 2 - 1 = 1$ (моль). В случае реакций, в которых $\Delta n = 0$, например $H_2(r) + Cl_2(r) = 2HCl(r)$, справедливо $\Delta H = \Delta U$ ($Q_p = Q_v$).

Уравнение (1.11) позволяет вычислять тепловой эффект реакции ΔH , если известно значение ΔU , и наоборот.

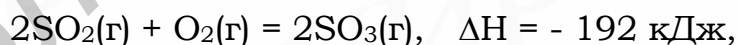
Большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому в дальнейшем рассматриваются закономерности, касающиеся именно изобарных процессов.

Уравнения химических реакций, в которых указаны соответствующие этим реакциям тепловые эффекты, называются **термохимическими**.

Существуют две формы обозначения тепловых эффектов в термохимических уравнениях:

- **термодинамическая**, когда в правой части уравнения приводится значение ΔH , показывающее энергетические изменения внутри самой системы;
- **термохимическая**, когда в уравнении указывается количество теплоты Q , соответствующее энергетическим изменениям, происходящим в результате реакции в окружающей среде.

Например, равноценными являются записи:



Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота ($Q > 0$), называются **экзотермическими**. Реакции, в результате которых энтальпия системы возрастает ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту извне ($Q < 0$), называются **эндотермическими**.

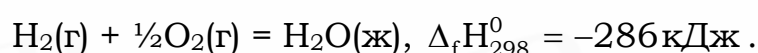
В термохимических уравнениях указываются также фазовые состояния и аллотропные модификации реагирующих веществ: (г) — газовое, (ж) — жидкое, (т) — твердое, (к) — кристаллическое, С(графит), С(алмаз)

и т. д. Стехиометрические коэффициенты в термохимическом уравнении показывают не просто соотношение количества молекул исходных веществ и продуктов реакции, но отражают реальные количества веществ в молях или киломолях, поэтому коэффициенты в уравнениях могут быть и дробными.

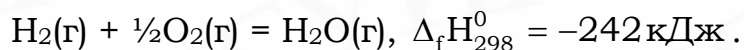
Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчеты относят к условиям, принятым за стандартные: давлению 101,325 кПа (1 атм) и температуре 298,15 К (25° С), а также используют понятие стандартной энтальпии (теплоты) образования.

Стандартной энтальпией (теплотой) образования соединения называется изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции образования 1 моль этого соединения при $P = 101$ кПа и $T = 298$ К из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Данная величина обозначается $\Delta_f H_{298}^0$ и выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль). Верхний индекс “0” означает стандартное состояние, нижние — температуру (298 К), f — от англ. formation (образование). Иногда индекс “f” опускается. За стандартное состояние принимают агрегатные состояния и модификации чистых веществ, которые являются наиболее устойчивыми при стандартных условиях. Например, стандартная энтальпия образования газообразного CO_2 $\Delta_f H_{298}^0 = -396$ кДж/моль представляет собой изменение энтальпии реакции $\text{C(графит)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г})$, протекающей при $P = 101$ кПа и $T = 298$ К. Энтальпии образования простых веществ в стандартном состоянии принимаются равными нулю, т. е. $\Delta_f H_{298}^0(\text{C(графит)}) = 0$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2) = 0$.

Стандартная энтальпия образования зависит от природы вещества, его фазового состояния и является мерой его термодинамической устойчивости, прочности, количественным выражением энергетических свойств. Например, термохимическое уравнение образования 1 моль жидкой воды имеет вид



Энтальпия образования газообразной воды при тех же стандартных условиях уже иная:



Если значение $\Delta_f \text{H}_{298}^0$ отрицательно, то соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовано; если это значение положительно, то соединение менее устойчиво, чем образовавшие его простые вещества. Например, в ряду однотипных соединений, чем меньше стандартная энтальпия образования, тем больше термическая устойчивость соединения относительно разложения на простые вещества. Так, в ряду оксидов элементов подгруппы цинка (табл. 1.2) устойчивость соединений убывает.

Значения $\Delta_f \text{H}_{298}^0$ представлены в приложении.

Для некоторых веществ (CO_2 , HCl , H_2O и др.) энтальпии образования измерены непосредственно. Для большинства соединений прямой синтез из простых веществ в калориметре неосуществим, и энтальпии образования вычисляются косвенным путем.

Термохимические расчеты проводятся на основе законов термохимии, которые являются следствиями первого закона термодинамики применительно к химическим процессам.

Закон Лавуазье – Лапласа: теплота, которая выделяется при образовании химического соединения, равна теплоте, поглощаемой при его разложении на исходные вещества (тепловой эффект прямой реакции равен и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции). Например, $2\text{As}(\text{к}) + 3\text{S}(\text{г}) = \text{As}_2\text{S}_3(\text{к}), \Delta \text{H}_1 = -146 \text{ кДж}.$

В обратном процессе изменение энтальпии $\Delta \text{H}_2 = -146 \text{ кДж}.$

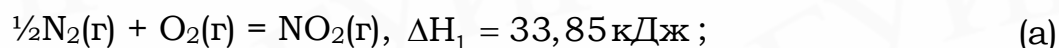
Закон Гесса (основной закон термохимии): тепловой эффект (изменение энтальпии) химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Например, диоксид азота NO_2 можно получить двумя путями:

1) прямым путем — непосредственно из простых веществ

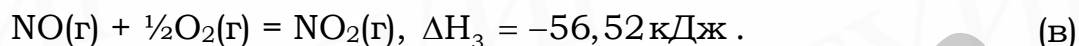
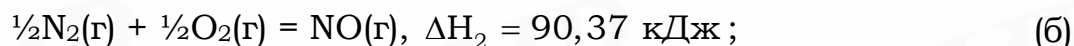
Таблица 1.2

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f \text{H}_{298}^0$ в ряду оксидов элементов подгруппы цинка

Соединение	$\Delta_f \text{H}_{298}^0,$ кДж/моль
ZnO	- 350,6
CdO	- 260,0
HgO	+ 90,9



2) косвенным путем — с образованием промежуточного продукта — монооксида азота NO:



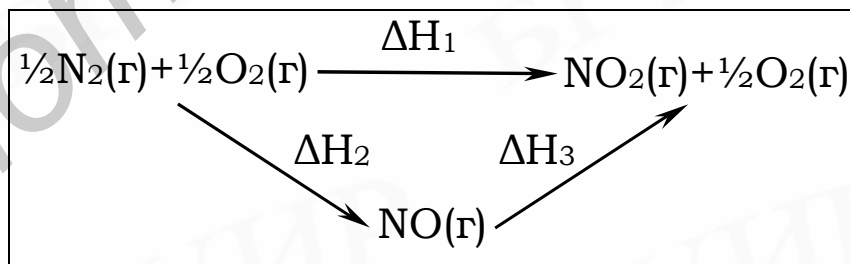
После алгебраического суммирования уравнений (б) и (в) и сокращения одинаковых слагаемых получим выражение для теплового эффекта реакции (а) $\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1$.

Рассмотренные соотношения можно представить в виде термохимической схемы, изображенной на рисунке.

Следовательно, согласно закону Гесса, тепловой эффект прямого синтеза вещества равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточных продуктов. Если известен общий тепловой эффект реакции и тепловой эффект одной из двух промежуточных стадий, то можно вычислить тепловой эффект (X) другой стадии, т. е. если $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ ($\Delta H_2 = X$), то $X = \Delta H_1 - \Delta H_3$.

Из закона Гесса следует, что энтальпия (теплота) образования соединения при данных температуре и давлении есть величина постоянная.

Закон позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций и теплоты образования



Термохимическая схема

веществ, экспериментальное определение которых невозможно или затруднено. Обычно с этой целью решают систему термохимических уравнений.

Тепловой эффект любой химической реакции можно рассчитать по известным теплотам образования веществ, участвующих в реакции, используя **следствие из закона Гесса**: тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции равен разности между суммой энтальпий образования

продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции).

Обычно определяют изменение энтальпии реакции в стандартных условиях по стандартным энтальпиям образования.

В математической форме следствие из закона Гесса имеет вид

$$\Delta H_{298}^0 (\text{реакции}) = \sum (n' \Delta_f H_{298}^0) (\text{прод}) - \sum (n'' \Delta_f H_{298}^0) (\text{исх}), \quad (1.12)$$

где n' и n'' – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Для реакции в общем виде $aA + bB = cC + dD$:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{реакции}) = [c \Delta_f H_{298}^0 (C) + d \Delta_f H_{298}^0 (D)] - [a \Delta_f H_{298}^0 (A) + b \Delta_f H_{298}^0 (B)].$$

Тепловой эффект реакции является энергетическим эффектом процесса, протекающего при $T = \text{const}$.

Энтальпия является функцией температуры, непрерывная в области изменения последней. Зависимость изменения энтальпии химической реакции от температуры выражается уравнением Кирхгофа

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p, \quad (1.13)$$

где C_p – молярная изобарная теплоемкость, Дж/моль·К (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 К при $P = \text{const}$).

Из уравнения (1.13) следует, что температурный коэффициент теплового эффекта реакции (фазового перехода и т. д.) $d\Delta H/dT$ равен изменению теплоемкости в результате протекания этого процесса.

Если изменение теплоемкости положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры становится более положительным:

$$\text{при } \Delta C_p > 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} > 0, \quad (1.14)$$

$$\text{и, наоборот, при } \Delta C_p < 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} < 0. \quad (1.15)$$

Если теплоемкость во время процесса не меняется, то, согласно (1.13), тепловой эффект процесса не зависит от температуры:

$$\text{при } \Delta C_p = 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} = 0 \text{ и } \Delta H = \text{const.}$$

Для вычисления изменения энтальпии процесса ΔH_{T_2} при температуре T_2 , если известно значение ΔH_{T_1} при температуре T_1 , уравнение Кирхгофа (1.13) нужно проинтегрировать:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1.16)$$

Для расчета теплового эффекта по уравнению (1.16) нужно знать зависимость ΔC_p от температуры. Считая приближенно $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_{p,298}^0$ в интервале температур от $T_1 = 298\text{K}$ до $T_2 = T$, из (1.16) получаем

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298), \quad (1.17)$$

при этом

$$\Delta C_{p,298}^0 = \sum (n' C_{p,298}^0) (\text{прод}) - \sum (n'' C_{p,298}^0) (\text{исх}) \quad (1.18)$$

(изменение изобарной теплоемкости в ходе химической реакции).

Значения молярных изобарных теплоемкостей $C_{p,298}^0$ веществ представлены в приложении.

1.4. Энтропия. Второй закон термодинамики

При изучении химических взаимодействий важно решить вопрос о возможности или невозможности их самопроизвольного протекания при заданных условиях. Необходим критерий, определяющий принципиаль-

ную осуществимость, направление и пределы самопроизвольного течения реакции при тех или иных температурах и давлениях. Первый закон термодинамики такого критерия не дает.

Опыт показывает, что существуют две тенденции для процесса в любой системе, в том числе и в химической. С одной стороны, система стремится снизить теплосодержание и перейти в более устойчивое состояние с минимальной энергией. Эту тенденцию характеризует изменение энтальпии. Согласно принципу самопроизвольности реакций (принцип Берто): химические процессы идут самопроизвольно только при выделении теплоты. Однако критерий экзотермичности процесса не является универсальным и однозначным. Самопроизвольными могут быть и эндотермические реакции. Кроме того, реакция, идущая в данных условиях (например, при данной температуре) с выделением тепла (прямая реакция), в других условиях (при другой температуре) идет с поглощением тепла (обратная реакция).

Вторая тенденция любого процесса — стремление перевести систему в наиболее вероятное состояние, когда частицы, составляющие систему, расположены наиболее беспорядочно. Например, процесс испарения воды $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ идет самопроизвольно при $T \ll T_{\text{кип}}$. Вероятность состояния оценивается особой функцией состояния — **энтропией (S)**.

Согласно уравнению Больцмана:

$$S = k \ln(W), \quad (1.19)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

W – термодинамическая вероятность состояния системы, т.е. число микросостояний, которым можно реализовать данное макросостояние.

Микросостояние задается указанием мгновенных координат каждой частицы (x_i, y_i, z_i) и скоростей ее перемещения по трем направлениям (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}) .

Макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно осуществляется. Таким образом, энтропия есть мера неупорядоченности системы. Чем больше беспорядка в расположении и движении частиц, тем больше энтропия системы. В то же время, согласно принципу Карно, теплота, получаемая рабочим телом (системой), не может полностью переходить в полезную работу. Часть теплоты расходу-

ется без пользы, идет на нагревание, увеличение кинетической энергии частиц, составляющих систему, т. е. на увеличение беспорядка в системе. Эта энергия называется связанной. Мерой связанной энергии, отнесенной к 1 К, является энтропия:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (1.20)$$

Единицы измерения энтропии Дж/моль·К. Энтропия — величина экстенсивная и при расчетах относится к 1 моль вещества.

Уравнение (1.20) есть математическое выражение второго закона термодинамики для процессов, протекающих обратимо при $T = \text{const}$. Существует несколько различных, но эквивалентных формулировок второго закона термодинамики.

Постулат Клаузиуса: теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

Формулировка Кельвина-Планка: невозможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

Согласно второму началу термодинамики, в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. В случае неизолированных систем энтропия в ходе процесса может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Процессы, для которых $\Delta S > 0$:

- расширение газов;
- фазовые превращения (т) → (ж) → (г);
- растворение кристаллических веществ.

Процессы, для которых $\Delta S < 0$:

- сжатие газов;
- конденсация и кристаллизация веществ (г) → (ж) → (т).

В ходе химических реакций об изменении энтропии можно судить по изменению объема системы. Например, для реакций:



Для реакций, идущих без изменения объема и в конденсированных системах ($\Delta V \approx 0$), изменение энтропии незначительно, и им можно пренебречь. Основными «носителями» энтропии являются газы.

В отличие от H и U можно определять абсолютные значения S для всех чистых веществ при любой температуре. Согласно **третьему закону термодинамики**, любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, равна нулю. В соответствии с (1.19) при температуре, стремящейся к абсолютному нулю ($T \rightarrow 0$ К), $W = 1$ (единственно возможное макросостояние — идеально правильно построенный кристалл) и $S = 0$. В реальных кристаллах всегда имеются дефекты структуры, поэтому значения S для них даже при 0 К должно быть больше нуля. Фактически значения S реальных кристаллов невелики и ими иногда пренебрегают при термодинамических расчетах. Газы, жидкости, стеклообразные фазы и растворы не подчиняются третьему началу термодинамики.

Стандартные энтропии чистых веществ относят к 1 моль вещества при $P = 101$ кПа и $T = 298$ К и обозначают S_{298}^0 (см. приложение). Стандартные энтропии простых веществ не равны нулю. **Стандартная энтропия образования соединения** $\Delta_f S_{298}^0$ равна изменению энтропии в ходе реакции образования 1 моль соединения в стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии.

В ряду однотипных соединений энтропия растет по мере усложнения атомов, входящих в состав молекул, а также по мере усложнения состава молекул. Примеры этому приведены в табл. 1.3.

Поскольку энтропия есть функция состояния, то ее изменение ΔS , сопровождающее химическую реакцию, можно рассчитать аналогично изменению энтальпии (1.12). Для химической реакции в стандартных условиях

Таблица 1.3

Зависимость энтропии соединений от их состава

Вещество	HF	HCl	HBr
S_{298}^0 (Дж/моль·К)	173,5	186,4	198,1
Вещество	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
S_{298}^0 (Дж/моль·К)	60,8	87,5	146,2

$$\Delta S_{298}^0 (\text{реакции}) = \sum (n' \Delta S_{298}^0) (\text{прод}) - \sum (n'' \Delta S_{298}^0) (\text{исх}), \quad (1.21)$$

где n' , n'' – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Энтропия является возрастающей функцией температуры, причем особенно резко, скачкообразно, энтропия изменяется при температурах фазовых переходов (плавления, испарения, образования высокотемпературной модификации). Используя уравнение (1.20), можно рассчитать изменение энтропии при фазовых превращениях:

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (1.22)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – энтальпия (теплота) фазового перехода;

$T_{\text{ф.п}}$ – абсолютная температура фазового перехода.

В общем случае для обратимого процесса при $P, T = \text{const}$, когда известна величина ΔH , изменение энтропии:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (1.23)$$

Из уравнений (1.23) и (1.13) следует, что величина ΔS реакции определяется соотношением

$$d\Delta S = \frac{\Delta C_P dT}{T}. \quad (1.24)$$

Интегрируя (1.24) в интервале температур от 298 К до T , получим

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT. \quad (1.25)$$

Если принять $C_P = \text{const} = C_{P,298}^0$, то изменение энтропии в ходе химической реакции при заданной температуре T :

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P,298}^0 \ln \frac{T}{298}, \quad (1.26)$$

где ΔS_{298}^0 определяют по стандартным абсолютным энтропиям реагирующих веществ (1.21);

$C_{P,298}^0$ рассчитывают по уравнению (1.18).

1.5. Направленность самопроизвольных процессов. Свободная энергия Гиббса

Критерием направленности самопроизвольных процессов при $P, T = \text{const}$, учитывающим энтальпийную и энтропийную составляющие движущей силы процесса, является изменение термодинамической функции состояния (ΔG), называемой **изобарно-изотермическим потенциалом** или **свободной энергией Гиббса**.

Подставляя значение Q из выражения (1.20) в уравнение (1.3), получаем следующее уравнение:

$$T \Delta S = \Delta U + P \Delta V + A'_{\max} = \Delta H + A'_{\max}, \quad (1.27)$$

которое объединяет математически первый и второй законы термодинамики.

Исходя из выражения (1.27):

$$A'_{\max} = T \Delta S - \Delta H = (TS_2 - TS_1) - (H_2 - H_1) = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2). \quad (1.28)$$

Величина $H - TS = G$ — свободная энергия есть разность между полной энергией расширенной системы и связанной энергией. Тогда уравнение (1.28) примет вид

$$A'_{\max} = G_1 - G_2 = -(G_2 - G_1) = -\Delta G, \quad (1.29)$$

где $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. (1.30)

Система совершает максимальную полезную работу при самопроизвольном протекании процесса. В то же время из (1.29) видно, что A'_{\max} совершается за счет уменьшения изобарно-изотермического потенциала.

Таким образом, при постоянных давлении и температуре химические реакции протекают самопроизвольно в направлении, которому отвечает убыль свободной энергии Гиббса системы:

$$\Delta G < 0 \quad \text{или} \quad \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (1.31)$$

Неравенства (1.31) определяют принципиальную возможность течения химической реакции при $P, T = \text{const}$. Для реального осуществления процесса необходимы выполнение не только термодинамических условий, но и учет кинетических факторов.

Процесс принципиально невозможен, если $\Delta G > 0$. Чем более отрицательно значение ΔG , тем более система реакционноспособна.

Из выражения (1.30) следует, что изменение изобарно-изотермического потенциала отражает влияние на направление протекания процесса энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов. В зависимости от температуры влияние одного из этих факторов на значение и знак ΔG может быть определяющим.

Химические реакции можно классифицировать по возможности и условиям протекания в зависимости от характера изменения ΔH и ΔS :

1. В изолированных системах $\Delta H = 0$, тогда неравенство (1.31) принимает вид: $-T\Delta S < 0$. Развитие любого самопроизвольного процесса обусловлено только энтропийным фактором $\Delta S > 0$.

2. В неизолированных системах:

а) если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, неравенства (1.31) выполняются при любых значениях T ; процесс возможен при любой температуре;

б) если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, неравенства (1.31) не выполняются; процесс неосуществим в прямом, но возможен в обратном направлении;

в) если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, неравенства (1.31) выполняются при условии $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т.е. для течения реакции благоприятен низкотемпературный режим;

г) если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, неравенства (1.31) выполняются при условии $|T\Delta S| > |\Delta H|$, благоприятным для протекания реакции является высокотемпературный режим.

Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta S > 0$ ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$). При высоких температурах критерием осуществимости процесса является изменение энтропии ($\Delta S > 0$). Энтропийный фактор оказывает определяющее влияние на направление процессов растворения кристаллических веществ,

идущих с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$). В данном случае $\Delta S \gg 0$ и $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$, следовательно, $\Delta G \approx -T\Delta S$ и $\Delta G < 0$.

При низких температурах для реакций со значительным тепловым эффектом $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$ и $\Delta G \approx \Delta H$. Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta H < 0$ ($\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$). При низких температурах возможность самопроизвольного протекания реакции определяется изменением энтальпии ($\Delta H < 0$).

Для большинства реакций, идущих при обычной температуре и атмосферном давлении $|\Delta H| > |T\Delta S|$, поэтому в этих условиях эндотермические реакции ($\Delta H > 0$) редко протекают самопроизвольно, в отличие от экзотермических ($\Delta H < 0$).

Изменение изобарно-изотермического потенциала в ходе химической реакции определяется следующим образом:

$$\Delta G_T(\text{реакции}) = \Delta H_T(\text{реакции}) - T\Delta S_T(\text{реакции}) \quad (1.32)$$

или аналогично выражению (1.12) для $\Delta H(\text{реакции})$ (так как G — функция состояния):

$$\Delta G(\text{реакции}) = \sum n' \Delta_f G(\text{прод}) - \sum n'' \Delta_f G(\text{исх}). \quad (1.33)$$

Если значение ΔG реакции определяют в стандартных условиях, уравнение (1.33) принимает вид

$$\Delta G_{298}^0(\text{реакции}) = \sum n' \Delta_f G_{298}^0(\text{прод}) - \sum n'' \Delta_f G_{298}^0(\text{исх}), \quad (1.34)$$

где $\Delta_f G_{298}^0$ — стандартный изобарный потенциал образования соединения, равный изменению изобарного потенциала реакции образования 1 моль этого соединения при стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии.

Эта величина выражается в кДж/моль. Для простых веществ $\Delta_f G_{298}^0 = 0$. Значение $\Delta_f G_{298}^0$ определяется, согласно (1.32), как:

$$\Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - T\Delta_f S_{298}^0, \quad (1.35)$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ — справочная величина,

$\Delta_f S_{298}^0$ рассчитывается аналогично уравнению (1.21).

Пределом убыли свободной энергии Гиббса при самопроизвольном протекании процесса является ее минимальное значение, отвечающее состоянию равновесия. Такое состояние системы наиболее устойчиво, всякое отклонение от него требует затраты энергии.

Термодинамическим условием состояния равновесия является равенство

$$\Delta G = 0 \quad \text{или} \quad \Delta H - T \Delta S = 0. \quad (1.36)$$

Пренебрегая зависимостью ΔH и ΔS от температуры, из уравнения (1.36) можно приближенно определить температуру наступления химического равновесия:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}. \quad (1.37)$$

В равновесной реакционной смеси достигается определенное соотношение концентраций веществ в жидком или газообразном состояниях и парциальных давлений газообразных веществ. Это соотношение выражается величиной константы равновесия (K_C или K_P). В общем случае для любой обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ независимо от пути и механизма ее протекания:

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad \text{или} \quad K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}. \quad (1.38)$$

Величины K_C и K_P связаны соотношением

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n},$$

где Δn (моль) – изменение количества газообразных веществ в ходе реакции;

R – универсальная газовая постоянная.

Если $\Delta n = 0$, то $K_P = K_C$.

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше значение K_C

(K_p), тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции.

Взаимосвязь между константой равновесия и изобарным потенциалом выражается **уравнением изотермы химической реакции**

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p. \quad (1.39)$$

Для процессов, идущих при $T = 298 \text{ K}$, уравнение (1.39) можно представить в виде

$$\Delta G_{298}^0 = -5,71 \lg K_{p,298}. \quad (1.40)$$

Для реакций в жидкой фазе (в случае разбавленных растворов) можно использовать соотношение

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_c. \quad (1.41)$$

Практическая обратимость реакции определяется значением ΔG_T^0 . Если $\Delta G_T^0 = 0$, то $K_p = 1$; если $\Delta G_T^0 \ll 0$, то $K_p \gg 1$ и прямая реакция практически необратима; если $\Delta G_T^0 \gg 0$, то $K_p \ll 1$ и обратная реакция практически необратима.

Значение константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Зависимость $K_p = f(T)$ при $P = \text{const}$ выражается **уравнением изобары химической реакции**

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.42)$$

Уравнение (1.42) позволяет качественно и количественно оценивать зависимость константы равновесия от температуры.

Если $\Delta H > 0$ (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ и с ростом температуры значение K_p увеличивается (равновесие сдвигается вправо, т.е. в сторону прямой реакции).

Если $\Delta H < 0$ (реакция экзотермическая), то $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ и с повышением температуры значение K_p уменьшается (равновесие сдвигается влево, т. е. в сторону обратной реакции).

Если же $\Delta H = 0$, то $K_p \neq f(T)$.

Чтобы определить изменение K_p при изменении температуры на конечную величину, уравнение (1.42) нужно проинтегрировать в пределах от K_{pT_1} до K_{pT_2} и от T_1 до T_2 .

Если принять тепловой эффект постоянным и не зависящим от температуры, получаем приближенное уравнение изобары

$$\ln \frac{K_{pT_1}}{K_{pT_2}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (1.43)$$

где K_{pT_1} и K_{pT_2} – константы равновесия при температурах T_1 до T_2 соответственно ($T_2 > T_1$).

Выражение (1.43) позволяет вычислить константу равновесия при одной из температур, если известно ее экспериментальное значение при другой температуре, а также тепловой эффект реакции (ΔH).

Если известны значения K_p при двух температурах, то уравнение (1.43) дает возможность рассчитать изменение энтальпии реакции.

2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

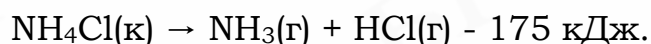
Определить тепловой эффект процесса термического разложения хлорида аммония и составить термохимическое уравнение реакции.

Решение

Реакция выражается уравнением $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$. Согласно следствию из закона Гесса (1.12), $\Delta H_{298}^0(\text{реакции}) = \Delta H_{298}^0(\text{NH}_3)(\text{г}) + \Delta H_{298}^0(\text{HCl})(\text{г}) - \Delta H_{298}^0(\text{NH}_4\text{Cl})(\text{к})$. Используя справочные данные значений ΔH_{298}^0 веществ, получаем

$$\Delta H_{298}^0(\text{реакции}) = (-46,2 - 92,2) - (-314,2) = +175 \text{ кДж.}$$

Таким образом, термическое разложение NH_4Cl является эндотермической реакцией. Термохимическое уравнение имеет вид



Пример 2

Тепловой эффект реакции $\text{C}(\text{т}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г})$ при постоянном объеме и температуре 20°C равен $-108,9 \text{ кДж}$. Определить тепловой эффект реакции при постоянном давлении.

Решение

Соотношение между тепловым эффектом при $V = \text{const}$ ($Q_V = \Delta U$) и тепловым эффектом при $P = \text{const}$ ($Q_P = \Delta H$) выражается уравнением (1.10). Определяем изменение числа молей газов в ходе реакции:

$$\Delta n = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \text{ (моль)}.$$

Учитывая значение $T = 293 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, а также единицы измерения величин, получаем для теплового эффекта реакции при $P = \text{const}$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T = -108,9 + \frac{1}{2} \cdot 8,314 / 10^3 \cdot 293 = -107,68 \text{ кДж.}$$

Пример 3

Возможно ли осуществление процесса получения металлического железа из оксида Fe_2O_3 действием водорода при стандартных условиях $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$? Как скажется повышение температуры на вероятности протекания этой реакции?

Решение

Для ответа на первый вопрос задачи необходимо рассчитать изменение свободной энергии Гиббса ΔG_{298}^0 для рассматриваемой реакции, используя уравнение (1.32). Значения ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 для всех веществ, участвующих в реакции, берутся из таблиц термодинамических величин.

По следствию из закона Гесса (1.12), $\Delta H_{298}^0(\text{реакции}) = 3 \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{ж}) - \Delta H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{к}) = 3(-285,8) - (-822,0) = -857,4 + 822,0 = -35,4 \text{ кДж/моль}$.

Значение $\Delta H_{298}^0(\text{H}_2)(\text{г}) = 0$ и $\Delta H_{298}^0(\text{Fe})(\text{к}) = 0$.

Согласно (1.21), $\Delta S_{298}^0(\text{реакции}) = [3 \Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{ж}) + 2 \Delta S_{298}^0(\text{Fe})(\text{к})] - [\Delta S_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{к}) + 3 \Delta S_{298}^0(\text{H}_2)(\text{г})] = (3 \cdot 70,1 + 2 \cdot 2,27) - (87,0 + 3 \cdot 130,5) = -213,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

По найденным данным вычисляем $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 =$
 $= -35,4 + 213,8 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 28,34$ кДж.

Положительное значение ΔG указывает на невозможность восстановления Fe_2O_3 водородом при стандартных условиях.

Ответ на второй вопрос задачи определяется знаком ΔS . Расчет показал, что ΔS_{298}^0 (реакции) < 0 , следовательно, в уравнении $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ величина $-T \Delta S > 0$. Повышение температуры приводит к увеличению значения ΔG , а значит, не будет способствовать протеканию реакции в прямом направлении.

Пример 4

Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, идущей в газовой фазе при 298 К, $\Delta H_{298}^0 = -41,2$ кДж. Как изменится при повышении температуры значение K_p и можно ли повышением температуры увеличить выход водорода?

Решение

При подстановке значения ΔH в уравнение изобары (1.42) левая часть уравнения становится отрицательной, т.е. $d \ln K_p / dT < 0$. При повышении температуры ($\Delta T > 0$) величина $d \ln K_p < 0$, поэтому константа равновесия уменьшится. Величина $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$, следовательно, при уменьшении K_p будет уменьшаться числитель и увеличиваться знаменатель. Выход H_2 уменьшится.

Таким образом, повышением температуры нельзя увеличить равновесное содержание (выход) водорода в указанной смеси газов.

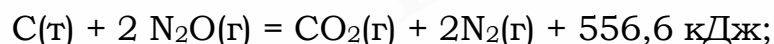
3. КОНТРОЛЬ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ

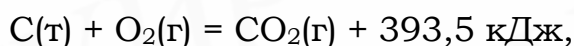
3.1. Индивидуальные задания

При решении задач используйте значения термодинамических величин, представленные в приложении.

Вариант 1

1. Используя термохимические уравнения реакций





определите теплоту образования оксида азота (I) N_2O .

2. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении 54 г серебра, если $T_{\text{пл}}(\text{Ag}) = 960^\circ \text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}}^0(\text{Ag}) = 104,5 \text{ кДж/моль}$.

3. Вычислите значение K_p при стандартных условиях в системе



Сделайте вывод о термодинамической устойчивости PCl_5 в указанных условиях и о влиянии на нее температуры.

Вариант 2

1. Теплота образования аммиака из азота и водорода равна $-46,19 \text{ кДж/моль}$. Какой объем азота (взятого при н. у.) израсходован на эту реакцию, если в результате выделилось $18,41 \text{ кДж}$ теплоты?

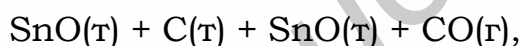
2. Объясните, почему при стандартных условиях невозможна реакция $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2,84 \text{ кДж}$.

Определите ΔG_{298}^0 этой реакции. Как повлияет изменение температуры на направление процесса?

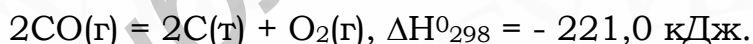
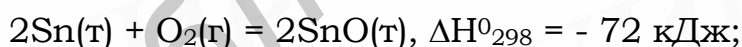
3. Для реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$ константы равновесия при 300°C и 360°C соответственно равны $1,25 \cdot 10^{-2}$ и $1,62 \cdot 10^{-2}$. Вычислите тепловой эффект реакции.

Вариант 3

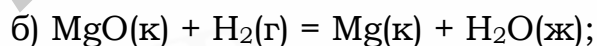
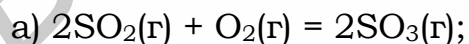
1. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



исходя из следующих термохимических уравнений:

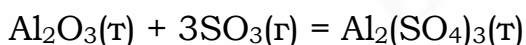


2. Не проводя расчетов, определите знак изменения энтропии в ходе процессов:



Ответ обоснуйте.

3. Определите направление реакции



при $P = 101$ кПа и $T = 798$ К, если известно, что для данной реакции $\Delta H_{298}^0 = -570$ кДж; $\Delta S_{298}^0 = -581,8$ Дж/К; $\Delta C_{P,298}^0 = 49,8$ Дж/К.

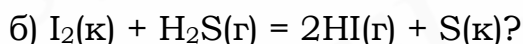
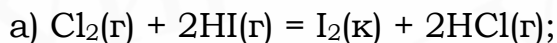
Вычислите константу равновесия процесса при 25°C и сделайте вывод о направлении реакции в этих условиях.

Вариант 4

1. Рассчитайте ΔH^0 и ΔU^0 при 323 К реакции $4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

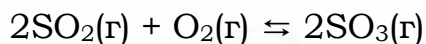
Изменение теплоемкости в интервале температур от 298 до 323 К можно считать постоянным.

2. Могут ли самопроизвольно протекать при стандартных условиях реакции:



Объясните влияние температуры на направление этих реакций.

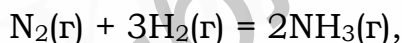
3. При $T = 600$ К в системе



равновесные концентрации веществ равны (моль/л): $C_{\text{SO}_2} = 4,4$; $C_{\text{O}_2} = 1,3$; $C_{\text{SO}_3} = 7,2$. Вычислите константу равновесия и ΔG_{600} (реакции). Сделайте вывод о направлении и глубине протекания процесса.

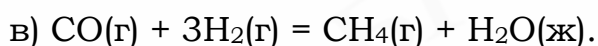
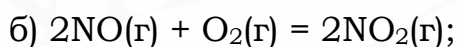
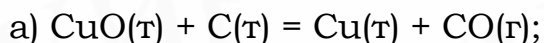
Вариант 5

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции



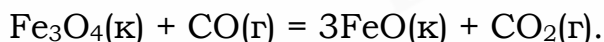
протекающей при $T = 1000$ К и $P = 1$ атм. Будет ли отличаться от этого значения тепловой эффект, если реакцию проводить при $V = \text{const}$? Ответ подтвердите расчетом.

2. Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии для реакций:



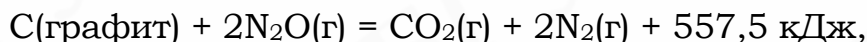
Как будет изменяться с повышением температуры значение K_p реакций, для которых $\Delta S < 0$ и протекающих самопроизвольно?

3. Определите, при какой температуре начнется реакция:



Вариант 6

1. Исходя из теплоты образования CO_2 , равной - 393,5 кДж/моль, и термохимического уравнения реакции



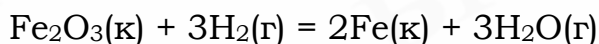
определите теплоту образования N_2O .

2. На основании термодинамических расчетов укажите направление реакции



при $P = 101$ кПа и $t = 500^\circ \text{C}$.

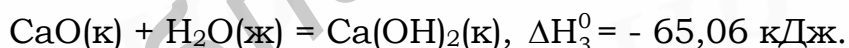
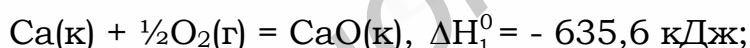
3. При какой температуре вероятность протекания реакции



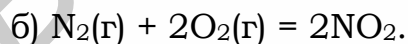
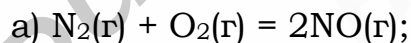
в обоих направлениях будет одинакова? Чему равно при этом значение K_p ?

Вариант 7

1. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$, используя следующие данные:

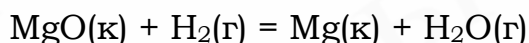


2. Определите возможность протекания при стандартных условиях реакций:



Можно ли получить какой-либо из указанных оксидов при высокой температуре? Ответ поясните.

3. Рассчитайте изменение изобарного потенциала и константу равновесия реакции

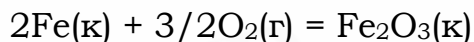


при стандартном давлении и температуре $T = 998 \text{ K}$.

Сделайте вывод о направлении и глубине протекания процесса в указанных условиях.

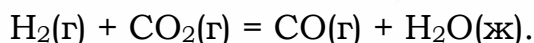
Вариант 8

1. Тепловой эффект реакции



при 18° С и $P = \text{const}$ равен - 823,3 кДж/моль. Определите Q_V для этой реакции при той же температуре.

2. Определите, как повлияет повышение температуры на термодинамическую вероятность протекания процесса



Ответ дайте на основании термодинамических расчетов.

3. Для реакции $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$ константы равновесия при 2300 К и 2600 К соответственно равны $1,69 \cdot 10^{-3}$ и $5,03 \cdot 10^{-3}$. Вычислите тепловой эффект реакции. Объясните, почему синтез оксидов азота из N_2 и O_2 возможен только при высоких температурах.

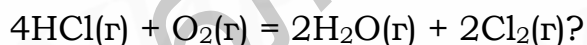
Вариант 9

1. Как изменится тепловой эффект реакции синтеза метанола

$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ при повышении температуры от $T_1 = 298$ К до $T_2 = 500$ К?

2. Определите знаки ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 для реакции $\text{AB(к)} + \text{B}_2(\text{г}) = \text{AB}_3(\text{к})$, если известно, что при 298 К она протекает самопроизвольно в прямом направлении.

3. При какой температуре наступит равновесие в системе

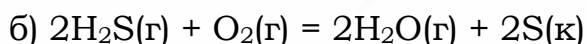
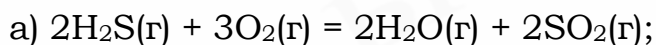


Хлор или кислород является более сильным окислителем и при каких температурах?

Вариант 10

1. При сжигании графита образовался оксид углерода (IV) массой 8,86 г. Тепловой эффект реакции $\Delta H = - 79,2$ кДж. Вычислите теплоту образования CO_2 .

2. Какая из двух реакций:

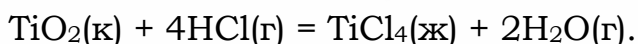


протекает с большей термодинамической вероятностью при стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом.

3. Вычислите температуру, при которой константа равновесия реакции $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$ равна единице. В каком направлении сместится равновесие в системе при температуре более низкой, чем найденная? Как изменится при этом значение K_p ?

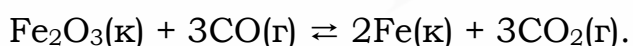
Вариант 11

1. На основании расчета покажите количественную связь между тепловыми эффектами при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$ реакции



2. Определите изменение энтропии при испарении 370 г диэтилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, если при атмосферном давлении $P = 101$ кПа его температура кипения равна 307,7 К, а молярная теплота испарения 27,2 кДж.

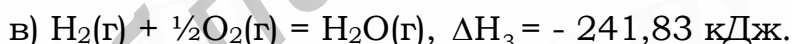
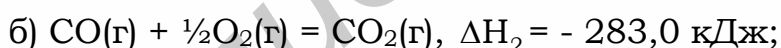
3. Вычислите константу равновесия при 25° С и стандартном давлении для реакции



Как изменится значение K_p при повышении температуры до 125° С?

Вариант 12

1. Составьте термохимическое уравнение реакции восстановления оксида железа (II) водородом, используя следующие данные:

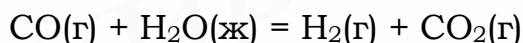


2. Определите возможность протекания реакции



при 2500 К, если известно, что для реакции $\Delta H_{298}^0 = 722,9$ кДж; $\Delta S_{298}^0 = 363,9$ Дж/К.

3. Константа равновесия реакции

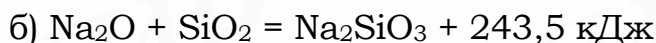
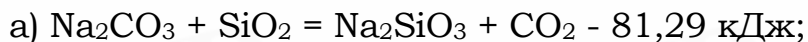


при температурах 737 и 927° С принимает значения 1,4 и 0,74 соответственно. Рассчитайте ΔH и ΔG этой реакции (зависимостью ΔH и ΔS от

температуры пренебречь). Укажите направление реакции при указанных температурах.

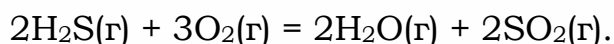
Вариант 13

1. На основании термохимических уравнений:



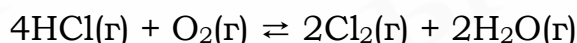
определите расход тепла на разложение 5 кг безводной соды на оксиды Na_2O и CO_2 .

2. Рассчитайте изменения энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 при 500°C в ходе реакции горения сероводорода



Охарактеризуйте влияние температуры на направление протекания указанной реакции.

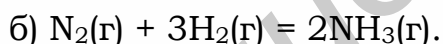
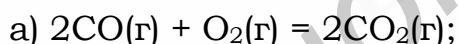
3. Для реакции



рассчитайте ΔH^0_{298} и значение константы равновесия при 1000 K , если при 960 K $K_p = 0,11$. Можно ли повышением температуры сместить равновесие в сторону увеличения выхода хлора?

Вариант 14

1. Найдите ΔG^0_{298} реакций:



Объясните, почему в ходе реакции (а) энтропия убывает. Как будет изменяться ΔG с ростом температуры для реакции (б), если изменение ΔH при этом незначительно?

2. Вычислите изменение энтропии при испарении 1 л H_2O при 100°C .

3. В системе $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$ при 500°C равновесные концентрации веществ равны (моль/л): 7,84 (H_2); 0,18 (I_2); 8,46 (HI). Вычислите константу равновесия и изменение свободной энергии Гиббса. Какой вывод можно сделать о глубине и направлении протекания реакции при указанной температуре?

Вариант 15

1. Сколько тепла выделится при сгорании 5 л (н. у.) сероводорода, если реакция выражается уравнением $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$?

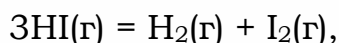
2. Уменьшится или увеличится энтропия при переходе воды в пар, графита в алмаз, кислорода в озон? Вычислите ΔS_{298}^0 для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых переходах.

3. Для реакции $\text{MgCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ определите температуру, при которой константа равновесия равна единице. В каком направлении сместится равновесие при температуре более низкой, чем найденная?

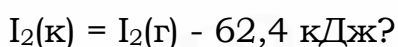
3.2. Вопросы для тестового контроля знаний

3.2.1. Вопросы с одним правильным ответом

1. Чему равно ΔH^0 (кДж) реакции

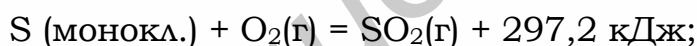


если известна теплота сублимации йода:



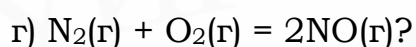
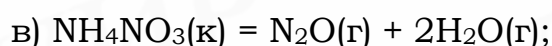
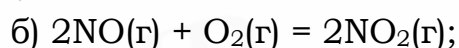
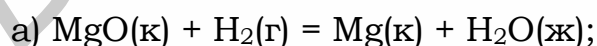
а) 115,6; б) - 115,6; в) 9,2; г) - 9,2.

2. Определите энтальпию превращения S (монокл.) \rightarrow S (ромб.) (кДж), исходя из следующих термохимических уравнений:



а) - 0,3; б) 0,3; в) - 594,1; г) 594,1.

3. Не производя вычислений, определите, для какой из реакций $\Delta S > 0$:



4. Учитывая, что $\text{NO}_2(\text{г})$ окрашен, а $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$ бесцветен, и исходя из знака изменения энтропии в реакции $2\text{NO}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$, предскажите, как изменится окраска в системе $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ с ростом температуры:

- а) усилится;
- б) ослабеет;
- в) не изменится;
- г) по данным задачи нельзя определить.

5. В каком из следующих случаев реакция возможна при любой температуре:

- а) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$;
- б) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$;
- в) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$;
- г) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$?

6. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то в каком из следующих случаев реакция может протекать самопроизвольно:

- а) $|\Delta H| > |T\Delta S|$;
- б) $|\Delta H| < |T\Delta S|$;
- в) $|\Delta H| = |T\Delta S|$;
- г) по данным задачи определить невозможно?

7. В каком из следующих случаев реакция неосуществима при любой температуре:

- а) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$;
- б) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$;
- в) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$;
- г) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$?

8. С повышением температуры значение константы равновесия реакции $2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ возрастает. Каков знак ΔH_{298}^0 этой реакции:

- а) $\Delta H_{298}^0 > 0$;
- б) $\Delta H_{298}^0 < 0$;
- в) по данным задачи нельзя определить?

9. Для некоторой самопроизвольно протекающей реакции с повышением температуры константа равновесия уменьшается. Каким изменением энтропии сопровождается реакция:

- а) $\Delta S > 0$;
- б) $\Delta S < 0$;
- в) по данным задачи невозможно определить?

10. Определите ΔG_{298}^0 (кДж/моль) процесса $\text{CaCO}_3(\text{т}) = \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$, если значения ΔG_{298}^0 (кДж/моль) для участвующих в реакции веществ равны: - 1233,6 (CaCO_3); - 646,9 (CaO); - 457,15 (CO_2). Возможен ли этот процесс в стандартных условиях:

- а) 129,6; нет;
- б) - 129,6; да;
- в) - 129,6; нет;
- г) 129,6; да?

3.2.2. Вопросы с несколькими правильными ответами

1. Какие из перечисленных величин являются функциями состояния:

- а) работа против внешних сил;
- б) внутренняя энергия;
- в) энтальпия;
- г) энергия Гиббса?

2. Какие из приведенных состояний веществ являются стандартными:

- а) $\text{H}_2(\text{г})$;
- б) $\text{I}_2(\text{г})$;
- в) $\text{C}(\text{графит})$;
- г) $\text{Br}_2(\text{ж})$?

3. От каких факторов зависит величина ΔH химической реакции:

- а) природа реагирующих веществ;
- б) температура;
- в) масса веществ;
- г) присутствие в системе катализатора?

4. Какие утверждения правильные:

- а) $S = f(T)$;
- б) $S \neq f(T)$;
- в) $\Delta S = S(\text{г}) - S(\text{ж}) > 0$;
- г) $\Delta S = S(\text{г}) - S(\text{ж}) < 0$?

5. Какие из приведенных равенств верны:

- а) $\Delta H^0(\text{H}_2) = 0$;
- б) $\Delta S^0(\text{Cu}) = 0$;
- в) $\Delta H^0(\text{O}_3) = 0$;
- г) $\Delta G^0(\text{O}_2) = 0$?

6. В каких случаях возможно самопроизвольное протекание химических реакций при стандартных условиях, если принять $|\Delta H^0| \gg |T\Delta S^0|$:

- а) $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$;
- б) $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 < 0$;
- в) $\Delta H^0 < 0$, $\Delta S^0 > 0$;
- г) $\Delta H^0 < 0$, $\Delta S^0 < 0$?

7. В каких случаях возможно протекание химической реакции, если принять $|\Delta H^0| < |T\Delta S^0|$:

- а) энергия Гиббса увеличивается;
- б) энергия Гиббса уменьшается;
- в) энтропия увеличивается, энтальпия увеличивается;
- г) энтропия уменьшается, энтальпия уменьшается?

8. Что является признаком равновесия в системе:

- а) $\Delta G_T^0 < 0$;
- б) $\Delta G_T^0 = 0$;
- в) $P = \text{const}$, $T = \text{const}$;
- г) $K = 1$?

9. Для некоторой реакции $\Delta G_T^0 > 0$. Какие из приведенных утверждений правильны:

- а) константа равновесия больше единицы;
- б) константа равновесия меньше единицы;
- в) в равновесной смеси преобладают исходные вещества;
- г) в равновесной смеси преобладают продукты реакции?

10. Каков знак ΔH^0 химической реакции и как изменится константа равновесия с повышением температуры, если реакция протекает самопроизвольно, а $\Delta S^0 > 0$:

- а) $\Delta H^0 > 0$, К увеличивается;
- б) $\Delta H^0 < 0$, К уменьшается;
- в) $\Delta H^0 > 0$, К уменьшается;
- г) $\Delta H^0 < 0$, К увеличивается?

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2000.
2. Общая химия в формулах, определениях, схемах / Под ред. В.Ф. Тикавого. – Мн.: Изд – во «Университетское», 1987.
3. Фримантл Л. М. Химия в действии: В 2 ч. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1991.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / Под ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 1988.
5. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. – М.: Изд – во «Экзамен», 1999.
6. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. – М.: Высш. шк., 1990.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Термодинамические характеристики
некоторых простых и сложных веществ

Вещество (состояние)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_{P, 298}^0$, Дж/моль·К
Ag (к)	0,00	42,44	25,44
Al (к)	0,00	28,33	24,35
Ag ₂ O (к)	-30,54	121,75	65,86
Al ₂ O ₃ (к)	-1675,69	50,92	79,04
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3441,80	239,20	259,41
As ₂ O ₃ (к)	-656,89	108,32	95,65
As ₂ O ₅ (к)	-921,32	105,44	116,52
Br ₂ (к)	30,91	245,37	36,07
BaO (к)	-553,54	70,29	46,99
BaCO ₃ (к)	-1210,85	112,13	85,35
C (алмаз)	1,83	2,37	6,11
C (графит)	0,00	5,74	8,54
CO (г)	-110,53	197,55	29,14
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	37,11
Ca (к)	0,00	41,63	26,36
CaCO ₃ (к)	-1206,83	91,7,00	83,47
CaO (к)	-635,09	39,70	42,05
Ca(OH) ₂ (к)	-985,12	83,39	87,49
Cl ₂ (г)	0,00	222,98	33,93
Cl ₂ O (г)	75,73	266,23	45,44
Cu (к)	0,00	33,14	24,43
CuO (к)	-162,00	42,63	42,30
Cu ₂ O (к)	-173,18	92,93	63,64
Cr (к)	0,00	23,64	23,35
Cr ₂ O ₃ (к)	-1140,56	81,17	104,52
CH ₃ OH (г)	201,00	239,76	44,13
CH ₃ OH (ж)	-238,57	126,69	81,60
CH ₄ (г)	-74,85	186,27	35,71
C ₂ H ₂ (г)	226,17	200,97	43,93
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	43,56
C ₂ H ₆ (г)	-84,78	229,65	52,64
C ₂ H ₅ OH (ж)	-227,12	161,11	111,96
C ₆ H ₆ (ж)	49,07	173,38	135,14
C ₆ H ₆ (г)	82,98	269,38	81,67
Fe (к)	0,00	27,15	24,98
FeO (к)	-264,85	60,75	49,92
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,16	87,45	103,75
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,13	146,19	150,79

Окончание приложения

Вещество (состояние)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_{P, 298}^0$, Дж/моль·К
H ₂ (г)	0,00	130,52	28,83
HBr (г)	-36,38	198,58	29,14
HCl (г)	-92,31	186,79	29,14
HI (г)	26,36	206,48	29,16
H ₂ O (к)	-291,85	39,33	–
H ₂ O (ж)	-285,83	69,95	75,30
H ₂ O (г)	-241,81	188,72	33,61
H ₂ S (г)	-20,60	205,70	33,44
I ₂ (т)	0,00	116,14	54,44
I ₂ (г)	62,43	206,60	36,90
Mg (к)	0,00	32,68	24,89
MgCO ₃ (к)	-1095,85	65,10	76,11
MgO (к)	-601,49	27,07	37,20
N ₂ (г)	0,00	191,50	29,12
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	35,10
NO (г)	91,26	210,64	29,85
NO ₂ (г)	34,19	240,06	36,66
N ₂ O (г)	82,01	219,33	68,62
N ₂ O ₄ (г)	11,11	304,35	79,16
O ₂ (г)	0,00	205,04	29,37
O ₃ (г)	142,26	238,82	39,25
P (белый)	0,00	41,09	23,82
PCl ₃ (г)	-287,02	311,71	71,84
PCl ₅ (г)	-374,89	364,47	112,97
S (ромб.)	0,38	32,55	23,64
S (монокл.)	0,00	31,92	22,68
SO ₂ (г)	-296,90	248,07	39,87
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	50,09
Si (к)	0,00	18,83	19,99
SiO ₂ (к)	-910,94	41,84	44,43
Sn (к)	0,00	51,55	26,99
SnO (к)	-285,98	56,48	44,35
SnO ₂ (к)	-580,74	52,30	52,59
Ti	0,00	30,63	25,02
TiO ₂ (к)	-944,75	50,33	55,04
TiCl ₄ (ж)	-804,16	252,40	145,20
ZnO (к)	-348,11	43,50	40,25
ZnS (к)	-205,18	57,66	45,36

Учебное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Методические указания
и индивидуальные задания
по курсу «Химия»
для студентов всех специальностей
и форм обучения БГУИР

Составители:

ЗАБЕЛИНА Ирина Анатольевна,
ПОЗНЯК Александр Анатольевич,
ЯСЮКЕВИЧ Людмила Владимировна

Редактор Н.А. Бебель

Корректор Е.Н. Батурчик

Подписано в печать 18.12.2003.	Формат 60×84 1/16.	Бумага офсетная.
Печать ризографическая.	Гарнитура Bookman.	Усл. печ. л.2,67..
Уч.-изд. л.2,0.	Тираж 800 экз.	Заказ 339.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Лицензия ЛП № 156 от 30.12.2002

Лицензия ЛВ № 509 от 03.08.2001

220013, Минск, П. Бровки, 6