

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра общей химии

541.1(07)
Ж676

Г.П. Животовская, Л.А. Сидоренкова, О.Н. Груба

**ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ
В КУРСЕ ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Челябинск
Издательство ЮУрГУ
2007

УДК 541.11(075.8) + 536.7(075.8)
Ж646

Одобрено
учебно-методической комиссией
физико-металлургического факультета

Рецензенты:
Э.А. Вансович, Е.Г. Турбина

Животовская, Г.П.
Ж646 Элементы химической термодинамики в курсе общей химии: учебное пособие / Г.П. Животовская, Л.А. Сидоренкова, О.Н. Груба. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 46 с.

ISBN

Учебное пособие, предназначенное для студентов инженерно-технических (нехимических) специальностей вузов, рекомендуется для самостоятельного изучения темы «Химическая термодинамика».

Учебное пособие содержит шесть вариантов контрольных заданий, содержащих качественные, полукачественные и расчётные задачи. Далее следует краткая теоретическая часть, в которой перечислены важнейшие понятия, закономерности, что позволяет студентам ознакомиться с материалом, и, наконец, разбираются конкретные примеры, аналогичные примерам и задачам, предложенным для самостоятельного решения.

В разработке пособия принимали участие Ю.С. Дворяшина, О.И. Качурина.

УДК 541.11(075.8) + 536.7(075.8)

ISBN

© Издательство ЮУрГУ, 2007

1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термодинамика рассматривает свойства макроскопических систем, состоящих из большого числа молекул, устанавливает возможность и пределы самопроизвольного протекания процесса в данном направлении.

Всякий объект термодинамического изучения является системой. *Термодинамическая система* – это вещество или совокупность взаимодействующих веществ, реально или мысленно выделенных из окружающей среды. Часть системы с определённым химическим составом, имеющая определённое агрегатное состояние, определённые свойства и отделённая от других частей системы поверхностью раздела является *фазой*.

Вещество имеет массу m и обладает определённым запасом внутренней энергии U .

Под *внутренней энергией* системы подразумевается общий её запас (включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию и т. д. – т. е. все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом). Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, так как нельзя привести систему в состояние, лишённое энергии. Для применения термодинамики к физическим и химическим процессам необходимо знать изменение внутренней энергии ΔU при переходе системы из одного состояния в другое.

Системы могут быть изолированными, закрытыми и открытыми.

Система изолирована, если она лишена возможности обмена массой (веществом) и энергией с окружающей средой ($\Sigma m_i = \text{const}$ и $\Sigma U_i = \text{const}$).

Система закрыта, если она обменивается энергией, но не обменивается веществом с окружающей средой, в закрытой системе $\Sigma m_i = \text{const}$, а $\Sigma U_i \neq \text{const}$.

Система открыта, если возможен обмен с окружающей средой и массой, и энергией. В этой системе $\Sigma m_i \neq \text{const}$ и $\Sigma U_i \neq \text{const}$.

Термодинамическое состояние системы (совокупность физических и химических свойств её) характеризуется *термодинамическими параметрами*. Ими являются давление, температура, объём, концентрация, энергия и др. Изменение параметра зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от того, каким путём, т. е. через какие промежуточные состояния система пришла в данное конечное состояние. Такой параметр является *функцией состояния*. Так, внутренняя энергия является функцией состояния.

Всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров, называется *термодинамическим процессом*. Процессы, протекающие при постоянном объёме, являются *изохорными*, при постоянном давлении – *изобарными*, при постоянной температуре – *изотермными*.

1.1. Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой. Применение первого закона термодинамики к химическим реакциям

З а д а н и е 1

Вариант 1. Почему изменение объёма $\Delta V = V_{\text{кон}} - V_{\text{исх}}$, давления $\Delta P = P_{\text{кон}} - P_{\text{исх}}$ и температуры $\Delta t = t_{\text{кон}} - t_{\text{исх}}$ определяются только начальным и конечным состояниями системы, а не промежуточными состояниями процесса?

Вариант 2. На что будет расходоваться энергия, подведённая в форме теплоты к закрытой системе, содержащей газ, если $P = \text{const}$?

Вариант 3. На что будет расходоваться энергия, подведённая в форме теплоты к закрытой системе, содержащей газ, если $V = \text{const}$?

Вариант 4. Реакция $S_{(\text{тв})} + \frac{3}{2} O_{2(\text{г})} = SO_{3(\text{г})} + Q$ протекает в две стадии:

1. $S_{(\text{тв})} + O_{2(\text{г})} = SO_{2(\text{г})} + Q_1$;
2. $SO_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} O_{2(\text{г})} = SO_{3(\text{г})} + Q_2$.

Указать, какие из нижеприведённых факторов не влияют на тепловой эффект реакции Q :

- 1) физическое состояние $S_{(\text{тв})}$;
- 2) физическое состояние $SO_{2(\text{г})}$;
- 3) физическое состояние $O_{2(\text{г})}$;
- 4) физическое состояние $SO_{3(\text{г})}$;
- 5) количество промежуточных стадий процесса.

Вариант 5. Указать, какие из приведённых ниже термодинамических величин являются функциями состояния, т. е. не зависят от пути перехода в данное состояние:

1. ΔU ;
2. ΔH ;
3. Q ;
4. A ;
5. P ;
6. V ;
7. T .

Вариант 6. Какая работа ($A > 0$ или $A < 0$) совершается в системе, в которой протекает реакция $2 H_{2(\text{г})} + O_{2(\text{г})} = 2 H_2O_{(\text{г})}$ (при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$)?

Примеры выполнения задания 1

В термодинамической системе по различным причинам может происходить изменение внутренней энергии. Согласно закону сохранения энергии энергия не создаётся и не уничтожается, но одна форма энергии может переходить в другую. Частным случаем закона сохранения энергии является первый закон термодинамики, который гласит: поглощённая системой теплота q расходуется на изменение внутренней энергии ΔU системы и на совершение ею работы против сил внешнего давления

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

В уравнении (1.1) величины ΔU , q и A имеют одну и ту же единицу измерения – кДж (килоджоуль).

Теплота q – это форма передачи энергии за счёт хаотического столкновения частиц двух соприкасающихся систем. Теплота не является функцией состояния, она зависит от пути протекания реакции.

Работа A – это форма передачи энергии при организованном, упорядоченном перемещении частиц под действием сил давления, поверхностного натяжения, электрических, магнитных и др. Работа так же, как теплота, не является функцией состояния и зависит от пути протекания процесса. Работа против сил, действующих на систему при $P = \text{const}$, выражается

$$A = P(V_2 - V_1) = P \Delta V, \quad (1.2)$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$ – изменение объёма системы.

В том случае, когда работа направлена на преодоление внешнего давления, изменение объёма $\Delta V > 0$, так как $V_2 > V_1$ (расширение системы), и работа будет величиной положительной $A > 0$.

При обратном процессе (сжатие системы) работа затрачивается извне $\Delta V < 0$, так как $V_2 < V_1$, поэтому работа является отрицательной величиной $A < 0$.

Для изобарно-изотермического процесса, применяя первый закон термодинамики (ур. (1.1)), получаем:

$$q = \Delta U + P\Delta V \quad \text{или} \quad q = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1),$$

перегруппируем члены уравнения следующим образом

$$q = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (1.3)$$

Введём новую термодинамическую функцию – энтальпию. *Энтальпия* H – это сумма внутренней энергии системы и энергии тел, поддерживающих постоянное давление в системе:

$$H = U + PV. \quad (1.4)$$

Внутренняя энергия U , давление P и объём V – функции состояния. Следовательно, энтальпия – тоже функция состояния.

Заменяя в ур. (1.3) $U_2 + PV_2$ энтальпией продуктов реакции H_2 и $U_1 + PV_1$ энтальпией исходных веществ реакции H_1 , получаем при $P = \text{const}$:

$$q = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.5)$$

Для процессов, протекающих при $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, поэтому $A = 0$ и ур. (1.1) можно записать

$$q = \Delta U, \quad (1.6)$$

где $\Delta U = U_2 - U_1$ – изменение внутренней энергии.

Таким образом, теплота процесса при постоянном давлении ($P = \text{const}$) характеризуется изменением энтальпии (уравнение (1.5)), а при постоянном объёме ($V = \text{const}$) – изменением внутренней энергии (уравнение (1.6)).

Из ур. (1.5) и (1.6) следует, что для изохорного и изобарного процессов теплота процесса приобретает свойства функции состояния. В этом случае $q = -Q_p$ и $q = -Q_v$ называют тепловыми эффектами.

Тепловой эффект – это количество теплоты, выделенной или поглощённой в результате данного физико-химического процесса, при условии: 1) P – , V – и T – const ; 2) единственным видом работы, совершаемой системой, является работа, связанная с действием внешнего давления на систему.

Химические реакции приводят к превращению одних веществ в другие. Это связано с перестройкой электронных структур атомов и молекул, в результате чего внутренняя энергия веществ и всей системы в целом может измениться, по-

этому химические реакции, а также процессы, в которых происходит изменение фазового состояния вещества, протекают с выделением или поглощением тепла.

Экзотермические реакции протекают с выделением теплоты. Для таких реакций Q_p и $Q_v > 0$; ΔH и $\Delta U < 0$, т. е. если в ходе реакции тепло выделяется, то энтальпия и внутренняя энергия системы уменьшаются

Эндотермические реакции протекают с поглощением теплоты. Для них Q_p и $Q_v < 0$; ΔH и $\Delta U > 0$, т. е. если в ходе реакции тепло поглощается, то энтальпия и внутренняя энергия системы увеличиваются. Таким образом,

$$Q_p = -\Delta H, \quad Q_v = -\Delta U. \quad (1.7)$$

Пример 1. Почему изменение внутренней энергии ΔU является функцией состояния?

Допустим, что в предполагаемой изолированной системе внутренняя энергия не является функцией состояния, а зависит от пути протекания процесса. Тогда при переходе системы из состояния 1 (начального) в состояние 2 (конечное) по одному пути 1AB2 (см. рисунок) изменение внутренней энергии равно $\Delta U^* = U_2 - U_1$, а обратно, из состояния 2 в состояние 1 по другому пути 2FEDC1 $\Delta U^{**} = U_1 - U_2$. Согласно допущению величины ΔU^* и ΔU^{**} различны ($\Delta U^* - \Delta U^{**} \neq 0$). Это значит, что в зависимости от пути прохождения процесса можно получить выигрыш энергии из «ничего» и потерю, бесследное исчезновение энергии. Но в изолированной системе энергия постоянна. Следовательно, наше предположение ошибочно, и внутренняя энергия является функцией состояния.

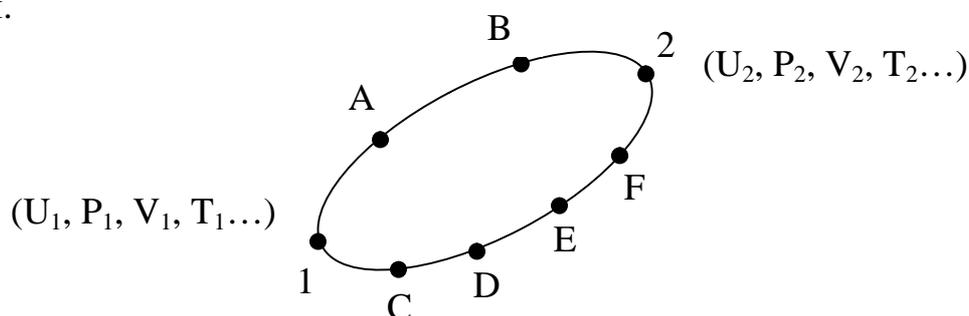


Рис. 1. Изменение состояния системы (точки A, B, C, D, E и F соответствуют различным промежуточным состояниям)

То же самое можно сказать об изменении объема, температуры и давления системы.

Пример 2. Изобарно-изотермические процессы протекают по уравнениям:

1. $3 \text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2 \text{NH}_{3(r)}$;
2. $\text{N}_2\text{O}_{4(r)} = 2 \text{NO}_{2(r)}$.

Определить, в каком из предложенных случаев работа совершается над системой, а в каком система сама совершает работу?

Для изобарно-изотермических процессов $A \neq 0$. Так, в ходе реакции 1 объем системы уменьшается, поскольку объем продуктов реакции V_2 (2 моль газа) меньше объема исходных веществ V_1 (4 моль газа). В этом случае внешнее давление совершает работу над системой, $A < 0$ (работа сжатия).

Во второй реакции объём продуктов реакции V_2 (2 моль газа) больше объёма исходных веществ V_1 (1 моль газа), значит, система совершает работу против сил внешнего давления, $A > 0$ (работа расширения).

1.2. Термохимия. Закон Гесса

З а д а н и е 2

Вариант 1. Рассчитать тепловой эффект реакции образования 1 моль газообразного аммиака на основании следующих данных:

- $4 \text{NH}_{3(\text{г})} + 3 \text{O}_{2(\text{г})} = 2 \text{N}_{2(\text{г})} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}, \quad \Delta H_1 = -1266,0 \text{ кДж};$
- $2 \text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}, \quad \Delta H_2 = -483,6 \text{ кДж}.$

Вариант 2. Вычислить тепловой эффект Q реакции



исходя из тепловых эффектов следующих реакций:

- $4 \text{MnO}_{2(\text{тв})} = 2 \text{Mn}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} - 213,7 \text{ кДж};$
- $6 \text{Mn}_2\text{O}_{3(\text{тв})} = 4 \text{Mn}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} - 165,1 \text{ кДж}.$

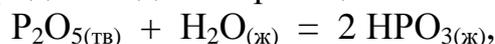
Вариант 3. Вычислить ΔH реакции



используя следующие термохимические данные:

- $\text{KClO}_{3(\text{тв})} = \text{KCl}_{(\text{тв})} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(\text{г})}, \quad \Delta H_1 = -49,4 \text{ кДж};$
- $\text{KClO}_{4(\text{тв})} = \text{KCl}_{(\text{тв})} + 2 \text{O}_{2(\text{г})}, \quad \Delta H_2 = +33 \text{ кДж}.$

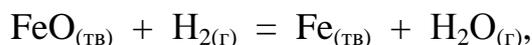
Вариант 4. Определить количество теплоты, выделившейся при взаимодействии фосфорного ангидрида с водой по реакции



используя следующие термохимические данные:

- $2 \text{P}_{(\text{тв})} + \frac{5}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{P}_2\text{O}_{5(\text{тв})} + 1549,0 \text{ кДж};$
- $2 \text{P}_{(\text{тв})} + 3 \text{O}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2 \text{HPO}_{3(\text{ж})} + 1964,8 \text{ кДж};$
- $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 44,0 \text{ кДж}.$

Вариант 5. Вычислить тепловой эффект реакции восстановления оксида железа FeO водородом



используя следующие термохимические данные:

- $\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}, \quad \Delta H_1 = -13,2 \text{ кДж};$
- $\text{CO}_{(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}, \quad \Delta H_2 = -283,0 \text{ кДж};$
- $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}, \quad \Delta H_3 = -241,8 \text{ кДж}.$

Вариант 6. Рассчитать ΔH реакции



используя следующие термохимические данные:

- $\text{S}_{(\text{монокл})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})} + 297,0 \text{ кДж};$
- $\text{CS}_{2(\text{ж})} + 3 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2 \text{SO}_{2(\text{г})} + 1109,0 \text{ кДж};$
- $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 393,0 \text{ кДж}.$

Примеры выполнения задания 2

Тепловые эффекты реакций можно определить экспериментально и с помощью термохимических расчётов. При расчётах используют *термохимические уравнения*. Это уравнения химических реакций, в правой части которых указан тепловой эффект.

Термохимические расчёты проводят на основе *закона Гесса*: тепловой эффект реакции (при $P - , V - \text{const}$ или $T - , P - \text{const}$) не зависит от пути, по которому проходит процесс, а определяется только природой исходных веществ и продуктов реакции и их состоянием.

Согласно закону Гесса при расчётах с термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с алгебраическими, т. е. переносить члены уравнения из одной части в другую, складывать, вычитать и т. д.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловые эффекты химических реакций, процессов растворения и фазовых превращений.

К фазовым превращениям относятся процессы, связанные с переходом из одного агрегатного состояния в другое (сублимация, испарение, плавление и др.), а также переход из аморфного состояния в кристаллическое, превращение одной модификации в другую и т. д. Фазовые превращения записываются в виде уравнений, подобных термохимическим:



2) переход из аморфного состояния в кристаллическое:



При фазовых превращениях «твёрдое вещество» \rightarrow «жидкость» \rightarrow «газ» теплота поглощается, т. е. это процессы эндотермические $Q < 0, \Delta H > 0$ потому, что каждое последующее состояние по сравнению с предыдущим характеризуется увеличением подвижности частиц, образующих вещество. Такая возрастающая подвижность частиц связана с частичным разрывом связей в структуре вещества, что требует затраты энергии. Обратный переход сопровождается выделением теплоты – процессы экзотермические $Q > 0, \Delta H < 0$.

Переход вещества из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается выделением тепла ($Q > 0, \Delta H < 0$), что связано с упрочнением связи. Если кристаллическое вещество превращается в аморфное, то теплота поглощается ($Q < 0, \Delta H > 0$), эта теплота идёт на разрушение кристаллической решётки.

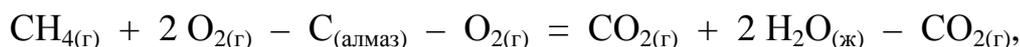
Пример 1. Определить тепловой эффект (Q) реакции получения алмазов



если известны тепловые эффекты следующих реакций:



Уравнение интересующей нас реакции синтеза алмаза получается вычитанием уравнения 2 из уравнения 1:



после приведения подобных членов в уравнении, получим



Искомый тепловой эффект определяется аналогичным образом:

$$\Delta H_{\text{р-ии}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -890,3 + 393,0 = -497,3 \text{ кДж},$$

т. е. это экзотермический процесс, при котором выделяется 497,3 кДж тепла ($Q = +497,3 \text{ кДж}$).

Пример 2. Вычислить ΔH реакции

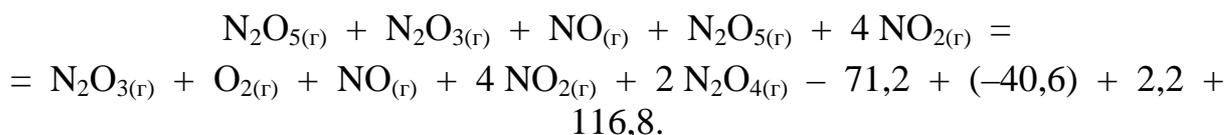


если она осуществляется через промежуточные стадии:

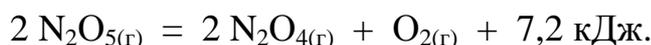
1. $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{3(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} - 71,2 \text{ кДж};$
2. $\text{N}_2\text{O}_{3(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})} - 40,6 \text{ кДж};$
3. $\text{NO}_{(\text{г})} + \text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})} = 3 \text{NO}_{2(\text{г})} + 2,2 \text{ кДж};$
4. $4 \text{NO}_{2(\text{г})} = 2 \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} + 116,8 \text{ кДж}.$

Будет ли эта реакция экзо- или эндотермической?

Чтобы найти тепловой эффект Q реакции, воспользуемся законом Гесса. Для этого суммируем уравнения (1, 2, 3 и 4)



После приведения подобных членов в уравнении, получим

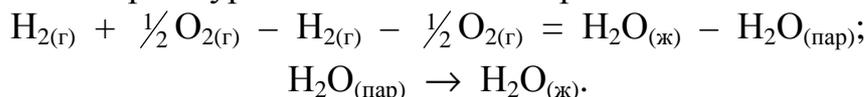


Таким образом, $Q = +7,2 \text{ кДж}$, $\Delta H = -7,2 \text{ кДж}$, т. е. данная реакция экзотермическая.

Пример 3. Определить тепловой эффект превращения 1 моль водяного пара в жидкую воду, если образование водяного пара и воды протекает по уравнениям:

1. $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} + 241,8 \text{ кДж};$
2. $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 285,8 \text{ кДж}.$

Для нахождения теплового эффекта превращения 1 моль водяного пара в воду необходимо из второго уравнения вычесть первое:



То же самое сделаем с тепловыми эффектами предложенных реакций:

$$285,8 - 241,8 = +44,0 \text{ кДж}.$$

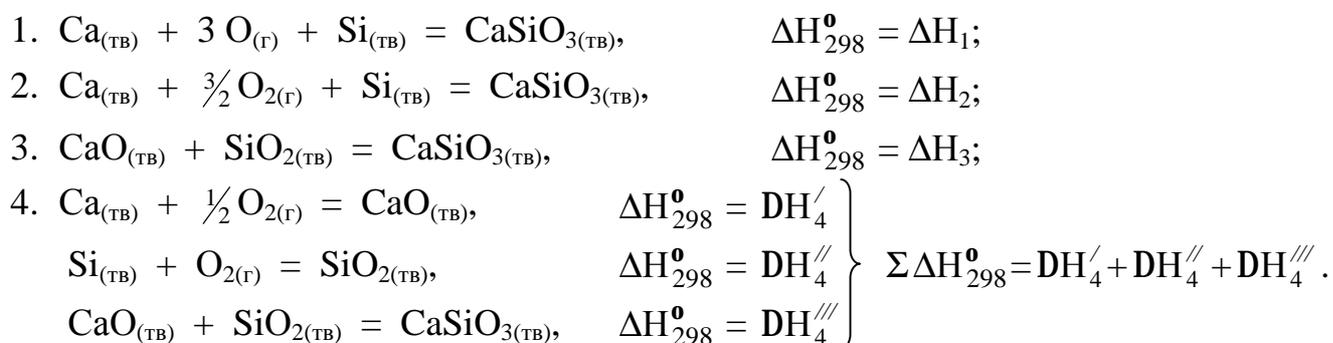
Таким образом, разница между тепловыми эффектами реакций 2 и 1 соответствует тепловому эффекту превращения 1 моль водяного пара в воду:



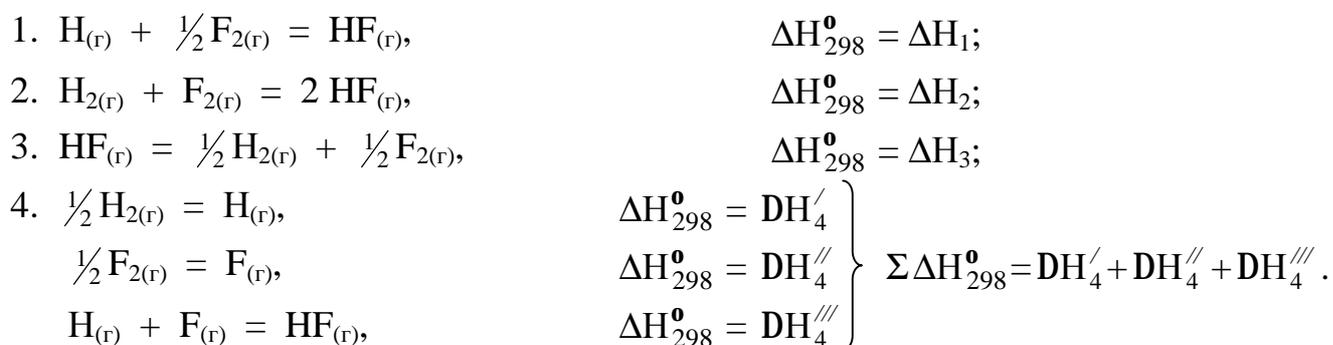
1.3. Энтальпия образования соединений

Задание 3

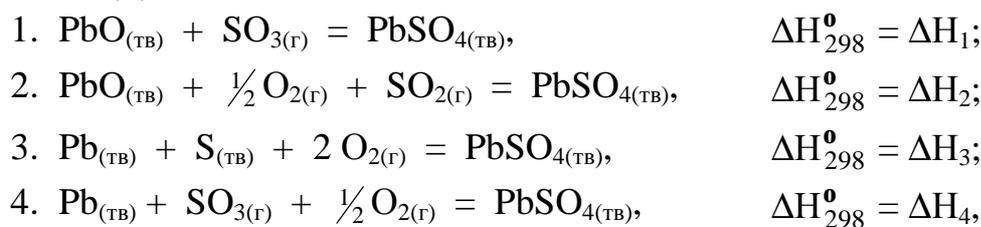
Вариант 1. Выбрать из приведённых ниже реакций те, ΔH которых равно ΔH_{298}° образования $\text{CaSiO}_{3(\text{ТВ})}$:



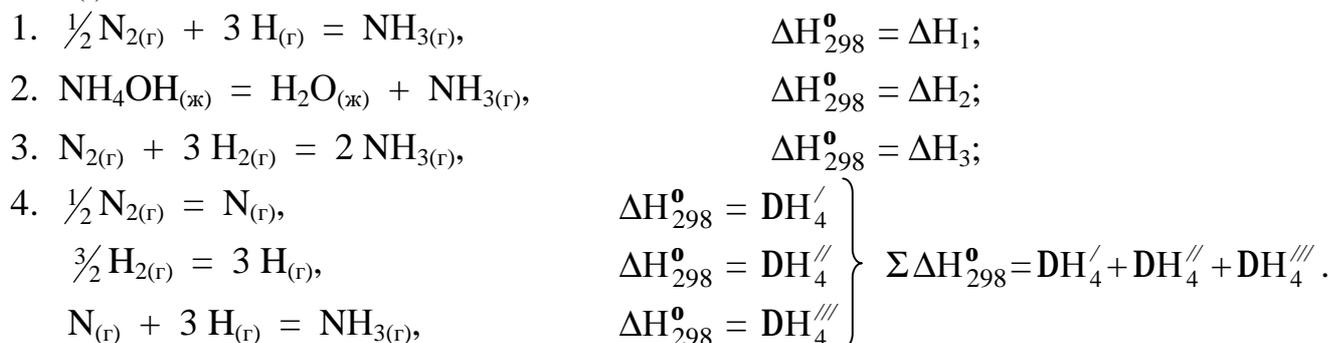
Вариант 2. Указать, ΔH каких реакций равно ΔH_{298}° образования $\text{HF}_{(\text{Г})}$:



Вариант 3. Обосновать, ΔH какой реакции равно ΔH_{298}° образования $\text{PbSO}_{4(\text{ТВ})}$:



Вариант 4. Определить, в каких реакциях ΔH равно ΔH_{298}° образования $\text{NH}_{3(\text{Г})}$:



Вариант 5. Найти, в каких реакциях ΔH равно ΔH_{298}° образования $\text{HCl}_{(г)}$:

1. $\text{H}_{(г)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(г)} = \text{HCl}_{(г)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_1;$
2. $2 \text{HCl}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_2;$
3. $\frac{1}{2} \text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{(г)} = \text{HCl}_{(г)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_3;$
4. $\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{H}_{2(г)} = \text{H}_{(г)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \text{DH}'_4 \\ \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(г)} = \text{Cl}_{(г)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \text{DH}''_4 \\ \text{H}_{(г)} + \text{Cl}_{(г)} = \text{HCl}_{(г)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \text{DH}'''_4 \end{array} \right\} \Sigma \Delta H_{298}^{\circ} = \text{DH}'_4 + \text{DH}''_4 + \text{DH}'''_4 .$

Вариант 6. Обосновать, ΔH каких реакций равно ΔH_{298}° образования $\text{NaOH}_{(тв)}$:

1. $\text{Na}_{(тв)} + \text{O}_{(г)} + \text{H}_{(г)} = \text{NaOH}_{(тв)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_1;$
2. $\text{Na}_{(тв)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(г)} = \text{NaOH}_{(тв)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_2;$
3. $\text{Na}_2\text{O}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2 \text{NaOH}_{(тв)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_3;$
4. $\left. \begin{array}{l} \text{Na}_{(тв)} + \frac{1}{4} \text{O}_{2(г)} = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O}_{(тв)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \text{DH}'_4 \\ \frac{1}{2} \text{H}_{2(г)} + \frac{1}{4} \text{O}_{2(г)} = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{(ж)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \text{DH}''_4 \\ \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O}_{(тв)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{NaOH}_{(тв)}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \text{DH}'''_4 \end{array} \right\} \Sigma \Delta H_{298}^{\circ} = \text{DH}'_4 + \text{DH}''_4 + \text{DH}'''_4 .$

Примеры выполнения задания 3

Под энтальпией образования соединения (ΔH_{298}° обр) понимают изменение энтальпии для реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ. При этом энтальпия образования простых веществ (N_2 , O_2 , H_2 , $\text{C}_{\text{графит}}$ и др.) принимается равной нулю. Стандартная энтальпия образования вычисляется при стандартных условиях: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (298 K) и $P = 1\text{ атм}$, обозначается ΔH_{298}° и измеряется в кДж/моль.

Энтальпия образования химического соединения равна по абсолютной величине и противоположна по знаку *энтальпии разложения* этого соединения на простые вещества при стандартных условиях, т. е. $\Delta H_{298}^{\circ}\text{обр} = -\Delta H_{298}^{\circ}\text{разл}$ (закон Лавуазье-Лапласа).

Пример 1. Выбрать из приведённых ниже уравнений то, которое соответствует энтальпии образования сульфата алюминия:

1. $2 \text{Al}_{(тв)} + 3 \text{S}_{(тв)} + 12 \text{O}_{(г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(тв)}, \quad \Delta H_1;$
2. $\text{Al}_2\text{O}_{3(тв)} + 3 \text{SO}_{3(г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(тв)}, \quad \Delta H_2;$
3. $2 \text{Al}_{(тв)} + 3 \text{S}_{(тв)} + 6 \text{O}_{2(г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(тв)}, \quad \Delta H_3;$
4. $\text{Al}_2\text{O}_{3(тв)} + 3 \text{S}_{(тв)} + 9 \text{O}_{(г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(тв)}, \quad \Delta H_4.$

Из всех предложенных уравнений реакций только энтальпия реакции 3 соответствует энтальпии образования одного моля $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(тв)}$ из простых веществ. В других уравнениях (1, 2 и 4) при образовании одного моля $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(тв)}$ участвуют

либо сложные вещества (уравнение 2), либо атомарный кислород (уравнение 1), либо то и другое вместе (уравнение 4). Итак, $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{тв})) = \Delta H_3$.

Пример 2. Определить, чему равна ΔH_{298}° обр для $\text{KClO}_3(\text{тв})$, $\text{HF}(\text{г})$, $\text{NO}(\text{г})$, $\text{HCN}(\text{г})$ и $\text{CuSO}_4(\text{тв})$, если

1. $\text{K}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{г}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{KClO}_3(\text{тв}), \quad \Delta H_1 = -391,2 \text{ кДж};$
2. $\text{H}_2(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г}) = 2 \text{HF}(\text{г}), \quad \Delta H_2 = -546,6 \text{ кДж};$
3. $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г}) = \text{NO}(\text{г}), \quad \Delta H_3 = +90,4 \text{ кДж};$
4. $\text{HCN}(\text{г}) = \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г}), \quad \Delta H_4 = -130,5 \text{ кДж};$
5. $\text{CuSO}_4(\text{тв}) = \text{Cu}(\text{тв}) + \text{S}(\text{тв}) + 2 \text{O}_2(\text{г}), \quad \Delta H_5 = +771,1 \text{ кДж}.$

Для KClO_3 и NO приведённые значения ΔH_1 и ΔH_3 равны значениям ΔH_{298}° обр для этих соединений, т. е. $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{KClO}_3) = -391,2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{NO}) = +90,4 \text{ кДж/моль}$, потому, что ΔH приведённых реакций соответствуют образованию одного моля вещества из простых веществ. Энтальпия образования ΔH_{298}° для одного моля HF составляет $\frac{1}{2}\Delta H_2$, т. е. $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{HF}) = -273,3 \text{ кДж/моль}$. Для HCN и CuSO_4 приведённые значения ΔH реакций (ΔH_4 и ΔH_5) соответствуют энтальпиям разложения этих соединений, поэтому ΔH_{298}° обр для HCN и CuSO_4 равны по абсолютной величине и противоположны по знаку значениям ΔH_4 и ΔH_5 , т. е. $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{HCN}) = +130,5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CuSO}_4) = -771,1 \text{ кДж/моль}$.

По энтальпии образования соединения можно найти энергию химической связи и наоборот.

Пример 3. Рассчитать энергию связи $\text{N}-\text{H}$ в молекуле NH_3 , если для NH_3 $\Delta H_{298}^{\circ} = -45,9 \text{ кДж/моль}$, а ΔH диссоциации молекул N_2 и H_2 на атомы соответственно равны $\Delta H_1 = 961,8$ и $\Delta H_2 = 431,8 \text{ кДж/моль}$.

Образование NH_3 из простых веществ ($\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{г}) = \text{NH}_3(\text{г})$) можно представить в виде следующих стадий: диссоциация N_2 и H_2 на атомы и образование NH_3 из атомов. Составляем термохимические уравнения:

1. $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г}) = \text{N}(\text{г}), \quad \Delta H'_1 = \frac{1}{2}\Delta H_1 = 480,9 \text{ кДж};$
2. $\frac{3}{2}\text{H}_2(\text{г}) = 3 \text{H}(\text{г}), \quad \Delta H'_2 = \frac{3}{2}\Delta H_2 = 647,7 \text{ кДж};$
3. $\text{N}(\text{г}) + 3 \text{H}(\text{г}) = \text{NH}_3(\text{г}), \quad \Delta H_3 = ?$

Суммируем уравнения (1), (2), (3) и получаем:



В соответствии с законом Гесса, алгебраическая сумма ΔH промежуточных стадий образования NH_3 из простых веществ равна ΔH_{298}° для NH_3 , т. е. $\frac{1}{2}\Delta H_1 + \frac{3}{2}\Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_{298}^{\circ}$ или, подставляя значения, $480,9 + 647,7 + \Delta H_3 = -45,9 \text{ кДж}$. Отсюда находим ΔH_3 образования аммиака из атомов: $\Delta H_3 = -1164,5 \text{ кДж}$.

Молекула аммиака имеет три связи N–H. Следовательно, средняя энергия каждой связи N–H составляет

$$D_{H_{cp}} = -\frac{1164,5}{3} = -388,2 \text{ кДж.}$$

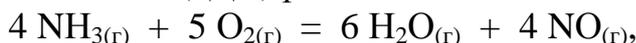
Рассмотрев энтальпии образования некоторых соединений, видим, что чем больше разнятся между собой элементы, входящие в состав данного соединения по значению относительной электроотрицательности (ОЭО), тем меньше величина энтальпии образования. В то же время разность значений относительных электроотрицательностей (Δ ОЭО) элементов качественно определяет вид химической связи между ними. А именно, соединения с ионной связью образованы элементами, у которых эта разность наибольшая (Δ ОЭО > 2). Ковалентные соединения с полярной связью образуются между элементами, имеющими Δ ОЭО \leq 2, а с неполярной связью – при Δ ОЭО = 0. Отсюда следует, что при переходе от молекул с ковалентной неполярной связью к молекулам с ковалентной полярной связью, а затем с ионной, величина энтальпии образования должна уменьшаться. Так, например, согласно данным таблицы, наблюдаем, что от LiCl к CCl₄ Δ ОЭО уменьшается. Следовательно, уменьшается полярность связи и в той же последовательности возрастает величина энтальпии образования.

Вещество	LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄
Δ ОЭО	2,0	1,5	1,0	0,5
ΔH_{cb}° , рассчитанная на одну связь Э–Cl, кДж	–408,3	–233,8	–134,3	–33,2

1.4. Следствие из закона Гесса. Термохимические расчёты

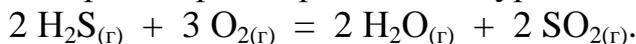
З а д а н и е 4

Вариант 1. Вычислить ΔH° (кДж) реакции



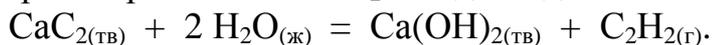
используя величины ΔH_{298}° (кДж/моль) из приложения (табл. 1).

Вариант 2. Горение сероводорода протекает по уравнению



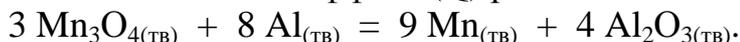
Вычислить ΔH_{298}° (кДж/моль) для H₂S, если ΔH° реакции равно –1037,0 кДж. Необходимые для расчёта энтальпии образования веществ использовать из приложения (табл. 1).

Вариант 3. При растворении 16 г CaC₂ в воде выделяется 31,3 кДж теплоты



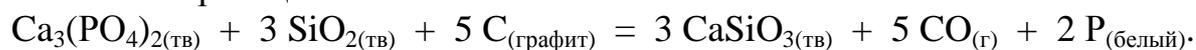
Определить ΔH_{298}° (кДж/моль) для вещества Ca(OH)₂. Энтальпии образования всех других соединений использовать из приложения (табл. 1).

Вариант 4. Вычислить тепловой эффект (Q) реакции



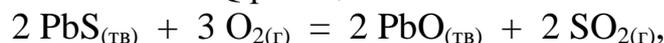
Необходимые для расчёта величины ΔH_{298}° реагирующих веществ и продуктов реакции использовать из приложения (табл. 1).

Вариант 5. Используя величины ΔH_{298}° (кДж/моль) из приложения (табл. 1), вычислить ΔH° реакции



Будет ли эта реакция экзо- или эндотермической?

Вариант 6. Вычислить ΔH° и Q реакции



используя величины ΔH_{298}° (кДж/моль) из приложения (табл. 1). Определить, будет ли эта реакция экзо- или эндотермической?

Примеры выполнения задания 4

Зная стандартные энтальпии образования химических соединений, тепловой эффект реакции можно рассчитать, пользуясь следствием из закона Гесса.

Согласно следствию из закона Гесса для процессов, которые протекают при $P = \text{const}$, тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ, взятых с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

Для реакции, представленной в общем виде

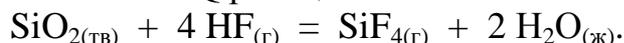


тепловой эффект в математической форме записывается следующим образом:

$$-Q_p = \Delta H_p = [c \Delta H_{298}^{\circ}(C) + d \Delta H_{298}^{\circ}(D)] - [a \Delta H_{298}^{\circ}(A) + b \Delta H_{298}^{\circ}(B)], \quad (1.9)$$

где Q_p и ΔH_p – тепловой эффект и изменение энтальпии реакции соответственно; ΔH_{298}° – стандартные энтальпии образования исходных веществ А и В и продуктов реакции С и D; a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты, соответствующие исходным веществам и продуктам реакции.

Пример 1. Вычислить ΔH° и Q реакции:



Определить, будет ли эта реакция экзо- или эндотермической?

Находим значения ΔH_{298}° (стандартных энтальпий) веществ, участвующих в реакции, в приложении (табл. 1).

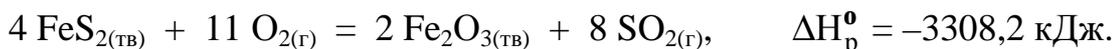
Вещество	$\text{SiO}_2(\text{тв})$	$\text{HF}_{(\text{г})}$	$\text{SiF}_{4(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
ΔH_{298}° , кДж/моль	-910,9	-273,3	-1614,9	-285,8

Согласно следствию из закона Гесса (уравнение (1.9)) находим

$$\begin{aligned} \Delta H_p^{\circ} &= [\Delta H_{298}^{\circ}(\text{SiF}_{4(\text{г})}) + 2 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})] - [\Delta H_{298}^{\circ}(\text{SiO}_2(\text{тв})) + 4 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{HF}_{(\text{г})})] = \\ &= -1614,9 + 2(-285,8) + 910,9 - 4(-273,3) = -1614,9 - 571,6 + 910,9 + 1093,2 = \\ &= -182,4 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$Q_p = -\Delta H_p^\circ$. Отсюда $Q_p = +182,4$ кДж. Данная реакция экзотермическая.

Пример 2. Найти ΔH_{298}° для $SO_{2(г)}$, если для реакции



В приложении (табл. 1) находим $\Delta H_{298}^\circ (Fe_2O_{3(тв)}) = -822,2$, $\Delta H_{298}^\circ (FeS_{2(тв)}) = -177,4$ кДж/моль. Согласно ур. (1.9)

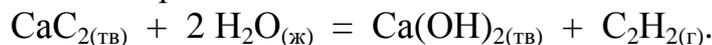
$$\Delta H_p^\circ = [2\Delta H_{298}^\circ (Fe_2O_{3(тв)}) + 8\Delta H_{298}^\circ (SO_{2(г)})] - 4\Delta H_{298}^\circ (FeS_{2(тв)}),$$

отсюда $\Delta H_{298}^\circ (SO_{2(г)}) = \frac{1}{8} \Delta H_p^\circ - \frac{1}{4} \Delta H_{298}^\circ (Fe_2O_{3(тв)}) + \frac{1}{2} \Delta H_{298}^\circ (FeS_{2(тв)})$.

После подстановки

$$\Delta H_{298}^\circ (SO_{2(г)}) = \frac{1}{8}(-3308,2) - \frac{1}{4}(-822,2) + \frac{1}{2}(-177,4) = -413,5 + 205,5 - 88,7 = -296,7 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3. Вычислить, сколько теплоты выделится при взаимодействии 100 г карбида кальция с водой по реакции



В приложении (табл. 1) находим ΔH_{298}° для веществ, участвующих в реакции.

Вещество	$CaC_{2(тв)}$	$H_2O_{(ж)}$	$Ca(OH)_{2(тв)}$	$C_2H_{2(г)}$
ΔH_{298}° , кДж/моль	-59,8	-285,8	-985,1	+226,8

По ур. (1.9) находим ΔH° реакции

$$\Delta H_p^\circ = [\Delta H_{298}^\circ (Ca(OH)_{2(тв)}) + \Delta H_{298}^\circ (C_2H_{2(г)})] - [\Delta H_{298}^\circ (CaC_{2(тв)}) + 2\Delta H_{298}^\circ (H_2O_{(ж)})] = -985,1 + 226,8 + 59,8 - 2(-285,8) = -126,9 \text{ кДж,}$$

поскольку $Q_p = -\Delta H_p^\circ$, то $Q_p = +126,9$ кДж.

Такое количество теплоты выделится при взаимодействии одного моля CaC_2 , т. е. 64,1 г. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 64,1 \text{ г } CaC_2 & - & 126,9 \text{ кДж;} \\ 100,0 \text{ г } CaC_2 & - & Q_x, \end{array}$$

откуда $Q_x = \frac{100,0 \cdot 126,9}{64,1} = 196,5 \text{ кДж.}$

1.5. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа

З а д а н и е 5

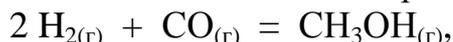
Вариант 1. Найти ΔH_p° образования аммиака по реакции



при нормальном давлении и 1000 К, используя данные табл. 1, 2 приложения.

Вариант 2. Рассчитать ΔH_p° для процесса получения 102 кг оксида алюминия (корунда) $Al_2O_{3(тв)}$ при 600 К, используя данные приложения (табл. 1, 2).

Вариант 3. Для реакции синтеза метилового спирта



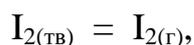
определить зависимость изменения энтальпии реакции от температуры при постоянном давлении, используя данные приложения (табл. 1, 2).

Вариант 4. Для реакции получения циклогексана



вычислить изменение энтальпии при 500 К, если известно, что при температуре 150 °С при гидрировании 78 г бензола выделяется 212 752 Дж тепла ($P = 1$ атм). При расчетах используйте данные приложения (табл. 2).

Вариант 5. Определить ΔH_p° возгонки кристаллического йода при 380 К:



используя данные приложения (табл. 1, 2).

Вариант 6. Теплота диссоциации (разложения) карбоната кальция по реакции



при 900 °С равна $-166,1$ кДж. Вывести уравнение зависимости ΔH_p° разл (CaCO_3) от температуры при постоянном давлении. Определить количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000 °С. При расчетах используйте данные приложения (табл. 2).

Примеры выполнения задания 5

В справочных таблицах энтальпии образования сложных веществ обычно приводятся для стандартных условий (ΔH_{298}° при $P = 1$ атм, $T = 298$ К). Однако, многие химические реакции протекают при температурах и давлениях, отличающихся от стандартных (ΔH_T^P); поэтому возможность определения теплового эффекта процесса при заданных условиях (температуре, давлении) только лишь расчетным путем имеет большое практическое значение.

Зависимость теплового эффекта реакции при постоянном давлении от температуры описывается дифференциальным уравнением Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta C_p^\circ, \quad (1.10)$$

т.е. температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса. Здесь ΔC_p° – изменение общей теплоемкости системы в результате полного протекания реакции при постоянной температуре.

Из уравнения (1.10) следует, что знак температурного коэффициента теплового эффекта определяется знаком ΔC_p° ; при $\Delta C_p^\circ > 0$ тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры, $\Delta C_p^\circ < 0$ уменьшается, и наконец, при $\Delta C_p^\circ = 0$ он не зависит от температуры.

Для произвольной химической реакции (1.8) ΔC_p^0 можно определить как разность между суммарной теплоемкостью продуктов реакции и суммарной теплоемкостью исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta C_p^0 = [d c_p^0(D) + c c_p^0(C)] - [a c_p^0(A) + b c_p^0(B)], \quad (1.11)$$

где c_p^0 – молярные изобарные теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции.

Зависимость теплоемкости от температуры $c_p^0(T)$ чаще всего выражают эмпирическим уравнением вида:

$$c_p^0 = a_0 + a_1 T + a_{-2} T^{-2} + a_2 T^2, \quad (1.12)$$

где a_0, a_1, a_{-2}, a_2 – коэффициенты, характерные для данного вещества. Значения коэффициентов уравнения (1.12) для некоторых веществ приведены в приложении (табл. 2).

Если для всех веществ, участвующих в реакции, известна зависимость теплоемкостей от температуры в форме (1.12), то изменение теплоемкости системы в ходе химической реакции может быть записано в виде

$$\Delta C_p^0 = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_{-2} T^{-2} + \Delta a_2 T^2. \quad (1.13)$$

Коэффициенты уравнения (1.13) $\Delta a_0, \Delta a_1$ и т. д. для реакции (1.8) рассчитываются по формуле:

$$\Delta a_i = [d a_i(D) + c a_i(C)] - [a a_i(A) + b a_i(B)]. \quad (1.14)$$

Подставляя выражение (1.13) в ур. (1.10), и, интегрируя в температурном интервале от T_1 до T_2 , получаем зависимость $\Delta H = f(T)$ в конечной форме:

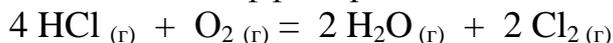
$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta a_0 (T_2 - T_1) + \frac{\Delta a_1}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \Delta a_{-2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \\ + \frac{\Delta a_2}{3} (T_2^3 - T_1^3) \end{aligned} \quad (1.15)$$

или, если за T_1 принять стандартную температуру 298 К

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a_0 (T - 298) + \frac{\Delta a_1}{2} (T^2 - 298^2) - \Delta a_{-2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \\ + \frac{\Delta a_2}{3} (T^3 - 298^3). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Если в рассматриваемом температурном интервале происходят фазовые превращения (например, плавление), то в расчете должны быть учтены значения энтальпий соответствующих фазовых превращений и изменение температурной зависимости теплоемкости претерпевшего фазовое изменение вещества.

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции



при температуре 800 К и давлении 1 атм.

Из приложения (табл. 1, 2) находим термодинамические данные для веществ, участвующих в реакции.

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	$c_p^{\circ} = a_0 + a_1 T + a_{-2} T^{-2} + a_2 T^2$, Дж/моль·К			
		a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_{-2} \cdot 10^{-5}$	$a_2 \cdot 10^6$
HCl _(г)	-92,31	26,53	4,60	1,09	-
O _{2(г)}	0	31,46	3,39	-3,77	-
H ₂ O _(г)	-241,81	30,0	10,71	0,33	-
Cl _{2(г)}	0	37,03	0,67	-2,85	-

По ур. (1.9) находим ΔH_p° реакции при стандартной температуре

$$\Delta H_p^{\circ} = [2\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 2\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cl}_{2(г)})] - [4\Delta H_{298}^{\circ}(\text{HCl}_{(г)}) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)})] =$$

$$= 2(-241,81) + 2 \cdot 0 - 4(-92,31) - 4 \cdot 0 = -114,38 \text{ кДж} = -114 \text{ 380 Дж.}$$

Далее по ур. (1.14) рассчитываем коэффициенты степенного ряда (1.13):

$$\Delta a_0 = 2 \cdot a_0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 2 \cdot a_0(\text{Cl}_{2(г)}) - 4 \cdot a_0(\text{HCl}_{(г)}) - a_0(\text{O}_{2(г)}) =$$

$$= 2 \cdot 30,0 + 2 \cdot 37,03 - 4 \cdot 26,53 - 31,46 = -3,52;$$

$$\Delta a_1 = 2 \cdot a_1(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 2 \cdot a_1(\text{Cl}_{2(г)}) - 4 \cdot a_1(\text{HCl}_{(г)}) - a_1(\text{O}_{2(г)}) =$$

$$= (2 \cdot 10,71 + 2 \cdot 0,67 - 4 \cdot 4,60 - 3,39) \cdot 10^{-3} = 0,97 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta a_{-2} = 2 \cdot a_{-2}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 2 \cdot a_{-2}(\text{Cl}_{2(г)}) - 4 \cdot a_{-2}(\text{HCl}_{(г)}) - a_{-2}(\text{O}_{2(г)}) =$$

$$= (2 \cdot 0,33 - 2 \cdot 2,85 - 4 \cdot 1,09 + 3,77) \cdot 10^5 = -5,63 \cdot 10^5;$$

$$\Delta a_2 = 0.$$

После подстановки в ур. (1.16)

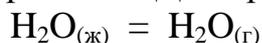
$$\Delta H_{800}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a_0(800 - 298) + \frac{\Delta a_1}{2}(800^2 - 298^2) - \Delta a_{-2} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$= -114 \text{ 380} - 3,52(800 - 298) + \frac{0,97 \cdot 10^{-3}}{2}(800^2 - 298^2) + 5,63 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$= -117 \text{ 065 Дж} = -117,07 \text{ кДж.}$$

Пример 2. Пользуясь данными приложения (табл. 1, 2), определите удельную теплоту испарения воды (кДж/г) при температуре 373 К и давлении 1 атм.

Для фазовых превращений справедливы те же термодинамические закономерности, что и для химических реакций. Для процесса испарения воды



в приложении (табл. 1, 2) находим термохимические данные.

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	$c_p^{\circ} = a_0 + a_1 T + a_{-2} T^{-2} + a_2 T^2$, Дж/моль·К			
		a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_{-2} \cdot 10^{-5}$	$a_2 \cdot 10^6$
H ₂ O _(ж)	-285,8	39,02	76,64	11,96	-
H ₂ O _(г)	-241,8	30,0	10,71	0,33	-

По ур. (1.9) находим ΔH_p^0 реакции при стандартной температуре

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -241,8 + 285,8 = 44 \text{ кДж} = 44 \text{ 000 Дж.}$$

Далее по ур. (1.14) рассчитываем коэффициенты полинома (1.13):

$$\Delta a_0 = a_0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - a_0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = 30,0 - 39,02 = -9,02;$$

$$\Delta a_1 = a_1(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - a_1(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = (10,71 - 76,64) \cdot 10^{-3} = -65,93 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta a_{-2} = a_{-2}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - a_{-2}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = (0,33 - 11,96) \cdot 10^5 = -11,63 \cdot 10^5;$$

$$\Delta a_2 = 0.$$

Подставляем в ур. (1.16)

$$\begin{aligned} \Delta H_{373}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \Delta a_0(373 - 298) + \frac{\Delta a_1}{2}(373^2 - 298^2) - \Delta a_{-2} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 44 \text{ 000} - 9,02(373 - 298) - \frac{65,93 \cdot 10^{-3}}{2}(373^2 - 298^2) + 11,63 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 40 \text{ 880 Дж} = 40,88 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Такое количество теплоты будет затрачено на испарение 1 моль H_2O , т. е. 18 г при температуре 373 К. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 18,0 \text{ г } & \text{H}_2\text{O} & - & 40,88 \text{ кДж;} \\ 1,0 \text{ г } & \text{H}_2\text{O} & - & \Delta H_x, \end{array}$$

откуда $\Delta H_x = \frac{1,0 \cdot 40,88}{18,0} = 2,27 \text{ кДж.}$

Проанализируем влияние температуры на изменение энтальпии процессов в примерах 1 и 2.

В примере 1 с большим (≥ 100 кДж) стандартным тепловым эффектом при изменении температуры на $\Delta T_1 = (800 - 298) = 502$ К тепловой эффект изменился на

$$\Delta_1 = \pm \frac{(114,38 - 117,07)}{114,38} \cdot 100\% = 2,4\% .$$

В примере 2 тепловой эффект процесса при стандартных условиях невелик (≤ 50 кДж). При изменении температуры на $\Delta T_2 = (373 - 298) = 75$ К тепловой эффект изменился уже на

$$\Delta_2 = \pm \frac{(44 - 40,88)}{44} \cdot 100\% = 7,1\% .$$

Зависимость величины ΔH_T^P от давления P , как правило, невелика. В том случае, когда число газообразных молекул в результате взаимодействия не меняются (например, $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ или $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$), давление вообще не влияет на величину теплового эффекта. Поэтому при выполнении термохимических расчетов, допуская определенную ошибку, можно пользоваться стандартными ΔH_{298}^0 даже тогда, когда температура и давление, при которых идет взаимодействие, отличаются от стандартных.

2. НАПРАВЛЕННОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Энтропия как мера вероятности состояния системы.

Зависимость энтропии от различных факторов.

Стандартная энтропия

З а д а н и е 6

Вариант 1. Определить, в каком случае энтропия должна быть больше и почему?

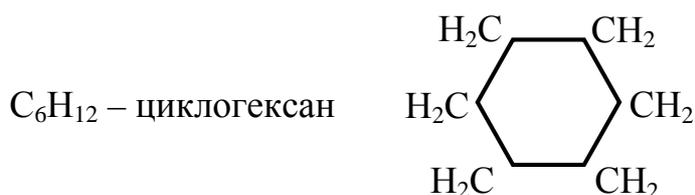
1. $\text{NH}_{3(\text{г})}$ при $P = 1$ атм или при $P = 1000$ атм ($T = \text{const}$).
2. $\text{I}_{2(\text{г})}$ или $\text{I}_{2(\text{тв})}$ при $T = \text{const}$.
3. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при $T = 298$ К или $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при $T = 373$ К ($P = \text{const}$).
4. $\text{Sn}_{(\text{аморф})}$ или $\text{Sn}_{(\text{тв})}$.

Вариант 2. Для какого из веществ стандартная энтропия (S_{298}°) должна быть больше и почему?

1. $\text{CO}_{(\text{г})}$ или $\text{CO}_{2(\text{г})}$.
2. $\text{TiCl}_{2(\text{тв})}$, $\text{TiCl}_{3(\text{тв})}$ или $\text{TiCl}_{4(\text{ж})}$.
3. $\text{HF}_{(\text{г})}$, $\text{HCl}_{(\text{г})}$, $\text{HBr}_{(\text{г})}$ или $\text{HI}_{(\text{г})}$.
4. $\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$ или $\text{O}_{3(\text{г})}$.

Вариант 3. Определить, для какого из веществ стандартная энтропия (S_{298}°) меньше и почему?

1. $\text{WCl}_{2(\text{тв})}$, $\text{WCl}_{4(\text{тв})}$ или $\text{WCl}_{6(\text{тв})}$.
2. $\text{F}_{2(\text{г})}$, $\text{Cl}_{2(\text{г})}$, $\text{Br}_{2(\text{г})}$ или $\text{I}_{2(\text{г})}$.
3. $\text{Cl}_{2(\text{г})}$ или $\text{Cl}^{-}_{(\text{раствор})}$.
4. C_6H_{14} – гексан, C_6H_{12} ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) – гексен-1 или



Вариант 4. Для какого из веществ стандартная энтропия (S_{298}°) должна быть больше и почему?

1. $\text{BeO}_{(\text{тв})}$, $\text{MgO}_{(\text{тв})}$, $\text{CaO}_{(\text{тв})}$, $\text{SrO}_{(\text{тв})}$ или $\text{BaO}_{(\text{тв})}$.
2. $\text{C}_{(\text{графит})}$ или $\text{C}_{(\text{алмаз})}$.
3. $\text{Ag}_{(\text{тв})}$, $\text{AgBr}_{(\text{тв})}$, $\text{AgCl}_{(\text{тв})}$ или $\text{AgI}_{(\text{тв})}$.
4. $\text{KCl}_{(\text{тв})}$ или $\text{KClO}_{3(\text{тв})}$.

Вариант 5. Ниже приведены значения стандартных энтропий S_{298}° (Дж/моль·К) для различных аллотропических модификаций серы

(S , S_4 , S_6 и S_8): 1) 228,5 2) 168,4; 3) 307,0; 4) 472,5; 5) 377,2. Выбрать из этих величин энтропию, соответствующую модификации серы S_8 .

Вариант 6. Оксид кремния (SiO_2) образует различные кристаллические модификации

1. $\text{SiO}_{2(\text{кварц})}$ $S_{298}^{\circ} = 42,1$ Дж/моль·К.
2. $\text{SiO}_{2(\text{тридимит})}$ $S_{298}^{\circ} = 43,9$ Дж/моль·К.
3. $\text{SiO}_{2(\text{кристобаллит})}$ $S_{298}^{\circ} = 43,3$ Дж/моль·К.

Какая из этих модификаций является наиболее упорядоченной?

Примеры выполнения задания 6

Система самопроизвольно переходит в состояние, которое характеризуется бóльшей вероятностью. Вместо вероятности состояния, для расчёта которой необходимо знать микроскопические характеристики – мгновенные положения в пространстве и скорости движения – для всех молекул системы, удобнее рассматривать некоторое макроскопическое свойство системы – энтропию (S), которая связана с вероятностью состояния системы соотношением:

$$S = R \ln W, \quad (2.1)$$

где S – энтропия, отнесённая к одному молю вещества;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

W – вероятность данного состояния, т. е. число способов, которыми можно осуществить данное состояние.

Так как $\ln W$ – величина безразмерная, то размерность энтропии совпадает с размерностью R (Дж/моль·К).

Итак, *энтропия* является мерой вероятности состояния системы. Наиболее вероятным является наиболее хаотическое, наиболее беспорядочное состояние системы. Энтропию называют мерой «беспорядка» системы.

В изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, ведущие к увеличению энтропии, т. е. процессы для которых

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0. \quad (2.2)$$

Значения энтропий, отнесённые к 1 молю вещества и рассчитанные для стандартных условий, обозначают S_{298}° . Для некоторых веществ S_{298}° даны в приложении (табл. 1).

Энтропия системы зависит:

1. От объёма системы. Чем больше объём, занимаемый молекулами, тем более вероятно состояние системы и тем больше S .

2. От давления в системе. Чем больше давление в системе, тем меньше (при $T = \text{const}$) объём, занимаемый молекулами в системе, и, следовательно, меньше S .

3. От температуры. При повышении температуры увеличивается объём системы (при $P = \text{const}$), возрастает хаотичность, беспорядочность движения молекул, поэтому возрастает вероятность состояния системы, и, следовательно, S . Напротив, при понижении температуры энтропия уменьшается.

4. От агрегатного состояния вещества. В твёрдом теле (кристалле) возможно только колебательное движение молекул, в жидкости – и колебательное, и вращательное движение, в газе кроме колебательного и вращательного появляется ещё и поступательное движение молекул, вносящее наибольший вклад в энтропию.

Таким образом, всегда при фазовом переходе: $тв \rightarrow ж \rightarrow г$

$$S_{тв} < S_{ж} \ll S_{г}.$$

5. От природы вещества. Для веществ, находящихся в одном и том же фазовом состоянии, энтропия увеличивается с усложнением молекулы, так как при этом повышается молекулярная масса вещества и увеличиваются возможности внутримолекулярного колебательного и вращательного движений.

Пример 1. Определить, в каком случае энтропия должна быть больше и почему?

1. $NO_{(г)}$, $NO_{2(г)}$, $N_2O_{4(г)}$ или $N_2O_{5(г)}$;
2. $H_2O_{(ж)}$ или $H_2O_{(г)}$;
3. $H_{2(г)}$ при $P = 1$ атм или $H_{2(г)}$ при $P = 300$ атм;
4. $H_2O_{(г)}$, $H_2S_{(г)}$, $H_2Se_{(г)}$ или $H_2Te_{(г)}$.

Случай 1. Все предложенные вещества $NO_{(г)}$, $NO_{2(г)}$, $N_2O_{4(г)}$ и $N_2O_{5(г)}$ – одноподобные. Это оксиды азота. Все они находятся в одинаковом агрегатном состоянии – газообразные. Энтропия в предложенном ряду оксидов азота увеличивается с усложнением молекулы, так как при этом увеличивается молекулярная масса оксида и увеличивается возможность внутримолекулярного колебательного и вращательного движений, значит, наибольшая энтропия должна быть у оксида азота (V) $N_2O_{5(г)}$.

Вещество	$NO_{(г)}$	$NO_{2(г)}$	$N_2O_{4(г)}$	$N_2O_{5(г)}$
S_{298}° , Дж/моль·К	210,6	240,0	304,0	355,6

Случай 2. Энтропия зависит от агрегатного состояния вещества. С точки зрения пространственного распределения молекул $H_2O_{(ж)}$ можно рассматривать как «сжатый газ», молекулы которого занимают лишь часть предоставленного ему объёма ($V_{ж} < V_{г}$). Следовательно, вероятность состояния жидкости $W_{ж}$ меньше вероятности состояния газа $W_{г}$ ($W_{ж} < W_{г}$), поэтому $S_{ж} < S_{г}$, значит, $S_{298}^{\circ}(H_2O_{(ж)}) < S_{298}^{\circ}(H_2O_{(г)})$.

Случай 3. Энтропия зависит от условий, в которых находится система, в данном случае, от давления. Чем больше давление в системе, тем меньше объём, занимаемый молекулами, а значит, меньше энтропия. Поэтому

$$S_{298}^{\circ}(H_{2(г)}) \text{ при } P = 1 \text{ атм} > S_{298}^{\circ}(H_{2(г)}) \text{ при } P = 300 \text{ атм}.$$

Случай 4. Все предложенные одноподобные соединения водорода с элементами VI группы периодической системы Д.И. Менделеева находятся в одинаковом агрегатном состоянии – это газы: $H_2O_{(г)}$, $H_2S_{(г)}$, $H_2Se_{(г)}$, $H_2Te_{(г)}$.

В ряду элементов $+8O \rightarrow +16S \rightarrow +34Se \rightarrow +52Te$ увеличивается число электронов в атомах и, следовательно, возрастает хаотичность и беспорядочность их

движения. Вместе с тем повышается молекулярная масса вещества. Поэтому в предложенном ряду соединений увеличивается энтропия.

Вещество	H ₂ O _(г)	H ₂ S _(г)	H ₂ Se _(г)	H ₂ Te _(г)
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/моль·К	188,7	205,7	221,7	234,0

2.2. Изменение энтропии в физико-химических процессах

З а д а н и е 7

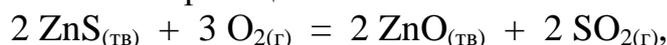
Вариант 1. Выбрать из приведённых ниже процессов тот, для которого $\Delta S > 0$:

1. I_{2(г)} = I_{2(тв)};
2. Fe_(тв) + S_(г) = FeS_(тв);
3. 2 KClO_{3(тв)} = 2 KCl_(тв) + 3 O_{2(г)};
4. 2 Mg_(тв) + CO_{2(г)} = 2 MgO_(тв) + C_(тв).

Выбранный процесс показать преподавателю.

Рассчитать ΔS^0 для выбранного Вами процесса, используя данные приложения (табл. 1).

Вариант 2. Рассчитать ΔS^0 реакции



используя данные приложения (табл. 1). Определить, увеличится или уменьшится «беспорядок» в ходе реакции.

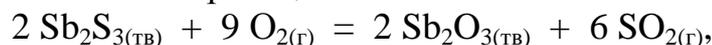
Вариант 3. Выбрать из приведённых ниже процессов тот, для которого $\Delta S < 0$:

1. C₈H_{18(г)} + 12,5 O_{2(г)} = 8 CO_{2(г)} + 9 H₂O_(г);
2. 2 Na₂O_{2(тв)} + 2 CO_{2(г)} = 2 Na₂CO_{3(тв)} + O_{2(г)};
3. H₂O_(ж) = H₂O_(г);
4. CO_(г) + H₂O_(г) = CO_{2(г)} + H_{2(г)}.

Выбранный процесс показать преподавателю.

Рассчитать ΔS^0 для выбранного Вами процесса, используя данные приложения (табл. 1).

Вариант 4. Рассчитать ΔS^0 реакции



используя данные приложения (табл. 1). Определить, увеличится или уменьшится «беспорядок» в ходе реакции.

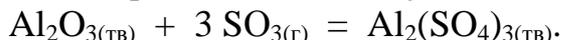
Вариант 5. Выбрать из приведённых ниже процессов тот, при протекании которого энтропия системы возрастает:

1. 2 NO_(г) + O_{2(г)} = 2 NO_{2(г)};
2. H₂O_(г) = H₂O_(ж);
3. H_{2(г)} + C₂H_{4(г)} = C₂H_{6(г)};
4. 2 C₂H_{6(г)} + 7 O_{2(г)} = 4 CO_{2(г)} + 6 H₂O_(г).

Выбранный процесс показать преподавателю.

Рассчитать ΔS° для выбранного Вами процесса, используя данные приложения (табл. 1).

Вариант 6. Рассчитать ΔS° реакции, используя данные приложения (табл. 1),



Определить, увеличится или уменьшится «беспорядок» в ходе реакции.

Примеры выполнения задания 7

Энтропия, как и другие свойства системы (U , H и т. д.) является функцией состояния, т. е. не зависит от пути перехода из начального состояния 1 в конечное состояние 2. Поэтому изменение энтропии в химической реакции равно разности энтропий продуктов реакции и исходных веществ $\Delta S = S_2 - S_1$, так для реакции (1.8)

$$\Delta S_p^\circ = [cS_{298}^\circ(\text{C}) + dS_{298}^\circ(\text{D})] - [aS_{298}^\circ(\text{A}) + bS_{298}^\circ(\text{B})], \quad (2.3)$$

где S_{298}° – стандартные энтропии для исходных веществ и продуктов реакции.

Таким образом, изменение ΔS_p° физико-химического процесса можно определить, используя справочные данные.

Для некоторых процессов знак ΔS можно определить качественно, не производя расчётов, путём сравнения энтропий для исходного 1 и конечного 2 состояний системы.

1. Для любых процессов, в которых происходит переход «твёрдое тело \rightarrow жидкость \rightarrow газ», энтропия возрастает ($\Delta S > 0$), так как $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} \ll S_{\text{г}}$. Для процессов плавления, испарения, растворения твёрдых веществ в жидкостях, для химических реакций, где происходят аналогичные фазовые переходы, энтропия всегда увеличивается. Для обратных процессов $\Delta S < 0$.

2. Для процессов смешения не взаимодействующих веществ энтропия всегда возрастает ($\Delta S > 0$), поскольку увеличивается объём для каждого из компонентов смеси. Напротив, для обратного процесса $\Delta S < 0$.

3. Для химических реакций, в которых и исходные вещества, и продукты реакции содержат газы, ΔS однозначно определяется изменением числа молей газа в системе. Если в ходе реакции число молей газа (n) увеличивается ($n_2 > n_1$), то возрастает объём системы и, следовательно, возрастает энтропия, т. е. $S_2 > S_1$ и $\Delta S > 0$. При уменьшении числа молей газа ($n_2 < n_1$) уменьшается объём системы и убывает энтропия, т. е. $S_2 < S_1$ и $\Delta S < 0$.

Пример 1. Не производя расчётов, определить, уменьшается или увеличивается энтропия в следующих процессах:

1. $\text{HCl}_{(\text{г})} = \text{HCl}_{(\text{р-р})}$;
2. $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2 \text{CO}_{(\text{г})}$;
3. $2 \text{NH}_4\text{ClO}_{4(\text{тв})} = \text{N}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2 \text{O}_{2(\text{г})}$;
4. $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2 \text{HCl}_{(\text{г})}$.

В реакции 1 изменяется агрегатное состояние вещества. Газообразный $\text{HCl}_{(\text{г})}$ переходит в жидкое состояние $\text{HCl}_{(\text{р-р})}$, т. е. происходит фазовый переход

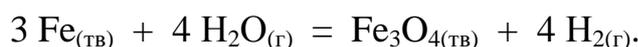
«газ → жидкость». Известно, что $S_{ж} \ll S_{г}$, поэтому энтропия в данном процессе уменьшается $S_2(\text{HCl}_{(p-p)}) < S_1(\text{HCl}_{(г)})$ и $\Delta S^{\circ} < 0$.

В реакции 2 увеличилось число молей газообразных продуктов реакции. До реакции в системе находился 1 моль газа ($n_1 = 1$ моль CO_2), после реакции – 2 моль газа ($n_2 = 2$ моль CO). Так как $n_2 > n_1$, то и $S_2 > S_1$ и $\Delta S^{\circ} > 0$, т. е. энтропия в ходе реакции возрастает.

В реакции 3 меняется агрегатное состояние веществ – твёрдое вещество NH_4ClO_4 превращается в газообразные вещества – продукты реакции $\text{N}_{2(г)}$, $\text{Cl}_{2(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ и $\text{O}_{2(г)}$. Следовательно, $S_2 \gg S_1$, поэтому $\Delta S^{\circ} > 0$, т. е. энтропия увеличивается.

В реакции 4 агрегатное состояние веществ не изменяется – и исходные вещества, и продукты реакции – газы. Сравниваем число молей газа: $n_1 = 2$ моль (1 моль H_2 и 1 моль Cl_2), $n_2 = 2$ моль HCl . Так как $n_1 = n_2$, то знак ΔS° качественно определить нельзя, и задачу можно решить путём расчёта ΔS° реакции по уравнению (2.3).

Пример 2. Рассчитать ΔS° для реакции



Определить, увеличится или уменьшится «беспорядок» в системе.

Из таблицы приложения выписываем значения стандартных энтропий веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{Fe}_{(тв)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(тв)}$	$\text{H}_{2(г)}$
S_{298}° , Дж/моль·К	27,1	188,7	146,2	130,5

Рассчитываем ΔS° реакции, используя уравнение (2.3):

$$\begin{aligned} \Delta S_p^{\circ} &= [S_{298}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_{4(тв)}) + 4S_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(г)})] - [3S_{298}^{\circ}(\text{Fe}_{(тв)}) + 4S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)})] = \\ &= 146,2 + 4 \cdot 130,5 - 3 \cdot 27,1 - 4 \cdot 188,7 = 146,2 + 522,0 - 81,3 - 754,8 = -167,1 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Полученная $\Delta S^{\circ} < 0$, следовательно, система становится более упорядоченной, т. е. «беспорядок» в системе уменьшится.

2.3. Энергия Гиббса. Условие протекания физико-химических процессов

Задание 8

Вариант 1. Определить какие (какая) из нижеприведённых реакций могут самопроизвольно протекать при любых температурах, используя ΔH и ΔS реакций:

- $\text{C}_{(тв)} + 2 \text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + 74,9 \text{ кДж};$
- $\text{SiO}_{2(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{SiO}_{3(тв)} - 32,6 \text{ кДж};$
- $4 \text{NH}_{3(г)} + 3 \text{O}_{2(г)} = 2 \text{N}_{2(г)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(г)} + 1266,0 \text{ кДж};$
- $\text{C}_3\text{H}_{8(г)} + 5 \text{O}_{2(г)} = 3 \text{CO}_{2(г)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2044,0 \text{ кДж}.$

Вариант 2. Определить на основании ΔH и ΔS , какие из приведённых ниже реакций не будут протекать самопроизвольно ни при высоких, ни при низких температурах:

1. $N_{2(g)} + 2 H_{2(g)} = N_2H_{4(g)} - 50,2 \text{ кДж}$;
2. $CH_{4(g)} = C_{(тв)} + 2 H_{2(g)} - 74,9 \text{ кДж}$;
3. $Si_{(тв)} + 2 H_{2(g)} = SiH_{4(g)} - 83,7 \text{ кДж}$;
4. $2 H_2O_{2(ж)} = 2 H_2O_{(г)} + O_{2(г)} + 109,6 \text{ кДж}$.

Вариант 3. Выбрать из приведённых ниже реакций такие, в которых энтальпийный фактор противодействует, а энтропийный – способствует самопроизвольному протеканию реакций:

1. $2 H_2O_{(ж)} = 2 H_{2(г)} + O_{2(г)} - 571,7 \text{ кДж}$;
2. $NaH_{(тв)} + H_2O_{(ж)} = NaOH_{(р-р)} + H_{2(г)} + 214,0 \text{ кДж}$;
3. $CaCO_{3(тв)} = CaO_{(тв)} + CO_{2(г)} - 177,5 \text{ кДж}$;
4. $CO_{(г)} + 3 H_{2(г)} = CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} + 206,2 \text{ кДж}$.

Вариант 4. На основании ΔH и ΔS определить, какие из приведённых ниже процессов должны протекать только при пониженных температурах:

1. $CH_3COOH_{(г)} + 2 H_{2(г)} = 2 CH_3OH_{(г)} + 40,0 \text{ кДж}$;
2. $6 C_{(тв)} + 3 H_{2(г)} = C_6H_{6(ж)} - 49,0 \text{ кДж}$;
3. $4 CO_{(г)} + 2 SO_{2(г)} = S_{2(г)} + 4 CO_{2(г)} + 538,2 \text{ кДж}$;
4. $3 Mg_{(тв)} + N_{2(г)} = Mg_3N_{2(тв)} - 463,3 \text{ кДж}$.

Вариант 5. Выбрать из приведённых ниже реакций такие, в которых энтальпийный фактор способствует, а энтропийный – противодействует самопроизвольному протеканию реакций:

1. $2 CO_{(г)} + O_{2(г)} = 2 CO_{2(г)} + 566,0 \text{ кДж}$;
2. $2 C_6H_{6(г)} + 15 O_{2(г)} = 12 CO_{2(г)} + 6 H_2O_{(г)} + 6271,0 \text{ кДж}$;
3. $2 B_{(тв)} + 3 O_{2(г)} = B_2O_{6(г)} - 31,4 \text{ кДж}$;
4. $4 Fe(OH)_{2(тв)} + O_{2(г)} + 2 H_2O_{(ж)} = 4 Fe(OH)_{3(тв)} + 448,0 \text{ кДж}$.

Вариант 6. На основании ΔH и ΔS определить, какие из приведённых ниже процессов должны протекать только при повышенных температурах:

1. $N_{2(г)} + 2 H_2O_{(г)} + \frac{1}{2} O_{2(г)} = NH_4NO_{3(тв)} - 118,5 \text{ кДж}$;
2. $3 Ca_{(тв)} + N_{2(г)} = Ca_3N_{2(тв)} - 440,0 \text{ кДж}$;
3. $C_2H_5OH_{(г)} = C_2H_{4(г)} + H_2O_{(г)} - 45,5 \text{ кДж}$;
4. $2 PbO_{(тв)} + C_{(тв)} = 2 Pb_{(тв)} + CO_{2(г)} - 42,0 \text{ кДж}$.

Пример выполнения задания 8

На практике большинство процессов протекает в закрытых системах, которые могут обмениваться теплотой или работой с окружающей средой. В таких системах количественным критерием самопроизвольного протекания процесса является полезная работа ($A_{п}$), которую можно получить в результате данного процесса. Полезная работа процесса в условиях равновесия равна убыли энергии Гиббса при P -, T -const; $A_{п} = -\Delta G$, поэтому вместо полезной работы в качестве критерия

самопроизвольности процессов можно использовать изменение энергии Гиббса, которую легко определить по ΔH и ΔS , используя уравнение

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.4)$$

Знак и величина ΔG определяются знаками и величинами ΔH и ΔS , так как абсолютная температура всегда величина положительная ($T > 0$).

Пример. На основании ΔH и ΔS определить, в каком направлении будет протекать самопроизвольно каждая из предложенных реакций:

1. $C_7H_{16(ж)} + 11 O_{2(г)} = 7 CO_{2(г)} + 8 H_2O_{(г)} + 4512,0 \text{ кДж}$;
2. $N_{2(г)} + 3 H_2O_{(г)} = 2 NH_{3(г)} + \frac{3}{2} O_{2(г)} - 650,2 \text{ кДж}$;
3. $2 SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2 SO_{3(г)} + 196,6 \text{ кДж}$;
4. $C_{(тв)} + CO_{2(г)} = 2 CO_{(г)} - 172,2 \text{ кДж}$.

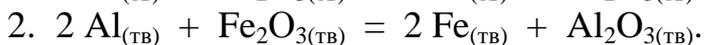
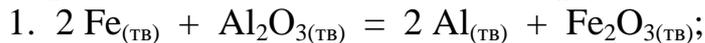
Реакция 1 $C_7H_{16(ж)} + 11 O_{2(г)} = 7 CO_{2(г)} + 8 H_2O_{(г)} + 4512,0 \text{ кДж}$ – экзотермическая (протекает с выделением тепла), так как вместо неполярных (O_2) и мало-полярных (C_7H_{16}) молекул образуются молекулы H_2O и CO_2 с полярными связями, $Q_p = +4512 \text{ кДж} > 0$, значит $\Delta H_p = -4512 \text{ кДж} < 0$. Энтропия реакции увеличивается $\Delta S > 0$, поскольку $n_2 > n_1$, поэтому $(-T\Delta S) < 0$. Следовательно, в данном случае и энтальпийный и энтропийный факторы способствуют самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении. Реакции, для которых $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, будут протекать самопроизвольно при любых температурах только в прямом направлении. Энергия Гиббса для таких реакций – величина отрицательная $\Delta G < 0$.

Реакция 2 $N_{2(г)} + 3 H_2O_{(г)} = 2 NH_{3(г)} + \frac{3}{2} O_{2(г)} - 650,2 \text{ кДж}$ – эндотермическая, протекает с поглощением тепла $Q_p = -650,2 \text{ кДж} < 0$, значит, $\Delta H_p = +650,2 \text{ кДж} > 0$. Энтропия при протекании процесса уменьшается $\Delta S < 0$, так как $n_2 < n_1$, поэтому $(-T\Delta S) > 0$. Из анализа уравнения (2.4) – изменение энергии Гиббса для данной реакции будет величиной положительной при любых температурах $\Delta G > 0$. Реакции, для которых $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, не могут протекать самопроизвольно в прямом направлении $\Delta G > 0$. Напротив, обратная реакция возможна при любых температурах. Таким образом, с помощью данной реакции невозможно получить аммиак без затраты работы извне.

Реакция 3 $2 SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2 SO_{3(г)} + 196,6 \text{ кДж}$ – экзотермическая, протекает с выделением тепла $Q_p = +196,6 \text{ кДж} > 0$, значит $\Delta H_p = -196,6 \text{ кДж} < 0$. Энтропия в ходе этой реакции уменьшается $\Delta S < 0$, так как $n_2 < n_1$. Таким образом, энтальпийный фактор способствует $\Delta H < 0$, а энтропийный – противодействует самопроизвольному протеканию реакции $(-T\Delta S) > 0$. Знак ΔG будет зависеть от соотношения абсолютных величин ΔH и ΔS . Если $|\Delta H| > |-T\Delta S|$, то величина ΔG будет отрицательной. Это возможно при низких температурах. Следовательно, при условии $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ данная реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении при низких температурах.

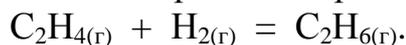
Реакция 4 $C_{(тв)} + CO_{2(г)} = 2 CO_{(г)} - 172,2 \text{ кДж}$ – эндотермическая, протекает с поглощением тепла $Q_p = -172,2 \text{ кДж} < 0$, значит, $\Delta H_p = +172,2 \text{ кДж} > 0$. Энтро-

Вариант 5. Указать, какая из двух реакций будет протекать самопроизвольно:



Необходимые для расчёта величины ΔG° реакции значения ΔH_{298}° (кДж/моль) и S_{298}° (Дж/моль·К) использовать из приложения (табл. 1).

Вариант 6. Используя значения ΔH_{298}° (кДж/моль) и S_{298}° (Дж/моль·К) из приложения (табл. 1) рассчитать ΔG° реакции при температуре 277 °С



Будет ли данная реакция протекать самопроизвольно?

Примеры выполнения задания 9

Величину ΔG° реакции можно рассчитать двумя способами.

1. С помощью уравнения 13 $\Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T\Delta S_p^\circ$, где ΔH_p° , ΔS_p° – стандартные значения изменений энтальпии и энтропии процесса.

Величины ΔH_p° и ΔS_p° можно использовать для расчётов ΔG_p° при различных температурах, так как в первом приближении можно считать, что величины изменения энтальпии и энтропии не зависят от температуры, т. е. $\Delta H_{298}^\circ \approx \Delta H_T^\circ$ и $\Delta S_{298}^\circ \approx \Delta S_T^\circ$ (см. раздел 1.5).

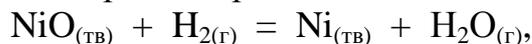
2. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому изменение энергии Гиббса для химической реакции (ΔG_p°) не зависит от пути перехода системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2, т. е. от промежуточных стадий процесса, а обуславливается только природой и физическим состоянием исходных веществ и продуктов реакции. Поэтому ΔG° реакции (1.8) равна разности ΔG_{298}° образования продуктов реакции и исходных веществ, т. е.

$$\Delta G_p^\circ = [c \Delta G_{298}^\circ(\text{C}) + d \Delta G_{298}^\circ(\text{D})] - [a \Delta G_{298}^\circ(\text{A}) + b \Delta G_{298}^\circ(\text{B})], \quad (2.5)$$

где ΔG_{298}° – стандартные энергии образования продуктов реакции и исходных веществ.

Стандартная энергия образования веществ равна изменению энергии Гиббса для реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при стандартных условиях. Это определение подразумевает, что ΔG_{298}° для простого вещества равна нулю. Единица измерения ΔG_{298}° – кДж/моль.

Пример 1. Рассчитать энергию Гиббса и определить возможность восстановления оксида никеля NiO водородом при $t = 25^\circ\text{C}$



используя ΔH_{298}° и S_{298}° из приложения (табл. 1).

Находим значения ΔH_{298}° и S_{298}° для исходных веществ и продуктов реакции.

Вещество	NiO _(тв)	H _{2(г)}	Ni _(тв)	H _{2O(г)}
ΔH_{298}° , кДж/моль	-239,7	0	0	-241,8
S_{298}° , Дж/моль·К	38,0	130,5	29,9	188,7

Согласно следствию из закона Гесса (ур. (1.9)) рассчитываем ΔH° реакции.

$$\Delta H_p^{\circ} = [\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Ni}_{(тв)}) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)})] - [\Delta H_{298}^{\circ}(\text{NiO}_{(тв)}) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(г)})] =$$

$$= [0 + (-241,8)] - [-239,7 + 0] = -241,8 + 239,7 = -2,1 \text{ кДж.}$$

По уравнению (2.3) рассчитываем ΔS° реакции.

$$\Delta S_p^{\circ} = [S_{298}^{\circ}(\text{Ni}_{(тв)}) + S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)})] - [S_{298}^{\circ}(\text{NiO}_{(тв)}) + S_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(г)})] =$$

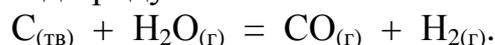
$$= (29,9 + 188,7) - (38,0 + 130,5) = 218,6 - 168,5 = 50,1 \text{ Дж/К} \approx 0,05 \text{ кДж/К.}$$

Используя уравнение (2.4), рассчитываем ΔG° реакции.

$$\Delta G_p^{\circ} = \Delta H_p^{\circ} - T \Delta S_p^{\circ} = -2,1 - 298 \cdot 0,05 = -2,1 - 14,9 = -17,0 \text{ кДж.}$$

Итак, ΔG° реакции < 0 , следовательно, реакция возможна.

Пример 2. Определить, при какой температуре – 298 или 1705 К (25 или 1432 °С) – целесообразнее проводить процесс получения «водяного газа», чтобы получить наибольший выход продукта.



Из приложения (табл. 1) выписываем величины ΔH_{298}° и S_{298}° для исходных веществ и продуктов реакции.

Вещество	C _(тв)	H _{2O(г)}	CO _(г)	H _{2(г)}
ΔH_{298}° , кДж/моль	0	-241,8	-110,5	0
S_{298}° , Дж/моль·К	5,7	188,7	197,5	130,5

Рассчитываем ΔH° реакции, используя уравнение (1.9).

$$\Delta H_p^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{CO}_{(г)}) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -110,5 + 241,8 = +131,3 \text{ кДж.}$$

Таким образом, ΔH° реакции > 0 .

Рассчитываем ΔS° реакции, используя уравнение (2.3).

$$\Delta S_p^{\circ} = [S_{298}^{\circ}(\text{CO}_{(г)}) + S_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(г)})] - [S_{298}^{\circ}(\text{C}_{(тв)}) + S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)})] =$$

$$= (197,5 + 130,5) - (5,7 + 188,7) = 133,4 \text{ Дж/К} \approx 0,133 \text{ кДж/К.}$$

Таким образом, ΔS° реакции > 0 .

Находим ΔG° реакции при $T = 298 \text{ К}$, используя уравнение (2.4).

$$\Delta G_p^{\circ} = \Delta H_p^{\circ} - T \Delta S_p^{\circ} = 131,3 - 298 \cdot 0,133 = 131,3 - 39,6 = 91,7 \text{ кДж.}$$

Полученное значение ΔG° реакции > 0 , что говорит о невозможности протекания предложенной реакции в прямом направлении при температуре 298 К (25 °С).

Поскольку в реакции $\Delta H^{\circ} > 0$ и $\Delta S^{\circ} > 0$, то следует считать, что повышение температуры будет способствовать протеканию процесса в прямом направлении. Полагая, что ΔH_p° и ΔS_p° практически не меняются с изменением температуры, рассчитываем ΔG° этой реакции при $T = 1705 \text{ K}$ (1432°C).

$$\Delta G_{T=1705}^{\circ} = 131,3 - 1705 \cdot 0,133 = 131,3 - 226,8 = -91,5 \text{ кДж.}$$

Полученная величина $\Delta G^{\circ} < 0$, значит эта реакция может протекать самопроизвольно при температуре 1432°C . При этой температуре данный процесс проводится в промышленности.

Пример 3. Какой из оксидов – $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$, $\text{MgO}_{(\text{ТВ})}$ или $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$ в большей степени обладает основными свойствами? Сделать вывод на основании расчёта ΔG° для следующих реакций:

1. $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ТВ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = 2 \text{NaOH}_{(\text{ТВ})}$;
2. $\text{MgO}_{(\text{ТВ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = \text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}$;
3. $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = 2 \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{ТВ})}$.

Выписываем необходимые для расчёта значения ΔG_{298}° образования веществ из приложения (табл. 1).

Вещество	$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$	$\text{MgO}_{(\text{ТВ})}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$	$\text{NaOH}_{(\text{ТВ})}$	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}$	$\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{ТВ})}$
ΔG_{298}° , кДж/моль	-379,3	-569,3	-1582,3	-237,2	-380,3	-833,8	-1143,0

Рассчитываем ΔG° реакции по уравнению (2.5).

$$\begin{aligned} \text{Для реакции 1: } \Delta G_p^{\circ} &= 2 \Delta G_{298}^{\circ}(\text{NaOH}_{(\text{ТВ})}) - [\Delta G_{298}^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}) + \Delta G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})})] = \\ &= 2(-380,3) + 379,3 + 237,2 = -144,1 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Для реакции 2: } \Delta G_p^{\circ} &= \Delta G_{298}^{\circ}(\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}) - [\Delta G_{298}^{\circ}(\text{MgO}_{(\text{ТВ})}) + \Delta G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})})] = \\ &= -833,8 + 569,3 + 237,2 = -27,3 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Для реакции 3: } \Delta G_p^{\circ} &= 2 \Delta G_{298}^{\circ}(\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{ТВ})}) - [\Delta G_{298}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}) + 3 \Delta G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})})] = \\ &= 2(-1143,0) + 1582,3 - 3(-237,2) = +7,9 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

В пересчёте на 1 моль H_2O получаем соответственно: $\Delta G^{\circ} = -144,1 \text{ кДж}$ для реакции 1, $\Delta G^{\circ} = -27,3 \text{ кДж}$ для реакции 2, $\Delta G^{\circ} = +2,63 \text{ кДж}$ для реакции 3. Сравнивая величины ΔG° предложенных реакций, видим, что Na_2O в большей степени обладает основными свойствами, легко растворяется в воде, ΔG° реакции 1 наименьшая. MgO обладает меньшим химическим средством к воде, чем Na_2O . Al_2O_3 не взаимодействует с водой (ΔG° реакции 3 > 0). Это отвечает тому факту, что NaOH – сильное основание (щёлочь), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид.

2.5. Энергия Гиббса и свойства химических соединений

З а д а н и е 1 0

Вариант 1. На основании величин ΔG° (кДж) для нижеприведённых реакций указать, какой из оксидов в наибольшей степени обладает кислотными свойствами:

- $\frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = \frac{2}{3} \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_1^{\circ} = +6,0 \text{ кДж};$
- $\text{SO}_{3(\text{Г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{Ж})}, \quad \Delta G_2^{\circ} = -76,0 \text{ кДж};$
- $\frac{1}{3} \text{P}_2\text{O}_{5(\text{ТВ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = \frac{2}{3} \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_3^{\circ} = -52,0 \text{ кДж};$
- $\text{Cl}_2\text{O}_{7(\text{Г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = 2 \text{HClO}_{4(\text{Ж})}, \quad \Delta G_4^{\circ} = -331,0 \text{ кДж}.$

Вариант 2. На основании величин ΔG° (кДж) для нижеприведённых реакций определить, какой из оксидов MeO_2 в большей степени проявляет окислительные свойства:

- $\text{Ge}_{(\text{ТВ})} + \text{GeO}_{2(\text{ТВ})} = 2 \text{GeO}_{(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_1^{\circ} = +82,4 \text{ кДж};$
- $\text{Sn}_{(\text{ТВ})} + \text{SnO}_{2(\text{ТВ})} = 2 \text{SnO}_{(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_2^{\circ} = -6,1 \text{ кДж};$
- $\text{Pb}_{(\text{ТВ})} + \text{PbO}_{2(\text{ТВ})} = 2 \text{PbO}_{(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_3^{\circ} = -159,9 \text{ кДж}.$

Вариант 3. На основании нижеприведённых величин ΔG_{298}° образования определить, какой из галогенидов индия наиболее устойчив к разложению:

Вещество	InF_3	InCl_3	InBr_3	InI_3
ΔG_{298}° , кДж/моль	-962	-460	-372	-142

Вариант 4. На основании величин ΔG° (кДж) для нижеприведённых реакций определить, какие из оксидов способны самопроизвольно восстанавливаться углем:

- $2 \text{B}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})} + 3 \text{C}_{(\text{ТВ})} = 3 \text{CO}_{2(\text{Г})} + 4 \text{B}_{(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_1^{\circ} = +1140 \text{ кДж};$
- $2 \text{SiO}_{2(\text{ТВ})} + 2 \text{C}_{(\text{ТВ})} = 2 \text{CO}_{2(\text{Г})} + 2 \text{Si}_{(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_2^{\circ} = +870 \text{ кДж};$
- $2 \text{As}_2\text{O}_{5(\text{ТВ})} + 5 \text{C}_{(\text{ТВ})} = 5 \text{CO}_{2(\text{Г})} + 4 \text{As}_{(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_3^{\circ} = -420 \text{ кДж};$
- $2 \text{As}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})} + 3 \text{C}_{(\text{ТВ})} = 3 \text{CO}_{2(\text{Г})} + 4 \text{As}_{(\text{ТВ})}, \quad \Delta G_4^{\circ} = -45 \text{ кДж}.$

Вариант 5. Какая степень окисления (+3 или +1) более характерна для золота в стандартных условиях, если для реакции



ΔG° равно + 30,66 кДж?

Вариант 6. На основании нижеприведённых величин ΔG° реакций указать, какие из сульфидов способны самопроизвольно растворяться в HCl:

1. $\text{BaS}_{(\text{тв})} + 2 \text{HCl}_{(\text{р-р})} = \text{BaCl}_{2(\text{р-р})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$, $\Delta G_1^{\circ} = -160,6$ кДж;
2. $\text{HgS}_{(\text{тв})} + 2 \text{HCl}_{(\text{р-р})} = \text{HgCl}_{2(\text{р-р})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$, $\Delta G_2^{\circ} = +181,4$ кДж;
3. $\text{CuS}_{(\text{тв})} + 2 \text{HCl}_{(\text{р-р})} = \text{CuCl}_{2(\text{р-р})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$, $\Delta G_3^{\circ} = +80,3$ кДж;
4. $\text{MnS}_{(\text{тв})} + 2 \text{HCl}_{(\text{р-р})} = \text{MnCl}_{2(\text{р-р})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$, $\Delta G_4^{\circ} = -48,7$ кДж.

Примеры выполнения задания 10

Значения ΔG° процессов можно использовать для сравнительной характеристики реакционной способности химических соединений. Чем меньше алгебраическая величина ΔG° , тем больше возможность протекания соответствующего процесса в прямом направлении, тем выше химическое сродство веществ, участвующих в реакции.

Пример 1. Определить, как меняется устойчивость к нагреванию карбонатов металлов IIА группы MeCO_3 , если известны ΔG° реакций получения их из соответствующих оксидов:



Вещество	$\text{BeCO}_{3(\text{тв})}$	$\text{MgCO}_{3(\text{тв})}$	$\text{CaCO}_{3(\text{тв})}$	$\text{SrCO}_{3(\text{тв})}$	$\text{BaCO}_{3(\text{тв})}$
ΔG_{298}° , кДж/моль	+16,5	-66,2	-131,2	-184,5	-218,9

Реакция разложения карбонатов обратна реакции образования их из соответствующего оксида и CO_2 :

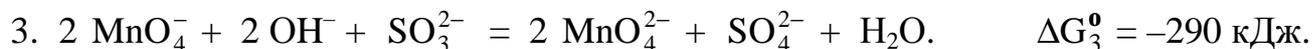
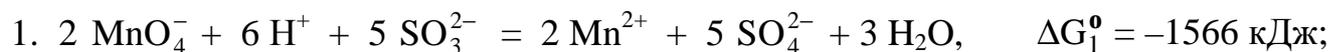


поэтому ΔG° (обратной реакции) = $-\Delta G^{\circ}$ (прямой реакции). ΔG° обратной реакции увеличивается от BeCO_3 (-16,5) к BaCO_3 (+218,9). Это значит, что единственным соединением из предложенных, которое легко распадается на оксиды в стандартных условиях является BeCO_3 (ΔG° обратной реакции < 0).

Карбонат бария BaCO_3 является самым устойчивым к разложению, т. е. будет разлагаться при более высокой температуре. Эти выводы можно подтвердить значениями температур диссоциации карбонатов ($p_{\text{CO}_2} = 1$ атм).

Вещество	$\text{MgCO}_{3(\text{тв})}$	$\text{CaCO}_{3(\text{тв})}$	$\text{SrCO}_{3(\text{тв})}$	$\text{BaCO}_{3(\text{тв})}$
$t_{\text{разлож.}}$, °С	230	817	1130	1300

Пример 2. В какой среде ион MnO_4^- является наиболее активным окислителем, если известны ΔG° следующих реакций, протекающих в растворах:



По величине ΔG° для всех реакций видно, что ион MnO_4^- – очень сильный окислитель и будет восстанавливаться в любой среде (кислой, нейтральной, щелочной), так как для каждой из них $\Delta G^\circ < 0$. Но наиболее сильные окислительные свойства он проявляет в кислой среде (реакция 1), поскольку в этой реакции величина ΔG° наименьшая (–1566 кДж).

ОТВЕТЫ

Задание 2. Варианты: 1) $Q_p = +46,2$ кДж; 2) $Q_p = -201,55$ кДж;
3) $\Delta H_p^\circ = -296,6$ кДж; 4) $Q_p = +371,8$ кДж; 5) $Q_p = -28,0$ кДж;
6) $\Delta H_p^\circ = +122,0$ кДж.

Задание 4. Варианты: 1) $\Delta H_p^\circ = -902,4$ кДж; 2) $\Delta H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{S}) = -20,2$ кДж/моль;
3) $\Delta H_{298}^\circ(\text{Ca}(\text{OH})_2) = -983,4$ кДж/моль; 4) $Q_p = +2540$ кДж; 5) $\Delta H_p^\circ = +1564$ кДж;
6) $Q_p = +828,2$ кДж (реакция экзотермическая).

Задание 5. Варианты: 1) $\Delta H_{1000}^\circ = -55,7$ кДж; 2) $\Delta H_{600}^\circ = -1674,2 \cdot 10^3$ кДж;
3) $\Delta H_T^\circ = -74435 - 67,69T + \frac{94,58}{2} \cdot 10^{-3}T^2 + 0,54 \cdot 10^5 T^{-1} - \frac{31,04}{3} \cdot 10^{-6}T^3$;
4) $\Delta H_{500}^\circ = -215,7$ кДж; 5) $\Delta H_{380}^\circ = +60,8$ кДж; 6) $\Delta H_{1000}^\circ = 1640,7$ кДж,
 $\Delta H_T^\circ = +185364 - 10,76T - \frac{8,36}{2} \cdot 10^{-3}T^2 - 10,45 \cdot 10^5 T^{-1}$.

Задание 6. Варианты: 1) $\Delta S_p^\circ = +494,4$ Дж/К; 2) $\Delta S_p^\circ = -147,2$ Дж/К;
3) $\Delta S_p^\circ = -134,4$ Дж/К; 4) $\Delta S_p^\circ = -454,4$ Дж/К; 5) $\Delta S_p^\circ = +93,0$ Дж/К;
6) $\Delta S_p^\circ = -581,8$ Дж/К.

Задание 8. Варианты: 1) а) $\Delta G_p^\circ = +78,4$ кДж; б) $\Delta G_p^\circ = -29,95$ кДж;
2) $\Delta G_p^\circ = -384,2$ кДж; 3) $\Delta G_{p_1}^\circ = -86,5$ кДж, $\Delta G_{p_2}^\circ = -117,2$ кДж;
4) $\Delta G_p^\circ = -186,9$ кДж; 5) $\Delta G_{p_1}^\circ = +842,0$ кДж, $\Delta G_{p_2}^\circ = -842,0$ кДж;
6) $\Delta G_p^\circ = -71,6$ кДж.

3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы. Измерить тепловые эффекты реакции нейтрализации и процессов, протекающих при растворении солей в воде.

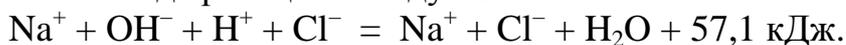
Приборы и реактивы. Технохимические весы, калориметр (стакан в стакане), термометр, секундомер, мешалка, воронка, мерный цилиндр, химические соединения: 1,0 н раствор гидроксида натрия, 1,0 н. раствор соляной кислоты, безводный сульфат меди (II), кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, безводный карбонат натрия, кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, дистиллированная вода.

Для большинства физико-химических расчетов необходимо знать теплоемкости веществ, участвующих в процессе, тепловые эффекты процессов растворения, фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно измерить экспериментально. При температурах, близких к комнатной (20–50 °С), широко применяется калориметрический метод.

При *нейтрализации* водных растворов сильных кислот сильными основаниями всегда выделяется одинаковое количество теплоты, равное 57,1 кДж/моль. По теории электролитической диссоциации этот закон постоянства теплоты объясняется тем, что реакция нейтрализации сводится к взаимодействию ионов водорода с гидроксид-ионами, в результате чего образуются малодиссоциированные молекулы воды (слабый электролит). Так, реакцию нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия:



можно представить в виде реакции между ионами:



Принимая во внимание, что ионы Na^+ и Cl^- находятся как в правой, так и в левой части уравнения, можно записать:



Следовательно, независимо от того, какие были взяты кислоты и основания, нейтрализация всегда сводится к образованию воды из ее ионов. Реакция образования 1 моль воды из ионов при комнатной температуре сопровождается выделением 57,1 кДж. Количество теплоты, выделившееся при взаимодействии 1 моль кислоты с 1 моль основания, называют теплотой нейтрализации. При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием тепловой эффект нейтрализации может быть меньше или больше 57,1 кДж. Так, например, тепловой эффект нейтрализации фтороводородной кислоты HF гидроксидом калия KOH равен 66,9 кДж, а синильной кислоты HCN гидроксидом натрия NaOH – 53,9 кДж.

Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

1) разрушение межмолекулярных и внутримолекулярных химических связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах, требующее затраты энергии ($\Delta H_1 > 0$);

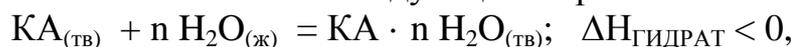
2) химическое взаимодействие растворяющегося вещества с растворителем, связанное с образованием новых соединений – гидратов или сольватов и сопровождающееся выделением энергии ($\Delta H_2 < 0$);

3) самопроизвольное перемешивание раствора вследствие диффузии ($\Delta H_3 \sim 0$).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы и жидкости, энергия ΔH_1 , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика, и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Если же в воде растворяется кристаллическое вещество, то на его дробление затрачивается значительная энергия, и поэтому часто происходит поглощение теплоты ($\Delta H > 0$). К числу кристаллических веществ относятся соли. Многие соли склонны к образованию кристаллогидратов, например:



Образование кристаллогидрата из безводной соли всегда сопровождается выделением энергии, это экзотермический процесс. В общем виде термохимическое уравнение процесса можно записать следующим образом:



где $\text{КА}_{(\text{ТВ})}$ – кристаллическая безводная соль; n – число молей H_2O в одном моле кристаллогидрата; $\Delta H_{\text{ГИДРАТ}}$ – энтальпия гидратации, кДж/моль.

Растворение в воде безводных солей протекает обычно с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{РАСТВ}} < 0$), в то время как растворение в воде кристаллогидратов чаще сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{РАСТВ}} > 0$).

Опыт 1. Определение теплоты нейтрализации

Работа выполняется на простейшем калориметре (рис. 2). Перед проведением калориметрического эксперимента определите массу внутреннего стакана 2. Исходные растворы для калориметрии взвешивайте с точностью $\pm 0,1$ г. Для измерения температуры раствора в калориметре используйте термометр с ценой деления не менее $0,1$ °С. Проведите два опыта, отличающиеся порядком смешения реагентов.

1. В сухой взвешенный стакан 2 калориметра (рис. 2) через воронку 7 налейте 30 г 1,0 н раствора NaOH. При постоянном перемешивании раствора мешалкой 6 определите его температуру термометром 5 с точностью $\pm 0,1$ °С.

2. Быстро и аккуратно вылейте в калориметрический стакан 2 через воронку 20 г 1,0 н раствора HCl и определите как можно точнее скачок температуры ΔT (рис. 3).

3. Повторите эксперимент, изменив порядок смешения реагентов. Для этого в сухой внутренний стакан калориметра налейте 30 г 1,0 н раствора соляной кислоты, быстро добавьте 20 г 1,0 н раствора гидроксида натрия и определите при постоянном перемешивании скачок температуры ΔT .

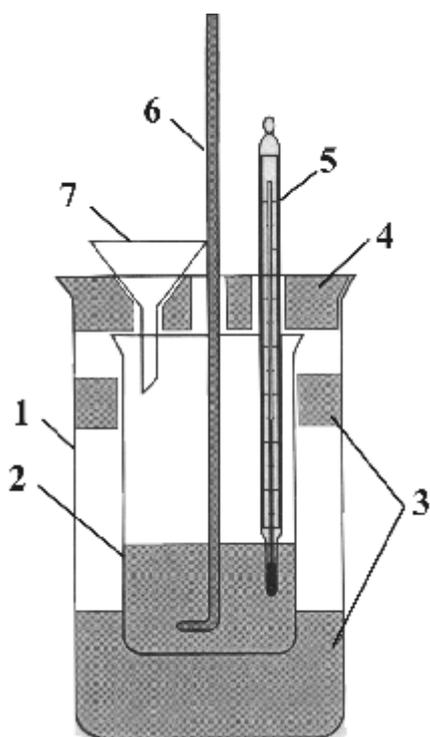


Рис. 2. Калориметр: 1, 2 – наружный и внутренний стаканы, 3 – пенопласт, 4 – крышка, 5 – термометр, 6 – мешалка, 7 – воронка.

4. Для каждого случая рассчитайте тепловой эффект реакции нейтрализации Q по формуле (3.1).

$Q = \Delta T(C_{P-PA} m_{P-PA} + C_{СТ} m_{СТ})$. (3.1)
Здесь C_{P-PA} – теплоемкость водного раствора, равная 4,184 Дж/г·К; m_{P-PA} – масса раствора, равная сумме масс основания и кислоты; $C_{СТ}$ – теплоемкость стекла, равная 0,75 Дж/г; $m_{СТ}$ – масса участвующей в теплообмене части стакана, определяется исходя из геометрических размеров стакана и уровня жидкости в калориметре, предполагая, что стенки и дно стакана имеют одинаковую толщину.

5. Полученные результаты занесите в таблицу 1 и определите среднее значение энтальпии нейтрализации в расчете на 1 моль кислоты или щелочи. С использованием справочных данных рассчитайте теоретическую величину теплоты нейтрализации и сравните с полученным значением.

Таблица 1

Опыт	Раствор NaOH		Раствор HCl		Масса стекла стакана, участвующего в теплообмене, г	ΔT , °C	Q, Дж	Теплота нейтрализации ΔH_1^0 , кДж/моль
	m, г	C, моль/л	m, г	C, моль/л				
№ 1	30		20					
№ 2	20		30					
Среднее значение теплоты нейтрализации								
Теплоты нейтрализации по справочным данным								
Расхождение, %								

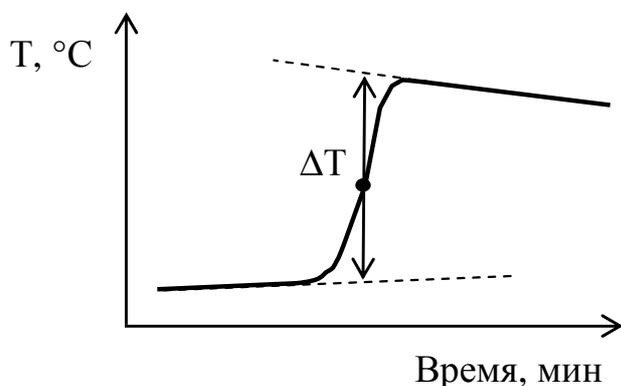


Рис. 3. Определение скачка температуры

Одинаковы ли теплоты нейтрализации 1 н раствора гидроксида натрия и 1 н растворов соляной, серной и уксусной кислот? Если нет, то почему?

Опыт 2. Определение теплоты гидратации сульфата меди (II)

Теплоту растворения рассчитывают по формуле

$$\Delta H_{\text{РАСТВ}} = \frac{Q \cdot M}{m}, \quad (\text{кДж/моль}), \quad (3.2)$$

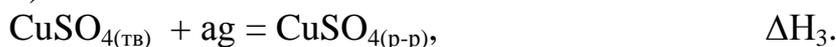
где Q – теплота, выделившаяся (поглотившаяся) в калориметре, кДж; M – молярная масса вещества, г/моль; m – масса навески соли, г.

Теплота Q рассчитывается на основании экспериментальных данных по ур. (3.1).

Процесс растворения в воде сульфата меди (II) можно разбить на две стадии:



Первая стадия – процесс гидратации, т. е. получение кристаллогидрата сульфата меди (II), вторая стадия – растворение кристаллогидрата в воде. Суммарный тепловой эффект процесса $\Delta H_1 + \Delta H_2$ равен теплоте растворения безводной соли ΔH_3 (закон Гесса):



Измерив при помощи калориметра тепловые эффекты процессов растворения ΔH_1 и ΔH_3 , можно вычислить теплоту гидратации ΔH_2 :

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2. \quad (3.3)$$

1. Соберите калориметрическую установку как показано на рис. 2, предварительно взвесив калориметрический стакан 2. Через воронку 7 налейте в стакан 2 дистиллированную воду (300 мл) и запишите показание термометра 5 с точностью до 0,1 °С (T_1).

2. Взвесьте 7,0–8,0 г безводного сульфата меди с точностью до 0,01 г. Быстро и аккуратно внесите навеску в калориметрический стакан 2 через воронку 7. При постоянном перемешивании раствора мешалкой 6 следите за показаниями термометра 5 и отметьте наивысшую температуру раствора (T_2).

Данные опыта запишите в таблицу 2.

Таблица 2

T_1 , К	T_2 , К	ΔT , К	$m_{\text{СТ}}$, г	$m(\text{CuSO}_{4(\text{ТВ})})$, г	$m(\text{H}_2\text{O})$, г	$m_{\text{Р-РА}}$, г

3. По данным опыта рассчитайте: теплоемкость системы ($m_{\text{СТ}} c_{\text{СТ}} + c_{\text{Р-РА}} m_{\text{Р-РА}}$), Дж/К; теплоту, выделившуюся в калориметре Q , Дж; теплоту растворения безводного сульфата меди ΔH_3 , кДж/моль.

4. Повторите опыт с навеской кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$, массой 9,0–10,0 г. Внесите навеску соли в калориметрический стакан 2 через воронку 7. При постоянном перемешивании раствора мешалкой 6 следите за показаниями термометра 5 и отметьте самую низкую температуру раствора (T_2). Результаты опыта записать в таблицу 3.

Таблица 3

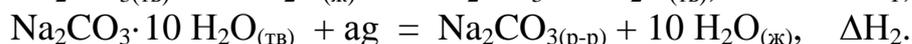
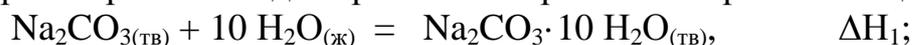
T_1, K	T_2, K	$\Delta T, \text{K}$	$m_{\text{СТ}}, \text{г}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}, \text{г}$	$m(\text{H}_2\text{O}), \text{г}$	$m_{\text{р-ра}}, \text{г}$

5. По данным опыта рассчитайте: теплоемкость системы (см. п. 3), Дж/К; теплоту, поглощенную в калориметре Q , Дж; теплоту растворения кристаллогидрата ΔH_2 , кДж/моль.

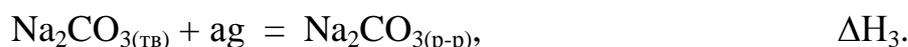
6. По уравнению (3.3), используя найденные ранее теплоты растворения безводного сульфата меди $\text{CuSO}_{4(\text{ТВ})}$ (ΔH_3) и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$ (ΔH_2), рассчитайте теплоту гидратации сульфата меди (II) (ΔH_1). Вычислив теплоту гидратации сульфата меди (II) и, зная формулу кристаллогидрата, составьте термохимическое уравнение реакции гидратации $\text{CuSO}_{4(\text{ТВ})}$.

Опыт 3. Определение теплоты гидратации карбоната натрия

Процесс растворения в воде карбоната натрия можно разбить на две стадии:



Первая стадия процесса – гидратация соли (получение кристаллогидрата), вторая – растворение кристаллогидрата. Согласно закону Гесса суммарный тепловой эффект ($\Delta H_1 + \Delta H_2$) равен теплоте растворения безводного карбоната натрия (ΔH_3):



Экспериментально определив ΔH_2 и ΔH_3 , можно вычислить теплоту гидратации карбоната натрия ΔH_1 .

1. Соберите калориметрическую установку (рис. 2), предварительно взвесив калориметрический стакан 2. Через воронку 7 налейте в стакан 2 дистиллированную воду (300 мл). Термометром 5 измерьте температуру воды с точностью до 0,1 °С (T_1).

2. Взвесьте 6,0–7,0 г безводного карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ТВ})}$ (точность взвешивания $\pm 0,01$ г). Аккуратно и быстро внесите навеску соли в стакан 2 через воронку 7. Постоянно перемешивая раствор мешалкой 6, следите за показаниями термометра 5. Отметьте самую высокую температуру раствора (T_2). Данные опыта занесите в таблицу 4.

Таблица 4

T_1, K	T_2, K	$\Delta T, \text{K}$	$m_{\text{СТ}}, \text{г}$	$m(\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ТВ})}), \text{г}$	$m(\text{H}_2\text{O}), \text{г}$	$m_{\text{р-ра}}, \text{г}$

3. По данным опыта рассчитайте: теплоемкость системы (см. опыт 2, п. 3), Дж/К; теплоту, выделившуюся в калориметре Q , Дж; теплоту растворения безводного карбоната натрия ΔH_3 , кДж/моль.

4. Повторите опыт с навеской кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$, массой 14,0 – 15,0 г. Внесите навеску соли в калориметрический стакан 2 через воронку 7. При постоянном перемешивании раствора мешалкой 6 следите за показаниями термометра 5 и отметьте самую низкую температуру раствора (T_2). Результаты опыта записать в таблицу 5.

Таблица 5

T_1, K	T_2, K	$\Delta T, \text{K}$	$m_{\text{СТ}}, \text{г}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}, \text{г}$	$m(\text{H}_2\text{O}), \text{г}$	$m_{\text{р-ра}}, \text{г}$

5. По данным опыта рассчитайте: теплоемкость системы (см. опыт 2, п. 3), Дж/К; теплоту, поглощенную в калориметре Q , Дж; теплоту растворения кристаллогидрата ΔH_2 , кДж/моль.

6. По уравнению (3.3), используя найденные ранее теплоты растворения безводного карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ТВ})}$ (ΔH_3) и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$ (ΔH_2), рассчитайте теплоту гидратации карбоната натрия (ΔH_1). Вычислив теплоту гидратации карбоната натрия и, зная формулу кристаллогидрата, составьте термохимическое уравнение реакции гидратации $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ТВ})}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Киреев, В.А. Курс физической химии. – М.: ГНТИХЛ, 1956. – 832 с.
2. Карапетьянц, М.Х. Введение в теорию химических процессов. – М.: Высш.шк., 1975. – 512 с.
3. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1993. – 632 с.
4. Курс общей химии / Под ред. А.В. Коровина – М.: Высшая школа, 2000. – 559 с.
5. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.
6. Горбунов, А.И. Теоретические основы общей химии / А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов и др. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 477 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Стандартные энтальпии образования ΔH_{298}° , стандартные абсолютные энтропии S_{298}° и стандартные энергии Гиббса ΔG_{298}° некоторых веществ

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	ΔG_{298}° , кДж/моль
1	2	3	4
$Al_{(ТВ)}$	0	28,3	0
$Al_2O_{3(ТВ)}$	-1675,7	50,9	-1582,3
$Al(OH)_{3(ТВ)}$	-1276,0	83,8	-1143,0
$Al_2(SO_4)_{3(ТВ)}$	-3441,8	239,2	-3100,9
$C_{(Графит)}$	0	5,7	0
$CaC_{2(ТВ)}$	-59,8	69,9	-64,9
$Ca(OH)_{2(ТВ)}$	-985,1	83,4	-897,5
$Ca_3(PO_4)_{2(ТВ)}$	-4120,8	236,0	-3884,9
$CaSiO_{3(ТВ)}$	-1579,0	82,0	-1494,0
$CO_{(Г)}$	-110,5	197,5	-137,1
$CO_{2(Г)}$	-393,5	213,7	-394,4
$Cl_{2(Г)}$	0	222,9	0
$Fe_{(ТВ)}$	0	27,1	0
$Fe_2O_{3(ТВ)}$	-822,2	87,5	-740,3
$Fe_3O_{4(ТВ)}$	-1117,1	146,2	-1014,2
$FeS_{2(ТВ)}$	-177,4	52,9	-166,1
$H_{2(Г)}$	0	130,5	0
$HF_{(Г)}$	-273,3	173,7	-275,4
$HCl_{(Г)}$	-92,31	186,79	-95,30
$H_2O_{(Г)}$	-241,8	188,7	-228,6
$H_2O_{(Ж)}$	-285,8	70,0	-237,2
$H_2S_{(Г)}$	-20,6	205,7	-33,5
$I_{2(Г)}$	62,43	260,60	19,39
$I_{2(ТВ)}$	0	116,14	0
$KCl_{(ТВ)}$	-436,7	82,6	-408,9
$KClO_{3(ТВ)}$	-391,2	142,9	-289,8
$MgO_{(ТВ)}$	-601,5	27,1	-569,3
$Mg(OH)_{2(ТВ)}$	-924,7	63,2	-833,8
$Mn_{(ТВ)}$	0	32,0	0
$Mn_3O_{4(ТВ)}$	-1387,6	154,8	-1282,9
$N_{2(Г)}$	0	191,5	0

$\text{NH}_{3(\text{r})}$	-45,9	192,7	-16,5
$\text{NO}_{(\text{r})}$	91,2	210,6	87,6

Окончание табл. 1

1	2	3	4
$\text{Na}_{(\text{TB})}$	0	51,2	0
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	-417,9	75,1	-379,3
$\text{Na}_2\text{O}_{2(\text{TB})}$	-513,2	94,8	-449,8
$\text{NaOH}_{(\text{TB})}$	-426,4	64,4	-380,3
$\text{NaCl}_{(\text{TB})}$	-411,1	72,1	-384,1
$\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{TB})}$	-1130,8	138,8	-1048,2
$\text{Ni}_{(\text{TB})}$	0	29,9	0
$\text{NiO}_{(\text{TB})}$	-239,7	38,0	-211,6
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0	205,0	0
$\text{P}_{(\text{белый})}$	0	41,1	0
$\text{PbO}_{(\text{TB})}$	-217,6	68,7	-188,2
$\text{PbS}_{(\text{TB})}$	-100,4	91,2	98,8
$\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$	-715,5	132,6	-636,1
$\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{TB})}$	-157,7	181,6	-156,1
$\text{SO}_{2(\text{r})}$	-296,9	248,1	-300,2
$\text{SO}_{3(\text{r})}$	-395,9	256,7	-371,2
$\text{Ti}_{(\text{TB})}$	0	30,6	0
$\text{TiO}_{2(\text{TB})}$	-943,9	50,3	-888,6
$\text{ZnS}_{(\text{TB})}$	-205,2	57,7	-200,4
$\text{ZnO}_{(\text{TB})}$	-348,1	43,5	-318,1
$\text{SiF}_{4(\text{r})}$	-1614,9	282,4	-1572,7
$\text{SiO}_{2(\text{кварц})}$	-910,9	41,8	-856,7
$\text{W}_{(\text{TB})}$	0	32,6	0
$\text{WO}_{3(\text{TB})}$	-842,9	75,9	-764,1
Органические вещества			
$\text{CH}_{4(\text{r})}$	-74,8	186,3	-50,85
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})}$	226,8	200,8	209,2
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})}$	52,3	219,5	68,1
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}$	-84,7	229,5	-32,9
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$	-201,0	239,8	-162,4

Зависимость изобарных теплоемкостей (Дж/моль·К)
некоторых веществ от температуры

Вещество	$c_p^0 = a_0 + a_1T + a_{-2}T^{-2} + a_2T^2$, Дж/моль·К				Температурный интервал, К
	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_{-2} \cdot 10^{-5}$	$a_2 \cdot 10^6$	
Al _(ТБ)	20,67	12,38	–	–	273–932
Al ₂ O _{3(ТБ)}	114,55	12,89	–34,31	–	298–1800
CO _(г)	28,41	4,10	–0,46	–	298–2500
CO _{2(г)}	44,14	9,04	–8,54	–	298–2500
CaCO _{3(ТБ)}	104,52	21,92	–25,94	–	298–1200
CaO _(ТБ)	49,62	4,52	–6,95	–	298–1800
Cl _{2(г)}	37,03	0,67	–2,85	–	298–3000
H _{2(г)}	27,28	3,26	0,50	–	298–3000
HCl _(г)	26,53	4,60	1,09	–	298–2000
H ₂ O _(г)	30,0	10,71	0,33	–	298–2500
H ₂ O _(ж)	39,02	76,64	11,96	–	273–380
I _{2(г)}	37,40	0,59	–0,71	–	298–3000
I _{2(ТБ)}	40,12	49,79	–	–	298–385
N _{2(г)}	27,88	4,27	–	–	298–2500
NH _{3(г)}	29,80	25,48	–1,67	–	298–1800
O _{2(г)}	31,46	3,39	–3,77	–	298–3000
Органические вещества					
CH ₃ OH _(г)	15,28	105,2	–	–31,04	298–1000
C ₆ H _{6(г)}	–21,09	400,12	–	–169,87	298–1000
C ₆ H _{12(г)}	–51,71	598,77	–	–230,00	298–1000