**Практическая работа « *Решение задач на расчет энтальпий, энтропий, энергии Гиббса химических реакций.»***

***Тема занятия:*** « *Решение задач на расчет энтальпий, энтропий, энергии Гиббса химических реакций.»*

 ***Цель работы:*** Освоение методикирасчета энтальпии, энтропии, энергии Гиббса химических реакций.

 ***Ход работы:***

В ниже приведенной схеме химической реакции подобрать коэффициенты и рассчитать энтальпию, энтропию, энергию Гиббса химических реакций:

1. CS2(ж) +O2(г) →CO2(г) +SO2(г) ;
2. AgNO3(т) → Ag(т) +NO2(г) +O2(г) ;
3. SO2(г) +H2S(г)→ S(т) +H2O(ж) .
4. Mg(NO3)2(т) → MgO(т)+ NO2(г) +O2(г)

***Ход работы:***

1. Расставить коэффициенты в схеме химической реакции.
2. Рассчитайте энтальпию, энтропию, энергию Гиббса химических реакций.

***Ресурсы:*** Методических указаний по проведению лабораторно-практических занятий по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» , учебник, справочные таблицы.

 ***Вопросы для подготовки к работе:***

* 1. Перечислите стандартные условия протекания химической реакции.
	2. Дайте определение понятия «тепловой эффект химической реакции».
	3. Сформулируйте закон Гесса.
	4. Сформулируйте первое, второе и третье следствие из закона Гесса .
	5. Как определяются значения энтальпий, энтропий, энергии Гиббса химических реакций.
	6. Напишите формулу для расчета тепловой эффект химической реакции: по теплотам образования исходных веществ и продуктов.
	7. Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры и чем определяется эта зависимость?
	8. При каких значениях стандартной энтальпии реакции реакция экзо-термическая или эндотермическая , проходит самопроизвольно или не самопроизвольно.

***Краткое теоретическое введение.***

 **Энтальпия Н** — термодинамическая функция состояния химической системы, отвечающая тепловому (энергетическо­му) эффекту реакции в этой системе при постоянном давлении **.** Если реакция протекает с выделением тепло­ты (экзотермический эффект), то изменение энтальпии систе­мы отрицательно (-);в противном случае (эндотер­мический эффект) оно положительно ( + ).

Величину иначе называют **энтальпией химической ре­акции**; в целях

сравнения значений этой величины для различ­ных реакций их определяют в стандартных условиях и обозна­чают . Стандартные условия протекания реакции отвечают постоянству тер­модинамической температуры и давления системы. Любая температура может быть принята за стандартную, лишь бы она не изменялась во время протекания реакции. Стандартное давление в системе при отсутствии га­зов равно 1 атм (1атм=101,3кПа), а в присутствии газов (считающихся идеальными) давле­ние каждого из них поддерживается равным 1 атм.

 Значения  мало зависят от температуры, поэтому в дальнейшем

используют значения  при Т = 298,15 К.

Уравнение реакции, содержащее указание на значение  (кДж), именуюттермохимическим и записывают

 vAA + vBB = vcC + vDD; 

Основой термохимических расчетов служит **закон Гесса: энтальпия реакции определяется состоянием реагентов и продуктов и не зависит от пути и числа стадий реакции .**В соответствии с первым следствием из закона Гесса, если реагенты превращаются в продукты по одностадийной реакции

vAA + vBB = vcC + vDD; 

или по двухстадийной реакции (Е — промежуточный продукт)

1. vAA + vBB = vE(I)E; 
2. vE(II)E = vcC + vDD;  

всегда верно соотношение

  = vE(II)   + vE(I) 

**Второе** следствие из закона Гесса утверждает, что значе­ния энтальпии прямой и обратной реакций численно равны, но противоположны по знаку. Так, если прямая реакция экзотермическая, то обратная ей реакция — эндотермическая, а абсолютные значения энтальпии этих реакций одинаковы:

прямая vAA vBB ; - 

реакция  || =const

обратная vAA vBB; +

реакция

Согласно **третьему следствию** из закона Гесса стандарт­ная энтальпия реакции  равна сумме стандартных энталь­пий образования   (кДж/моль) для продуктов минус сум­ма тех же величин для реагентов с учетом стехиометрических количеств всех веществ и их агрегатных состояний:  .

Например, для реакции 2А + 4С = 3D + ЗЕ имеем:



Энтальпия **образования вещества** XxYy есть величина, пропорциональная энтальпии реакции xX = yY = zXxYy; 

 представляющей собой прямой синтез некоторого сложного вещества XzYy из простых веществ X и Y. Для последних эн­тальпии их образования «из самих себя» условно приняты рав­ными нулю:  = = 0 кДж/моль. При наличии у элемен­тов нескольких простых веществ в виде полиморфных модификаций (алмаз и графит для углерода) или аллотропных форм (газообразные кислород и озон для элемента кислород) нулевое значение энтальпии образования приписывают одно­му из них (эталонному), обычно термодинамически более ус­тойчивому (графит, дикислород). При этом эталонное состоя­ние может быть твердым (графит), жидким (ртуть) или газообразным (кислород), что определяется температурой 298,15 К и нормальным давлением. Вследствие условности нулевых значений энтальпии образования эталонных простых веществ перед обозначением энтальпии всех веществ ставит­ся знак .

В соответствии с третьим следствием из закона Гесса по­лучаем

 

откуда 

Значения стандартных энтальпий образования веществ  при 298,15 К приведены в **таблице 2 (Приложения).**

 **Пример 1.**

Рассчитайте стандартную энтальпию реакции

 2 SO2(Г ) + O2(Г ) = 2SO3(Г )

Укажите, будет ли данная реакция экзо - или эндотермической.

**Решение:** 2SO2(Г )  + О2(Г )  = 2SO3(Г ) ;  =?

  , кДж/моль -297 0 -396

 n г, моль 2 1 2

  кДж.

 **Ответ.** Стандартная энтальпия реакции равна -198 кДж. Реакция экзотермическая, так как  < 0**.**

Понятие энтропии S – функция состояния системы, называемая **энтропией.** Энтропия характеризует меру неупорядоченности (хаотичности) состояния системы. Единицами измерения энтропии являются Дж/(моль·К).

**Абсолютная энтропия веществ и изменение энтропии в процессах**

При абсолютном нуле температур (Т = 0 К) энтропия идеального кристалла любого чистого простого вещества или соединения равна нулю. Равенство нулю S при 0 К позволяет вычислить абсолютные величины энтропий веществ на основе экспериментальных данных о температурной зависимости теплоемкости.

Изменение энтропии в процессе выражается уравнением:

S = S(прод.) – S(исх.),

где S(прод.) и S(исх.) – соответственно абсолютные энтропии продуктов реакции и исходных веществ.

На качественном уровне знак S реакции можно оценить по изменению объема системы V в результате процесса. Знак V определяется по изменению количества вещества газообразных реагентов nг. Так, для реакции CaCO3(к) = CaO(к) + CO2(г):

(nг = 1) V > 0, значит, S > 0.

Для реакции С(графит) + 2Н2(г) = СН4(г)

(D nг = -1) V < 0, следовательно и S < 0.

**Стандартная энтропия**

Величины энтропии принято относить к стандартному состоянию. Чаще всего значения S рассматриваются при Р = 101,325 кПа (1 атм) и температуре Т = 298,15 К (25оС). Энтропия в этом случае обозначается Sо298 и называется стандартной энтропией при Т = 298,15 К. Следует подчеркнуть, что энтропия вещества S (Sо) увеличивается при повышении температуры.

**Стандартная энтропия образования**

Стандартная энтропия образования Sоf,298 (или Sообр,298) – это изменение энтропии в процессе образования данного вещества (обычно 1 моль), находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии.

**Энергия Гиббса**

G – функция состояния системы, называемая ***энергией Гиббса****.*Энергия Гиббса равна:

G = Н – ТS.

Абсолютное значение энергии Гиббса определить невозможно, однако можно вычислить изменение G в результате протекания процесса.

***Критерий самопроизвольного протекания процесса****:* в системах, находящихся при Р, Т = const, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса
(G < 0). При достижении равновесия в системе G = 0.

**Стандартная энергия Гиббса образования**

Стандартная энергия Гиббса образования Gоf,298 (или Gообр,298) – это изменение энергии Гиббса в процессе образования данного вещества (обычно 1 моль), находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии, причем простые вещества пристутствуют в наиболее термодинамически устойчивых состояниях при данной температуре.

Для простых веществ, находящихся в термодинамически наиболее устойчивой форме, Gоf,298 = 0.

**Энтальпийный, энтропийный фактор и направление процесса**

Проанализируем уравнениеGоТ = НоТ- ТSоТ. При низких температурах ТSоТ мало. Поэтому знак GоТ определяется в основном значением НоТ (энтальпийный фактор). При высоких температурах ТSоТ – большая величина, знак D GоТ определяется и энтропийным фактором. В зависимости от соотношения энтальпийного (НоТ) и энтропийного (ТSоТ) факторов существует четыре варианта процессов.

* 1. Если НоТ < 0, SоТ > 0, то GоТ < 0 всегда (процесс может протекать самопроизвольно при любой температуре).
	2. Если НоТ > 0, SоТ < 0, то GоТ > 0 всегда (процесс не протекает ни при какой температуре).
	3. Если НоТ < 0, SоТ < 0, то GоТ < 0 при Т < Но/Sо (процесс идет при низкой температуре за счет энтальпийного фактора).
	4. Если НоТ > 0, SоТ > 0, то GоТ < 0 при Т > Но/ Sо (процесс идет при высокой температуре за счет энтропийного фактора).

**Примеры решения задач**

**Задача 1.** Используя термодинамические справочные данные, вычислить при 298,15 К изменение энтропии в реакции:

4NH3(г) + 5O2(г) = 4NО(г) + 6H2O(ж).

Объяснить знак и величину Sо.

Решение. Значения стандартных энтропий исходных веществ и продуктов реакции приведены ниже:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | NH3(г) | O2(г) | NО(г) | H2O(ж) |
| Sо298,Дж/(моль·К) | 192,66 | 205,04 | 210,64 | 69,95 |

Sох.р.,298 = 4Sо298(NО(г) ) + 6Sо298(H2O(ж)) - 4Sо298(NH3(г)) - 5Sо298(O2(г)) = 4× 210,64 + 6× 69,95 - 4× 192,66 - 5× 205,04 = - 533,58 Дж/К

В данной реакции S< 0 (nг = - 5), следовательно и Soх.р.,298 < 0, что и подтверждено расчетом.

**Задача 2**. Используя справочные термодинамические данные, рассчитать стандартную энтропию образования NH4NO3(к). Отличается ли стандартная энтропия образования NH4NO3(к) от стандартной энтропии этого соединения?

Решение. Стандартной энтропии образования NH4NO3 отвечает изменение энтропии в процессе:

N(г) + 2H2(г) + 3/2O2(г) = NH4NO3(к); Sоf,298(NH4NO3(к)) = ?

Значения стандартных энтропий исходных веществ и продуктов реакции приведены ниже:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | N2(г) | H2(г) | O2(г) | NH4NO3(к) |
| Sо298,Дж/(моль·К) | 191,50 | 130,52 | 205,04 | 151,04 |

Sох.р.,298 = Sоf,298(NH4NO3(к)) = Sо298(NH4NO3(к)) - Sо298(N2(г)) - 2Sо298(H2(г)) – 3/2Sо298(O2(г)) = 151,04–191,50- 2× 130,52–3/2× 205,04 = - 609,06 Дж/(моль·К).

Стандартная энтропия образования NH4NO3(к), равная - 609,06 Дж/(моль·К), отличается от стандартной энтропии нитрата аммония Sо298(NH4NO3(к)) = +151,04 Дж/(моль·К) и по величине, и по знаку. Следует помнить, что стандартные энтропии веществ Sо298 всегда больше нуля, в то время как величины S0f,298, как правило, знакопеременны.

**Задача 3.** Изменение энергии Гиббса реакции

2Н2(г) + О2(г) = 2 Н2О(ж)

равно Gо298= –474,46 кДж. Не проводя термодинамические расчеты, определить, за счет какого фактора (энтальпийного или энтропийного) протекает эта реакция при 298 К и как будет влиять повышение температуры на протекание этой реакции.

Решение. Поскольку протекание рассматриваемой реакции сопровождается существенным уменьшением объема (из 67,2 л (н.у.) исходных веществ образуется 36 мл жидкой воды), изменение энтропии реакции Sо<0. Поскольку Gо298 реакции меньше нуля, то она может протекать при температуре 298 К только за счет энтальпийного фактора. Повышение температуры уменьшает равновесный выход воды, поскольку ТSо<0.

**Задача 4.**Используя справочные термодинамические данные, определить может ли при 298,15 К самопроизвольно протекать реакция:

С4Н10(г) = 2С2Н4(г) + Н2(г).

Если реакция не будет самопроизвольно протекать при 298,15 К, оценить возможность ее протекания при более высоких температурах.

Решение. Значения стандартных энергий Гиббса и энтропий исходных веществ и продуктов реакции приведены ниже:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | С4Н10(г) | С2Н4(г) | Н2(г) |
| http://onx.distant.ru/posobie-2/11/Image311.gifGоf,298× ,кДж/моль | - 17,19 | 68,14 | 0 |
| Sо298,Дж/(моль·К) | 310,12 | 219,45 | 130,52 |

Gох.р.,298 = 2Gоf,298(С2Н4(г)) + Gоf,298(Н2(г)) - Gоf,298(С4Н10(г)) = 2× 68,14 + 17,19 = 153,47 кДж.

Gох.р.,298 > 0, следовательно, при Т = 298,15 К реакция самопроизвольно протекать не будет.

Sох.р.,298 = 2Sо298(С2Н4(г)) + Sо298(Н2(г)) - Sо298(С4Н10(г)) = 2× 219,45 + 130,52 – 310,12 = +259,30 Дж/К.

Поскольку Sох.р.,298 > 0, то при температуре Т>Но/Sо величина Gох.р.,298 станет величиной отрицательной и процесс сможет протекать самопроизвольно.

**Задача 5.** Пользуясь справочными данными по Gоf,298 и Sо298, определите Hо298 реакции N2O(г) + 3H2(г) = N2H4(г) + H2O(ж).

Решение. Значения стандартных энергий Гиббса и энтропий исходных веществ и продуктов реакции приведены ниже:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | N2O(г) | H2(г) | N2H4(г) | H2O(ж) |
| D Gоf,298,кДж/моль | 104,12 | 0 | 159,10 | -237,23 |
| Sо298,Дж/(моль·К) | 219,83 | 130,52 | 238,50 | 69,95 |

Gох.р.,298 = Gоf,298(N2H4(г)) + Gоf,298(H2O(ж)) – Gоf,298(N2O(г)) – 3Gоf,298(H2(г)) = 159,10 + (–237,23) – 104,12 – 0 = –182,25 кДж.

Sох.р.,298 = Sо298(N2H4(г)) + Sо298(H2O(ж)) – Sо298(N2O(г)) - 3Sо298(H2(г)) = 238,50 + 69,95 – 219,83 –3× 130,52 = –302,94 Дж/К.

Gо298 = Но298 – ТSо298. Подставляя в это уравнение величины Но298 и ТSо298, получаем:

Но298 = –182,25× 103 + 298·(–302,94) = –272526,12 Дж = – 272,53 кДж.

Следует подчеркнуть, что поскольку Sо298 выражена в Дж/(моль× К), то при проведении расчетов G0298 необходимо также выразить в Дж или величину S0298представить в кДж/(мольK).

 ***Литература:***

* + 1. В.В. Белик К.И. Киенская Физическая и коллоидная химия

М. ИЦ «Академия» 2005 г. стр 25-64

* + 1. Р.А. Лидин , В.А.Молочко , Л.Л.Андреева Задачи по общей и неорганической химии. М.Г. И.Ц.Владивосток . 2004г. стр 61-66,

стр 335-339.