

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Институт геологии и нефтегазовых технологий
Кафедра минералогии и литологии

А.И. БАХТИН, А.Г. НИКОЛАЕВ, Е.М. НУРИЕВА

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие
по дисциплине «Общая геохимия»

КАЗАНЬ
2025

УДК 550.4

ББК 26.30

Б30

*Печатается по рекомендации учебно-методической комиссии
Института геологии и нефтегазовых технологий
Казанского (Приволжского) федерального университета
(протокол № 7 от 26 февраля 2025 г.)*

Рецензенты:

доктор хим. наук ФИЦ Кольский научный центр РАН **С.М. Аксенов**;
ведущий геолог НПЦ «Запасы» ПАО «Татнефть» **Е.Н. Дусманов**

Бахтин А.И.

Б30 Термодинамика геохимических процессов: учебное пособие /
А.И. Бахтин, А.Г. Николаев, Е.М. Нуриева. – Казань: Изда-
тельство Казанского университета, 2025. – 86 с.

Учебное пособие написано для студентов – геологов, гидрогеологов, нефтяников направлений: 05.03.01 – Геология, по дисциплине «Общая геохимия» и предназначено для решения практических задач с использованием термодинамических методов при анализе природных геохимических процессов.

Пособие может быть полезно также географам, биологам и лицам, использующим термодинамические методы в своей работе.

УДК 550.4

ББК 26.30

©Бахтин А.И., Николаев А.Г., Нуриева Е.М., 2025

©Издательство Казанского университета, 2025

ВВЕДЕНИЕ

Природные геологические процессы, рассматриваемые геохимией, характеризуются большой сложностью. Чтобы в них разобраться используются различные методы их моделирования. Одним из них является термодинамическое моделирование природных геологических процессов. Для этого используются разнообразные химические реакции, отражающие существо природных геохимических процессов. Затем методами термодинамики оценивается возможность реализации той или иной реакции, и вычисляются термодинамические условия её протекания.

В пособии кратко отражены основные приемы и методы термодинамического анализа уравнений химических реакций, приводятся справочные таблицы основных термодинамических констант минералов, а также ионов и молекул в водных растворах, необходимых для термодинамических расчетов.

1. Основные понятия и определения термодинамики

Химическая термодинамика помогает глубже понять закономерности формирования природных объектов. Поэтому использование методов химической термодинамики в геологических исследованиях является весьма перспективным при решении разнообразных геологических задач. Природные геологические процессы, рассматриваемые геохимией, характеризуются большой сложностью, чтобы в них разобраться используются различные методы их моделирования. Одним из них является термодинамическое моделирование природных геологических процессов. Для этого используют разнообразные химические реакции, отражающие существо природных геохимических процессов. Затем методами термодинамики оценивается возможность реализации той или иной реакции и вычисляются термодинамические условия её протекания.

Изучаемые объекты в термодинамике называют системой, представляя её как совокупность материальных тел, имеющих границу раздела с внешней средой. Обычно эту границу проводим условно. Например, системы: вода Мирового океана; вода Каспийского моря; вода зоны ВНК на месторождении нефти. Законы термодинамики справедливы только для макросистем и не подходят для микросистем (отдельных атомов, молекул и т. п.). По характеру взаимодействия с внешней средой системы бывают:

1. **Изолированные системы.** Они не обмениваются с внешней средой ни теплом, ни веществом.
2. **Закрытые системы.** У них нет обмена веществом с внешней средой, но есть обмен теплом.
3. **Открытые системы.** Они обмениваются с внешней средой и теплом, и веществом.

Методы термодинамики лучше всего подходят для изолированных систем, неплохо работают в закрытых системах и хуже – в открытых системах. Если судить строго, все природные системы являются

открытыми. Однако, достаточно часто их можно рассматривать как закрытые и даже как изолированные. Например, интрузивную магму, не взаимодействующую активно с вмещающими породами, можно рассматривать как закрытую систему. Для открытых систем используют методы неравновесной термодинамики, которые в данном учебном пособии не рассматриваются. Здесь рассматриваются методы равновесной термодинамики.

Фазами системы называются гомогенные части системы, отделенные друг от друга физической поверхностью раздела. Например, каждый минерал в породе, твердая и жидкая фаза в системе. Компонентами системы называют индивидуальные вещества, которые будучи взяты в наименьшем количестве, достаточны для образования всех фаз системы, находящейся в равновесии. Термодинамические системы характеризуются при помощи параметров системы. Эти параметры однозначно описывают состояние системы. Одни параметры (температура, давление, концентрация, объем, плотность, масса) поддаются непосредственному измерению, и их принято считать основными. Другие параметры (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) обычно рассматриваются как функции основных параметров, и их находят путем вычислений. Состояние системы называется равновесным, если в системе протекли все макропроцессы, и установилось равенство всех основных параметров во всех фазах системы.

В термодинамической системе действует закон сохранения энергии:

$$Q = \Delta U + A, \quad (1)$$

где Q – энергия, поглощаемая системой;

$\Delta U = U_2 - U_1$ – изменение внутренней энергии системы при переходе её из начального состояния с энергией U_1 в конечное состояние с энергией U_2 .

Невозможно экспериментально определить абсолютное значение U_2 и U_1 , но можно определить её изменение, то есть $U_2 - U_1 = \Delta U$. В уравнении (1) A – энергия, ушедшая на совершение системой внешней работы. Если допустить (что чаще всего и делается в химии), что вся

внешняя работа A тратится на работу против сил внешнего давления P , то в случае изобарического процесса, то есть когда

$$P = \text{const} \text{ и } \Delta P = 0,$$

величина A будет равна $A = P (V_2 - V_1)$,

где V_1 и V_2 – начальный и конечный объём системы. Уравнение (1) при этом можно записать в виде:

$$Q = U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1), \quad (2)$$

которое перемножением и группированием принимает вид:

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (3)$$

где $U_2 + P \cdot V_2 = H_2$ и $U_1 + P \cdot V_1 = H_1$.

Функция H называется энтальпией. Её измерить невозможно, как и величину внутренней энергии U . Однако величина $\Delta H = H_2 - H_1$ при $P = \text{const}$ легко измеряется в калориметрах постоянного давления. При изохорном процессе (то есть, когда $V = \text{const}$ и $\Delta V = 0$) уравнение (2) принимает вид:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (4)$$

Поэтому в калориметрах постоянного объема измеряют величину изменения внутренней энергии системы (ΔU). Физический смысл энтальпии виден из уравнения (3). Величина ΔH равна тепловому эффекту изобарного процесса. В экзотермических реакциях идет выделение тепла и $H_2 - H_1 = \Delta H < 0$, то есть $H_2 < H_1$. В эндотермических реакциях тепло поглощается и $H_2 - H_1 = \Delta H > 0$, то есть $H_2 > H_1$.

Из уравнений (3), (4) следует закон Гесса: тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути хода процесса, то есть от промежуточных стадий, и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Из

закона Гесса вытекает важное следствие: теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа его получения. Поэтому в справочниках для различных веществ приводятся только величины $\Delta_f H$, то есть теплоты их образования из элементов. Буква f означает *formation* (образование). Энтальпия измеряется в Дж/моль. Тепловой эффект реакции ($\Delta_r H$) равен разности суммарных теплот образования продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов ν компонент реакции:

$$\Delta_r H = \sum (\nu \Delta_f H)_{\text{продукты}} - \sum (\nu \Delta_f H)_{\text{исход. вещ.}} \quad (5)$$

Энтропия является мерой термодинамической (не путать со статистической) вероятности состояния системы. Оно обозначается буквой S . Образно энтропию можно отождествить с мерой беспорядка в системе. Чем больше беспорядок, хаотичность, тем больше энтропия. Так, например, энтропия идеально чистого кристалла с идеальной бездефектной кристаллической структурой при температуре абсолютного нуля ($-273,15^\circ\text{C}$) равна нулю. При повышении температуры, а также и при росте в природных условиях порядок нарушается, увеличивается дефектность, беспорядок в структуре и растет энтропия. Энтропия веществ непосредственно не измеряется, а вычисляется по формуле:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT,$$

где C_p – теплоёмкость вещества при постоянном давлении. Для нахождения C_p используют стандартное выражение:

$$C_p = a + b \cdot T - c / T^2,$$

где T – температура,

a, b, c – коэффициенты, приводимые в термодинамических справочниках для каждого вещества.

Энтропия выражается в единицах Дж/(моль·град). Энтропия реакции находится как разность суммарных значений энтропии продуктов и исходных веществ реакции с учетом стехиометрических коэффициентов ν :

$$\Delta S_T = \sum (\nu S)_{\text{продукты}} - \sum (\nu S)_{\text{исход.вещ.}} \cdot \quad (6)$$

Энергия Гиббса (G). Она является движущей силой всех термодинамических процессов и поэтому является наиболее широко используемым термодинамическим параметром при анализе природных систем. Связь между энергией Гиббса (G), энтальпией (H) и энтропией для системы определяется соотношением:

$$G = H - T \cdot S, \quad (7)$$

где T – температура. Для химической реакции (*reaction*) уравнение (7) принимает вид:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \cdot \Delta_r S_T, \quad (8)$$

где $\Delta_r H_T$ и $\Delta_r S_T$ находятся по формулам (5) и (6) соответственно.

Для реакции в водных растворах в термодинамике вводится понятие «активность», которую обозначают буквой a . Активность соответствует концентрации компонента в идеальном растворе. При данных T и P соотношение между концентрацией i -го компонента (C_i) и его активностью (a_i) определяется выражением: $a_i = \gamma_i \cdot C_i$, где γ_i – коэффициент, показывающий степень отклонения от идеальности для i -го компонента. Активность (a) является безразмерной величиной. Для придания ей размерности (концентрации) нужно расчетную величину a умножить и поделить на **1000** г. В знаменателе получим **1** килограмм, а в числителе – количество граммов растворенного вещества в **1** кг воды.

Для газовой фазы, участвующей в реакции, вводится понятие – фугитивность (летучесть) и обозначается буквой f . Фугитивность представляется собой величину давления, создаваемого в идеальной

системе данным газовым компонентом: $f_i = \gamma_i \cdot P_i$, где γ_i – коэффициент, показывающий степень отклонения системы от идеальной для i -го компонента.

Чтобы иметь точки отсчета в термодинамике используют понятие стандартное состояние. За стандартное состояние газового компонента системы принимается состояние, при котором летучесть этого газа равна 1, то есть парциальное давление равно давлению стандартного состояния всей системы 1 бар при данной температуре. Стандартное состояние обозначается правым надстрочным индексом ноль, то есть $f^0 = 1$. За стандартное состояние чистого твердого компонента системы принимаются его термодинамические параметры при температуре 298,15 °K (25 °C) и давлении 1 бар. Эти параметры и приводятся в термодинамических справочниках с надстрочным индексом ноль: $\Delta fH^0, S^0, \Delta fG^0$ и др. Найти абсолютные величины энтальпии и свободной энергии вещества в настоящее время не представляется возможным. Поэтому, чтобы сравнивать энтальпии, свободные энергии веществ и проводить расчеты химических реакций, можно воспользоваться их изменениями от единого начала отсчета, то есть от нуля, за который условно принимается стандартная энтальпия образования и стандартная свободная энергия образования простых веществ. Например, серебро, алюминий, медь, железо, кислород O_2 и др. Для них

$$\Delta fH^0 = 0 \text{ и } \Delta fG^0 = 0.$$

Энтальпию и свободную энергию Гиббса сложного вещества в стандартном состоянии определяют как изменение энтальпии или свободной энергии его образования из простых веществ (элементов) с использованием колориметров. Их обозначают ΔfH^0 и ΔfG^0 и приводят в справочниках.

С учетом стандартного состояния величину энергии Гиббса G различных веществ и химических реакций можно выразить в виде:

$$G = G^0 + RT \ln a \quad (9)$$

$$\text{или } \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K, \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная

$$R = 8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

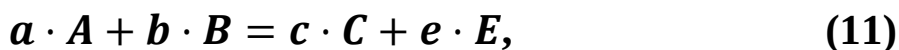
T – температура (в K),

a – активность,

G^0 – энергия Гиббса в стандартном состоянии, то есть в условиях, когда $T = 273,15 \text{ }^\circ K$, давление $P = 1$ бар, активность и фугитивность компонент реакции равны 1 ($a = f = 1$),

K – константа равновесия реакции.

Поясним всё сказанное рассмотрением химической реакции:



где A, B, C, E – компоненты реакции.

Из них:

A, B – исходные;

C, E – продукты реакции;

a, b, c, e – стехиометрические коэффициенты, уравнивающие реакцию.

Изменение энергии Гиббса ($\Delta_r G$) этой реакции (11) можно выразить (по закону Гесса) в виде:

$$\Delta_r G = \sum (v \Delta_f H)_{\text{продукты}} - \sum (v \Delta_f H)_{\text{исход. вещ.}}. \quad (12)$$

Для стандартных условий ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1$ бар, $a_i = 1$) уравнение (12) принимает вид:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \sum (v \Delta_f G^0)_{\text{продукты}} - \sum (v \Delta_f G^0)_{\text{исход. вещ.}} = \\ &= c \cdot \Delta_f G^0(C) + e \cdot \Delta_f G^0(E) - a \cdot \Delta_f G^0(A) - b \cdot \Delta_f G^0(B). \end{aligned} \quad (13)$$

Величины $\Delta fG^0 (C)$ $\Delta fG^0 (E)$ $\Delta fG^0 (A)$ $\Delta fG^0 (B)$ берут из справочников. Реакция пойдет самопроизвольно слева направо при условии $\Delta rG^0 < 0$. В соответствии с уравнением (10) для рассматриваемой реакции можно записать уравнение для нахождения величины изменения полной энергии Гиббса (ΔrG):

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \quad (14)$$

где ΔrG^0 – величина изменения стандартной свободной энергии Гиббса рассматриваемой реакции, находящаяся по уравнению (13) для

$$T = 298,15 \text{ K}, P = 1 \text{ бар}, a_i = 1.$$

Величина ΔrG , находящаяся по уравнению (14) представляет собой величину изменения полной свободной энергии Гиббса реакции в условиях отличных от стандартных по температуре, давлению и активности компонент (a_i). Реакция пойдет слева направо, если $\Delta rG < 0$.

В состоянии равновесия реакции величина $\Delta rG = 0$, тогда подставляя это значение в уравнении (14) получим:

$$0 = \Delta rG^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \text{ или } \Delta rG^0 = -RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = -RT \ln K, \quad (15)$$

где K – термодинамическая константа равновесия реакции (11):

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (16)$$

Для удобства вычислений натуральный логарифм заменяют на десятичный, используя переводной множитель $x = 2,3026$, который находится из соотношения $x \lg e = \lg 10$. Этот переводной множитель $2,3026$ обычно объединяют с параметром

$R = 0,0083143 \frac{\text{КДж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$ и значением стандартной температуры $T = 298,15 \text{ К}$. Получается для стандартных условий новый множитель $RT \cdot 2,3026 = 5,7079$.

С использованием этих множителей уравнение (14) для полностью нестандартных условий ($T \neq 298,15 \text{ К}$, $P \neq 1 \text{ бар}$, $a_i \neq 1$) принимает вид:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 2,3026 \cdot RT \cdot \lg \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \quad (17 \text{ а})$$

а для стандартных P, T – условий уравнение (14) записывается в виде:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right). \quad (17 \text{ б})$$

Уравнение (15) для полностью нестандартных условий (по P, T, a_i) принимает вид:

$$0 = \Delta rG^0 + 2,3026 \cdot RT \cdot \lg \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \text{ или}$$

$$\Delta rG^0 = -2,3026 \cdot \lg \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = -2,3026 \cdot \lg K^0, \quad (18 \text{ а})$$

а для стандартных P, T – условий уравнение (15) записывается в виде:

$$0 = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \text{ или}$$

$$\Delta rG^0 = -5,7079 \cdot \lg \left(\frac{a_C^c \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = -5,7079 \cdot \lg K^0. \quad (18 \text{ б})$$

Термодинамическую константу равновесия K^0 обычно вычисляют из уравнений (17 б) и (18 б). Найденное значение K^0 используют для анализа условий, необходимых для протекания реакции (11) слева направо, то есть чтобы получить $\Delta rG < 0$. Термодинамическая константа равновесия $K = (a_C^c \cdot a_E^e) / (a_A^a \cdot a_B^b)$ показывает скорость протекания реакции (11). Однако, величину K часто трудно вычислить, так

как активности a_i компонент реакции часто остаются неизвестными. Поэтому для оценки скорости реакции полагают активности компонент равными единице, то есть $a_i = 1$ и вычисляют величину K^0 из уравнений (17 б) и (18 б) по формуле:

$$\lg K^0 = -\Delta rG^0 / 5,7079. \quad (19)$$

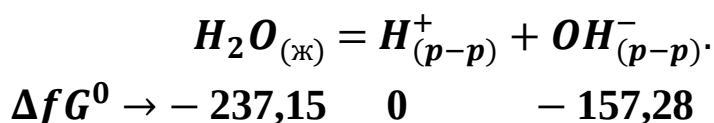
Величина константы равновесия K^0 , находящаяся из уравнения (19), не учитывает реальных значений величин активности компонент реакции (11), а исходит лишь из условий равновесия ($\Delta rG = 0$) и величины ΔrG^0 для стандартных условий. Поэтому эту константу равновесия обозначают как K^0 . Она показывает скорость реакции в стандартных условиях.

Уравнения (17, 18) часто используют и для оценки активности (значит и концентрации отдельных компонент реакции, если известны активности других компонент). Принято считать, что активности твердых фаз реакции и жидкой воды равны 1, а активности растворенных и газовых компонентов можно оценивать концентрацией данного компонента в водной или в газовой среде реакции, но выраженной безразмерной величиной, значения которой находятся в пределах от 0 до 1. Для получения безразмерной величины концентрацию компонента (г/кг) надо поделить на 1000 г, а концентрацию, выраженную в процентах, надо поделить на 100 %. Наоборот, для перехода от активности к концентрации надо величину активности умножить на дробь 1000 г / 1000 г. В числителе получим граммы, а знаменатель заменим на килограмм. Получается концентрация в единицах г/кг. Для перехода от активности к процентам надо величину активности умножить на 100 %, а для выражения концентрации в единицах *ppm* (число данных частиц в миллионе всех частиц) надо активность умножить на 1.000.000.

2. Термодинамика химических реакций

В этом разделе мы будем рассматривать различные природные геохимические задачи, выражать их в виде химических уравнений, находить термодинамические параметры и оценивать возможность и условия их протекания в природных процессах.

Задача 1. Вычислить термодинамическую константу равновесия K^0 диссоциации воды при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1$ бар. Записываем реакцию.



В приложении (табл.1) находим, что для жидкой H_2O

$$\Delta f G^0 = -237,15 \text{ кДж/моль},$$

а в таблице 2 найдем, что в водном растворе для иона H^+ величина $\Delta f G^0 = 0$, а для иона OH^- ($\Delta r G^0 = -157,28$ кДж/моль). Воспользуемся формулой (13) для вычисления величины $\Delta r G^0$ нашей реакции:

$$\Delta f G^0 = 0 + (-157,28) - (-237,15) = +79,87 \text{ кДж/моль}.$$

Стехиометрические коэффициенты у всех компонент нашей реакции равны единице, поэтому мы их не записываем. Найденная величина реакции $\Delta r G^0 = +79,87$ кДж/моль оказалась положительной, то есть $\Delta r G^0 > 0$. Это означает, что самопроизвольно наша реакция слева направо не пойдет, при статистических условиях $T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1$ бар и величин активности компонент реакции $a_i = 1$. Когда же она пойдет? Для поиска ответа воспользуемся уравнением (18 б), которое запишем в виде:

$$\Delta r G^0 = -5,7079 \cdot \lg K^0,$$

где K^0 – константа равновесия нашей реакции $K^0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1$.

Так как активность воды $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, то $K^0 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$.

Подставляя $\Delta r G^0 = +79,87$ кДж/моль, найдем $\lg K = -13,993 \approx -14$ и констатируем, что наша термодинамическая константа $K^0 = 10^{-13,993}$

практически совпадает с химической константой реакции диссоциации воды $K^0 = 10^{-14}$.

Получаем ответ к нашей задаче:

термодинамическая константа равновесия реакции диссоциации воды равна $K^0 = 10^{-13,993}$ или $\lg K^0 = -14$, $K^0 = 10^{-14}$.

Если окажется $\lg (a_{H^+} \cdot a_{OH^-}) > -14$, то реакция диссоциации воды пойдет справа налево, и будет уменьшаться суммарная концентрация ионов H^+ , OH^- в воде.

При $\lg (a_{H^+} \cdot a_{OH^-}) < -14$, реакция пойдет слева направо, и суммарная концентрация ионов H^+ , OH^- в воде будет увеличиваться до тех пор, пока не будет достигнута равновесная концентрация $\lg (a_{H^+} \cdot a_{OH^-}) = -14$.

Если термодинамическую активность ионов воды заменим на концентрацию C_{H^+} и C_{OH^-} , то для условий равновесия реакции диссоциации воды будем иметь $C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}$. В химии принято логарифм концентрации ионов H^+ , взятый со знаком плюс, называть величиной pH раствора.

Если $pH = 7$, то среда нейтральная,

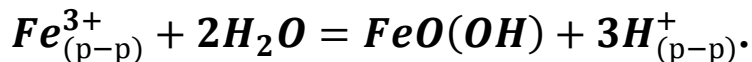
если $pH < 7$ – кислая,

при $pH > 7$ – щелочная.

Значит в кислой среде доминируют ионы H^+ ,

а в щелочной – ионы OH^- .

Задача 2. Вычислить активность (концентрацию) ионов Fe^{3+} в воде и величину pH , при которых будет происходить осаждение гётита при $T = 25$ °C и $P = 1$ бар. Запишем реакцию в виде:



Найдем для неё величину $\Delta_r G^0$ по формуле (13), подставляя значения $\Delta_r G^0$ из таблиц 1 и 2.

$$\Delta rG^0 = 0 + (-490,23) - (-15,73) - 2 \cdot (-237,15) = \\ = -0,20 \text{ кДж/моль.}$$

Отрицательное значение ΔrG^0 и его малая величина свидетельствуют о том, что наша реакция пойдет слева направо, но с малой скоростью. Теперь воспользуемся формулой (17 б), которую для нашего случая запишем так:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg \left(\frac{a_{H^+}^3}{a_{Fe^{3+}}} \right).$$

Для условий равновесия нашей реакции $\Delta rG = 0$, и, подставляя $\Delta rG^0 = -0,2$, находим:

$$\lg \left(\frac{a_{H^+}^3}{a_{Fe^{3+}}} \right) = 0,2 / 5,7079 = 0,0350 \text{ или } 3 \lg a_{H^+} - \lg a_{Fe^{3+}} = 0,0350.$$

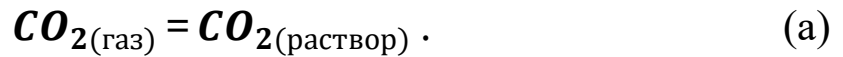
Оказывается, чтобы ответить на вопрос задачи необходимо знать величину активности ионов H^+ в воде, то есть величину pH . Поэтому будем задаваться величиной pH и находить $a_{Fe^{3+}}$. Процедура расчетов оформим в виде таблицы. Анализ этой таблицы показывает, что для осаждения гётита достаточно ничтожно малых концентраций ионов Fe^{3+} в воде в условиях широкого диапазона pH (от 14 до 3).

Таблица 1

pH	$\lg a_{H^+}$	$\lg a_{Fe^{3+}}$	$a_{Fe^{3+}}$	$C_{Fe^{3+}}(\text{мг/л})$
1	- 1	- 3,035	$10^{-3,035} = 0,000923$	923
2	- 2	- 6,035	$10^{-6,035} = 0,0000009$	0,9
3	- 3	- 9,035	$10^{-9,035}$	0,009

Лишь при $pH \leq 3$, то есть в сильно сильных средах, необходимая концентрация ионов Fe^{3+} возрастает, достигая 0,9 г/л при $pH = 1$ и будет происходить осаждение гётита.

Задача 3. Оценить растворимость газа CO_2 в воде, равновесной с атмосферой Земли при $T = 25\text{ }^{\circ}C$ ($298,15\text{ K}$), $P = 1$ бар, зная, что содержание CO_2 в атмосфере Земли составляет **0,03** объемных процента. Запишем реакцию в виде:



Формулу воды в реакцию не включаем, так как она будет и слева, и справа от знака равенства, то есть избыточный компонент, не влияющий на расчеты.

Для расчетов воспользуемся формулой (17 б), которую для нашей реакции (а) запишем в виде:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg \left(\frac{a_{CO_2(p-p)}}{a_{CO_2(\text{газ})}} \right) \cdot \quad (б)$$

В начале найдем по формуле (13) величину ΔrG^0 нашей реакции:

$$\begin{aligned} \Delta rG &= \Delta fG^0(CO_{2(p-p)}) - \Delta fG^0(CO_{2(\text{газ})}) = \\ &= -386,225 - (-394,37) = +8,145 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (в)$$

Затем найдем величину активности газа CO_2 в атмосфере Земли, то есть величину $a_{CO_2(\text{газ})}$. Она представляет собой величину парциального давления P_{CO_2} , то есть вклад CO_2 в общее давление атмосферы, равное $P_{атм} = 1$ бар, которое примем за **100 %**. Тогда доля **0,03 об. %** CO_2 составит $P_{CO_2} = (1 \text{ бар} / 100 \%) \cdot 0,03 \% = 0,0003 \text{ бар}$.

В условиях равновесия реакции (а) величина ΔrG в формуле (б) равна нулю. Подставляя в формулу (б) ещё $\Delta rG^0 = 8,145 \text{ кДж/моль}$ и величину $a_{CO_2(\text{газ})} = 0,0003$ получаем:

$$0 = 8,145 + 5,7079 \lg a_{CO_2(p-p)} - 5,7079 \lg 0,0003 \quad (г)$$

$$\text{или } 0 = 28,2534 + 5,7079 \cdot \lg a_{CO_2(p-p)},$$

$$\text{откуда } \lg a_{CO_2(p-p)} = -4,9499 \text{ и } a_{CO_2(p-p)} = 10^{-4,9499} = 0,00001122.$$

Принимая за единицу коэффициент пропорциональности между активностью (a_{CO_2}) и концентрацией ($C_{CO_2(p-p)}$), получим

$$C_{CO_2(p-p)} = 0,00001122.$$

Найденная величина, как и активность, является безразмерной величиной. Чтобы придать ей размерность умножим и разделим её на 1000 г.

$$C_{CO_2(p-p)} = (0,00001122 \cdot 1000 \text{ г}) / 1000 \text{ г}.$$

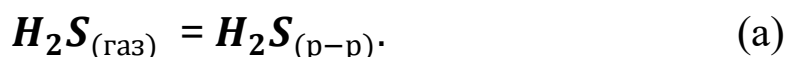
Тогда в знаменателе получим 1 кг воды, то есть 1 литр и концентрация будет

$$C_{CO_2(p-p)} = 0,01122 \text{ г/л} = 11,22 \text{ мг/л}.$$

Это и будет искомая растворимость газа CO_2 в воде, равновесной с земной атмосферой.

Задача 4. Оценить растворимость газа H_2S в воде при $25^\circ C$ и $P = 1$ бар.

Запишем реакцию в виде:



Для расчетов воспользуемся формулой (17 б), которую для нашей реакции (а) запишем в виде:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg (a_{H_2S(p-p)} / a_{H_2S(\text{газ})}), \quad (б)$$

где a – величины активности компонентов нашей реакции (а).

Сначала найдем величину ΔrG^0 нашей реакции по формуле (13):

$$\begin{aligned}\Delta rG^0 &= \Delta fG^0 (H_2S_{(p-p)}) - \Delta fG^0 (H_2S_{(газ)}) = \\ &= -27,70 - (-33,43) = +5,73 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Полагая $P_{H_2S(газ)} = 1$ бар, получаем $a_{H_2S(газ)} = 1$, а для условий равновесия реакции (а) величина ΔrG должна равна нулю и, подставляя всё это в уравнение (б), находим:

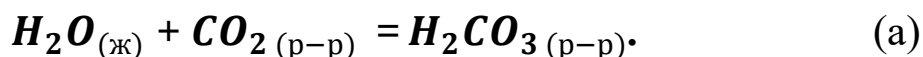
$$\lg a_{H_2S(p-p)} = -\Delta rG^0 / 5,7079 = -5,73 / 5,7079 = -1,0039.$$

$$\text{Откуда находим } a_{H_2S(p-p)} = 10^{-1,0039} = 0,0991 \approx 0,1.$$

Эту безразмерную величину активности умножим и поделим на **1000** г. В числителе получим **100** г, а в знаменателе **1** кг, и тогда растворимость газа H_2S в воде выразится величиной **100** г в **1** кг воды (т.е. **100** г/л).

В предыдущей задаче **3** мы нашли растворимость CO_2 в воде при $P_{CO_2(газ)} = 0,03$ об. %, то есть в условиях равновесия с атмосферой Земли. Если бы мы приняли $P_{CO_2(газ)} = 1$ атм., то получили бы $a_{CO_2(p-p)} = 0,0374$, а концентрацию $CO_2(p-p)$ равной **37** г в **1** кг воды. Сравнивая это значение **37** г/л с аналогичным значением **100** г/л для H_2S , приходим к выводу, что H_2S в воде растворяется в **2,7** раза лучше, чем CO_2 . По экспериментальным данным эта величина составляет **2,9**. Интересно отметить, что по экспериментальным данным растворимость CO_2 в воде в **28** раз превосходит растворимость кислорода. Поэтому фитогенный кислород Мирового океана в основном уходит в атмосферу Земли и вносит огромный вклад в содержание кислорода в атмосфере Земли.

Задача 5. Оценить концентрацию угольной кислоты H_2CO_3 в воде, равновесной с атмосферной Земли при $T = 25^\circ C$, $P = 1$ бар. Угольная кислота образуется в результате реакции взаимодействия молекул воды с растворенной в ней CO_2 по реакции:



По формуле (13) находим величину изменения энергии Гиббса этой реакции для стандартных условий:

$$\Delta rG^0 = -623,12 - (-386,225 - (-237,15)) = +0,255 \text{ кДж/моль}.$$

Теперь по аналогии с формулой (17 б) запишем уравнение изменения полной энергии Гиббса нашей реакции:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg (a_{H_2CO_{3(p-p)}} / a_{CO_{2(p-p)}} \cdot a_{H_2O_{(ж)}}). \quad (б)$$

В условиях равновесия нашей реакции (а) $\Delta rG = 0$, поэтому в левой части уравнения (б) запишем ноль, а в правой части поставим найденное нами $\Delta rG^0 = 0,255$ кДж/моль, величину активности жидкой воды $a_{H_2O_{(ж)}} = 1$ и величину активности молекул CO_2 , растворенных в воде, равновесной с земной атмосферой

$$a_{CO_{2(p-p)}} = 10^{-4,95},$$

которую мы вычислили в задаче 3. В итоге получаем:

$$0 = 28,508 + 5,7079 \cdot \lg a_{H_2CO_{3(p-p)}}, \quad (в)$$

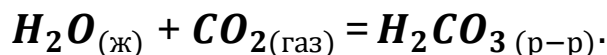
откуда находим $\lg a_{H_2CO_{3(p-p)}} = -4,9945$, тогда

$$a_{H_2CO_{3(p-p)}} = 10^{-4,9945} = 0,000010.$$

Для придания размерности найденную активность умножим и поделим на **1000** г. Тогда получим концентрацию

$$C_{H_2CO_3 (p-p)} = 0,01 \text{ г/кг} = 10 \text{ мг/кг или } 10 \text{ мг/л.}$$

Задача 6. Оценить концентрацию угольной кислоты в воде, равновесной с атмосферой Земли при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар, зная, что содержание CO_2 в атмосфере Земли составляет 0,03 объемных процента. Реакцию запишем в виде:



По формуле (13) найдем $\Delta rG^0 = 8,40$ кДж/моль, а по формуле (17 б) запишем:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg (a_{H_2CO_3 (p-p)} / (a_{CO_2 (газ)} \cdot a_{H_2O (ж)})).$$

Подставим $\Delta rG^0 = 8,40$, $a_{H_2O (ж)} = 1$, а вместо $a_{CO_2 (газ)}$ поставим значение фугитивности $f_{CO_2 (газ)} = 0,0003$ бар = $(1 \text{ бар} \cdot 0,03 \%) / 100 \%$, тогда для условий равновесия получим

$$0 = 28,508 + 5,7079 \cdot \lg a_{H_2CO_3 (p-p)}.$$

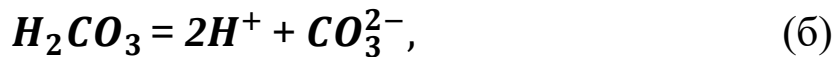
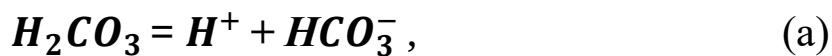
Откуда найдем

$$\lg a_{H_2CO_3 (p-p)} = -4,9945, \quad a_{H_2CO_3 (p-p)} = 10^{-4,9945} = 0,000010.$$

$$\text{Тогда } C_{H_2CO_3 (p-p)} = 10 \text{ мг/кг} = 10 \text{ мг/л.}$$

Анализируя результаты задач 3 – 5, убеждаемся в справедливости закона Гесса о том, что энергетический эффект реакции не зависит от пути хода процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы при постоянных условиях.

Задача 7. Оценить приоритетность вклада в кислотность воды, равновесной с атмосферой Земли, трех ниже приведенных реакций при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар.



Оценку сделаем на величине константы равновесия каждой реакции, вычислив её используя формулу (19):

$$\lg K^0 = -\Delta rG^0 / 5,7079.$$

Для этого сначала вычисляем значение ΔrG^0 по уравнению (13), а затем сразу $-\lg K^0$.

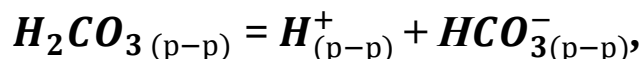
Для реакции (а): $\Delta rG^0 = 36,26$ кДж/моль и $\lg K^0 = -6,35$; $K = 10^{-6,35}$.

Для реакции (б): $\Delta rG^0 = 95,21$ кДж/моль и $\lg K^0 = -16,68$; $K = 10^{-16,68}$.

Для реакции (в): $\Delta rG^0 = 58,95$ кДж/моль и $\lg K^0 = -10,33$; $K = 10^{-10,33}$.

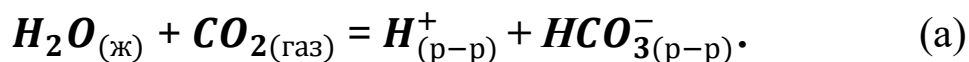
Сравнение констант равновесия наших реакций показывает, что доминирующий вклад в кислотность воды, равновесной с земной атмосферой, вносит реакция (а). Реакция (в) вносит вклад на 4 порядка (т.е. в 10.000 раз) меньше, чем реакция (а). Реакция (б) вносит наименьший (практически нулевой) вклад, так как её скорость на 10 порядков меньше, чем у реакции (а).

Задача 8. Вычислить величину pH воды, равновесной с земной атмосферой при $T = 25^\circ C$, $P = 1$ бар, зная, что ионы H^+ в этой воде возникают от диссоциации угольной кислоты:

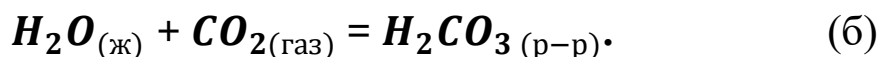


а сама кислота образуется при взаимодействии воды с газом CO_2 атмосферы.

Реакция задачи запишем в виде уравнения:



Реакция (а) охватывает две промежуточные реакции (б) и (в):



По закону Гесса величина pH , найденная по уравнению (а) и по уравнению (в), должна быть одинаковой. По формуле (17 б) для нашей реакции (а) запишем уравнение, зная, что $a_{H_2O_{(ж)}} = 1$, $a_{CO_2_{(газ)}} = 0,0003$ (из задачи 3).

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg (a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} / a_{CO_2_{(газ)}}). \quad (Г)$$

Сначала найдем ΔrG^0 по уравнению (13) для реакции (а) и величину $\lg 0,0003 = -3,5229$:

$$\Delta rG^0 = -586,86 - (-237,15) - (394,37) = 44,66 \text{ кДж/моль.}$$

Подставив всё это в уравнение (г), получаем:

$$0 = 44,66 + 5,7079 \lg (a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}) - 5,7079 \cdot (-3,5229).$$

Откуда найдем:

$$\lg (a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}) = -11,3471, a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} = 10^{-11,3471}.$$

Так как при диссоциации H_2CO_3 образуются ионы H^+ и HCO_3^- в соотношении 1:1, то активность ионов H^+ составит:

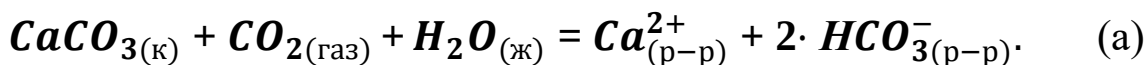
$$a_{H^+} = 10^{-11,347/2} = 10^{-5,67} = 0,000002, \text{ а концентрация будет}$$

$$C_{H^+} = 0,000002 (1000 \text{ г} / 1000 \text{ г}) = 0,002 \text{ г/л} = 2 \text{ мг/л.}$$

Величина $pH = 5,67$, то есть среда будет кислой. Значит, вода дожда является кислой. Кислой является вода рек и озер гумидных зон Земли. Это оказывается важным фактором в процессах выветривания и в других экзогенных процессах.

Задача 9. Вычислить изменение энергии Гиббса и константу равновесия реакции карбонатного равновесия и трех её стадий. Условия стандартные: $P = 1$ бар, $T = 25^\circ C (298,15 \text{ K})$, $a_i = 1$.

Реакцию карбонатного равновесия часто используют при анализе природных процессов. Она записывается в виде:



Величину изменения энергии Гиббса этой реакции найдем по формуле (13):

$$\begin{aligned} \Delta rG^0 &= \Delta fG^0(Ca^{2+}) + \Delta fG^0(HCO_3^-) - \Delta fG^0(CaCO_3) - - \Delta fG^0(CO_2) \\ &- \Delta fG^0(H_2O) = -552,80 + (-2 \cdot 586,86) - (-1128,85) - (-394,37) - (-237,15) = 33,85 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

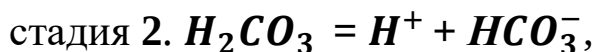
Так как $\Delta rG^0 > 0$, то реакция самопроизвольно слева направо не пойдет, и кальцит растворяться не будет. Наоборот, он будет образовываться из растворенных в воде компонентов Ca^{2+} и HCO_3^- , так как при $\Delta rG^0 > 0$ реакция самопроизвольно пойдет справа налево. Константу равновесия реакции (a) найдем из уравнения (18 б):

$$\begin{aligned} \Delta rG^0 &= -5,7079 \cdot \lg K^0, \\ \lg K^0 &= 33,85 / (-5,7079) = -5,93; K^0 = 10^{-5,93}. \end{aligned}$$

Из уравнения (a) не видно, откуда взялись продукты реакции Ca^{2+} и HCO_3^- . В действительности реакция карбонатного равновесия включает в себя три стадии, приводимые ниже с вычисленными для них значениями ΔrG^0 и K^0 :



$$\Delta rG^0 = +8,4 \text{ кДж/моль}, K^0 = 10^{-1,47};$$



$$\Delta rG^0 = +36,26 \text{ кДж/моль}, K^0 = 10^{-6,35};$$



$$\Delta rG^0 = -10,81 \text{ кДж/моль}, K^0 = 10^{+1,89}.$$

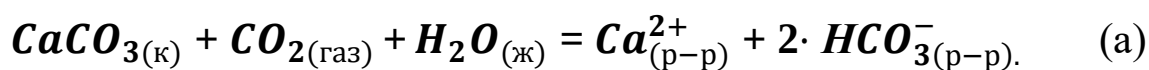
Анализ величин ΔrG^0 и K^0 реакций этих трех стадий показывает следующее. Реакция стадии 3 протекает самопроизвольно ($\Delta rG^0 < 0$),

и с большой скоростью ($K^0 = 10^{+1,89}$). Кальцит при этом подвергается гидролизному растворению вследствие замещения иона Ca^{2+} на ион H^+ (это и есть гидролиз) и образования дополнительного иона HCO_3^- . Реакция стадии 1 самопроизвольно не протекает, но её константа равновесия оказывается не очень маленькой ($K^0 = 10^{-1,47}$), и она показывает, что эта реакция достигает равновесия при достаточно высокой концентрации молекул H_2CO_3 в воде, равной $10^{-1,47} \frac{1000 \text{ г}}{1000 \text{ г}} = 33,88 \text{ г/л}$. Однако, чтобы эта кислота растворяла кальцит, её надо диссоциировать по реакции стадии 2, а у реакции стадии 2 константа равновесия ($K^0 = 10^{-6,35}$) в 76 000 раз меньше, чем у реакции стадии 1. Значит диссоциирует и расходуется на растворение кальцита лишь малое количество образующейся в стадию 1 кислоты H_2CO_3 . Значит, реакция стадии 2 является сдерживающим фактором растворения кальцита в общей реакции карбонатного равновесия (а), вызывающим увеличение ΔrG^0 до 33,85 кДж/моль и уменьшение K^0 до $10^{-5,93}$. Уместно заметить, что значение ΔrG^0 реакции (а) являются суммой ΔrG^0 реакций стадий 1–3, а значение K^0 реакции (а) является произведением значений K^0 стадий 1 – 3. Это подтверждает закон Гесса, что энергетика реакции определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Задача 10. По реакции карбонатного равновесия найти величину парциального давления углекислого газа, то есть P_{CO_2} (f_{CO_2} или a_{CO_2}) при котором кальцит начнет растворяться.

Условия: $P = 1$ бар, $T = 25^\circ C$, $a_{Ca^{2+}} = 0,004$, $a_{HCO_3^-} = 0,001$.

Реакция карбонатного равновесия широко распространена в природных процессах. Она записывается в виде:



Сначала для стандартных условий по формуле (13) вычислить величину ΔrG^0 этой реакции: $\Delta rG^0 = -552,80 + (-2 \cdot 586,86) - (-1128,85) - (-394,37) - (-237,15) = 33,85$ кДж/моль.

Видим, что в полностью стандартных условиях реакция (а) самопроизвольно слева направо не пойдет, так как $\Delta rG^0 > 0$. Для поиска нестандартных условий её протекания запишем по формуле (17 б) уравнение для полной энергии Гиббса реакции (а):

$$\begin{aligned}\Delta rG &= 33,85 + 5,7079 \cdot \lg (a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-}^2 / a_{CO_2(газ)}) = \\ &= 33,85 + 5,7079 (\lg a_{Ca^{2+}} + 2 \cdot \lg a_{HCO_3^-} - \lg a_{CO_2(газ)}). \quad (б)\end{aligned}$$

Подставляя активности $a_{Ca^{2+}} = 0,0004$ и $a_{HCO_3^-} = 0,001$, получим:

$$\Delta rG = -19,7923 - 5,7079 \cdot \lg a_{CO_2(газ)}. \quad (в)$$

Для того, чтобы кальцит растворялся, нужно, чтобы реакция (а) протекала слева направо, то есть, чтобы ΔrG была меньше нуля. Значит, правая часть уравнения (в) должна быть меньше нуля, то есть

$$0 > -19,7923 - 5,7079 \cdot \lg a_{CO_2(газ)}.$$

Откуда находим:

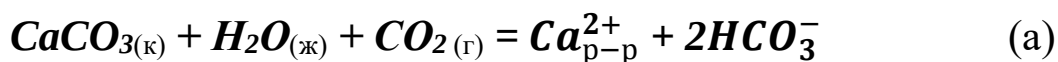
$$\begin{aligned}5,7079 \cdot \lg a_{CO_2(газ)} &> -19,7923; \quad \lg a_{CO_2(газ)} > -3,4675; \\ a_{CO_2(газ)} &> 10^{-3,4675} > 0,00034 \text{ бар.}\end{aligned}$$

Ответ: парциальное давление углекислого газа должно быть выше **0,00034** бар, то есть $P_{CO_2} > 0,00034$ бар. Это давление чуть выше, чем в атмосфере Земли (**0,0003** бар).

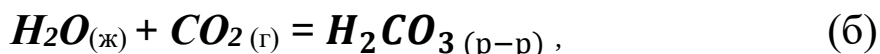
Интересно отметить, что столб воды в **1** км порождает $P_{общ.} = 100$ бар. Рост давления с глубиной сопровождается и ростом парциального давления газа **CO₂**, растворенного в воде. Это должно смещать равновесие реакции (а) вправо и увеличивать растворимость

кальцита. Поэтому на глубине 2 – 4 км кальцит будет исчезать, а глубже карбонатные осадки будут отсутствовать (уровень карбонатной компенсации).

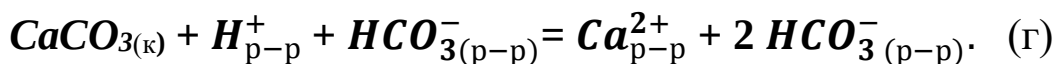
Задача 11. Найти величину pH морской воды, находящейся в равновесии с кальцитом и земной атмосферой при $P = 1$ бар, $T = 25$ °C, если известно, что $a_{Ca^{2+}} = 0,0004$, $a_{HCO_3^-} = 0,001$. Использовать реакцию карбонатного равновесия:



В уравнении (а) нет ионов H^+ , необходимых для вычисления pH . Однако, в нем имеются два компонента, а именно $H_2O_{(ж)}$ и атмосферный газ $CO_{2(г)}$. Взаимодействие их друг с другом порождают угольную кислоту, диссоциация которой продуцирует ионы H^+ , которые и следует использовать для вычисления pH :



Комбинируя реакции (а), (б), (в) получим необходимую нам реакцию (г):



По уравнению (13) для реакции (г) находим ΔrG^0 :

$$\begin{aligned} \Delta rG^0 &= -552,80 + (-2 \cdot 586,86) - (-1128,85 - 0 - (-586,86)) = \\ &= -10,81 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Для уравнения (г) по формуле (17 б) запишем:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg (a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-} / a_{H^+}).$$

Для условий равновесия приравниваем $\Delta rG = 0$ и, подставляя $\Delta rG^0 = -10,81$ активности в морской воде:

$$a_{Ca^{2+}} = 0,0004, \text{ и } a_{HCO_3^-} = 0,001,$$

$$\text{получаем } 0 = -47,3286 - 5,7079 \cdot \lg a_{H^+},$$

откуда вычисляем $\lg a_{H^+} = -8,29$. Приравнивая концентрацию C_{H^+} к активности a_{H^+} , получаем $\lg C_{H^+} = -8,29$. Логарифм C_{H^+} , взятый со

знаком плюс, это и будет искомое pH , т.е. $pH = -8,29$. Значит, морская вода является слабощелочной.

В задаче 8 уже были рассмотрены реакции (а), (б), (в), (г) данной задачи и были получены для них следующие параметры:

для (а): $\Delta rG^0 = 33,85$ кДж/моль; $K^0 = 10^{-5,93}$;

для (б): $\Delta rG^0 = 8,40$ кДж/моль; $K^0 = 10^{-1,47}$;

для (в): $\Delta rG^0 = 36,26$ кДж/моль; $K^0 = 10^{-6,35}$;

для (г): $\Delta rG^0 = -10,81$ кДж/моль; $K^0 = 10^{1,89}$.

Анализ констант равновесия K^0 реакций (а – г) показывает, что угольная кислота H_2CO_3 по реакции (б) образуется довольно быстро, т.к. K^0 (б) = $10^{-1,47}$, а вот диссоциирует она гораздо медленнее, т.к.

K^0 (в) = $10^{-6,35}$ и поэтому образуется не так много ионов H^+ в растворе. Более того, все образованные по реакции (в) ионы H^+ очень быстро расходятся на растворение кальцита по реакции (г), у которой K^0 (г) = $10^{1,89}$ и поэтому в морской воде постоянно будет находиться мало ионов H^+ .

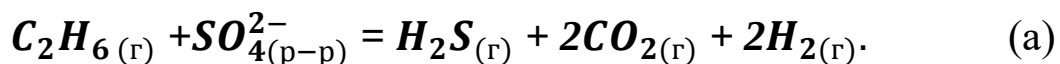
Ответ: поэтому кислотность уменьшается, а щелочность увеличивается до $pH = 8,3$, и она практически совпадает со щелочностью морских вод ($pH = 8 - 8,5$).

Задача 12. Оценить возможность сероводородного заражения придонной морской воды в результате окисления органических компонент осадка (представленного газом этаном C_2H_6):

1) при отсутствии в среде свободного кислорода и наличия сульфат-ионов морской воды;

2) при наличии в среде свободного кислорода. Условия стандартные: $P = 1$ бар, $T = 25$ °C, $a_i = 1$.

Запишем уравнение реакции для варианта 1 в виде

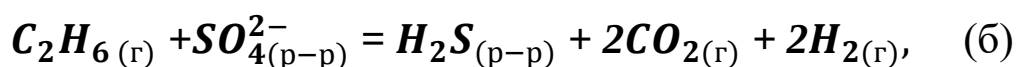


По формуле (13) вычислим:

$$\Delta rG^0 = -33,43 + 2(-394,37) + 0 - (-32,64) - (-744,37) = \\ = -45,16 \text{ кДж/моль.}$$

Отрицательное значение $\Delta rG^0 = -45,16$ говорит о том, что реакция (а) будет протекать слева направо, будет образовываться газ H_2S , и происходить сероводородное заражение придонной морской воды.

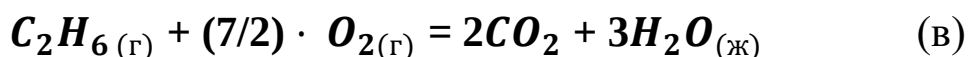
Уравнение реакции для варианта 1 можно записать и в другом виде, а именно, в продуктах реакции вместо газового компонента $H_2S_{(г)}$ поставить компонент $H_2S_{(р-р)}$, т.е. молекулы H_2S в водном растворе. Получим реакцию (б):



у которой $\Delta rG^0 = -39,43$ кДж/моль.

Так как новое $\Delta rG < 0$, то реакция (б) тоже будет протекать в зонах ВНК, но с несколько меньшей скоростью, чем реакция (а). Реакция (а) и (б) показывает, что образующийся в зонах ВНК сероводород будет находиться и в виде газовой фазы, и в виде молекул H_2S^0 в водном растворе.

Для варианта 2 реакция будет иметь следующий вид:



Подсчитаем величину ΔrG^0 реакции (в):

$$\Delta rG^0 = 2(-394,37) + 3(-237,15) - (-32,64) - (7/2) \cdot 0 = \\ = -1467,55 \text{ кДж/моль.}$$

Затем по уравнению (18 б) $\Delta rG^0 = -5,7079 \cdot \lg K^0$ вычисляем величину K^0 :

$$\lg K^0 = -1467,55 / (-5,7079) = 257 \text{ и } K^0 = 10^{257}.$$

Такая большая величина K^0 свидетельствует об огромной скорости протекания реакции (в) и отвечает взрыву, которые иногда локально случаются на морском дне.

Задача 13. Вычислить растворимость газа H_2S в воде и сравнить ее с растворимостью газа CO_2 в воде при тех же значениях $P = 1$ бар, $T = 25$ °C.

Запишем реакцию растворения газа $H_2S_{(г)}$ в воде в следующем виде:



Молекулы $H_2O_{(ж)}$ не указываем, т.к. они должны быть в обеих частях уравнения (a). По уравнению (13) найдем величину ΔrG^0 реакции (a):

$$\Delta rG^0 = -27,70 - (-33,43) = 5,73 \text{ кДж/моль}.$$

Положительное значение ΔrG^0 говорит о том, что при стандартных значениях активности компонент реакции (a) она самопроизвольно слева направо не пойдет. Значит надо найти полное значение ΔrG реакции (a) с учетом активностей ее компонент. Для этого в соответствии с уравнением (17 б) запишем:

$$\begin{aligned} \Delta rG &= \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg(a_{H_2S_{(p-p)}}/a_{H_2S_{(г)}}) = \\ &= \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg a_{H_2S_{(p-p)}} - 5,7079 \cdot \lg a_{H_2S_{(г)}}. \end{aligned} \quad (б)$$

В уравнении (б) величина активности $a_{H_2S_{(p-p)}}$ будет свидетельствовать о величине растворимости газа H_2S . Величину $a_{H_2S_{(г)}}$ примем равной 1, т.е. $a_{H_2S_{(г)}} = 1$. Это означает, что газовый компонент среды реакции представлен лишь одним газом H_2S , и тогда:

$$a_{H_2S_{(г)}} = P_{H_2S_{(г)}} = P_{общ} = 1 \text{ бар}.$$

Теперь из уравнения (б), подставляя $\Delta rG = 0$ (условие равновесия) и $a_{H_2S_{(г)}} = 1$, находим:

$$\lg a_{H_2S_{(p-p)}} = -5,73/5,7079 = -1,0039.$$

Откуда $a_{H_2S_{(p-p)}} = 10^{-1,0039} = 0,0991$, и концентрация (с) оказывается равной

$$C_{a_{H_2S_{(p-p)}}} = 0,0991 (1000 \text{ г/1000 г}) = 99 \text{ г/кг (99 г/л)}.$$

Растворимость H_2S в воде оказывается большой. Для сравнения ее с растворимостью газа CO_2 при аналогичных условиях (т.е. $P_{CO_2(г)} = 1$ бар), воспользуемся уравнениями реакции:

$CO_{2(г)} = CO_{2(p-p)}$, для которой найдем:

$$\Delta rG^0 = -386,225 - (-394,37) = 8,145 \text{ кДж/моль.}$$

По формуле (17 б) запишем:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg (a_{CO_2(p-p)} / a_{CO_2(г)}).$$

Приравнявая $\Delta rG = 0$ (условие равновесия) и подставляя

$$\lg (a_{CO_2(p-p)} = 1) = 0, \text{ получаем:}$$

$$\lg a_{CO_2(p-p)} = -8,145 / 5,7079 = -1,4270,$$

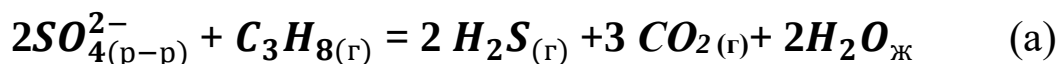
$$a_{CO_2(p-p)} = 10^{-1,427} = 0,0374.$$

Тогда $C_{CO_2(p-p)} = 0,0374 (1000 \text{ г/1000 г}) = 37,4 \text{ г/л.}$

Ответ: сравнивая это значение с аналогичным для H_2S , т.е.

$C_{H_2S(p-p)} = 99,1 \text{ г/л}$, приходим к выводу, что $H_2S_{(г)}$ лучше растворяется в воде, чем $CO_{2(г)}$ в $99,1/37,4 = 2,65$ раза.

Задача 14. Возможно ли образование сероводорода H_2S в зоне ВНК в результате реакции сульфат-иона SO_4^{2-} подошвенной воды с газом пропаном C_3H_8 нефтяной залежи. Условия стандартные. Запишем реакцию задачи в виде:

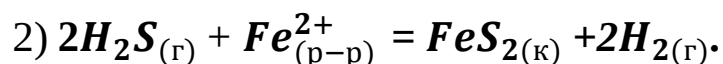
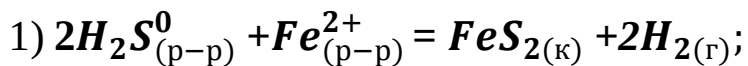


По закону Гесса, т.е. по формуле (13), найдем величину ΔrG^0 этой реакции:

$$\Delta rG^0 = 2 \cdot (-33,43) + 3(-394,37) + 2 \cdot (-237,15) - 2 \cdot (-744,37) - (-23,43) = -212,1 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: большая отрицательная величина $\Delta rG^0 = -212,1 \text{ кДж/моль}$ свидетельствует о том, что сероводородный газ в зоне ВНК будет образовываться. При этом будет выделяться большое количество тепловой энергии, что может приводить к разогреву материала зоны ВНК.

Задача 15. Возможно ли образование пирита FeS_2 в зоне ВНК (водонефтяной контакт нефтяной залежи) с сероводородным заражением при наличии в среде растворенных в воде ионов Fe^{2+} и молекул H_2S (или молекул газа H_2S). Условия полностью стандартные. Решим два варианта. В первом – берем H_2S в виде молекул в воде, а во втором – берем H_2S в виде газа среды. Запишем уравнения реакций этих вариантов:



Подсчитываем ΔrG^0 для первого варианта по формуле (13):

$$\Delta rG^0 (1) = -159,48 + 2 \cdot (0) - (-27,70) - (-90,04) = -14,04 \text{ кДж/моль.}$$

Вычисляем константу равновесия K^0 по формуле (19):

$$\lg K^0 = -14,04 / (-5,7079) = +2,46, \quad K^0 = 10^{+2,46} = 288,4.$$

Аналогичные вычисления приведем и для второго варианта и получим:

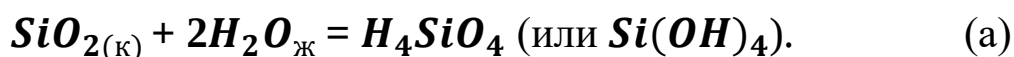
$$\Delta rG^0 (2) = -2,58 \text{ кДж/моль, } K^0 = 10^{+0,452} = 2,831.$$

Сравнение значений ΔrG^0 обеих реакций показывает, что вариант 1 энергетически более выгодный, чем вариант 2. Скорость реакции варианта 1 в 102 раза больше, чем у реакции 2, о чем свидетельствует отношение $K^0 (1) / K^0 (2) = 101,9$.

Ответ: пирит легко образуется в зонах ВНК, если вода этой зоны содержит ионы Fe^{2+} и молекулы H_2S или газ H_2S , который образуется в реакции взаимодействия сульфат-иона SO_4^{2-} подошвенной воды и органических компонент нефти (смотри задачу 14). Пиритизация является характерным признаком зон ВНК в нефтяной геологии, а обильное образование газа H_2S в этой зоне может порождать сернистость нефти, т.е. ухудшать ее качество.

Задача 16. Оценить молекулярную растворимость кварца в воде при $P = 1$ бар, $T = 25$ °C.

Запишем реакцию растворения кварца в виде:



Компонент H_4SiO_4 – ортокремниевая кислота, чаще записывается как $Si(OH)_4$.

По формуле (13) вычислим ΔrG^0 для реакции (а):

$$\Delta rG^0 = -1307,76 - (-856,69) - 2 \cdot (-237,15) = +23,23 \text{ кДж/моль.}$$

Так как $\Delta rG^0 > 0$, то самопроизвольно реакция (а) слева направо не пойдет при стандартных условиях. Отступим от стандартного условия активности компонент реакции ($a_i = 1$) и будем искать при какой же активности компонент она пойдет слева направо. Так как активность жидкой воды и твердых компонент всегда равны 1, то нам следует найти величину активности $Si(OH)_4$. Для этого воспользуемся формулой (17 б) и запишем:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg a_{Si(OH)_4},$$

откуда для условия $\Delta rG = 0$ найдем:

$$\lg a_{Si(OH)_4} = -\Delta rG / 5,7079 = -22,83 / 5,7079 = -3,9997 \approx -4, a_{Si(OH)_4} = 10^{-4} = 0,0001.$$

Для условия $\Delta rG < 0$ получаем значение $a_{Si(OH)_4} < 0,0001$, тогда концентрация $C_{Si(OH)_4}$ должна быть меньше 0,0001:

$$(1000 \text{ г} / 1000 \text{ г}) = 0,1 \text{ г/кг.}$$

Ответ: молекулярная растворимость кварца в воде не больше 0,1 г/кг и она не зависит от pH .

Задача 17. Оценить ионную растворимость кварца при $P = 1$ бар, $T = 25^\circ C$ в зависимости от pH воды.

Запишем реакцию растворения кварца в виде:



По формуле (13) найдем:

$$\Delta rG^0 = -1251,68 + 0 - (-856,29) - 2 \cdot (-237,15) = 78,91 \text{ кДж/моль.}$$

По уравнению (18 б) запишем:

$$\Delta rG^0 = +78,91 = -5,7079 \cdot \lg a_{H_3SiO_4^-} - 5,7079 \lg a_{H^+}. \quad (б)$$

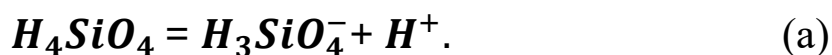
В уравнении (б) два неизвестных параметра. Задаемся значением одного $\lg a_{H^+}$ (т.е. pH) и вычисляем другой $a_{H_3SiO_4^-}$, который переводим в концентрацию $C = a_{(1000 \text{ г}/1000 \text{ г})}$.

$\lg a_{H^+}$	pH	$\lg a_{H_3SiO_4^-}$	$C_{H_3SiO_4^-}$
- 1	1	- 12,82	$0,0015 \cdot 10^{-4}$ мг/кг
- 5	5	- 8,82	0,0015 мг/кг
- 10	10	- 3,82	0,15 г/кг
- 13	13	- 0,82	151 г/кг

Ответ: с увеличением pH воды (т.е. её щелочности) ионная растворимость кварца увеличивается, и при $pH = 10$ она составляет 0,15 г/л, т.е. превосходит молекулярную растворимость.

Задача 18. Оценить pH воды, при которой молекулярная и ионная растворимость кварца сравниваются при $P = 1$ бар, $T = 25$ °С.

В уравнениях (а) задач (16, 17) левые части равенств являются одинаковыми. Это позволяет приравнять, а правые части этих уравнений. Получаем следующее уравнение:



По формуле (13) подсчитываем величину ΔrG^0 этой реакции:

$$\Delta rG^0 = -1251,68 + 0 - (-1307,76) = +56,08 \text{ кДж/моль.}$$

Затем по формуле (18 б) записываем:

$$\Delta rG^0 = -5,7079 \cdot \lg(a_{H^+} \cdot a_{H_3SiO_4^-} / a_{H_4SiO_4}). \quad (б)$$

По условию задачи активности $a_{H_3SiO_4^-}$ и $a_{H_4SiO_4}$ должны быть равными друг другу. Поэтому их в уравнении (б) следует сократить. Получаем:

$$\Delta rG^0 = -5,7079 \cdot \lg a_{H^+}$$

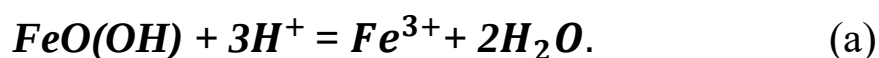
и находим

$$\lg a_{H^+} = -56,08/5,7079 = -9,8.$$

Ответ: молекулярная и ионная растворимость кварца в воде сравниваются при $pH = 9,8$. При увеличении $pH > 9,8$ преобладает возрастающая ионная растворимость кварца. Результаты задач (16 – 18) показывают, что кремний в природе более активно мигрирует в щелочных средах, и осаждается – в кислых.

Задача 19. Оценить растворимость гётита в воде в зависимости от величины pH . Условия стандартные.

Запишем уравнение растворения гётита в следующем виде:



По формуле (13) вычисляем ΔrG^0 нашей реакции (a):

$$\Delta rG^0 = -15,73 + 2 \cdot (-237,15) - (-490,23) = +0,20 \text{ кДж/моль.}$$

Затем по формуле (18–б) записываем:

$$\begin{aligned} \Delta rG^0 &= -5,7079 \cdot \lg(a_{Fe^{3+}} / a_{H^+}^3) = \\ &= -5,7079 \cdot \lg a_{Fe^{3+}} - 5,7079 (-3 \cdot \lg a_{H^+}). \end{aligned} \quad (б)$$

Подставляя $\Delta rG^0 = 0,20$ и поделив все члены уравнения (б) на 5,7079, получим

$$\lg a_{Fe^{3+}} = -0,035 + 3 \cdot \lg a_{H^+}.$$

Заменяя $\lg a_{H^+}$ на $-pH$ находим:

$$\lg a_{Fe^{3+}} = -0,035 - 3 \cdot pH. \quad (в)$$

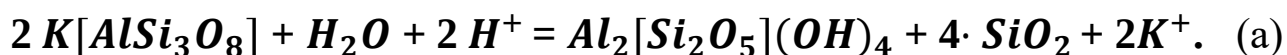
По уравнению (в) для различных pH вычисляем $\lg a_{Fe^{3+}}$ и $a_{Fe^{3+}}$. Результаты представляем в виде таблицы.

pH	lga_{H^+}	$lga_{Fe^{3+}}$	$a_{Fe^{3+}}$	$C_{Fe^{3+}}$ (г/л)
1	– 1	– 3,035	10^{-3}	1 г/л
2	– 2	– 6,035	10^{-6}	10^{-3} г/л
3	– 3	– 9,035	10^{-9}	10^{-6} г/л
4	– 4	– 12,035	10^{-12}	10^{-9} г/л

Ответ: гётит очень плохо растворяется в воде. Лишь в очень кислых водных средах он проявляет очень слабую растворимость.

Задача 20. Будет ли происходить образование каолинита по микроклину при $T = 25^\circ C$, $P = 1$ бар, если вода имеет $pH = 6$, а активность иона K^+ равна 0,01.

Запишем уравнение реакции в виде:



Сначала по формуле (13) найдем величину ΔrG^0 реакции (a) для стандартных условий

$$\Delta rG^0 = -3799,60 + 4 \cdot (-856,29) + 2 \cdot (-282,49) - 2 \cdot (-3749,65) - (-237,15) - 0 = -53,29 \text{ кДж/моль.}$$

Затем по формуле (17 б) найдем величину изменения полной энергии Гиббса нашей реакции (a) при заданных pH и $a_{K^+} = 0,01$, зная, что активность жидкой воды и твердых компонент реакции всегда равны единице

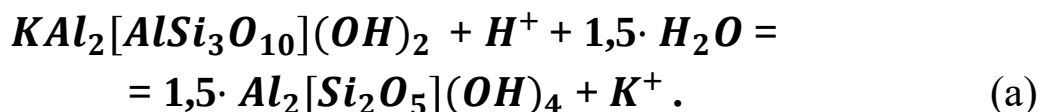
$$\begin{aligned} \Delta rG &= \Delta rG^0 + 5,7079 \cdot \lg(a_{K^+}^2 / a_{H^+}^2) = \\ &= -53,29 + 5,7079 \cdot \lg a_{K^+}^2 - 5,7079 \cdot \lg a_{H^+}^2 \end{aligned}$$

Подставляя $a_{K^+} = 0,01$ и $lga_{H^+} = -pH$, получаем:
 $\Delta rG = -53,29 + 5,7079 \cdot 2 \cdot (-2) - 5,7079 \cdot 2 \cdot (-6) = -7,63$ кДж/моль.

Ответ: так как $\Delta rG < 0$, то реакция (а) будет протекать самопроизвольно слева направо и каолинит будет образовываться по микроклину.

Задача 21. Определить кислотность воды (pH), при которой может происходить образование каолинита по мусковиту при $T = 25^\circ C$, $P = 1$ бар и активности ионов калия $a_{K^+} = 0,01$.

Запишем уравнение реакции в виде:



Сначала по формуле (13) вычислим ΔrG^0 реакции (а)

$$\begin{aligned} \Delta rG^0 = 1,5 \cdot (-3799,60) + (-282,49) - (-5601,05) - \\ - 1,5 \cdot (-237,15) - 0 = -25,115 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Затем по формуле (17 б) запишем для реакции (а):

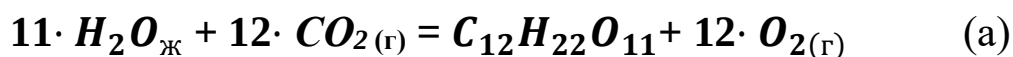
$$\begin{aligned} \Delta rG = \Delta rG^0 + 5,7079 \lg(a_{K^+} / a_{H^+}) = \\ = -25,115 + 5,7079 \cdot (-2) + 5,7079 \cdot (-\lg a_{H^+}). \end{aligned} \quad (б)$$

Для условий равновесия (т.е. $\Delta rG = 0$) уравнение (б) принимает вид:
 $0 = -36,5308 - 5,7079 \cdot \lg a_{H^+}$ или $0 = -36,5308 - 5,7079 \cdot (-pH)$. в)

Для того, чтобы реакция (а) протекала слева направо, нужно $\Delta rG < 0$. Поэтому правая часть уравнения (в) должна быть меньше нуля, т.е. $0 > -36,5308 + 5,7079 \cdot pH$ откуда найдем $pH < 6,4$.

Ответ: вода должна быть кислой с $pH < 6,4$.

Задача 22. Вычислить энергию E , необходимую для образования сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ как одного из главных компонентов фитофторы Земли по реакции:



в полностью стандартных условиях, т.е. найти величину ΔrG^0 этой реакции.

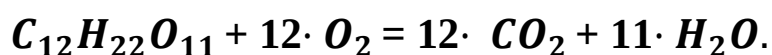
По уравнению (13) находим величину ΔrG^0 реакции (a):

$$\Delta rG^0 = + 5796,39 \text{ кДж/моль.}$$

Так как $\Delta rG^0 > 0$, то реакция (a) слева направо самопроизвольно не пойдет. Чтобы эта реакция пошла слева направо, нужно затратить энергию активации и величина этой энергии $E > 5796$ кДж/моль. Эту энергию растения получают от Солнца и синтезируют на свету из воды и углекислого газа органические компоненты своего состава. При этом образуется кислород, который накапливается в атмосфере Земли и имеет биогенное происхождение, а растения, аккумулируя солнечную энергию и передавая ее по питательной цепи в животный мир обеспечивают жизнедеятельность биосферы. Избытки этой энергии накапливаются в продуктах биосферы: торф, уголь, нефть, горючие сланцы и др.

Реакции синтеза органических компонент из воды и углекислого газа в фитосфере Земли создают кислородную зону Земли, которая включает атмосферу Земли и верхнюю часть гидросферы (зону шельфа Мирового океана). С глубиной в океане количество световой энергии уменьшается, уменьшается количество растений и снижается содержание кислорода.

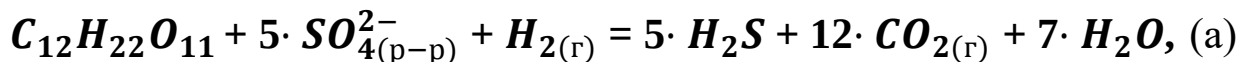
Органические компоненты отмерших растений и животных накапливаются на морском дне и разлагаясь по реакции подобной (a), но идущей в обратном направлении, т.е. справа налево, продуцируют CO_2 и H_2O по реакции:



и создают углекислотную зону Мирового океана, которая приходит на смену кислородной зоне, т.к. с глубиной уменьшается содержание O_2 и увеличивается содержание CO_2 . Что будет происходить, когда кислорода станет ничтожно мало, а для разложения отмершей органики на морском дне он необходим? Кислород начнет браться из сульфат-

иона SO_4^{2-} морской воды, который является вторым (после хлора) доминирующим анионом морской воды.

Задача 23. Вычислить величину $\Delta_r G$ реакции:



представляющую собой разложение органического компонента (сахарозы) на морском дне в отсутствии в среде свободного кислорода, но наличия сульфат-иона морской воды и молекул водорода от разложения животной органики, и, решить будет ли происходить сероводородное заражение придонной морской воды и формирование сероводородной зоны Мирового океана. Условия стандартные.

По формуле (13) находим величину $\Delta_r G^0$ нашей реакции (а):

$$\Delta_r G^0 = -1293 \text{ кДж/моль.}$$

Отрицательное значение $\Delta_r G^0$ свидетельствует о том, что реакция (а) будет протекать слева направо самопроизвольно, сероводород H_2S будет образовываться и создавать локальную придонную сероводородную зону Мирового океана в районах, где осадок обогащен отмершей органикой.

3. Зависимость термодинамических констант равновесия от температуры

Вычисление значений $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ для различных температур требует знание зависимости теплоемкости компонент реакций от температуры. Для унификации зависимость теплоемкости $C_p^0(T)$ от температуры при постоянном давлении принято выражать в вид уравнения

$$C_p^0(T) = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}, \quad (3.1)$$

где a , b , c – эмпирические коэффициенты, приводимые в справочниках. Зависимость величины изменения свободной энергии Гиббса реакции от температуры выражается в общем виде формулой:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T) \quad (3.2)$$

конкретный вид этой формулы оказывается следующим:

$$\Delta_r G^0(T) = X + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \Delta c / T - Y \cdot T - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \Delta c / T$$

или

$$\Delta_r G^0(T) = X + (\Delta a - Y)T - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{2} \Delta c / T, \quad (3.3)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum \nu \cdot a_{(\text{продуктов})} - \sum \nu \cdot a_{(\text{исходных})}; \\ \Delta b &= \sum \nu \cdot b_{(\text{продуктов})} - \sum \nu \cdot b_{(\text{исходных})}; \\ \Delta c &= \sum \nu \cdot c_{(\text{продуктов})} - \sum \nu \cdot c_{(\text{исходных})}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$X = \Delta_r H^0(298,15 \text{ K}) - \Delta a \cdot 298,15 - \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298,15^2 - \Delta c / 298,15. \quad (3.5)$$

$$Y = \Delta_r S^0(298,15 \text{ K}) - \Delta a \cdot \ln 298,15 - \Delta b \cdot 298,15 - \frac{1}{2} \Delta c \cdot 298,15^{-2}. \quad (3.6)$$

Пользуясь уравнением (3.3), вычисляем $\Delta rG^0(T)$ для любой температуры (T) в интервале от 25 °C до температуры фазового перехода одного из компонентов реакции или до температуры, которая ограничивает область применимости уравнения теплоемкости.

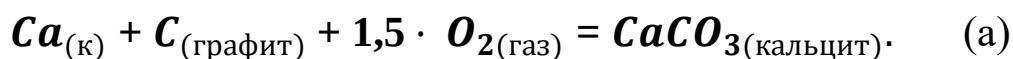
Величину $\Delta rH^0(298,15\text{ K})$ в формуле (3.5) находят по уравнению (3.7):

$$\Delta rH^0(298,15\text{ K}) = \sum \nu \Delta fH^0(\text{продуктов, } 298,15\text{ K}) - \sum \nu \Delta fH^0(\text{исходных, } 298,15\text{ K}). \quad (3.7)$$

Величину $\Delta rS^0(298,15\text{ K})$ в формуле (3.5) находят по уравнению (3.8):

$$\Delta rS^0(298,15\text{ K}) = \sum \nu S^0(\text{продуктов, } 298,15\text{ K}) - \sum \nu S^0(\text{исходных, } 298,15\text{ K}). \quad (3.8)$$

Пример. Рассчитаем зависимость изменение энергии Гиббса образования кальцита от температуры. Запишем уравнение реакции образования кальцита из простых веществ.



Для уравнения (a) по формулам (3.7) и (3.8) вычислим ΔrH^0 и ΔrS^0 :

$$\Delta rH^0(298,15\text{ K}) = -1207,37 - 0 - 0 - 1,5 \cdot 0 = -1207,37 \text{ Дж/моль}.$$

$$\begin{aligned} \Delta rS^0(298,15\text{ K}) &= 91,71 - 5,74 - 41,6 - 1,5 \cdot 205,15 = \\ &= -263,355 \text{ Дж/моль} \cdot K. \end{aligned}$$

Затем по формулам (3,4) вычисляем величины Δa , Δb , Δc , используя значения a , b , c в уравнении теплоемкости компонентов реакции (a):

$$\begin{aligned} \Delta a &= 99,55 - 16,31 - 16,86 - 1,5 \cdot 29,96 = 21,44, \\ \Delta b &= (27,14 - 22,21 - 4,77 - 1,5 \cdot 4,18) \cdot 10^{-3} = -6,11 \cdot 10^{-3} = -0,00611, \\ \Delta c &= (21,48 + 2,67 - 8,54 - 1,5 \cdot 1,67) \cdot 10^5 = 13,105 \cdot 10^5 = 1310500. \end{aligned}$$

Затем по формулам (3.5) и (3.6) вычисляем значения X и Y :

$$X = -1207370 - 21,44 \cdot 298,15 + \frac{1}{2} \cdot 0,00611 \cdot 298,15^2 - 1310500/298,15 = \\ = -1217886,21 \text{ Дж/моль},$$

$$Y = -263,355 - 21,44 \cdot \ln 298,15 + 0,00611 \cdot 298,15 - \\ - \frac{1}{2} \cdot 1310500/298,15^2 = -391,07 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Найденные значения параметров подставляем в формулу (3.3) и получаем уравнение зависимости величины изменения свободной энергии Гиббса образования кальцита (по сути, величину ΔfG^0) от температуры:

$$\Delta fG^0_{(\text{кальцит}, T)} = -1217886,21 + (21,44 + 391,07) \cdot T - \\ - 21,44 \cdot T \cdot \ln T + \frac{1}{2} \cdot 0,00611 \cdot T^2 + \frac{1}{2} \cdot 1310500/T = \\ = -1217886,21 + 412,51 \cdot T - 21,44 \cdot T \cdot \ln T + \\ + 0,003055 \cdot T^2 + 655250/T \text{ (размерность кал/моль)}. \quad (6)$$

По полученному уравнению (6) вычислим величину ΔfG^0 кальцита для температурного интервала 25–600 °C:

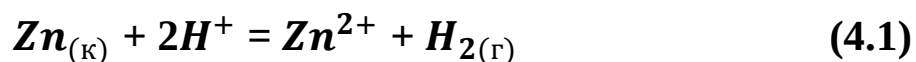
$T, ^\circ\text{C}$	25	100	200	300	400	500	600
T, K	298,15	373,15	473,15	573,15	673,15	773,15	873,15
ΔfG^0 (ккал/моль)	-1128,84	-1109,15	-1083,12	-1057,35	-1031,83	-1006,52	-981,40

Найденные значения показывают, что с ростом температуры величина ΔfG^0 кальцита заметно увеличивается.

4. Окислительно-восстановительные процессы

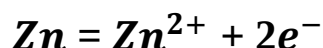
Реакции окисления и восстановления химических элементов широко распространены в геохимических системах. Поэтому важной характеристикой таких систем является их окислительно-восстановительный потенциал, т.е. величина и знак E (или Eh).

В каждой окислительно-восстановительной реакции одни элементы отдают свои электроны (окисляются), другие принимая их восстанавливаются. Поэтому окислительно-восстановительную реакцию можно разбить на две полуреакции. Например, реакцию:

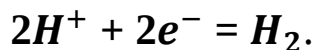


можно представить как сумму двух реакций:

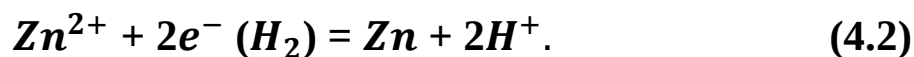
окисление цинка



и восстановление водорода



Такие две полуреакции можно умозрительно представить, как два электрода, один из которых отдает электроны, а другой – их принимает, и между этими электродами действует электродный потенциал (E). Для стандартизации электродных потенциалов одним из электродов принимается водород. Электродным потенциалом E другого электрода называют его потенциал по отношению к нормальному (стандартному: $pH = 0$, $P_{H_2} = 1$) водородному электроду. Принято считать, что электрод, обладающий более окислительными свойствами, чем водородный электрод, имеет знак плюс, а более восстановительными – знак минус. Уравнения реакций принято записывать так, чтобы знак электрона и окисленное вещество были в левой части уравнения. С этих позиций реакцию (4.1) следует записать в виде:



Электродный потенциал (E) связан с величиной изменения свободной энергии Гиббса, соответствующей ему реакции (ΔrG) уравнением:

$$\Delta rG = -n \cdot F \cdot E, \quad (4.3)$$

где n – число электронов, принимающий участие в реакции;
 F – число Фарадея ($F = 96,487$ кДж/В·г–экв).

Для стандартных условий уравнение (4.3) принимает вид:

$$\Delta rG^0 = -n \cdot F \cdot E^0. \quad (4.4)$$

Откуда получаем формулу (4.5) для нахождения электродного потенциала E^0 реакции для стандартных условий:

$$E^0 = \Delta rG^0 / (-nF). \quad (4.5)$$

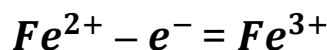
Потенциалы окислительно-восстановительных реакций в условиях, отличающихся от стандартных, определяются уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(a_{(\text{ок})} / a_{(\text{вос})}) = E^0 + \frac{5,7079}{nF} \cdot \lg(a_{(\text{ок})} / a_{(\text{вос})}), \quad (4.6)$$

где $R = 8,3143$ Дж·град⁻¹·моль⁻¹ – универсальная газовая постоянная;
 $a_{(\text{ок})}$ и $a_{(\text{вос})}$ – активности окисленных и восстановленных компонентов реакции в соответствующих степенях, равным стехиометрическим коэффициентам.

Для примера решим следующую задачу:

Пример 1. Вычислить электродный потенциал E (т.е. окислительно-восстановительный потенциал) окисления ионов Fe^{2+} в водном растворе при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар. Привычную запись реакции окисления:



перепишем в виде, требуемом для вычислений величины E , и она принимает вид:



Для этой реакции по уравнению (13) вычисляем величину ΔrG^0 :

$$\Delta rG^0 = -90,04 - (-15,73) = -74,31 \text{ кДж/моль.}$$

Затем по формуле (4.5) вычисляем величину электродного потенциала E^0 реакции (a) для стандартных условий:

$$E^0 = -74,31 / (-1.96,487) = +0,770 \text{ В} \quad (б)$$

Значит для окисления одного (г-экв)/моль ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} необходим окислительный потенциал среды (т.к. знак плюс) величиной + 0,770 В, и он определяется величиной электродного потенциала (E^0) реакций (a). При этом значении $E = +0,770 \text{ В}$ реакция (a) находится в равновесии, т.е. активности $a_{Fe^{2+}}$ и $a_{Fe^{3+}}$ равны друг другу, а величина их отношений равна единице, т.е.

$$(a_{Fe^{2+}} / a_{Fe^{3+}}) = 1.$$

Тогда логарифм отношения $lg (a_{Fe^{2+}} / a_{Fe^{3+}})$ становится равным нулю, и по уравнению (4.6) получаем, что для условий равновесия реакции (a) величина окислительно-восстановительного потенциала этой реакции равна:

$$E = E^0 = +0,77 \text{ В.}$$

Если $a_{Fe^{3+}} > a_{Fe^{2+}}$, то $(a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}) > 1$ и $lg(a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}) > 0$,

тогда величина E по уравнению (4.6) будет возрастать и станет больше стандартной величины $E^0 = + 0,77$ В, т.е. $E > + 0,77$ В. Значит с ростом величины окислительно-восстановительного потенциала среды реакции (а) в ней будет возрастать количество ионов Fe^{3+} , а количество ионов Fe^{2+} будет уменьшаться.

Наоборот, если $a_{Fe^{2+}} > a_{Fe^{3+}}$, то

$$(a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}) < 1 \text{ и } \lg(a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}) < 0,$$

тогда по уравнению (4.6) получим $E < E^0$, т.е. $E < 0,776$, и, чем меньше будет величина этого потенциала, тем меньше в среде будет ионов Fe^{3+} , а количество ионов Fe^{2+} , наоборот, будет увеличиваться.

Пример 2. Вычислить величину окислительно–восстановительного потенциала окисления ионов Mn^{2+} , и восстановления ионов Mn^{3+} в водном растворе при $T = 25$ °С, $P = 1$ бар.

Запишем реакцию в виде:



Вычисляем по формуле (13) величину изменения энергии Гиббса этой реакции для стандартных условий:

$$\Delta_r G^0 = - 228,06 - (- 82,365) = - 145,70 \text{ кДж/моль}.$$

Затем по формуле (4.5) вычисляем величину окислительно-восстановительного потенциала реакции (а) для стандартных условий:

$$E^0 = - 145,70 / (- 1,96,487) = + 1,51 \text{ В}.$$

Полученный результат означает, что при величине окислительно-восстановительного потенциала среды величиной $+ 1,51$ В реакция (а)

находится в равновесии, и, активности (можно считать – концентрации) ионов Mn^{3+} и Mn^{2+} равны друг другу ($a_{Mn^{3+}}/a_{Mn^{2+}}$). Если в среде будет

$$a_{Mn^{3+}} > a_{Mn^{2+}}, \text{ то} \\ (a_{Mn^{3+}}/a_{Mn^{2+}}) > 1 \text{ и } \lg(a_{Mn^{3+}}/a_{Mn^{2+}}) > 0,$$

тогда, в соответствии с уравнением (4.6) произойдет увеличение потенциала и будет $E > +1,51$ В, т.е. при увеличении окислительно-восстановительного потенциала относительно его равновесного значения $+1,51$ в для стандартных условий будет происходить увеличение концентрации Mn^{3+} и уменьшение – Mn^{2+} . Наоборот, при уменьшении потенциала среды относительно $+1,51$ В, величина $\lg(a_{Mn^{3+}}/a_{Mn^{2+}})$ должна быть отрицательной, а величина отношения

$$(a_{Mn^{3+}}/a_{Mn^{2+}}) < 1,$$

и будет происходить уменьшение концентрации Mn^{3+} и увеличение – Mn^{2+} .

Величину окислительно-восстановительного потенциала более сложной системы можно вычислить по формуле (4.7):

$$E_{\text{общ}} = (\sum n_i \cdot E_i) / n, \quad (4.7)$$

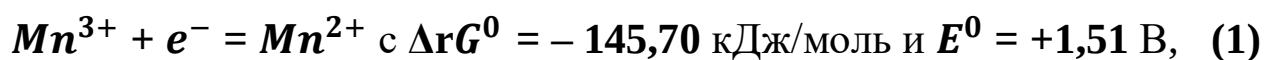
где

E_i – потенциалы отдельных простых реакций,

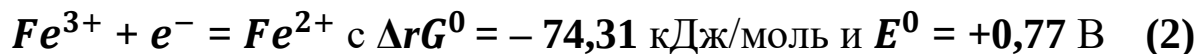
n_i – число электронов в отдельных реакциях,

n – общее число переносимых электронов.

Пример 3. Пусть имеем два водных раствора. В одном имеем равновесие реакции (1):

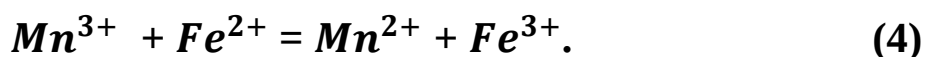
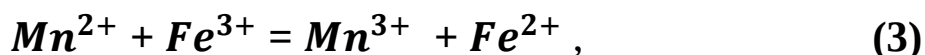


а в другом имеем равновесие реакции (2):



Смешаем эти два раствора. Вопрос: какой ион в этом смешанном растворе будет окисляться, а какой – восстанавливаться?

По сути, мы получаем сложную систему из ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} в водном растворе, которая будет стремиться прийти в равновесной состояние. Теоретически, можно эту систему выразить реакциями (3), (4):



Реакция (3) получается вычитанием реакции (1) из реакции (2), а реакция (4) получается вычитанием реакции (2) из реакции (1). Вычисляем по формуле (13) значения ΔrG^0 этих реакций и получаем:

$$\Delta rG^0 (3) = +71,385 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta rG^0 (4) = -71,385 \text{ кДж/моль.}$$

Сравнивая их друг с другом, приходим к выводу, так как для реакции (4) эта величина отрицательная, поэтому она пойдет слева направо, и нашей сложной системе будет отвечать реакция (4).

Реакция показывает, что в нашем сложном растворе ион Fe^{2+} будет окисляться до Fe^{3+} , отдавая электрон в систему, а ион Mn^{3+} будет восстанавливаться до Mn^{2+} , поглощая электрон, отдаваемый ионом Fe^{2+} .

Величину окислительно-восстановительного потенциала нашего сложного раствора вычислим по формуле (4.7):

$$E_{\text{общ}} = (1 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,77) / 2 = +1,14 \text{ В.}$$

Найденное значение $E_{\text{общ}} = +1,14$ В меньше, чем равновесная величина окислительно-восстановительного потенциала реакции (1):

$$E_{(1)} = +1,51 \text{ В.}$$

Как видно из формулы (4.6), уменьшение вызывается отрицательным значением логарифма, что обуславливается тем, что величина отношения активностей ($a_{Mn^{3+}} / a_{Mn^{2+}}$) становится меньше единицы вследствие уменьшения концентрации Mn^{3+} и увеличения концентрации Mn^{2+} .

И наоборот, найденное значение $E_{\text{общ}} = +1,14$ в больше, чем значение равновесного потенциала реакции (2):

$$E_{(2)} = 0,77 \text{ В.}$$

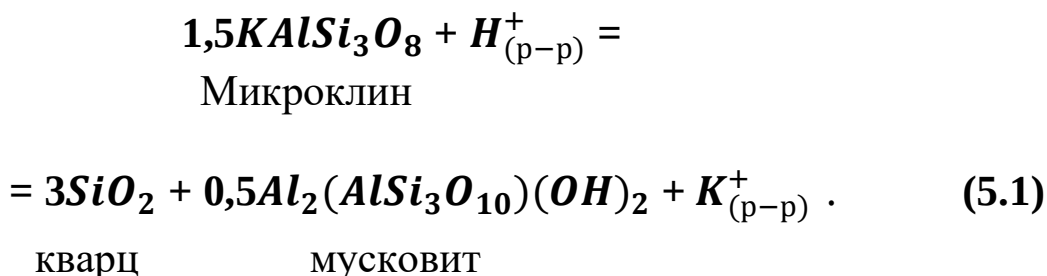
Это увеличение вызывается положительным значением логарифма в формуле (4.6) и обуславливается тем, что величина отношения активностей ($a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}$) становится больше единицы, вследствие увеличения концентрации ионов Fe^{3+} , и уменьшения концентрации ионов Fe^{2+} .

Таким образом, при смешивании водных растворов ионов железа и марганца начинает происходить восстановление части ионов Mn^{3+} до Mn^{2+} и окисление части ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} .

5. Задачи для самостоятельной работы

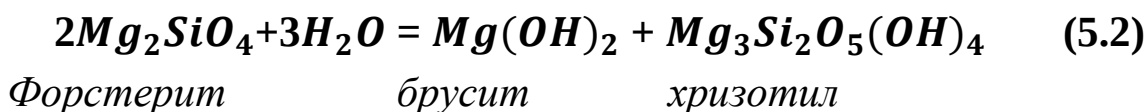
Задача 5.1

Происходит ли серицитизация калиевого полевого шпата при 25 °C, P = 1 бар по реакции:



Задача 5.2

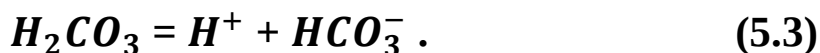
Вычислить ΔrG^0 и решить будет ли происходить серпентинизация оливина по реакции:



Условия – стандартные.

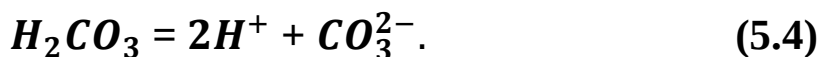
Задача 5.3

Вычислить ΔrG^0 и константу диссоциации угольной кислоты (K^0) в воде при 25 °C, P = 1 бар по реакции:



Задача 5.4

Вычислить ΔrG^0 и константу диссоциации угольной кислоты (K^0) в воде при 25 °C, P = 1 бар по реакции:

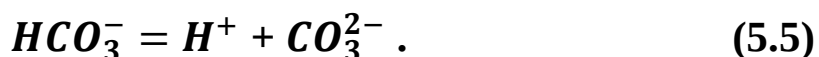


Задача 5.5

По результатам задач 5.3 и 5.4 решить, какая из реакций (5.3) или (5.4) является предпочтительной в воде равновесной с земной атмосферой при 25 °C, $P = 1$ бар и какой анион будет доминировать.

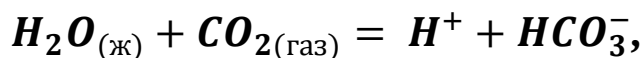
Задача 5.6

Вычислить $\Delta_r G^0$ и константу диссоциации угольной кислоты (K^0) в воде при 25 °C, $P = 1$ бар по реакции:



Задача 5.7

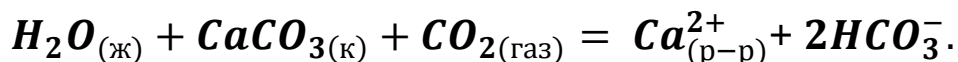
Вычислить $\Delta_r G^0$, величину pH и оценить концентрацию аниона HCO_3^- в грунтовых водах при 25 °C, $P = 1$ бар и $P_{CO_2(газ)} = 0,025$ бар по реакции:



полагая, что активности ионов равны друг другу.

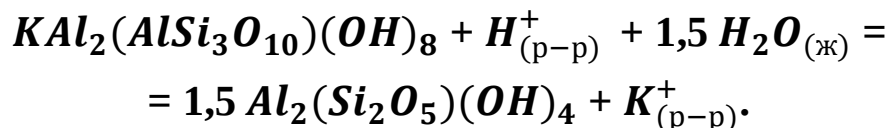
Задача 5.8

Оценить активность и концентрацию ионов HCO_3^- в воде, равновесной с земной атмосферой при 25 °C, $P = 1$ бар, зная, что в атмосфере Земли $CO_{2(газ)}$ составляет 0,03 об. % (что приводит к $a_{CO_2(г)} = 0,0003$), а концентрация Ca^{2+} в морской воде равна 0,408 г/кг (т.е. $a_{Ca^{2+}} = 0,0004$). Использовать реакцию карбонатного равновесия:



Задача 5.9

Вычислить величину ΔrG^0 для стандартных условий и решить будет ли происходить каолинитизация мусковита, т.е. замещение его каолинитом в водной среде, содержащей ионы K^+ с активностью $a_{K^+} = 0,01$ по реакции:



Задача 5.10

Определить кислотность воды (т.е. pH), при которой может происходить каолинитизация мусковита. Условия и уравнение реакции приведены в задаче 5.9.

Задача 5.11

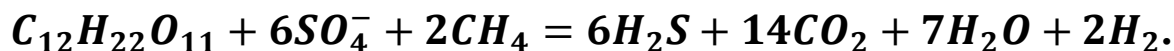
Вычислить ΔrG^0 реакции: $Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4$ (ангидрит) в воде и указать ее направление в стандартных условиях.

Задача 5.12

Вычислить ΔrG^0 реакции: $Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2 H_2O = CaSO_4 \cdot H_2O$ (гипс) в воде и указать ее направление в стандартных условиях.

Задача 5.13

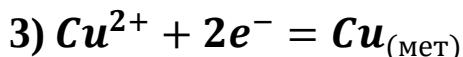
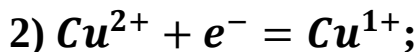
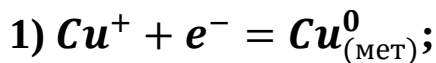
Вычислить величину ΔrG^0 реакции разложения органических компонент (сахароза, метан) осадка в отсутствии в среде кислорода, но наличия сульфат-иона морской воды:



Решить, будет ли происходить сероводородное заражение придонной морской воды и формирование сероводородной зоны Мирового океана.

Задача 5.14

Вычислить величину окислительно-восстановительного потенциала (E) реакций в водном растворе:



и сделать суждение о кинетике окисления-восстановления металлической меди при возрастании окислительно-восстановительного потенциала (E) водного раствора от 0 до 1 В.

Задача 5.15

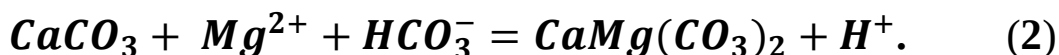
Оценить, что энергетически более выгодно в стандартных условиях:

1) прямое осаждение доломита из водного раствора по реакции:



или

2) образование доломита путем доломитизации кальцита в воде по реакции:



Задача 5.16

Оценить концентрацию ионов Mg^{2+} в воде, необходимую для осаждения магнезита по реакции $\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 + \text{H}^+$ при 25 °С, $P = 1$ бар, активность ионов HCO_3^- $a_{\text{HCO}_3^-} = 0,001$; $pH = 8,3$.

Задача 5.17

Будет ли происходить преобразование бруситового осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в магнезит MgCO_3 под действием $\text{CO}_{2(\text{газ})}$ в воде, равновесной с земной атмосферой, в которой содержится 0,03 об. % $\text{CO}_{2(\text{газ})}$. Условия T, P стандартные. Ответ подтвердить величиной ΔrG^0 реакции преобразования.

6. Ответы к задачам для самостоятельной работы

Задача 5.1 Не происходит, т.к. $\Delta_r G > 0$.

Задача 5.2 $\Delta_r G = -47,12$ кДж/моль. Реакция пойдет слева направо с образованием хризотила, т.е. будет происходить серпентинизация оливина.

Задача 5.3 $\Delta_r G^0 = 36,26$ кДж/моль, $K^0 = 10^{-6,35}$.

Задача 5.4 $\Delta_r G^0 = 95,21$ кДж/моль, $K^0 = 10^{-16,68}$.

Задача 5.5 Реакция (5.3), HCO_3^- .

Задача 5.6 $\Delta_r G^0 = 58,95$, $K^0 = 10^{-10,33}$.

Задача 5.7 $\Delta_r G^0 = 44,66$ кДж/моль, $pH = 4,7$; 19 мг/л.

Задача 5.8. $a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-3,0277} = 0,00094$, $C_{\text{HCO}_3^-} = 0,94$ г/л.

Задача 5.9 $\Delta_r G^0 = -25,12$ кДж/моль, будет каолинитизация.

Задача 5.10 $pH < 6,3$. Вода слабокислая.

Задача 5.11 $\Delta_r G^0 = -24,46$ кДж/моль; слева направо с образованием ангидрита.

Задача 5.12 $\Delta_r G^0 = -25,66$ кДж/моль; слева направо с образованием гипса.

Задача 5.13 $\Delta_r G = -1169,19$ кДж/моль; будет сероводородное заражение, и образуется придонная сероводородная зона Мирового океана в районах, где осадок обогащен отмершей органикой.

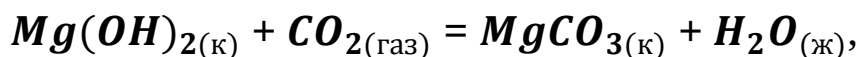
Задача 5.14 $E_{(1)} = +0,518$ В, $E_{(2)} = +0,161$ В, $E_{(3)} = 0,340$ В.

Сначала при $E = +0,340$ В появляются ионы Cu^{2+} , которые сразу же начнут частично восстанавливаться до Cu^{1+} , а при $E = +0,518$ В начнут появляться дополнительные ионы Cu^{1+} .

Задача 5.15 Энергетически более выгодно образование доломита путем доломитизации кальцита, т.к. $\Delta_r G_{(2)}^0 = +5,97$ кДж/моль по реакции (2) оказывается заметно меньше, чем $\Delta_r G_{(1)}^0 = +16,78$ кДж/моль по реакции (1).

Задача 5.16 Концентрация ионов Mg^{2+} равна **1,892** г/кг (т.к. активность $a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-2,723} = 0,001892$). Средняя концентрация Mg^{2+} в морской воде составляет **1,297** г/кг, т.е. недостаточная для осаждения магнезита. Расчетная концентрация возможна лишь в замкнутых водоемах среди гипербазитовых массивов в гумидном климате. Серпентинизация гипербазитов высвобождает излишки Mg^{2+} , которые сносятся в водоем, обеспечивая необходимую концентрацию для осаждения магнезита.

Задача 5.17 Будет, по реакции:



т.к. у нее $\Delta_r G^0 = -37,99$ кДж/моль и $\Delta_r G = -17,88$ кДж/моль.

7. Таблицы термодинамических свойств компонентов химических реакций

Таблица 1

Стандартные термодинамические свойства веществ

C_p^0 , S^0 (298,15 K) Дж·моль⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^0$ (298,15 K) и $\Delta_f G^0$ (298,15 K), кДж/моль; V^0 (298,15 K), см³/моль

Вещество	$-\Delta_f H^0$ (298,15 K)	S^0 (298,15 K)	$-\Delta_f G^0$ (298,15 K)	$C_p^0 =$ $= a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 / T^2$			V^0 (298,15 K)	Температ. интервал, K	Источник
				a	b	c			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag _(к) серебро	0	42,55	0	22,06	7,86	– 0,93	10,272	1235,08	1
Al _(к) алюминий	0	28,35	0	20,67	12,38	–	9,999	932	1
Al _(ж)	–	–	–	30,96	–	–	–	4300	1
As _(к) мышьяк	0	35,69	0	21,88	9,29	–	12,963	1100	1
Ba _(к) барий	0	62,5	0	42,89	3,66	14,12	4,386	1100	1
Be _(r) бериллий (α)	0	9,50	0	18,74	9,29	4,50	4,880	1550	1
Bi _(к) висмут	0	56,90	0	18,79	22,59	–	21,309	544,5	1
Bi _(ж)	–	–	–	31,38	–	–	–	1800	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_{(к)}$ графит	1,895	5,74	0,063	16,86	4,77	8,54	5,298	1800	1
$C_{(к)}$ алмаз	0,453	2,38	2,900	9,12	13,22	6,19	3,417	—	1
$Ca_{(к)}$ кальцит (α)	0	41,6	0	16,31	22,21	— 2,67	26,19	716	1
$Ca_{(к)}$ (γ)	—	—	—	6,28	32,38	— 10,46	—	1115	1
$Ca_{(ж)}$	—	—	—	31,0	—	—	—	3300	1
$Cl_{2(г)}$ (хлор)	0	223,08	0	37,03	0,67	2,84	24789	18000	1
$Co_{(к)}$ кобальт (α)	0	30,04	0	19,83	16,74	—	6,67	700	1
$Cu_{(к)}$ медь	0	33,15	0	22,63	6,28	—	7,113	1357	1
$F_{2(г)}$ (фтор)	0	202,795	0	35,60	1,44	4,20	24789	3000	1
$Fe_{(к)}$ железо (α)	0	27,475	0	— 0,92	50,80	— 9,56	7,092	1043	1
$Fe_{(к)}$ (α)	—	—	—	183,09	— 122,51	—	—	1185	1
$Fe_{(к)}$ (γ)	—	—	—	23,03	8,79	— 4,98	—	1667	1
$H_{2(г)}$ водород	0	130,68	0	27,28	3,26	— 0,50	24789	3000	1
$Hg_{(ж)}$ ртуть	0	75,90	0	26,25	0,84	— 1,31	14,822	629,81	1
$Hg_{(г)}$	—	—	—	20,79	—	—	—	2000	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$K_{(к)}$ калий	0	64,68	0	4,38	84,25	–	45,36	336,35	1
$K_{(ж)}$	–	–	–	28,64	0,97	– 3,71	–	1043,7	1
$Mg_{(к)}$ магний	0	32,68	0	20,79	12,72	– 0,17	13,996	922	1
$Mg_{(ж)}$	–	–	–	34,31	–	–	–	1363	1
$Mn_{(к)}$ марганец (α)	0	32,01	0	23,85	14,14	1,55	7,354	1000	1
$Mo_{(к)}$ молибден	0	28,57	0	18,31	9,92	– 2,48	9,387	2890	1
$Na_{(к)}$ натрий	0	51,30	0	16,82	37,82	–	23,812	371,01	1
$Na_{(ж)}$	–	–	–	28,58	4,52	–	–	1177	1
$O_{2(г)}$ кислород	0	205,15	0	29,96	4,18	1,67	24789	3000	1
$Pb_{(к)}$ свинец	0	64,80	0	23,56	9,75	–	18,267	600,6	1
$Pb_{(ж)}$	–	–	–	32,47	– 3,10	–	–	1200	1
$S_{(к)}$ сера (ромб.)	0	32,054	0	14,98	26,11	–	15,511	368,54	1
$S_{(к)}$ (монокл.)	–	–	–	25,94	–	–	–	388,36	1
$S_{(ж)}$	–	–	–	36,53	–	–	–	717,8	1
$S_{2(г)}$	– 128,36	228,07	– 79,08	36,48	0,67	3,67	–	3000	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Sb</i> _(к) сурьма	0	45,52	0	23,05	7,28	–	18,178	903,65	1
<i>Si</i> _(к) кремний	0	18,81	0	23,70	3,30	4,35	12,056	1690	1
<i>Sn</i> _(к) олово (белое) (β)	0	51,18	0	2079	19,60	– 0,32	16,289	505,12	1
<i>Sn</i> _(ж)	–	–	–	25,90	1,51	– 7,76	–	2000	1
<i>Sr</i> _(к) стронций (α)	0	55,7	0	19,80	16,20	– 1,92	33,921	828	1
<i>Sr</i> _(к) (γ)	–	–	–	24,23	14,43	–	–	1041	1
<i>Sr</i> _(ж)	–	–	–	36,0	–	–	–	3400	1
<i>Ti</i> _(к) титан (α)	0	30,72	0	21,97	10,54	–	10,631	1155	1
<i>U</i> _(к) уран (α)	0	50,208	0	16,19	30,63	– 2,05	12,497	941	1
<i>W</i> _(к) вольфрам	0	32,63	0	44,77	– 5,52	19,41	9,545	3000	1
<i>Zn</i> _(к) цинк	0	41,63	0	22,38	10,04	–	9,162	692,7	1
<i>Zn</i> _(ж)	–	–	–	31,38	–	–	–	1181	1
<i>Zr</i> _(к) цирконий (α)	0	38,87	0	27,82	4,64	3,61	14,016	1136	1
<i>CaF</i> _{2(к)} флюорит	1229,26	68,87	1176,92	59,83	30,46	1,97	24,542	1424	1
<i>HF</i> _(г)	273,30	173,665	275,37	27,40	30,10	0,73	–	4000	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$SiF_{4(г)}$	1614,94	282,17	1572,56	91,84	11,13	19,75	–	2000	1
$NaCl_{(к)}$ галит	411,26	72,12	384,21	45,15	17,97	–	27,015	1073	1
$KCl_{(к)}$ сильвин	436,47	82,59	408,55	41,38	21,76	3,22	37,524	1043	1
$SiCl_{4(г)}$	609,61	331,37	569,86	–	–	–	–	–	2
$AgCl_{(к)}$ кераргирит	127,03	–	109,70	–	–	–	–	–	2
$CH_{4(г)}$ метан	74,85	1861,88	50,79	–	–	–	–	–	2
$Al_2O_{3(к)}$ корунд	1675,7	50,92	1582,2	97,06	39,02	26,36	25,575	500	1
$As_2O_{3(к)}$ арсенопирит	656,97	107,41	575,96	35,02	203,34	–	51,118	548	1
$As_2O_{5(к)}$	924,66	105,4	781,89	–	–	–	–	–	1
$CO_{(г)}$	110,53	197,67	137,17	28,41	– 4,10	0,46	–	2500	1
$CO_{2(г)}$	393,51	213,79	394,37	44,22	8,79	8,62	–	2500	1
$CoO_{(к)}$	237,50	52,90	213,73	45,26	1,07	– 6,03	16,64	1800	1
$Co_3O_{4(к)}$	918,81	109,33	802,27	131,64	66,01	24,80	–	1000	1
$Cu_2O_{(к)}$ куприт	168,61	93,14	146,03	59,12	24,22	3,34	23,437	1516,7	1
$CuO_{(к)}$ тенорит	157,32	42,63	129,56	48,05	8,09	7,26	12,22	1400	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$FeO_{(к)}$	264,00	60,80	243,35	49,22	10,17	2,07	12,00	1600	1
$Fe_{0.947}O_{(к)}$ вюстит	263,30	59,40	242,67	49,47	7,68	3,35	12,04	1652	1
$Fe_2O_{3(к)}$ гематит	823,00	87,40	740,93	98,20	80,62	16,43	30,274	960	1
$Fe_3O_{4(к)}$ магнетит	1113,0	146,20	1009,68	79,76	225,40	– 3,40	44,524	850	1
$H_2O_{(г)}$	241,814	188,834	228,570	30,54	10,29	–	–	2750	1
$H_2O_{(ж)}$	285,83	69,95	237,15	42,02	6,95	– 1,10	18,069	373,15	1
$MgO_{(к)}$ периклаз	601,49	26,945	569,20	47,52	4,31	10,35	11,248	2000	1
$MnO_{(к)}$ манганозит	385,22	59,71	362,90	46,48	8,12	3,12	13,221	1800	1
$MnO_{2(к)}$ пиролюзит	520,03	53,05	465,14	69,45	10,21	16,23	16,61	800	1
$Mn_2O_{3(к)}$ курнакит	958,97	110,46	881,07	103,47	35,07	13,51	31,37	1350	1
$Mn_3O_{4(к)}$ гаусманит	1387,83	153,97	1282,77	144,93	45,27	9,20	46,95	1445	1
$PbO_{(к)}$ глет красный	219,41	66,32	189,28	36,15	32,47	–	23,91	762	1
$PbO_{2(к)}$ платнерит	274,47	71,80	215,39	53,14	32,63	–	25,01	1000	1
$Pb_3O_{4(к)}$ минимум	718,69	211,96	601,59	177,93	33,26	29,26	76,81	1800	1
$SO_{2(г)}$	296,81	248,22	300,09	46,19	7,86	7,70	–	2000	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$SiO_{2(к)}$ кварц (α)	910,70	41,46	856,29	44,60	37,75	22,688	10,02	848	1
$SiO_{2(к)}$ кварц (β)	908,81	43,49	855,05	—	—	—	—	—	1
$SnO_{(к)}$	285,77	56,48	256,77	41,63	14,64	—	—	1273	1
$SnO_{2(к)}$ касситерит	580,78	52,30	519,90	72,16	11,73	20,50	21,55	1500	1
$UO_{2(к)}$ уранинит	1084,99	77,03	1031,82	77,90	8,98	15,08	24,618	2000	1
$UO_{3(к)}$	1223,82	96,11	1145,76	94,45	7,87	13,45	35,56	930	1
$ZnO_{(к)}$ цинкит	350,46	43,64	320,48	48,99	5,10	9,12	14,338	2000	1
$TiO_{2(к)}$ рутил	940,98	—	881,57	—	—	—	—	—	2
$TiO_{2(к)}$ анатаз	912,53	—	857,30	—	—	—	—	—	2
$NiO_{(к)}$ бунзенит	229,28	—	216,31	—	—	—	—	—	2
$Al(OH)_{3(к)}$ гиббсит	1293,13	68,44	1154,89	56,02	168,87	12,80	31,956	500	1
$AlO(OH)_{(к)}$ диаспор	999,80	35,34	921,30	46,94	64,18	11,30	17,76	600	1
$AlO(OH)_{(к)}$ бемит	990,40	48,43	915,90	56,23	82,93	13,60	19,535	600	1
$FeO(OH)_{(к)}$ гетит	558,98	67,36	490,23	80,19	28,51	12,63	20,82	500	1
$Mg(OH)_{2(к)}$ брусит	925,307	63,18	834,27	100,6	18,31	25,26	24,63	1000	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Ca(OH)_{2(к)}$ портландит	—	—	861,62	—	—	—	—	—	2
$Ag_2S_{(к)}$ акантит	32,35	142,84	40,01	42,38	110,46	—	34,19	452	1
$AsS_{(к)}$ реальгар	71,34	63,51	70,08	—	—	—	29,8	—	1
$As_2S_{3(к)}$ аурипигмент	169,03	183,60	167,85	—	—	—	70,51	—	1
$Bi_2S_{3(к)}$ висмутин	143,09	200,40	140,34	90,37	54,81	—	75,52	1036	1
$CoS_{(к)}$ джайпурит	82,84	62,3	82,90	—	—	—	—	—	1
$CoS_{2(к)}$ каттьерит	123,31	103,3	137,04	—	—	—	—	—	1
$Co_3S_{4(к)}$ линнеит	307,10	274,5	323,84	—	—	—	—	—	1
$CuS_{(к)}$ ковеллин	48,575	67,15	49,16	43,05	20,17	1,38	20,42	780	1
$Cu_2S_{(к)}$ халькозин	80,115	116,15	85,43	21,92	148,28	– 9,58	27,475	376	1
$Cu_2S_{(к)}$ халькозин	—	—	—	105,6	– 26,11	– 6,61	—	720	1
$FeS_{(к)}$ троилит	101,30	60,31	101,53	– 33,77	246,87	– 9,52	18,2	411	1
$Fe_{0.877}S_{(к)}$ пирротин	95,0	60,79	96,38	17,57	90,09	– 4,83	—	598	1
$FeS_{2(к)}$ пирит	171,0	52,93	159,48	72,39	8,85	11,43	23,94	1500	1
$FeS_{2(к)}$ марказит	154,39	—	139,16	—	—	—	—	—	2

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$H_2S_{(r)}$	20,63	205,67	33,43	32,68	12,38	1,925	—	2300	1
$HgS_{(к)}$ киноварь	58,16	82,42	50,55	45,60	15,27	—	28,416	853	1
$MnS_{(к)}$ алабандин	213,865	78,2	218,08	47,70	7,53	—	21,46	1803	1
$MnS_{2(к)}$ гауерит	244,60	99,91	245,73	—	—	—	34,20	—	1
$MoS_{2(к)}$ молибденит	306,27	62,57	297,29	46,86	56,48	—	32,02	1200	1
$PbS_{(к)}$ галенит	99,84	91,2	98,15	44,60	15,40	—	31,49	900	1
$Sb_2S_{3(к)}$ антимонит	157,74	182,0	156,19	101,25	55,23	—	73,41	821	1
$SnS_{(к)}$ герценберgit	106,54	76,82	104,63	35,69	31,30	— 3,76	29,01	875	1
$ZnS_{(к)}$ сфалерит	206,90	58,66	202,42	49,25	5,27	4,85	23,81	1300	1
$ZnS_{(к)}$ вюрцит	194,57	58,84	190,14	49,45	4,85	4,35	23,846	1250	1
$NiS_{(к)}$ миллерит	92,05	—	79,83	—	—	—	—	—	2
$CuFeS_{2(к)}$ халькопирит	185,99	130,33	187,66	87,0	53,55	5,61	42,83	830	1
$FeAsS_{(к)}$ арсенопирит	105,44	108,36	109,36	62,88	40,58	1,42	26,42	1000	1
$Cu_5FeS_{4(к)}$ борнит	334,39	408,43	360,34	208,2	146,77	5,65	98,6	485	1
$Ag_3AsS_{3(к)}$ прустит	139,95	—	127,61	—	—	—	—	—	2

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Ag_3SbS_{3(к)}$ пираргирит	152,72	—	133,39	—	—	—	—	—	2
$CaSO_{4(к)}$ ангидрит	1434,11	106,69	1321,63	72,18	97,34	1,37	45,94	1400	1
$CaSO_4 * H_2O_{(к)}$ гипс	2022,63	194,14	1797,13	91,38	317,98	—	74,69	400	1
$BaSO_{4(к)}$ барит	1459,0	132,1	1347,86	112,42	51,55	22,84	52,10	1423	1
$PbSO_{4(к)}$ англезит	919,94	148,49	813,01	46,83	127,75	– 17,24	47,95	1100	1
$SrSO_{4(к)}$ целестин	1458,0	121,00	1345,58	109,69	53,43	20,99	46,25	1430	1
$Na_2SO_{4(к)}$ тенардит	1384,49	149,49	1366,83	—	—	—	—	—	2
$Na_2SO_4 * 10H_2O_{(к)}$ мирабилит	4324,08	—	3643,97	—	—	—	—	—	2
$MgSO_4 * H_2O_{(к)}$ кизерит	1564,02	—	1410,84	—	—	—	—	—	2
$MgSO_4 * 4H_2O_{(к)}$ монгардит	2491,57	—	2122,54	—	—	—	—	—	2
$MgSO_4 * 6H_2O_{(к)}$ гексагидрит	3081,93	—	2597,01	—	—	—	—	—	2
$MgSO_4 * 7H_2O_{(к)}$ эпсомит	3383,60	—	2834,24	—	—	—	—	—	2

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$K_2Ca[SO_4]_2 * H_2O_{(к)}$ син-генит	3152,18	—	2873,86	—	—	—	—	—	2
$K_2Mg[SO_4]_2 * 6H_2O_{(к)}$ шенит	4530,44	-	3913,38	-	-	-	-	-	2
$K_2Mg[SO_4]_2 * 4H_2O_{(к)}$ леонит	3959,74	—	3438,91	—	—	—	—	—	2
$K_2Mg_2[SO_4]_{3(к)}$ лонгбейнит	4124,59	—	3663,51	—	—	—	—	—	2
$CuSO_4 * 5H_2O_{(к)}$ халькон-тит	2277,88	—	1879,87	—	—	—	—	—	2
$Na_2Ca[SO_4]_{2(к)}$ глауберит	2820,43	—	2712,49	—	—	—	—	—	2
$CaWO_{4(к)}$ шеелит	1645,15	126,40	1538,37	110,79	45,81	—	47,05	1073	1
$FeWO_{4(к)}$ ферберит	1154,78	131,80	1053,82	109,20	52,72	—	40,38	1100	1
$MnWO_{4(к)}$ гюбнерит	1305,41	132,50	1163,81	108,75	51,30	—	41,86	1073	1
$BaCO_{3(к)}$ витерит	1210,85	112,13	1132,19	89,96	46,27	16,36	45,81	1079	1
$CaCO_{3(к)}$ кальцит	1207,37	91,71	1128,85	99,55	27,14	21,48	36,934	1603	1
$CaCO_{3(к)}$ арагонит	1207,43	87,99	1127,80	81,53	45,67	11,40	35,15	1000	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>CaMg[CO₃]_{2(к)}</i> ДОЛОМИТ	2329,86	155,18	2167,07	187,07	74,39	45,81	64,34	1000	1
<i>CaFe[CO₃]_{2(к)}</i> анкерит	1954,56	—	1802,68	—	—	—	—	—	2
<i>Cu₂[CO₃](OH)_{2(к)}</i> МАЛАХИТ	1053,95	240,75	912,39	—	—	—	54,86	—	1
<i>Cu₃[CO₃]₂(OH)_{2(к)}</i> АЗУРИТ	1632,18	420,32	1440,8	—	—	—	91,01	—	1
<i>FeCO_{3(к)}</i> СИДЕРИТ	736,98	105,0	666,64	48,66	112,13	—	29,378	855	1
<i>MgCO_{3(к)}</i> МАГНЕЗИТ	1113,28	68,09	1029,48	73,33	63,99	14,49	28,018	1263	1
<i>MnCO_{3(к)}</i> РОДОХРОЗИТ	889,27	100,0	816,08	123,39	— 2,94	41,78	31,073	700	1
<i>PbCO_{3(к)}</i> ЦЕРУССИТ	699,60	131,0	625,88	51,84	119,66	—	40,6	800	1
<i>SrCO_{3(к)}</i> СТРОНЦИАНИТ	1218,88	97,07	1137,55	98,41	26,44	21,25	39,01	1197	1
<i>UO₂CO_{3(к)}</i> РОЗЕРФОРДИН	1696,19	146,44	1570,23	—	—	—	—	—	1
<i>ZnCO_{3(к)}</i> СМИТСОНИТ	812,78	82,42	731,48	38,91	138,07	—	28,275	780	1
<i>Be₂SiO_{4(к)}</i> ФЕНАКИТ	2144,72	64,43	2030,30	103,05	23,64	58,78	37,19	1000	1
<i>Ca₂SiO_{4(к)}</i> ЛАРНИТ	2306,7	126,72	2191,74	145,90	40,75	26,19	51,6	970	1
<i>Ca₂SiO_{4(к)}</i> КАЛЬЦИОЛИВИН	2316,53	120,5	2199,71	133,30	51,55	19,41	59,11	1120	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe_2SiO_4 _(к) фаялит	1479,36	148,32	1379,26	152,76	39,16	28,03	46,39	1490	1
Mg_2SiO_4 _(к) форстерит	2174,69	95,19	2055,65	149,83	27,36	35,65	43,79	1800	1
Mn_2SiO_4 _(к) тефроит	1732,0	155,9	1631,45	123,01	52,72	—	48,61	1630	1
$ZrSiO_4$ _(к) циркон	2033,40	84,03	1918,92	131,71	16,40	33,81	39,26	1800	1
$Al_2[SiO_4]O$ _(к) кианит	2594,27	84,47	2444,03	171,70	29,18	52,28	44,09	1600	1
$Al_2[SiO_4]O$ _(к) андалузит	2590,27	93,77	2442,80	172,47	26,12	50,12	51,56	1600	1
$Al_2[SiO_4]O$ _(к) силлиманит	2587,77	96,09	2441,0	164,84	33,80	45,99	50,018	1500	1
$Al_2[SiO_4]F_2$ _(к) топаз	2962,27	—	2820,02	—	—	—	—	—	2
$Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ _(к) гроссулярь	6636,34	255,5	6274,58	435,21	71,182	114,30	125,30	1000	1
$Fe_3Al_2[SiO_4]_3$ _(к) альмандин	5287,7	307,1	4953,96	467,52	50,88	143,76	115,27	1000	1
$Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ _(к) пироп	6286,5	248,1	5930,52	366,14	137,11	77,95	113,27	1000	1
$CaTi[SiO_4]O$ _(к) сфен	2601,40	129,2	2459,84	176,73	23,85	39,90	55,65	1670	1
$Ca_2Mg[Si_2O_7]$ _(к) акерманит	3876,52	209,33	3679,09	251,42	47,70	47,70	92,81	1700	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$CaSiO_3$ _(к) волластонит	1634,77	81,03	1549,17	111,46	15,06	27,28	39,93	1400	1
$FeSiO_3$ _(к) ферросилит	1154,78	—	1078,22	—	—	—	—	—	2
$MnSiO_3$ _(к) родонит	1319,35	102,5	1243,01	110,54	16,23	25,77	35,158	1500	1
$PbSiO_3$ _(к) аламосит	1145,70	109,62	1061,71	159,24	40,58	58,20	43,648	1000	1
$MgSiO_3$ _(к) клиноэнстатит	1544,84	67,77	1457,94	102,72	19,53	26,27	31,27	1600	1
$CaMg[Si_2O_6]$ _(к) диопсид	3203,26	143,09	3029,06	221,21	32,80	65,86	66,09	1600	1
$CaFe[Si_2O_6]$ _(к) геденбергит	2733,83	—	2573,58	—	—	—	—	—	2
$Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ _(к) кордиерит	9161,52	407,2	8651,10	601,78	107,95	161,50	233,22	1700	1
$Fe_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ _(к) кордиерит	8460,20	469,6	7971,49	618,02	111,0	156,52	232,08	1273	1
$NaAl[Si_2O_6]$ _(к) жадеит	3029,40	133,47	2850,73	201,50	47,78	49,66	60,4	1200	1
$NaFe[Si_2O_6]$ _(к) эгирин	2639,27	—	2463,96	—	—	—	—	—	2
$LiAl[Si_2O_6]$ _(к) сподумен	2985,70	—	2807,05	—	—	—	—	—	2

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_{2(\kappa)}$ тремолит	12374,52	548,90	11619,85	787,52	239,72	187,53	272,92	800	1
$\text{Mg}_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_{2(\kappa)}$ антофиллит	12083,92	530,82	11356,17	755,97	253,44	160,92	264,46	903	1
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(\kappa)}$ каолинит	4119,78	204,97	3799,60	304,47	122,17	90,04	99,52	1000	1
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(\kappa)}$ диккит	4118,47	197,06	3795,94	—	—	—	99,3	—	1
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(\kappa)}$ галлуазит	4101,03	203,33	3780,36	—	—	—	99,4	—	1
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2(\kappa)}$ тальк	5899,51	261,42	5519,84	416,48	90,29	107,11	136,11	1000	1
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(\kappa)}$ хризотил	4363,22	221,33	4035,60	317,23	132,21	73,55	107,15	1000	1
$\text{CaAl}_2[\text{AlSi}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_{2(\kappa)}$ маргарит	6239,61	263,64	5854,83	428,86	68,41	117,36	133,8	848	1
$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{2(\kappa)}$ пренит	6193,63	292,74	5816,43	383,25	158,24	82,01	140,33	848	1
$\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_{(\kappa)}$ цоизит	6891,12	295,88	6495,29	443,99	105,49	113,57	136,52	730	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Ca}_2\text{FeAl}_2[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_{(\text{к})}$ эпидот	6473,2	314,6	6083,22	481,39	61,46	121,00	139,2	1100	1
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 * \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ лавсонит	4864,03	231,33	4508,73	283,71	219,99	63,94	101,32	600	1
$\text{Mg}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{8(\text{к})}$ клинохлор	8879,72	471,62	8231,56	670,36	189,07	166,02	211,54	1000	1
$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{2(\text{к})}$ парагонит	5938,85	277,82	5558,26	407,65	102,51	110,62	132,53	1000	1
$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{2(\text{к})}$ мусковит	5982,69	287,70	5601,05	408,19	110,37	106,44	140,71	1000	1
$\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{2(\text{к})}$ флогопит	6229,86	318,4	5845,05	420,95	120,42	89,96	149,91	1000	1
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_{8(\text{к})}$ альбит	3935,12	207,4	3711,73	258,15	58,16	62,80	100,07	1400	1
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 * \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ аналь- цим	3297,60	226,75	3077,20	109,97	293,4	12,51	97,1	600	1
$\text{NaAlSiO}_4_{(\text{к})}$ нефелин	2092,11	124,35	1977,50	27,74	295,4	—	54,16	467	1
$\text{KAlSi}_3\text{O}_{8(\text{к})}$ микроклин	3975,01	214,20	3749,65	320,57	18,04	125,29	108,72	1400	1

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$KAlSi_2O_6$ _(к) лейцит	3038,65	200,20	2875,89	148,42	134,25	21,64	88,39	955	1
$CaAl_2Si_2O_8$ _(к) анортит	4227,83	199,29	4002,07	264,89	61,90	64,60	100,79	1700	1
Al_2BeO_4 _(к) хризоберилл	2284,46	—	2156,94	—	—	—	—	—	2
$CaTiO_3$ _(к) перовскит	1660,63	93,64	1575,24	127,49	5,69	27,99	33,626	1530	1
$FeTiO_3$ _(к) ильменит	1236,62	105,86	1159,08	116,61	18,66	20,04	31,69	1640	1
$FeCr_2O_4$ _(к) хромит	1430,51	—	1329,26	—	—	—	—	—	2
$Fe[AlO_2]_2$ _(к) герцинит	1966,48	106,27	1850,74	90,25	111,67	—	40,75	1298	1
$Mg[AlO_2]_2$ _(к) шпинель	2299,32	80,63	2174,38	153,97	26,78	40,90	39,71	1800	1
$ZnAl_2O_4$ _(к) ганит	2017,40	—	1911,54	—	—	—	—	—	2
$ZnFe_2O_4$ _(к) франклинит	1198,20	—	1088,26	—	—	—	—	—	2
$NiFe_2O_4$ _(к) треволит	1079,47	—	973,62	—	—	—	—	—	2
$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ _(к) пирофиллит	5642,02	239,42	5268,11	332,34	164,03	72,308	125,90	800	1

Таблица 2

Величина $\Delta f G^0$ и нейтральных молекул в водных растворах при повышенных температурах (кДж/моль) и давлении насыщенного пара воды [1]

Ион, Молекула	Температура, °C							
	25	50	100	150	200	250	300	350
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$H_2O_{(ж)}$	– 237,15	– 233,08	– 225,17	– 217,45	– 209,92	– 202,55	– 195,31	– 188,20
H^+	0	0	0	0	0	0	0	0
OH^-	– 157,28	– 150,96	– 137,55	– 123,17	– 107,66	– 90,47	– 70,16	– 41,46
Na^+	– 261,90	– 263,75	– 267,67	– 271,58	– 275,76	– 280,08	– 284,21	– 286,65
K^+	– 282,49	– 285,03	– 289,92	– 294,80	– 299,75	– 304,71	– 309,47	– 313,16
Ca^{2+}	– 552,80	– 553,61	– 555,35	– 557,26	– 559,14	– 560,54	– 560,24	– 552,83
Mg^{2+}	– 457,33	– 456,58	– 455,24	– 454,10	– 452,88	– 451,01	– 446,97	– 434,04
Cl^-	– 131,26	– 128,10	– 120,90	– 112,55	– 102,91	– 91,54	– 77,04	– 53,11
SO_4^{2-}	– 744,37	– 730,13	– 699,63	– 666,38	– 630,16	– 590,10	– 543,22	– 475,74
HS^-	12,36	14,96	21,11	28,72	37,83	49,79	62,92	86,32

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
HCO_3^-	– 586,86	–578,09	– 559,82	– 540,61	– 520,30	– 498,47	– 473,83	– 440,60
F^-	– 281,70	– 277,06	– 267,00	– 255,89	– 243,50	– 229,27	– 211,49	– 182,42
Mn^{2+}	– 228,06	– 228,70	– 232,12	– 234,08	– 235,61	– 235,61	– 235,29	– 227,00
$H_4SiO_4^0$	– 1307,76	– 1295,44	– 1270,79	– 1246,29	– 1222,08	– 1198,17	– 1174,42	– 1150,25
NH_4^+	– 79,40	– 74,90	– 66,04	– 57,39	– 48,91	– 40,52	– 32,01	– 22,57
Cu^+	49,98	48,11	44,03	39,52	34,67	29,63	24,77	21,55
Cu^{2+}	65,55	65,54	65,43	65,20	65,07	65,59	68,19	79,31
Pb^{2+}	– 23,96	– 26,11	– 30,98	– 36,59	– 42,71	– 48,91	– 54,06	– 53,24
Zn^{2+}	– 147,26	– 146,74	– 145,89	– 145,28	– 144,67	– 143,53	– 140,40	– 128,93
Fe^{2+}	– 90,04	– 89,93	– 89,70	– 89,48	– 89,04	– 87,88	– 84,56	– 72,74
Fe^{3+}	– 15,73	– 13,01	– 7,87	– 2,93	2,30	8,78	19,20	45,33
Al^{3+}	– 490,07	– 486,13	– 478,51	– 471,05	– 463,26	– 454,07	– 440,66	– 410,52
$NaOH^0$	– 418,04	– 414,53	– 407,35	– 399,74	– 391,97	– 383,70	– 373,48	– 356,88
KOH^0	– 437,10	– 434,18	– 427,69	– 420,70	– 413,28	– 405,08	– 394,79	– 378,28
$CaOH^+$	– 716,61	– 713,08	– 706,12	– 699,49	– 693,12	– 686,73	– 678,31	– 661,95

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$MgOH^+$	– 627,23	– 621,89	– 611,28	– 600,87	– 590,50	– 579,68	– 566,03	– 541,71
$FeOH^+$	– 273,00	– 268,85	– 260,63	– 252,73	– 245,13	– 237,59	– 227,98	– 210,15
$Fe(OH)_2^0$	– 446,84	– 437,95	– 420,01	– 402,46	– 385,15	– 367,92	– 347,77	– 316,99
$Fe(OH)_3^-$	– 612,79	– 598,64	– 569,80	– 540,99	– 512,02	– 482,61	– 448,65	– 399,67
$Fe(OH)^{2+}$	– 240,42	– 235,57	– 226,96	– 219,94	– 214,53	– 210,70	– 205,64	– 192,55
$Fe(OH)_2^+$	– 453,58	– 445,95	– 432,34	– 421,37	– 413,41	– 409,19	– 405,51	– 399,06
$Fe(OH)_3^0$	– 654,24	– 641,29	– 616,67	– 594,27	– 574,47	– 557,81	– 539,91	– 514,86
$Fe(OH)_4^-$	– 841,20	– 822,35	– 785,31	– 749,77	– 715,98	– 684,12	– 648,37	– 598,91
$Al(OH)^{2+}$	– 698,49	– 692,34	– 679,83	– 667,21	– 654,41	– 641,57	– 628,59	– 601,30
$Al(OH)_2^+$	– 904,67	– 896,44	– 879,99	– 863,60	– 847,28	– 831,05	– 814,74	– 797,12
$Al(OH)_3^0$	– 1106,77	– 1095,14	– 1072,11	– 1049,34	– 1026,83	– 1004,55	– 982,23	– 955,18
$Al(OH)_4^-$	– 1304,83	– 1288,52	– 1255,72	– 1222,57	– 1189,00	– 1155,01	– 1120,18	– 1077,55
$PbOH^+$	– 225,99	– 224,16	– 221,17	– 219,28	– 218,45	– 218,54	– 217,76	– 211,50
$ZnOH^+$	– 341,92	– 339,47	– 335,60	– 333,47	– 333,37	– 335,77	– 339,26	– 342,61
$CuOH^0$	– 143,26	– 140,41	– 134,90	– 129,75	– 124,96	– 120,42	– 114,86	– 105,36

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
CuOHCl^-	– 292,90	– 286,94	– 274,35	– 261,01	– 246,77	– 231,10	– 211,35	– 178,44
H_2CO_3^0	– 623,12	– 617,22	– 605,79	– 595,04	– 585,26	– 577,06	– 570,13	– 565,50
CO_3^{2-}	– 527,91	– 515,24	– 487,72	– 457,07	– 422,50	– 382,20	– 333,59	– 261,65
NaHCO_3^0	– 847,68	– 841,46	– 828,80	– 815,58	– 802,05	– 787,90	– 771,74	– 748,00
CaHCO_3^+	– 1146,68	– 1139,89	– 1126,14	– 1112,27	– 1098,11	– 1083,22	– 1065,46	– 1036,43
MgHCO_3^+	– 1050,30	– 1041,85	– 1024,80	– 1007,60	– 989,99	– 971,38	– 949,30	– 913,82
ZnHCO_3^+	– 742,11	– 734,24	– 718,49	– 702,84	– 687,11	– 670,84	– 651,79	– 621,19
NaCO_3^-	– 794,95	– 785,73	– 765,92	– 743,87	– 719,34	– 690,93	– 656,27	– 602,65
CaCO_3^0	– 1099,09	– 1090,58	– 1072,73	– 1053,80	– 1033,35	– 1010,29	– 981,92	– 935,79
MgCO_3^0	– 1002,25	– 991,14	– 967,78	– 942,76	– 915,44	– 884,22	– 845,78	– 783,88
HSO_4^-	– 755,50	– 744,23	– 720,79	– 696,27	– 670,93	– 644,97	– 616,35	– 578,42
NaSO_4^-	– 1010,26	– 998,24	– 974,56	– 948,06	– 919,57	– 888,42	– 851,60	– 796,18
CaSO_4^0	– 1310,35	– 1298,82	– 1274,55	– 1248,75	– 1221,33	– 1191,64	– 1156,07	– 1099,97
MgSO_4^0	– 1214,54	– 1201,94	– 1175,78	– 1148,39	– 1119,70	– 1084,68	– 1046,57	– 986,92
FeCl^+	– 222,10	– 220,19	– 215,91	– 211,41	– 206,31	– 200,22	– 190,75	– 168,53

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>FeCl</i>²⁺	– 157,21	– 153,31	– 145,65	– 138,15	– 130,52	– 122,00	– 109,24	– 78,79
<i>PbCl</i>⁺	– 163,21	– 163,78	– 165,20	– 167,11	– 169,37	– 171,69	– 172,07	– 173,03
<i>PbCl</i>₂⁰	– 298,29	– 296,67	– 293,17	– 289,55	– 285,68	– 281,17	– 272,95	– 249,54
<i>PbCl</i>₃[–]	– 427,21	– 422,94	– 413,45	– 402,97	– 391,33	– 377,86	– 358,28	– 315,99
<i>PbCl</i>₄^{3–}	– 558,33	– 548,50	– 528,53	– 505,63	– 479,27	– 447,84	– 405,23	– 325,23
<i>H₂S</i>⁰	– 27,70	– 27,61	– 27,25	– 26,77	– 26,30	– 26,12	– 26,39	– 26,30
<i>H₃SiO</i>₄[–]	– 1251,68	– 1236,61	– 1205,81	– 1174,32	– 1142,11	– 1108,61	– 1073,36	– 1031,45
<i>CuCl</i>⁰	– 96,12	– 95,67	– 94,54	– 93,17	– 91,46	– 89,09	– 84,63	– 72,27
<i>PbCl</i>₂[–]	– 243,82	– 240,65	– 233,39	– 224,99	– 215,28	– 203,67	– 187,48	– 155,65
<i>CuCl</i>₃^{2–}	– 371,26	– 364,81	– 350,04	– 330,92	– 313,11	– 289,52	– 258,05	– 201,03

Таблица 3

Стандартные термодинамические свойства некоторых ионов и молекул в водном растворе при 298,15 К [1]

Частица	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)	Частица	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
<i>Ag</i>⁺	105,550	77,128	72,622	<i>Rb</i>⁺	– 251,04	– 283,55	120,5
<i>Al</i>³⁺	– 529,7	– 489,80	– 301	<i>Sn</i>²⁺	– 10,5	– 27,24	– 22,70
<i>Ba</i>²⁺	– 524,05	– 546,83	8,4	<i>Sn</i>⁴⁺	– 2,43	2,5	– 225,9
<i>Be</i>²⁺	– 377,4	– 375,7	– 126,64	<i>Sr</i>²⁺	– 551,49	– 563,9	– 33,1
<i>Ca</i>²⁺	– 543,08	– 552,75	– 56,48	<i>Th</i>⁴⁺	– 782,4	– 719,57	– 418,4
<i>Ce</i>³⁺	– 700,82	– 675,36	– 209,7	<i>TiO</i>²⁺	– 690,2	– 632,3	– 191,31
<i>Co</i>²⁺	– 56,61	– 53,64	– 110,46	<i>U</i>⁴⁺	– 589,9	– 527,7	419,6
<i>Co</i>³⁺	94,1	129,7	– 285,02	<i>UO</i>₃²⁺	– 1018,4	– 951,6	– 99,2
<i>Cr</i>²⁺	– 138,9	– 183,3	– 41,87	<i>V</i>³⁺	– 257,7	– 242,7	– 217,39
<i>Cr</i>³⁺	– 236,0	– 223,06	– 215,5	<i>VO</i>²⁺	– 487,9	– 447,3	– 135,2
<i>Cs</i>⁺	– 258,07	– 291,56	132,2	<i>VO</i>₂⁺	– 650,6	– 588,3	– 40,4
<i>Cu</i>⁺	72,80	50,00	44,37	<i>Zn</i>²⁺	– 674,9	– 644,43	– 238,1

Продолжение табл. 3

Частица	ΔfH^0 , кДж/моль	ΔfG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)	Частица	ΔfH^0 , кДж/моль	ΔfG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
Cu^{2+}	66,94	65,56	– 92,74	Zr^{4+}	– 628,8	– 521,7	– 509,3
Eu^+	– 515,5	– 535,6	17,5	Mn^{3+}	–	– 82,365	–
Eu^{2+}	– 608,8	– 577,83	– 221,8	CO_3^{2-}	– 676,64	– 527,60	– 56,04
Fe^{2+}	– 87,1	– 78,91	– 130,87	HCO_3^-	– 691,28	– 586,56	92,57
Fe^{3+}	– 46,4	– 4,52	– 308,96	H_2CO_3	– 699,02	– 683,33	189,95
Ga^{3+}	– 214,2	– 161,9	– 330,12	$C_2O_4^{2-}$	– 824,75	– 668,88	29,3
H^+	0	0	0	$HC_2O_4^-$	– 818,18	– 688,48	117,03
Hg^{2+}	173,47	164,68	– 25,15	$H_2O_2O_4$	– 815,04	– 695,88	152,41
K^+	– 252,25	– 282,53	100,92	CH_3COO^-	– 485,64	– 369,36	87,58
La^{3+}	– 707,1	– 682,89	– 220,1	CH_3COOH	– 485,22	– 397,35	180,05
Li^+	– 278,45	– 292,29	10,5	Cl^-	– 167,11	– 131,26	56,53
Mg^{2+}	– 468,06	– 457,31	– 133,9	CrO_4^{2-}	– 881,6	– 729,43	54,0
Mn^{2+}	– 220,16	– 231,0	– 62,31	$HCrO_4^-$	– 878,6	– 766,6	188,3
Nd^{3+}	– 695,4	– 670,1	– 208,8	F^-	– 331,5	– 277,69	– 13,85

Окончание табл. 3

Частица	ΔfH^0 , кДж/моль	ΔfG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)	Частица	ΔfH^0 , кДж/моль	ΔfG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
NH_4^+	– 132,33	– 79,50	– 114,29	HF	– 331,1	– 296,2	91,68
Na^+	– 240,41	– 262,12	58,91	MnO_4^-	– 538,1	– 445,3	196,2
Ni^{2+}	– 53,1	– 45,6	– 126,0	MoO_4^{2-}	– 997,88	– 838,9	35,95
Pb^{2+}	– 0,92	– 24,39	13,02	NO_3^-	– 207,40	– 111,58	147,21
OH^-	– 230,04	– 157,32	– 10,86	H_2SO_3	– 613,42	– 531,98	216,95
H_2O	– 285,830	– 237,245	70,08	SO_4^{2-}	– 910,98	– 745,65	18,0
PO_4^{3-}	– 1271,5	– 1012,6	– 221,43	HSO_4^-	– 889,2	– 756,97	128,93
HPO_4^{2-}	– 1285,2	– 1083,2	– 33,67	VO_3^-	– 891,2	– 783,7	41,07
$H_2PO_4^-$	– 1289,9	– 1124,32	91,6	WO_4^{2-}	– 1073,2	– 931,4	97,53
H_3PO_4	– 1281,8	– 1136,5	159,85	C_2H_4 этилен	–	68,20	–
S^{2-}	32,6	89,6	– 14,51	C_2H_6	–	– 32,64	–
HS^-	– 17,2	11,8	65,20	C_2H_{12} пентан	–	– 7,95	–
H_2S	– 39,7	– 28,12	123,57	C_3H_8 пропан	–	– 23,43	–
SO_3^{2-}	– 641,0	– 486,77	– 47,27	$C_6H_{12}O_6$	– 1256,04	– 909,12	–
HSO_3^-	– 629,57	– 527,90	129,00				

Таблица 4

Величина ΔfG^0 , (кДж/моль) для ионов и некоторых веществ
в растворах [2]

Частица	ΔfG^0	Частица	ΔfG^0
Ag^{2+}	+ 268,19	$H\text{Sn}O_2$	– 410,03
AgO	– 22,97	SnF^{2-}	– 1757,28
Au^+	+ 163,18	$Sn(OH)_6^{2-}$	– 1299,13
Au^{3+}	+ 433,46	Ti^{3+}	– 349,78
BO_2^-	– 709,61	U^{3+}	– 520,49
$B_4O_7^{2-}$	– 2577,34	U^{4+}	– 579,07
$H_2BO_3^-$	– 910,44	UO_2^+	– 994,12
BF_4^-	– 1435,11	UO_2^{2+}	– 989,10
CO_2	– 386,23	$U(OH)^{3+}$	– 809,60
HCl	– 131,17	V^{2+}	+ 226,77
Mn^{3+}	– 82,01	V^{3+}	– 251,46
O_2	+ 54,39	VO^{2+}	– 456,06
S_2^{2-}	+ 91,21	VO_2^+	– 596,64
SiF_6^{2-}	– 2138,02	$V(OH)^{2+}$	– 471,96

Таблица 5

Значения величин ΔfG^0 , (кДж/моль) органических веществ

Вещество	ΔfG^0	Вещество	ΔfG^0
Метан $CH_{4(г)}$	– 50,85	Формальдегид $CH_2O_{(г)}$	– 109,94
Этан $C_2H_{6(г)}$	– 32,93	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11(т)}$	– 1544,70
Пропан $C_3H_{8(г)}$	– 23,53	Ацетилен $C_2H_{2(г)}$	+ 209,21
Гексан $C_6H_{14(ж)}$	– 4,41	Бензол $C_6H_{6(ж)}$	+124,38
Гексан $C_6H_{14(г)}$	– 0,32	Бензол $C_6H_{6(г)}$	+129,68
Метанол $CH_4O_{(ж)}$	– 166,27	Уксусная кислота $C_2H_4O_{2(ж)}$	– 389,36
Метанол $CH_4O_{(г)}$	– 162,58	Муравьиная кислота $CH_2O_{2(ж)}$	– 361,74
Этилен $C_2H_{4(г)}$	+ 68,20	Пропан $C_3H_{8(г)}$	– 23,43
Пентан C_5H_{12}	– 8,44	Изобутан C_4H_{10}	– 20,95

8. Литература

1. Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность. – СПб.: Лань, 2022. – 304 с.
2. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Издательство Московского государственного университета, 2012. – 432 с.
3. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 256 с.
4. Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии. – Л.: Недра, 1968. – 176 с.
5. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Высшая школа, 1982. – 320 с.
6. Мерчева В.С., Серебряков А.О., Серебряков О.И. Химия горючих ископаемых. – М.: НИЦ ИНФРА-М, 2020. – 336 с.
7. Поспелова О. А. Геохимия окружающей среды. – Ставрополь: СтГАУ, 2013. – 60 с.
8. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. – М.: ИНФРА-М, 2021. – 311 с.
9. Серебряков О.И., Смирнова Т.С, Мерчева В.С. Химия горючих ископаемых. – М.: ИНФРА-М, 2022. – 404 с.
10. Стримжа Т.П., Прикладная геохимия. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – 252 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Основные понятия и определения термодинамики.	4
2. Термодинамика химических реакций.	14
3. Зависимость термодинамических констант равновесия от температуры.	40
4. Окислительно-восстановительные процессы.	43
5. Задачи для самостоятельной работы.	50
6. Ответы к задачам для самостоятельной работы.	54
7. Таблицы термодинамических свойств компонентов хими- ческих реакций.	56
8. Литература.	83

Учебное издание

Бахтин Анатолий Иосифович
Николаев Анатолий Германович
Нуриева Евгения Михайловна

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие по дисциплине «Общая геохимия»

Подписано в печать 23.04.2025
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Формат 60х84 1/16 Гарнитура «Times New Roman»
Усл. печ. л. 4,99 Уч.-изд. л. 2,26
Тираж 100 экз. Заказ 95/4

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 206-52-14 (1704), 206-52-14 (1705)