

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

Кафедра химии

Е.В. Школьников, доктор химических наук, профессор

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**ЭНЕРГЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие
для подготовки бакалавров по направлениям
18.03.01 «Химическая технология»,
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Санкт-Петербург
2018

Рассмотрено и рекомендовано к изданию
Институтом химической переработки биомассы дерева
и техносферной безопасности
Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета
26 сентября 2018 года.

Рецензенты:
кафедра неорганической химии СПбГХФУ
(зав.кафедрой доктор химических наук, профессор **А.В.Москвин**)

кандидат химических наук, доцент **О.Л.Лобачева**
(Санкт-Петербургский горный университет)

УДК 541.1:536.758(075)

Школьников, Е.В.

Общая и неорганическая химия. Энергетика и равновесие химических процессов: учебное пособие для подготовки бакалавров по направлениям 18.03.01, 18.03.02 / Е.В.Школьников.– СПб.:СПбГЛТУ, 2018. – 80 с.

ISBN 978-5-9239-1076-6

Представлено кафедрой химии.

Кратко изложены теоретические основы энергетике и равновесия химических процессов, изучаемые студентами технологических и технических вузов в рамках курсов общей и неорганической химии, физической химии (направления 18.03.01, 18.03.02), химии(направления 13.03.01, 20.03.01).. Представлены решения типовых задач по энергетике химических процессов, примеры построения энтальпийных диаграмм и расчета химических равновесий., а также вопросы для самоконтроля. .

Целью настоящего учебного пособия является оказание практической помощи студентам при выполнении домашних и аудиторных контрольных заданий, лабораторных и научно-исследовательских работ, а также при подготовке к экзамену.или зачету.

. Библиогр. 21 назв. Табл. 9 . Ил. 9.

Темплан 2018 г. Изд. № 46 .

ISBN 978-5-9239-1076-6

© СПбГЛТУ, 2018

ВВЕДЕНИЕ

Энергетика и равновесие химических процессов составляют необходимую часть теоретических основ современного курса общей химии, в котором изложению химии элементов и их соединений в вузах должно предшествовать введение в теорию химических процессов, рассматриваемых здесь в широком смысле (химическая реакция, фазовое и структурное превращение, образование реальных растворов).

Термодинамика, исторически возникшая как учение о тепловых машинах (В. Томсон, 1854 г.), развилась в фундаментальную науку, изучающую взаимосвязи между превращениями вещества и превращениями энергии. В химической термодинамике рассматриваются приложения термодинамики к разнообразным химическим процессам.

Основными задачами химической термодинамики являются:

- 1) определение энергетических (тепловых) эффектов химических реакций и фазовых переходов;
- 2) установление принципиальной возможности и направления самопроизвольного протекания химических процессов в заданных условиях;
- 3) определение условий химического равновесия.

Теоретическая база химической термодинамики – три закона (начала) термодинамики и их следствия.

Термодинамика как дедуктивная наука имеет некоторые особенности и ограничения. Второе начало термодинамики не применимо к малым ($<10^{10}$ атомов) и к бесконечно большим системам (Вселенная). В термодинамике отсутствуют понятия фактора времени и скорости процесса. Установление термодинамической возможности самопроизвольного процесса не означает действительное протекание его в заданных условиях, так как для этого необходима достаточная скорость процесса. Химическая термодинамика не рассматривает механизмы химических процессов, изучаемые химической кинетикой и физической химией.

В учебном пособии кратко излагаются энергетика и равновесие химических процессов с примерами построения энтальпийных диаграмм, решения типовых задач по энергетике химических процессов, с расчетами химического сродства, гомогенных и гетерогенных химических равновесий, а также с вопросами для самоконтроля.

В пособии использованы материалы указанных источников и опыт преподавания автором вузовских курсов химии и физической химии в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (1968-1978 гг.), химии, общей и неорганической химии в СПбГЛТУ (ЛТА) в последующие годы, а также научные публикации автора по термодинамике растворения твердых электролитов в водных средах.

Учебное пособие может быть использовано студентами технологических и технических вузов при изучении общей и неорганической химии, физической химии, химии.

1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Основные понятия и формулы

Объектом изучения в химической термодинамике является *система* – совокупность веществ (компонентов) в указанном фазовом состоянии, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды условной (мысленно проведенной) или реальной граничной поверхностью. *Гомогенной* называется физически однородная система, внутри которой нет поверхностей раздела между частями системы с различными свойствами. Гомогенными системами являются, например, физически однородные жидкие и твердые растворы, чистый сухой воздух. *Гетерогенные* системы физически неоднородны, имеют поверхности раздела между частями с различными свойствами и состоят из двух или более фаз.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по химическому составу, структуре и по всем интенсивным (не зависящим от количества вещества) физическим и химическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностью раздела. Так, жидкая вода в равновесии с паром и льдом образует гетерогенную трехфазную систему. Независимо от числа кристаллов льда (твердых тел) все они составляют одну твердую фазу. Однородная система является гомогенной. Вещества одинакового химического состава в твердом агрегатном состоянии могут иметь совершенно разные свойства (алмаз, графит и карбин – разные кристаллические формы углерода), так как фазовое состояние их различно. Носителем свойств немолекулярных кристаллов является фаза, что имеет принципиальное значение для полупроводников. В химической термодинамике рассматриваются только *макроскопические системы*, состоящие из очень большого числа частиц, поскольку только к этим системам применимы такие понятия, как температура, давление, теплота и некоторые другие.

Взаимодействие системы с окружающей средой может происходить путем обмена *энергией* и *веществом*.

Система, которая, при взаимодействии с окружающей средой, обменивается с ней веществом и энергией, называется *открытой*. Если имеет место только обмен энергией, то система называется *закрытой*. Поскольку в такой системе отсутствует обмен веществом с окружающей средой, то масса системы остается неизменной, но объем может изменяться, так как оболочка закрытой системы нежесткая. В том случае, когда нет обмена с окружающей средой веществом и энергией, система называется *изолированной*. Масса, внутренняя энергия и объем изолированной системы постоянны.

Состояние системы. Состояние системы характеризуется совокупностью всех ее физических и химических свойств (масса, объем, давление, температура, химический состав и др.)

Параметры состояния – это свойства системы, которых оказывается достаточно для однозначной характеристики ее состояния. Иногда возможные состояния системы удается описать с помощью *уравнений состояния*, в которых параметры состояния играют роль независимых переменных.

Свойства системы подразделяются на две группы: *экстенсивные* и *интенсивные*.

Экстенсивным называется свойство, которое зависит от количества вещества (пропорционально массе), например: объем, теплоемкость, энтропия и др. *Интенсивным* называют свойство, которое от количества вещества не зависит, например плотность, удельная теплоемкость и др.

Термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе из одного состояния системы в другое зависит только от ее начального и конечного состояния и не зависит от пути (способа) перехода, называются *функциями состояния*.

Термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе из одного состояния системы в другое зависит от пути (способа) перехода, называются *функциями процесса*.

Внутренняя энергия. *Внутренняя энергия* (обозначается латинской буквой U) представляет собой функцию состояния, которая характеризует общий запас энергии системы и включает в себя все виды энергий движения и взаимодействия всех частиц, составляющих систему: атомов, ядер, электронов, молекул и др., за исключением кинетической и потенциальной энергии системы в целом.

Работа и теплота. *Работа* (W) и *теплота* (Q) – две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой. *Работа* – это передача упорядоченного поступательного движения от организованного потока частиц системы к внешней среде с созданием в ней организованного поступательного движения потока частиц (работа расширения или сжатия системы за счет изменения объема. При этом внутренняя энергия системы, которая совершает работу, будет уменьшаться).

Работа – макроскопическая упорядоченная форма передачи энергии. Работа характеризует обмен энергией в форме кинетической энергии направленного движения частиц или тел и является мерой энергии, передаваемой от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

В настоящем учебном пособии будут рассмотрены процессы, в которых единственной формой работы является работа расширения или

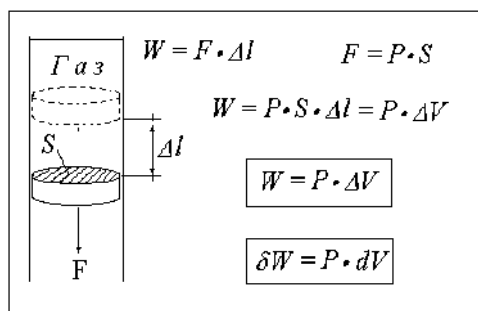


Рис.1.1

сжатия газа. Работу W , совершаемую расширяющимся газом при перемещении поршня (в отсутствие трения), можно выразить как произведение давления P на изменение объема ΔV (рис. 1.1).

Теплота является формой передачи энергии путем столкновений молекул соприкасающихся тел, т.е. *путем теплообмена*. Теплообмен – микроскопическая, т.е. неупорядоченная, форма передачи энергии хаотически движущимися частицами. Направление передачи теплоты определяется температурой.

Теплота – это передача хаотического поступательного, колебательного и вращательного движения от структурных единиц системы частицам внешней среды путем теплопроводности, излучения или конвекции.

Понятия теплоты и работы применимы только к процессам, но не к состоянию системы. *Теплота и работа являются функциями процесса*.

Термодинамические процессы. Всякое изменение параметров состояния называется *процессом*.

Все процессы условно подразделяют на *самопроизвольные (спонтанные)* и *несамопроизвольные*. Для осуществления самопроизвольных процессов не требуется подвод в систему энергии извне (из окружающей среды или другой системы). В изолированных системах могут протекать лишь самопроизвольные процессы.

Самопроизвольно протекающий процесс в конечном итоге приводит систему в состояние равновесия.

Процесс, осуществляемый при неизменной температуре ($T = \text{const}$), называется *изотермическим.*, при постоянном давлении ($P = \text{const}$) – *изобарным*, а если объем $V = \text{const}$ – *изохорным*. Когда одновременно поддерживаются неизменными давление и температура ($P = \text{const}$ и $T = \text{const}$) или объем и температура ($V = \text{const}$ и $T = \text{const}$), такие процессы являются соответственно *изобарно-изотермическими* или *изохорно-изотермическими*. Процесс без теплообмена с окружающей средой называется *адиабатическим*.

Циклическим, или круговым называют процесс, в ходе которого происходит последовательный ряд изменений параметров состояния, заканчивающийся возвращением параметров к их первоначальным значениям.

Различают также процессы *гомогенные* (во всем объеме системы), *гетерогенные* (на поверхности раздела фаз) и *топохимические* (гетерогенные процессы с изменением величины реакционной поверхности).

Равновесный и обратимый процессы. Равновесным (или квазистатическим) называется процесс, в котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний. При этом предполагается, что состояние равновесия существует как внутри системы (между отдельными ее частями), так и на границе раздела с окружающей средой. Процессы в окружающей среде могут быть любыми (в том числе и неравновесными).

Если процессы в системе и окружающей среде протекают равновесно и возможно возвращение системы из промежуточного или конечного состояния в исходное таким образом, чтобы в окружающей среде не осталось никаких изменений, то *равновесный процесс* является *обратимым*.

Равновесные и обратимые процессы могут протекать только бесконечно медленно. В отличие от них все реальные процессы идут с конечной скоростью. Однако расчетные соотношения, основанные на законах термодинамики, могут быть найдены именно для обратимых равновесных процессов. Принципиальной особенностью таких процессов является то, что работа, совершаемая системой при обратимом переходе из начального состояния в конечное, является *максимальной*, а работа, затрачиваемая на обратимый процесс перехода системы из конечного в исходное состояние, – *минимальной*.

Равновесное состояние системы. Система находится в состоянии равновесия, если:

- 1) значения всех ее параметров состояния одинаковы в любой ее точке и постоянны (неизменны во времени);
- 2) в системе отсутствуют потоки вещества и энергии*;
- 3) это состояние не поддерживается за счет протекания какого-либо внешнего процесса.

При термодинамическом равновесии одновременно выполняются условия термического, механического и химического равновесия в системе, а также отсутствуют градиенты концентрации веществ в фазах системы и, следовательно, процессы диффузии. Переход из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией* и является неравновесным процессом.

Системы, находящиеся в *истинном* (устойчивом) *равновесии*, называются *стабильными* (например, эквимолекулярная система газов CO_2 , H_2 , CO и H_2O над катализатором при 810°C сохраняется сколь угодно долго в этих условиях). Небольшой относительной устойчивостью обладают *метастабильные системы*, находящиеся в состоянии *ложного* (заторможенного) *равновесия* (гремучая газовая смесь 2H_2 и O_2 , пересыщенные пар и раствор,

* Равновесное состояние следует отличать от стационарного, в котором свойства во времени не изменяются, но имеются потоки вещества или энергии.

переохлажденная жидкость «размораживаются» обычно слабым внешним воздействием, вызывающим необратимый процесс перехода в стабильное состояние).

Метастабильным (кажущимся) равновесием является такое состояние системы, при котором из-за тормозящих факторов химическая реакция не доходит до состояния истинного равновесия. Метастабильное равновесие отличается от истинного тем, что при устранении тормозящих факторов реакция идет до достижения истинного равновесия. Для истинного равновесия изменение энергии Гиббса $\Delta G_T = 0$, а для метастабильного $\Delta G_T < 0$.

При изучении энергетики химических процессов наиболее наглядными являются газовые системы.

Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа. Газ состоит из молекул (атомов), движущихся хаотически с большими скоростями. Молекулы сталкиваются друг с другом и стенками занимаемой емкости. В результате столкновений со стенками возникает давление.

Основой модели идеального газа является допущение, что размеры молекул по сравнению с межмолекулярными расстояниями и взаимодействием между молекулами газа пренебрежимо малы.

Идеальный газ – это предельное состояние реальных газов при бесконечно малом давлении.

Для идеального газа параметры состояния связаны уравнением Клапейрона – Менделеева:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T = n \cdot R \cdot T, \quad (1.1)$$

где m и M – масса и молярная масса газа, P – давление, T – температура, V – объем газа, $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, n - количество вещества газа. Уравнение (1.1) обобщает и включает в себя следующие газовые законы: Авогадро, Бойля – Мариотта, Гей-Люссака и Шарля.

Закон Гей-Люссака – Джоуля. *Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, но не зависит от объема и давления:*

$$U = f(T) \quad , \quad \text{но} \quad U \neq f(P, V) . \quad (1.2)$$

Смесь идеальных газов. Если общее давление газовой смеси невелико, то каждый газ будет оказывать свое давление, причем такое, как если бы он один занимал весь объем. Это давление называется *парциальным*.

Закон Дальтона: Полное наблюдаемое давление (P) газовой смеси равно сумме парциальных давлений (p_i) всех газов, входящих в ее состав:

$$P = \sum_i p_i ; \quad \text{но} \quad p_i = n_i \cdot R T / V, \quad (1.3)$$

следовательно
$$P = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^N n_i . \quad (1.4)$$

Реальные газы. Экспериментальные исследования показали, что реальные газы не подчиняются законам идеальных газов. Однако отклонения от идеальных свойств для реальных газов тем меньше, чем меньше давление и выше температура.

Для газов с низкой температурой конденсации (He, H₂, Ne, и даже O₂, N₂, Ar, CO, CH₄,) при давлениях до 50 атмосфер отклонения от свойств идеального газа не превышают 5 %, а при давлениях до 10 атм. – 2 %. В то же время для легко конденсирующихся газов (CO₂, SO₂, Cl₂, CH₃Cl) эти отклонения уже при атмосферном давлении составляют 2–3 %.

Мерой отклонений реальных газов от свойств идеального газа может служить молярный объем. При давлении 101325 Па и температуре 273.15 К (нормальные условия) молярный объем идеального газа равен V_M = 22.414 л/моль, что следует из закона Авогадро.

Теплоемкость. Теплоемкостью называется отношение количества сообщенной системе теплоты к наблюдаемому повышению температуры

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} . \quad (1.5)$$

Теплоемкость(точнее- энергоемкость) это количество энергии, которое в форме теплоты необходимо подвести к системе или отвести от нее для изменения температуры на 1 градус(при отсутствии химических реакций, фазовых переходов и полезной работы).

Различают среднюю (1.5) и истинную теплоемкости. Истинная теплоемкость равна пределу, к которому стремится отношение (1.5) при бесконечном уменьшении температурного интервала

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} . \quad (1.6)$$

Теплоемкость не является параметром состояния системы, так как зависит от пути процесса. В зависимости от способа измерения различают теплоемкость *изобарную* C_p(при P = const) и *изохорную* C_v (при V = const).

Согласно первому закону термодинамики, как будет показано ниже, истинные изобарная и изохорная теплоемкости равны первым производным соответственно от энтальпии и внутренней энергии по температуре

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,x} , \quad (1.7)$$

где x означает постоянство всех остальных параметров состояния.

Для идеального газа: C_p = C_v + R , где R – универсальная газовая постоянная.

Теплоемкость удельная и молярная. Теплоемкость, рассчитанная на единицу массы вещества (грамм или килограмм), называется удельной, а на единицу количества вещества (моль) – молярной.

1.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В основе химической термодинамики лежат законы, которые нельзя вывести из других более общих законов. Термодинамические законы, называемые также началами термодинамики, являются постулатами. Однако их можно считать твердо установленными фундаментальными законами природы, поскольку многовековой житейский, производственный и научный опыт человечества показал, что процессы, противоречащие этим постулатам, никогда не наблюдаются.

На основании этих постулатов логическим путем выводятся многие другие закономерности, связывающие различные макроскопические свойства веществ.

Первый закон* (первое начало) термодинамики представляет собой одну из формулировок **закона сохранения энергии**:

Энергия не творится из ничего и не исчезает бесследно, а только превращается из одной формы в другую в эквивалентных количествах.

Первый закон термодинамики – это количественная формулировка закона сохранения и превращения энергии.

Для **закрытой системы** **первый закон** может быть сформулирован следующим образом: *В любом процессе изменение внутренней энергии закрытой системы равно разности между количеством подведенной теплоты и количеством совершенной работы:*

$$\Delta U = Q - W, \quad (1.8)$$

или для бесконечно малого изменения внутренней энергии

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (1.9)$$

Для **изолированной системы**, когда $\delta Q = 0$ и $\delta W = 0$, в соответствии с (1.9) получим

$$dU = 0 \quad \text{или} \quad U = \text{const}, \quad (1.10)$$

т.е. *внутренняя энергия изолированной системы – величина постоянная.*

Для **открытых систем** с учетом того, что внутренняя энергия – величина экстенсивная и зависит от массы системы, первый закон термодинамики принимает вид:

$$\Delta U = Q - W \pm E_m \quad \text{и} \quad dU = \delta Q - \delta W \pm dE_m, \quad (1.11)$$

* В установлении первого закона термодинамики в 17–19 веках участвовали ученые: Р. ДЕКАРТ – французский физик и математик; Г. ЛЕЙБНИЦ – немецкий ученый; М. В. ЛОМОНОСОВ – российский ученый – энциклопедист; Г. И. ГЕСС – российский химик; Р. МАЙЕР – немецкий естествоиспытатель; Дж. ДЖОУЛЬ – английский физик; Г. ГЕЛЬМГОЛЬЦ – немецкий естествоиспытатель.

где E_m – энергия, связанная с изменением массы системы.

Равенство (I. 8) для закрытой системы часто представляют в виде

$$Q = \Delta U + W, \quad (1. 8a)$$

а дифференциальное уравнение (1. 9), соответственно, как

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1. 9a)$$

Величина работы W включает в себя работу расширения (сжатия) газа, равную произведению $P \cdot \Delta V$, и полезную работу (W'), например, работу электрического тока, производимую системой,

$$W = P \cdot \Delta V + W'. \quad (1. 12)$$

Следовательно (I. 8a) и (I. 9a) принимают вид

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V + W' \quad \text{или} \quad \delta Q = dU + P \cdot dV + \delta W'. \quad (1.13)$$

Обычно при протекании химических процессов единственным видом работы является работа расширения. поэтому согласно (I.13) при $\delta W' = 0$:

$$\delta Q = dU + P \cdot dV. \quad (1. 14)$$

Итак, согласно первому закону термодинамики *теплота, подведенная к закрытой системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и совершение работы против внешнего давления.*

В термодинамике *положительной* считают теплоту, подведенную к системе, а *отрицательной* – отведенную от нее.

Работу, совершенную системой, например, работу расширения, считают *положительной*, а работу, совершаемую над системой, например, работу сжатия – *отрицательной*.

Теплота и работа зависят от пути процесса, и бесконечно малые величины теплоты и работы не обладают свойствами полного дифференциала. Поэтому в выражениях (1.9), (1.11), (1.9a), (1.13) и (1.14), для обозначения элементарных теплоты δQ и работы δW используется строчная греческая буква “ δ ” (дельта).

Внутренняя энергия является *функцией состояния*, и для обозначения ее бесконечно малого изменения используется знак дифференциала (dU).

1.3. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Рассмотрим процессам, в которых может совершаться только работа расширения (или сжатия) идеального газа.

Изохорный процесс. В этом случае $\Delta V = 0$, поэтому при $W' = 0$ работа изохорного процесса $W = P \cdot \Delta V = 0$ и, следовательно, выражение (I. 14) примет вид

$$\delta Q_V = dU \quad \text{или} \quad Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (I. 15)$$

Вывод: Вся теплота, подведенная к закрытой системе в изохорном процессе, расходуется на увеличение внутренней энергии. Энергетический (тепловой) эффект изохорного процесса равен изменению внутренней энергии. Так как $Q_V = \Delta U$, а ΔU - функция состояния, то в изохорных условиях теплота приобретает свойства функции состояния.

Поскольку $C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{dU}{dT}$, то

$$\delta Q_V = C_V \cdot dT = dU, \quad (1.16)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT = \bar{C}_V (T_2 - T_1). \quad (1.17)$$

В термодинамике изменение внутренней энергии для химического процесса определяется как $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$. Если $U_{\text{нач}} < U_{\text{кон}}$, то $\Delta U > 0$ – процесс эндотермический (с поглощением теплоты и увеличением внутренней энергии). Если $U_{\text{нач}} > U_{\text{кон}}$, $\Delta U < 0$, процесс экзотермический (с выделением теплоты и уменьшением внутренней энергии).

Изобарный процесс. Для работы изобарного расширения идеального газа с учетом уравнения Клапейрона – Менделеева получим выражение

$$W_p = P \cdot \Delta V = \int_1^2 P \cdot dV = P(V_2 - V_1) = \int_1^2 n \cdot R \cdot dT = n \cdot R(T_2 - T_1) \quad (1.18)$$

Как видно, универсальная газовая постоянная равна работе изобарного расширения 1 моля идеального газа при увеличении температуры на один градус.

В выражении (1.14) давление $P = \text{const}$ и его можно внести под знак дифференциала: $\delta Q_P = dU + d(PV)$. Тогда $\delta Q_P = d(U + PV)$, где функцию $U + P \cdot V$ обозначают латинской буквой H . Эту функцию $H = U + P \cdot V$ называют *энтальпией*. Термин «энтальпия» введен Каммерлинг-Оннесом (1909 г.) и в переводе с древнегреческого означает «теплосодержание». Энтальпия системы равна сумме внутренних энергий системы и источника работы, который оказывает на систему давление, равное однородному давлению (P) внутри системы.

Для энергетического эффекта изобарного процесса имеем выражение

$$\delta Q_P = dH \quad (1.19)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния. Разность $H - U$ есть энергия, равная произведению параметров состояния (P и V).

Вывод: Теплота, подводимая при неизменном давлении к закрытой системе, равна изменению энтальпии. В изобарных условиях теплота приобретает свойства функции состояния.

Так как $C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \frac{dH}{dT}$, то $\delta Q_P = dH = C_P \cdot dT$,

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT = \bar{C}_p (T_2 - T_1). \quad (1.20)$$

После интегрирования (1. 19) получим $Q_p = \Delta H$, где $\Delta H = H_{кон} - H_{исх}$. Если система поглощает энергию - процесс эндотермический ($\Delta H > 0$), выделяет –экзотермический ($\Delta H < 0$).

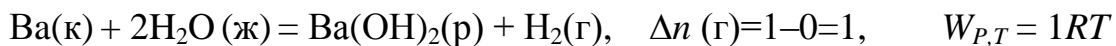
Изобарно-изотермический процесс. Работа расширения (сжатия) газа в изобарно-изотермическом процессе ($P = const$ и $T = const$) равна

$$\delta W_{P,T} = P \cdot dV = RT \cdot dn(\Gamma),$$

так как объем может измениться только за счет изменения количества вещества. Конечная полная работа $W_{P,T} = P \cdot \Delta V$, если число молей газа не изменяется ; $W_{P,T} = RT \cdot \Delta n(\Gamma)$, если число молей газа изменяется.

Рассмотрим химические реакции и подсчитаем изменение числа молей газообразных веществ $\Delta n(\Gamma)$ в результате реакции при $P, T = const$ без совершения полезной работы ($W^p=0$).

При подсчете $\Delta n(\Gamma)$ учитываем только те вещества, которые при этих условиях находятся в газообразном состоянии:



Изобарный и изохорный энергетические эффекты химического процесса связаны выражением

$$\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta n(\Gamma) \cdot RT \quad (1. 21)$$

При $\Delta n(\Gamma)=0$ и для процессов в конденсированных системах $\Delta H_T \approx \Delta U_T$.

1.4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ И РАСЧЕТЫ

Термохимия представляет собой один из разделов химической термодинамики, в котором объектом изучения являются энергетические (тепловые) эффекты процессов, теплоемкости веществ и другие связанные с ними величины. Основная задача термохимии заключается в прямом или косвенном определении (путем измерений или вычислений) энергетических эффектов химических реакций и фазовых превращений. Экспериментальным методом термохимии служит калориметрия или микрокалориметрия.

Термохимические данные и выявленные закономерности используются для расчетов энергетических балансов химико-технологических процессов и выбора (в сочетании с другими термодинамическими характери-

стиками) оптимальных условий их проведения. Термохимические исследования позволяют связать энергетические характеристики веществ с их составом, строением и реакционной способностью.

Рассмотрим кратко основные термохимические понятия, определения, формулы, а затем методы термохимических расчетов в общем виде и на конкретных примерах.

Энергетическим эффектом химической реакции называется изменение энергии при необратимом проведении реакции в условиях, когда

- 1) температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы;
- 2) давление или объем постоянны ($P = const$ или $V = const$);
- 3) не совершается никакой другой работы, кроме работы расширения (сжатия), т.е. полезная работа $W' = 0$.

1.4.1. Закон Гесса как следствие первого начала термодинамики

Закон Гесса* (1840 г.) является первым и основным законом термохимии:

Энергетический (тепловой) эффект химического процесса не зависит от пути его протекания (числа промежуточных стадий), а зависит лишь от начального и конечного состояний системы при условии, что давление и температура или объем системы и температура в ходе всего процесса остаются постоянными, а единственной формой работы является работа против внешнего давления.

Теплота химического процесса в изохорно-изотермических или изобарно-изотермических условиях приобретает свойства функций состояния, соответственно, внутренней энергии U или энтальпии H и равна $Q_V = \Delta U$ или $Q_P = \Delta H$. Поэтому только для изохорных и изобарных процессов закон Гесса выполняется строго ($W' = 0$). Однако при совершении системой полезной (немеханической) работы ($W' \neq 0$) теплота реакции может существенно зависеть от промежуточных стадий реакции. В отдельных случаях теплоты прямого химического превращения и процессов в электрохимическом элементе могут иметь разные знаки [1,2].

Закон Гесса является следствием первого начала термодинамики. Покажем это на примере кругового процесса (цикла)* **

Если система совершила круговой процесс, вернувшись в исходное состояние, то изменения ее внутренней энергии и энтальпии как функций состояния равны нулю, а значит алгебраическая сумма балансов теплоты и работы равна нулю:

$$\Delta U = \Delta H = \sum Q_i + \sum W_i = 0. \quad (1.22)$$

Отсюда следует закон Гесса:

* Г.И. ГЕСС – профессор химии Петербургского технологического института . академик Петербургской АН.

** Улих Г. Химическая термодинамика. М., 1933.

$$\text{если } \Delta U = \Delta H = 0 \quad \text{и} \quad \sum W_i = 0, \quad \text{то} \quad \sum Q_i = 0. \quad (1.23)$$

Иными словами, если система совершила круговой химический процесс и *баланс работы равен нулю*, то баланс тепла равен нулю.

В термохимических расчетах удобно использовать *термохимические уравнения*, в которых для каждого вещества кратко указывается его состояние (агрегатное, фазовое, в растворе) и в конце уравнений записывается соответствующее изменение ΔH или ΔU (кДж). С термохимическими уравнениями, как и с алгебраическими, возможны те же арифметические действия.

Закон Гесса позволяет рассчитывать неизвестные энергетические эффекты химических реакций исходя из известных энергетических эффектов небольшого числа реакций, например, реакции образования сложных веществ из простых веществ или реакции сгорания в кислороде (фторе)[3–11]. При таких расчетах используются справочные данные по энтальпиям (теплотам) образования и сгорания веществ.

Энтальпией образования сложного вещества (химического соединения) называется энергетический эффект образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в наиболее устойчивых при данных условиях модификациях.

В стандартных условиях энтальпию образования принято обозначать следующей комбинацией символов – $\Delta_f H^\circ_{298}$, или $\Delta H^\circ_{f, 298}$ где подстрочный символ f – сокращение от английского слова *formation* – образование, а другие значки указывают: “ $^\circ$ ” – давление $P = 101325$ Па и абсолютная температура $T = 298.15$ К.

Для простых веществ (состоящих из атомов одного химического элемента), взятых в наиболее устойчивых при стандартных условиях модификациях, стандартная энтальпия образования приравнивается нулю:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{простого вещества}) = 0.$$

Так как определить абсолютное значение энтальпии (внутренней энергии) невозможно, стандартную энтальпию образования простого вещества принимают за условную точку отсчета энергетических эффектов.

Энтальпия сгорания вещества – энергетический эффект сгорания 1 моля данного вещества в избытке окислителя (кислорода или галогена) до определенных конечных продуктов окисления CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, N_2 , SO_2 или галогеноводорода HHal (где галоген $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Энтальпия сгорания условно обозначается как $\Delta_c H^\circ_{298}$, или $\Delta H^\circ_{c, 298}$ где подстрочный символ “ c ” – от английского слова *combustion* – горение. Стандартные условия: температура $T = 298.15$ К и давление $P = 101325$ Па обозначены, соответственно, подстрочным символом “ $_{298}$ ” и надстрочным символом “ $^\circ$ ”.

Энтальпия сгорания указанных продуктов окисления в стандартных условиях принята равной нулю и является условной точкой отсчета энергетических эффектов:

$$\Delta H_{c,298}^{\circ}(CO_2, H_2O_{(ж)}, N_2, SO_2, HHal, где Hal = F, Cl, Br, I) = 0$$

В рядах сходных соединений величины $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ и $\Delta_c H^{\circ}_{298}$ изменяются закономерно. Так, молярно-эквивалентные энтальпии образования хлоридов $ЭCl_n$ периодически зависят от заряда ядра атома, или порядкового номера элемента Э в периодической системе [7–9].

1.4.2. Выводы и следствия из закона Гесса

1. Энтальпия образования химического соединения $\Delta_f H$ не зависит от способа получения этого соединения ($A + B \rightarrow AB$, $\Delta H = \Delta_f H$).

2. Энтальпия разложения соединения на те же исходные вещества, из которых оно было получено, равна энтальпии образования с противоположным знаком. Энергетические (тепловые) эффекты прямой и обратной реакций одинаковы по величине и противоположны по знаку (закон Ломоносова-Лавуазье-Лапласа)



3. Энергетический эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Для расчета энергетического эффекта химической реакции можно воспользоваться справочными данными, например, [12–15] по стандартным энтальпиям (теплотам) образования или сгорания реагентов.

Стандартный энергетический эффект реакции $a A + b B \rightarrow c C + d D$ равен

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} = & [c \cdot \Delta H_{f,298,C}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{f,298,D}^{\circ}] - \\ & - [a \cdot \Delta H_{f,298,A}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{f,298,B}^{\circ}] \end{aligned} \quad (1.24)$$

4. Энергетический эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Стандартный энергетический эффект реакции $a A + b B \rightarrow c C + d D$ можно рассчитать по энтальпиям сгорания исходных веществ и продуктов реакции в стандартных условиях

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [a \cdot \Delta H_{c,298,A}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{c,298,B}^{\circ}] - [c \cdot \Delta H_{c,298,C}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{c,298,D}^{\circ}] \quad (1.25)$$

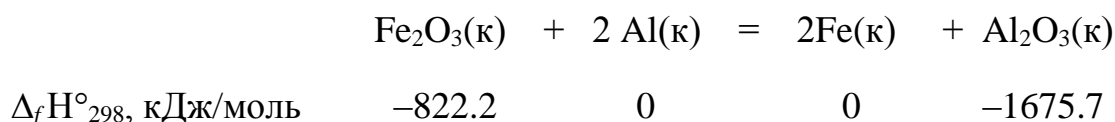
Рассчитываемая величина энергетического эффекта зависит от вида записи уравнения реакции:



а также от агрегатного (фазового) состояния веществ, участвующих в реакции.

1.4.3. Примеры расчета энергетических эффектов

Пример 1. Пользуясь справочными данными стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, рассчитать ΔH° реакции, если реагируют 18 г алюминия:

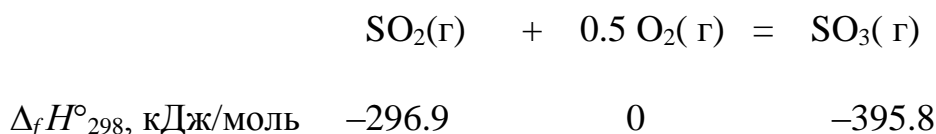


Решение. Согласно следствию из закона Гесса, энтальпийный эффект реакции равен:

$$-1675.7 - (-822.3) = -853.4 \text{ кДж для 2 молей Al,}$$

а для 18 г Al, или 0.667 моля, соответственно $-853.4 \cdot 0.667 : 2 = -284.7$ кДж.

Пример 2. Используя данные стандартной молярной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, вычислить энергетический эффект реакции ΔH° и ΔU° , если реагируют 5.6 л O_2 (в пересчете на нормальные условия):



Решение. Пользуясь следствием из закона Гесса, вычисляем энтальпийный эффект ΔH° реакции:

$$-395.8 - (-296.9) = -98.9 \text{ кДж для 0.5 моля O}_2(\text{г}).$$

Согласно следствию из закона Авогадро, молярный объем любого газа при нормальных условиях равен 22.4 л/моль.

Тогда количество вещества в 5.6 л O_2 составит $5.6 : 22.4 = 0.25$ моль O_2 , а искомый изобарный эффект ΔH° реакции будет равен -49.4 кДж.

Энергетический изохорный эффект ΔU° при температуре 298.15К находим из соотношения (1.21):

$$\Delta U_{\text{T}}^{\circ} = \Delta H_{\text{T}}^{\circ} - \Delta n(\text{г}) \cdot RT = -98.9 - (1 - 0.5 - 1) \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 = -97.7 \text{ кДж, если реагирует 0.5 моля O}_2.$$

Для реакции с 5.6 л O₂, или 0.25 моля O₂, искомым изохорный энергетический эффект ΔU°_{298} равен -48.8 кДж.

Пример 3. Не производя термодинамических расчетов, указать реакции, для которых при заданной температуре алгебраически $\Delta H^{\circ} \approx \Delta U^{\circ}$:

- а) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) = 2\text{FeO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$,
- б) $\text{SiCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{SiO}_2(\text{к}) + 4\text{HCl}(\text{г})$,
- в) $3\text{CaO}(\text{к}) + \text{P}_2\text{O}_5(\text{к}) = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})$,
- г) $\text{TiCl}_4(\text{г}) + 2\text{Mg}(\text{к}) = \text{Ti}(\text{к}) + 2\text{MgCl}_2(\text{к})$.

Решение. Согласно соотношению (1.21) $\Delta H^{\circ} \approx \Delta U^{\circ}$ при $\Delta n(\text{г})=0$ и для процессов в конденсированных системах, т.е. для реакции а), так как $\Delta n(\text{г})=1-1=0$ и для реакции в) между кристаллическими веществами (без участия газов). Для реакции б) $\Delta n(\text{г})=4-3=1>0$ и согласно (1.21) $\Delta H^{\circ} > \Delta U^{\circ}$; для реакции г) $\Delta n(\text{г})=0-2=-2<0$ и согласно (1.21) $\Delta H^{\circ} < \Delta U^{\circ}$.

Пример 4. Рассчитать энергетический эффект каталитической реакции синтеза ацетальдегида CH_3COH (реакция М.Г.Кучерова) при стандартных условиях: $T = 298.15 \text{ К}$, $P = 101325 \text{ Па}$.

Решение. Для расчета сначала воспользуемся справочными данными по стандартным энтальпиям образования реагентов [12,14] и сведем их в таблицу:

Т а б л и ц а 1. 1

Стандартная энтальпия образования	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COH}(\text{г})$		
$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	226.75	-285.83	-166,19

Пользуясь следствием из закона Гесса, вычисляем стандартный энтальпийный эффект реакции синтеза газообразного ацетальдегида ($t_{\text{кип}}=21^{\circ}\text{C}$):

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{реакции}) = -166.19 - (-285.83 + 226.75) = -107.11 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta n(\text{г})=0$, то согласно (1.21) $\Delta H^{\circ} \approx \Delta U$.

Если воспользоваться другим следствием из закона Гесса и взять для расчета молярные энтальпии сгорания [12],

Т а б л и ц а 1. 2

Стандартная энтальпия сгорания	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{г})$		
$\Delta_c H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	-1299.63	0	-1192,44

получим: $\Delta H_{298}^0(\text{реакции}) = -1299.63 + 0 - (-1192.44) = -107.19 \text{ кДж}$

Величины энергетических эффектов сгорания, как правило, на порядок выше энергетических эффектов образования, поэтому абсолютная погрешность в определении значений энергии сгорания больше.

1.4.4. Энтальпийные диаграммы. Энергия химической связи

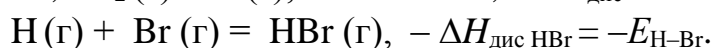
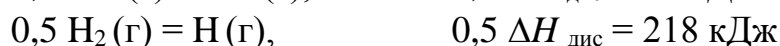
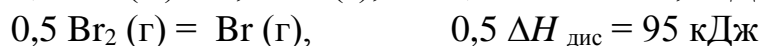
Применяя закон Гесса, вычисляют прочность (энергию) межатомных и межмолекулярных взаимодействий с использованием энтальпий образования, диссоциации и других энергетических эффектов. С другой стороны, известные значения энергии химических связей можно использовать для расчета энергетических эффектов физико-химических процессов.

Построение *энтальпийных диаграмм* [3,7,9] наглядно иллюстрирует энергетические расчеты. Условному нулевому уровню энтальпии на таких диаграммах соответствуют простые вещества в основном стандартном состоянии (наиболее устойчивом при стандартных условиях) и в количестве, необходимом для образования 1 моля химического соединения в указанном агрегатном (фазовом) состоянии. Нулевые значения $\Delta_f H_{298}^0$ соответствуют, в частности, состояниям $\text{H}_2(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$, $\text{F}_2(\text{г})$, $\text{Cl}_2(\text{г})$, $\text{Br}_2(\text{ж})$, $\text{I}_2(\text{к})$, $\text{Si}(\text{к})$, кристаллическим модификациям графита, ромбической серы, серого мышьяка и тригонального селена.

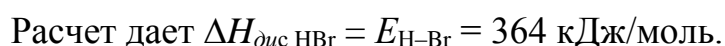
Рассмотрим характерные примеры расчета и построения энтальпийных диаграмм.

Пример 5. Вычислить энергию химической связи $\text{H}-\text{Br}$ ($E_{\text{H}-\text{Br}}$) в молекуле $\text{HBr}(\text{г})$ по известным [12–15] стандартным значениям: энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0(\text{HBr}, \text{г}) = -36 \text{ кДж/моль}$, энергии диссоциации молекул $\text{H}_2(\text{г})$, $\text{Br}_2(\text{г})$ на атомы соответственно $\Delta H_{\text{дис}}^0 = 436$ и 190 кДж/моль , энтальпии испарения $\Delta H_{\text{исп}}^0(\text{Br}_2, \text{ж}) = 30,8 \text{ кДж/моль}$. Построить энтальпийную диаграмму.

Решение. Образование HBr из простых веществ можно мысленно представить в виде последовательных стадий испарения жидкого брома, диссоциации молекул Br_2 и H_2 на атомы и образования молекул HBr из свободных (изолированных) атомов (рис. 1.2):



В соответствии с законом Гесса алгебраическая сумма энергетических эффектов промежуточных стадий образования $\text{HBr}(\text{г})$ из простых веществ в стандартном состоянии $\text{H}_2(\text{г})$ и $\text{Br}_2(\text{ж})$ равна стандартной энтальпии образования $\text{HBr}(\text{г})$:



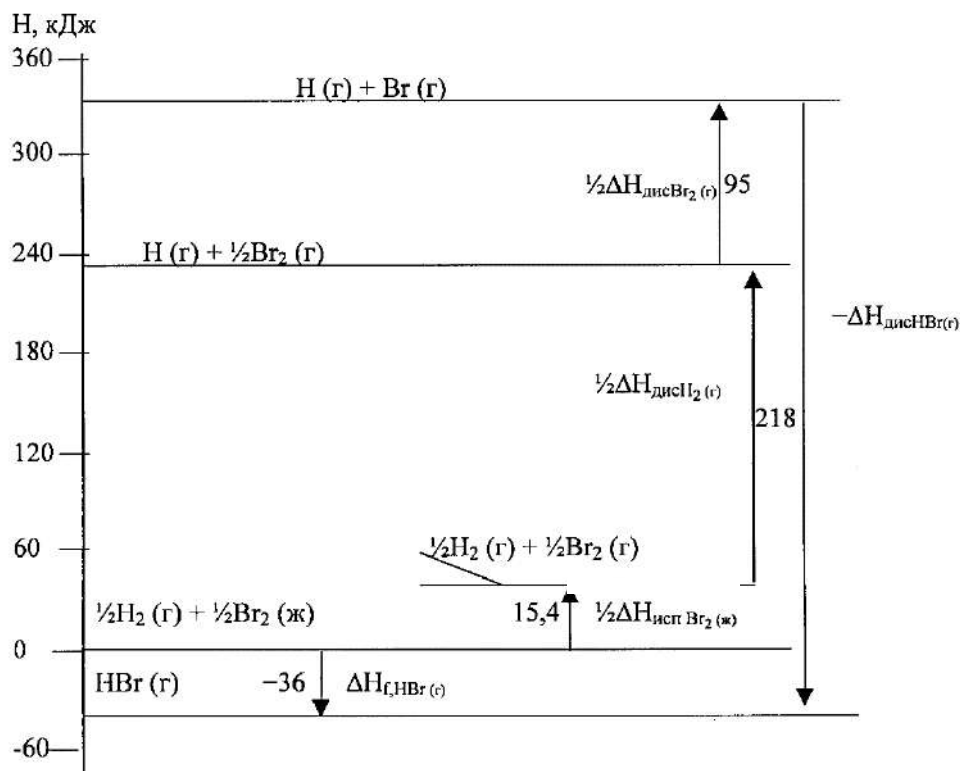


Рис.1.2

Образование бромида водорода из простых веществ – процесс экзотермический (уровень энтальпии HBr на диаграмме ниже нулевого уровня), так как энергия, выделяющаяся при образовании связей H–Br между атомами H и Br, перекрывает расход энергии на разрыв связей H–H и Br–Br в простых веществах. Подобная ситуация имеет место (табл. 1.3) для HF, HCl, SiF₄ и NH₃ с прочными гетеросвязями. Для образования из простых веществ газообразных HI, SiH₄, PH₃, AsH₃ и SbH₃ требуется затрата энергии, их уровень энтальпии на диаграмме выше нулевого уровня (см. рис. 1.3).

Таблица 1.3

Стандартная энтальпия образования
и энергия химической связи некоторых соединений

Соединение (газ)	HF	HCl	HBr	HI	SiF ₄	SiH ₄	NH ₃	PH ₃	AsH ₃
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	-271	-92.3	-36.1	26.4	-1615	34.7	-46.1	5,4	66,4
$E_{Э-Н}$, кДж/моль	565	432	364	297	596	322	391	323	281

Как следует из табл. 1.3, с увеличением алгебраической величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ химических соединений уменьшаются энергия гетеросвязей $E_{Э-Н}$ и термическая устойчивость соединений к разложению на простые вещества

Пример 6. Построить энтальпийную диаграмму, вычислить атомарную энтальпию образования 1 моля $\text{SiH}_4(\text{г})$ и среднюю энергию химических связей $E_{\text{Si-H}}$ по данным [12,14] для стандартных условий (кДж/моль):

$$\Delta H_{\text{f, SiH}_4(\text{г})}^{\circ} = 34,7; \quad \Delta H_{\text{f, Si}_2(\text{г})}^{\circ} = 594; \quad \Delta H_{\text{дисSi}_2(\text{г})}^{\circ} = 310; \quad \Delta H_{\text{дисH}_2(\text{г})}^{\circ} = 436.$$

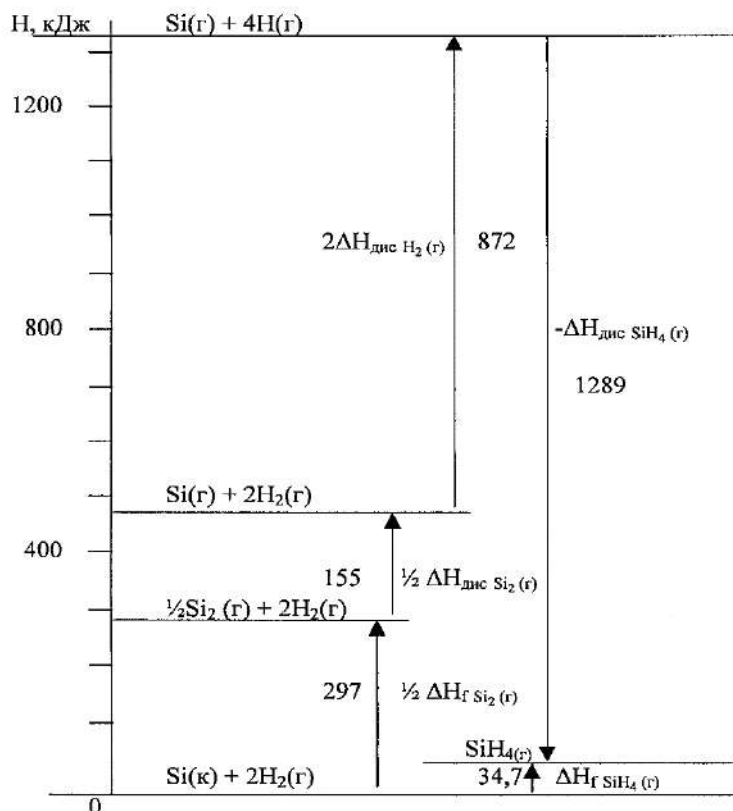
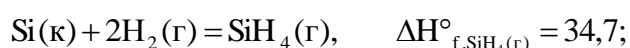
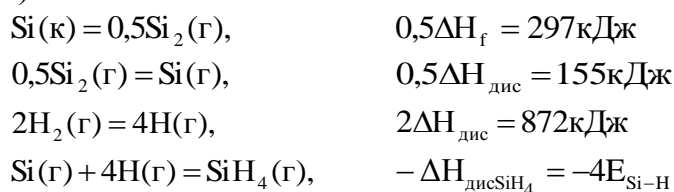


Рис.1.3

Решение. При построении диаграммы (рис.1.6) и составлении термохимических уравнений следует учесть, что при стандартных условиях наиболее устойчивым состоянием кремния является состояние кристалла (структура алмаза) с ковалентными связями Si-Si.



В соответствии с законом Гесса имеем:

$$0,5\Delta H_{\text{fSi}_2} + 0,5\Delta H_{\text{дисSi}_2} + 2\Delta H_{\text{дисH}_2} - \Delta H_{\text{дисSiH}_4} = \Delta H_{\text{f, SiH}_4}$$

Отсюда атомарная энтальпия образования силана SiH_4 при стандартных условиях:

$$-\Delta H_{\text{дис. SiH}_4} = 34,7 - 297 - 155 - 872 = -1289,3 \text{ кДж/моль},$$

а средняя энергия связей Si–H равна:

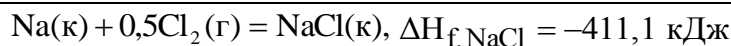
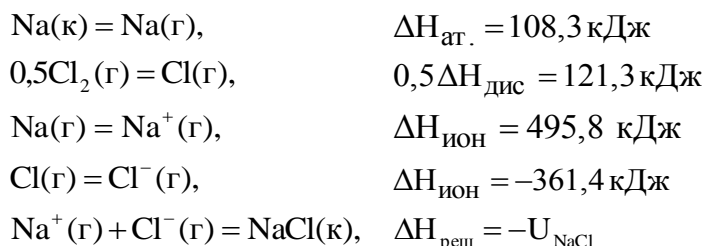
$$E_{\text{Si-H}} = \frac{1289,3}{4} = 322,3 \text{ кДж/моль}.$$

В энергетике кристаллов следует учитывать тип и энергию взаимодействия составляющих частиц (молекул, атомов, ионов).

1.4.5. Энергия кристаллической решетки. Энергия атомизации

Энергия кристаллической решетки U°_{298} определяется количеством энергии, необходимой для разделения 1 моля кристалла на составляющие частицы (изолированные молекулы, атомы или ионы). Наибольшие значения U°_{298} имеют атомно-ковалентные и ионные кристаллы, наименьшие – молекулярные кристаллы [9]. Промежуточное положение занимают металлы. Наиболее низкие значения U°_{298} и температуры плавления имеют молекулярные кристаллы с дисперсионным взаимодействием молекул (H_2 , CH_4 , I_2). Кристаллы с водородными связями (HF , H_2O , NH_3) имеют более высокие энергии U°_{298} (табл. 1.4) и температуры плавления.

Прямым способом энергия ионной кристаллической решетки экспериментально не определяется, так как при возгонке (сублимации) ионных кристаллов образуются не ионы, а молекулы или нейтральные атомы. Однако энергию ионной решетки можно вычислить по экспериментально полученным величинам энергетических эффектов других процессов с помощью цикла Борна–Габер в виде энтальпийной диаграммы [4,9], а также с использованием термохимических уравнений, например, для кристалла NaCl :



Согласно закону Гесса имеем

$$\Delta H_{\text{f, NaCl}} = \Delta H_{\text{ат. Na}} + 0,5\Delta H_{\text{дис. Cl}_2} + \Delta H_{\text{ион. Na}} + \Delta H_{\text{ион. Cl}} + \Delta H_{\text{реш. NaCl}}.$$

Отсюда находим:

$$U_{\text{NaCl}} = -\Delta H_{\text{реш. NaCl}} = 775 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 1.4

Энергия (U_{298}°) некоторых кристаллических решеток

Кристаллическая решетка	U_{298}° , кДж/моль с.е.	Состав кристалла (структурной единицы с.е.)
Атомно-ковалентная	1432	CC (алмаз, с.е. CC 4/4)
	1135	SiC (с.е. SiC 4/4)
	937	SiSi (с.е. SiSi 4/4)
Ионная	775	NaCl
	790	KOH
	684	KNO ₃
Атомно-металлическая	89	K
	398	Cr
Молекулярная	1,0	H ₂
	10	CH ₄
	29	HF
	50	H ₂ O

Энергетическая прочность и свойства неионных (атомно-ковалентных, металлических) кристаллических и стеклообразных фаз* определяются энергией атомизации, т.е. сублимации с образованием одноатомного пара:

$$\Delta H_{\text{ат.}A_xB_yD_z(\kappa, \text{с})}^{\circ} = -\Delta H_{\text{f}A_xB_yD_z(\kappa, \text{с})}^{\circ} + \quad (1.24.1)$$

$$+ x\Delta H_{\text{f}A(\text{г})}^{\circ} + y\Delta H_{\text{f}B(\text{г})}^{\circ} + z\Delta H_{\text{f}D(\text{г})}^{\circ}.$$

В частности, для карбида кремния по данным [3,14]:

$$\Delta H_{\text{ат.}CSi(\kappa)}^{\circ} = -\Delta H_{\text{f}CSi(\kappa)}^{\circ} + \Delta H_{\text{f}C(\text{г})}^{\circ} + \Delta H_{\text{f}Si(\text{г})}^{\circ} =$$

$$= -49 + 716 + 468 = 1135 \text{ кДж/моль}.$$

Средняя энергия связи в структурной единице SiC 4/4 равна:

$$E_{\text{Si-C}} = \frac{1135}{4} \cong 284 \text{ кДж/моль}.$$

В общем случае для соединения $A_xB_y(\kappa, \text{с})$ средняя энергия гетеросвязи А–В равна

$$E_{\text{A-B}} = \frac{\Delta H_{\text{ат.}A_xB_y(\kappa, \text{с})}^{\circ}}{bn}, \quad (1.24.2)$$

где b – число с.е. в формульной единице соединения A_xB_y ,
 n – число гетеросвязей А–В в структурной единице кристалла (стекла).

* Школьников Е.В. Докт. дис. Л.: ЛГУ, 1982. 498 с.

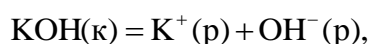
1.4.6. Энтальпия гидратации ионов

Величина энтальпии (теплоты) гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$ определяется количеством теплоты, выделяющейся при переходе 1 моля ионов из вакуума в водный раствор. Экспериментально определяются только суммарные термодинамические характеристики гидратации катионов и анионов электролита [16]. Однако величины $\Delta H_{\text{гидр}}$ можно рассчитать, используя известные энтальпии других процессов. Так, растворение ионного соединения можно представить в виде двух стадий: разрушение кристаллической решетки с образованием свободных ионов и гидратация ионов. Тогда по закону Гесса энтальпию растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ можно представить в виде алгебраической суммы энтальпии разрушения кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{реш}} > 0$) и энтальпии гидратации ионов ($\Delta H_{\text{гидр}} < 0$).

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр}} \quad \text{или} \quad \Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{реш}}$$

При расчете по этому уравнению находят сумму энтальпий гидратации катиона и аниона. Энтальпию гидратации данного иона определяют по известной энтальпии гидратации противоиона. В ряду ионов с однотипной электронной конфигурацией энтальпия гидратации возрастает (по модулю) с уменьшением размера иона (например, при переходе $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ от -280 до -531 кДж/моль) и с увеличением заряда иона (при переходе $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$ от -423 до -4694 кДж/моль [9,16]).

В зависимости от соотношения величин $\Delta H_{\text{реш}}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}$ энергетический эффект растворения может быть отрицательным или положительным. Так, при стандартных условиях растворение кристаллов КОН происходит с выделением теплоты:



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{реш}}^{\circ} \text{KOH(к)} + \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{K}^+ + \\ &+ \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{OH}^- = 790 - 339 - 510 = -59 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Напротив, растворение кристаллов KNO_3 – процесс эндотермический:
 $\text{KNO}_3(\text{к}) = \text{K}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р}),$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств}} &= \Delta H_{\text{реш}}^{\circ} \text{KNO}_3(\text{к}) + \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{K}^+ + \\ &+ \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{NO}_3^- = 684 - 339 - 310 = 35 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

1.4.7. Зависимость энергетических эффектов от температуры. Закон Кирхгофа

Пользуясь законом Гесса и его следствиями, можно вычислять энергетические эффекты при тех температурах, для которых известны энтальпии образования или сгорания для всех участвующих в реакции веществ. В справочниках эти величины обычно приводятся для $T = 298.15$ К. Для того,

чтобы рассчитать энергетический эффект при других значениях температуры, нужно знать вид зависимости $\Delta H = f(T)$. Производная от энергетического эффекта по температуре равна изменению теплоемкости (точнее – энергоемкости) системы в результате химической реакции

$$\boxed{\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p}, \quad (I. 26)$$

т.е. разности сумм молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции). Уравнение (I.26) является математической формулировкой **закона Кирхгофа (второго закона термодинамики)** для изобарных условий проведения реакции. Строго говоря, под теплоёмкостью термодинамической системы следует понимать её *энергоемкость* в процессах, когда энергия к ней подводится в форме теплоты (по механизму теплообмена)..

Для реакции в изохорных условиях закон Кирхгофа имеет вид:

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_v \quad (1. 27)$$

Из закона Кирхгофа следует, что температурный коэффициент энергетического эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в результате реакции.

Характер зависимости энергетического эффекта от температуры определяется знаком температурного коэффициента энергетического эффекта (ΔC_p):

1. Если $\Delta C_p = 0$, то производная $\frac{d(\Delta H)}{dT} = 0$ и, следовательно, *энергетический эффект реакции не зависит от температуры* $\Delta H_T = const \neq f(T)$.

2. Если температурный коэффициент энергетического эффекта реакции больше нуля ($\Delta C_p > 0$), то и производная $\frac{d(\Delta H)}{dT} > 0$ является положительной величиной. Следовательно, *энергетический эффект реакции с ростом температуры увеличивается*.

3. При отрицательном значении температурного коэффициента ($\Delta C_p < 0$) у производной такой же знак $\frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$, и, следовательно, *энергетический эффект реакции с ростом температуры уменьшается*.

4. Температурный коэффициент энергетического эффекта химической реакции может иметь при различных температурах разные знаки. В этих случаях на зависимостях $\Delta H_T = f(T)$ появляются экстремумы [3].

Формулы для расчета изобарного энергетического эффекта при любой заданной температуре T можно получить, проинтегрировав уравнение

(1. 26) в пределах от 298 до T

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT . \quad (1. 28)$$

Можно показать[3, рис.1.10], что интегрирование температурного коэффициента энергетического эффекта химической реакции сводится к нахождению площади под кривой зависимости $\Delta C_p = f(T)$.

Тогда в стандартных условиях ($P = 101325$ Па) получим

$$\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0 = \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT \quad или \quad \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT \quad (1. 29)$$

Если в интервале от 298 до T происходят фазовые превращения, то следует учесть их энергетические эффекты

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{ф.п.}}} C_p'(T) \cdot dT + \sum \Delta H_{\text{ф.п.}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T C_p''(T) \cdot dT \quad (1. 30)$$

Для реакции, протекающей при постоянном объеме, зависимость энергетического эффекта от температуры имеет вид

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_v(T) \cdot dT \quad (1. 31)$$

Зависимость молярной теплоемкости от температуры в интервале от 298 до 1000÷2000 К удовлетворительно описывается степенными рядами вида $C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$ для неорганических веществ и $C_p = a + bT + cT^2$ для органических веществ, где a, b, c и c' – коэффициенты, эмпирически подобранные для каждого вещества.

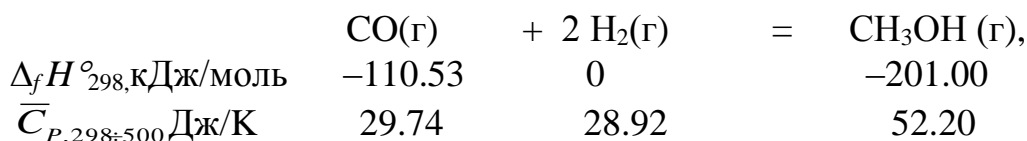
Для приближенных вычислений часто пользуются величинами средних теплоемкостей $\bar{C}_{p,298-T}$, рассматриваемых как постоянные величины, не зависящие от температуры в небольшом интервале температур от T_1 до T_2 . Интегральная форма уравнения Кирхгофа в этом случае принимает вид

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + (T - 298) \cdot \Delta \bar{C}_{p,298-T} , \quad (1. 32)$$

где $\Delta \bar{C}_{p,298-T}$ – изменение средней (в интервале температур от 298 до T) изобарной теплоемкости в результате реакции.

Для идеальных газов $PV = n \cdot RT$ и $H = U + n \cdot RT$, где n – количество вещества газа. Тогда можно получить выражение(1.21), позволяющее при $T = \text{const}$ производить расчет изохорного энергетического эффекта при известном изобарном и наоборот.

Пример 7. Используя закон Кирхгофа и приведенные ниже термодинамические данные[12], вычислить изобарный энергетический эффект реакции синтеза метанола



при температуре 400 К.

Решение. Пользуясь следствием из закона Гесса, вычисляем стандартный энергетический эффект реакции :

$$\Delta H^\circ_{298} (\text{реакции}) = \Delta_r H^\circ_{298} = -201.00 - (-110.53 + 0) = -90.47 \text{ кДж} .$$

Находим изменение средней (в интервале температур от 298 до 500 К) изобарной теплоемкости в результате реакции: —

$$\Delta \bar{C}_{P, 298-500} = 52.20 - (28.92 \cdot 2 + 29.74) = -35.38 \text{ Дж/К} .$$

По формуле (1.32), вычисляем

$$\Delta H^\circ_{400} (\text{реакции}) = -90470 + (400 - 298) \cdot (-35.38) = -94079 \text{ Дж} .$$

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое система и фаза в химической термодинамике?
2. Что называют гомогенной и гетерогенной системами?
3. В чем различие изолированной и закрытой систем?
4. Чем отличаются термодинамические функции от параметров состояния?
5. Какие уравнения называются термохимическими?
6. Как связаны изобарный и изохорный энергетические эффекты реакции?
7. В чем различие эндо- и экзотермических реакций?
8. Чем определяется внутренняя энергия системы?
9. В чем сущность первого закона термодинамики?
10. Каков физический смысл энтальпии ?
11. Как связан закон Гесса с первым законом термодинамики?
12. Как влияет величина и знак изменения теплоемкости системы $\Delta c_p (\Delta c_v)$ в результате реакции на температурную зависимость энергетического эффекта ΔH° (ΔU°) реакции ?

2. НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Одной из важнейших задач химической термодинамики является установление принципиальной возможности (или невозможности) самопроизвольного протекания химического процесса в заданном направлении. В тех случаях, когда химическое взаимодействие возможно, часто требуется определить степень превращения исходных веществ и выход продуктов реакции, то есть полноту протекания реакции.

Предложены два метода определения возможности и направления самопроизвольных процессов: метод факторов интенсивности и метод термодинамических функций.

1. *Метод факторов интенсивности**. Согласно этому методу, самопроизвольно процессы могут протекать в направлении выравнивания факторов интенсивности (охлаждение – выравнивание температуры, диффузия газов – выравнивание давления или концентрации). Равновесию соответствует состояние, в котором значения фактора интенсивности одинаковы для всех частей системы. Однако данный метод неприменим к однородным системам.

2. *Метод термодинамических функций*. В соответствии с этим методом самопроизвольно может протекать лишь тот процесс, в котором определенная термодинамическая функция достигает своего экстремального значения (минимума или максимума), характерного для равновесного состояния системы. Для каждого конкретного случая подбирается своя функция. Этот метод является наиболее универсальным.

Известно, что большинство химических реакций сопровождается экзотермическим эффектом. Так, например, стандартная энтальпия образования более чем 90 % неорганических соединений имеет отрицательное значение ($\Delta_f H^\circ_{298} < 0$). Следовательно, многие химические соединения обладают меньшей энергией, чем суммарный запас энергии простых веществ, из которых получены сложные вещества. Основываясь на этом наблюдении, французский химик Бертло* и датский ученый Томсен** предположили, что реакция идет в том направлении, которое сопровождается выделением теплоты (*принцип Бертло – Томсена*). Однако существование эндотермических реакций указывает на то, что величина теплового эффекта не может служить универсальным критерием для выбора направления самопроизвольного процесса.

Направление протекания самопроизвольного процесса можно определить на основе второго закона (начала) термодинамики, сформулированного, например, в виде *постулата Клаузиуса** :

Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему, то есть, невозможен такой процесс единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.

* Интенсивными называют те свойства системы, величины которых не зависят от ее массы или количества вещества (давление, температура, концентрация и др.).

* П. БЕРТЛО – французский химик и государственный деятель.

** Х.ТОМСЕН – датский термохимик.

* Р. КЛАУЗИУС – немецкий физик-теоретик, один из создателей термодинамики.

Предложено много формулировок второго начала термодинамики, которые эквивалентны друг другу, так как приводят к одинаковым выводам. Наиболее простая из них – формулировка Томсона** – Планка***:

Невозможен вечный двигатель второго рода, то есть невозможна такая периодически действующая машина, которая бы позволяла получать работу только за счет охлаждения источника тепла.

В термодинамике используется понятие *обратимых* (или *квазистатических*) процессов. Термодинамическое понятие обратимого процесса не связано с направлением процесса, оно лишь указывает на определенный способ проведения процесса.

Обратимым называется процесс, который осуществляется таким способом, что имеется возможность возвращения системы в исходное состояние через те же самые промежуточные квазиравновесные состояния, которые он проходил в прямом направлении, и при этом ни в самой системе, ни в окружающей среде не останется никаких устойчивых изменений.

Термодинамически обратимыми можно, например, считать процессы:

1) сжатия (расширения) идеального газа, когда внешнее давление ($P_{\text{вн}}$) лишь на бесконечно малую величину отличается от давления газа ($P_{\text{газ}}$), т.е.: $P_{\text{вн}} \approx P_{\text{газ}}$;

2) нагревания или охлаждения системы, если температура источника тепла – нагревателя ($T_{\text{н}}$) отличается от температуры теплоприемника – холодильника ($T_{\text{х}}$) на бесконечно малую величину, то есть когда $T_{\text{н}} \approx T_{\text{х}}$.

Термодинамически обратимые процессы могут протекать лишь бесконечно медленно. Поскольку предполагается, что система в ходе таких процессов проходит через непрерывный ряд равновесных состояний, то при обратимом протекании процесса работа расширения газа является максимальной.

2.1. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Согласно формулировке Томсона – Планка в работу превращается только часть теплоты и коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины не может быть равным единице.

В рамках второго начала термодинамики рассматривается процесс передачи тепла от источника – нагревателя с температурой $T_{\text{н}}$ к холодильнику с температурой $T_{\text{х}}$ в обратимом процессе. В этом случае условия самопроизвольной передачи тепла обеспечивают максимально возможную работу. Ра-

**У. ТОМСОН (Кельвин) – английский физик, один из основоположников термодинамики. В 1892 г. за научные заслуги получил титул *лорда Кельвина*.

*** М. ПЛАНК – немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой теории. Лауреат Нобелевской премии (1918 г.).

бочее тело служит для передачи тепла от нагревателя к холодильнику. Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно (термодинамически обратимо), будет равен

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_X}{T_H} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} < 1. \text{ Откуда следует } 1 - \frac{T_X}{T_H} = 1 - \frac{Q_X}{Q_H}, \quad \frac{T_X}{T_H} = \frac{Q_X}{Q_H},$$

где Q_H – теплота, передаваемая от источника тепла к так называемому рабочему телу; Q_X – теплота, получаемая холодильником от рабочего тела; W – работа, производимая рабочим телом.

После преобразований получим
$$\frac{Q_X}{T_X} - \frac{Q_H}{T_H} = 0 \quad \text{и} \quad \sum \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = 0,$$

т.е. для обратимого процесса алгебраическая сумма приведенных теплот равна нулю.

Любой произвольный цикл можно представить состоящим из бесконечного числа циклов Карно, тогда
$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0.$$

Известно, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то под знаком интеграла стоит функция, обладающая свойством полного дифференциала, т.е. являющаяся функцией состояния. Эта функция состояния введена в термодинамику Клаузиусом (1865г.) и названа *энтропией* (от греч. *Εντροπία* – поворот, превращение). Следовательно:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}. \quad (2.1)$$

Формула (2. 1) является *аналитическим выражением второго закона термодинамики для обратимого процесса.*

Теперь рассмотрим необратимый процесс. Теплота процесса, равная, согласно первому закону термодинамики,

$$\delta Q = dU + \delta W,$$

в обратимом процессе будет больше, чем в необратимом, так как

$$\delta W_{\text{обр}} = \delta W_{\text{max}} > \delta W_{\text{необр}}, \quad \delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$$

и тогда

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}}. \quad (2.2)$$

Формула (2. 2) представляет собой *аналитическое выражения второго закона термодинамики для необратимого процесса.*

В общем виде для обратимых и необратимых процессов *второй закон термодинамики* представляют в виде

$$dS \geq \left(\frac{\delta Q}{T} \right). \quad (2.3)$$

Таким образом, *изменение энтропии равно приведенной теплоте, со-общенной системе в обратимом процессе, но превышает эту теплоту, если она получена системой в необратимом процессе.*

Выражения 2.1 – 2.3 вводят величину абсолютной термодинамической температуры (шкала Кельвина, 1848 г.).

Для изолированной системы $\delta Q = 0$, поэтому $dS \geq 0$. Всякий реальный самопроизвольный процесс всегда является необратимым и для него $dS > 0$. Следовательно, энтропия может играть роль критерия для выбора направления протекания самопроизвольного процесса. Самопроизвольный процесс в изолированной системе увеличивает энтропию и приводит систему в состояние равновесия, в котором энтропия максимальна.

Вывод: *В изолированных системах самопроизвольные процессы могут протекать только в направлении возрастания энтропии, а в состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение.*

Если рабочая система термически не изолирована ($Q \neq 0$), то в ней могут протекать самопроизвольные физико-химические процессы с уменьшением энтропии (с уменьшением количества газа, кристаллизация и др.). Однако всякое уменьшение энтропии рабочей системы (на величину ΔS) должно сопровождаться увеличением энтропии тел, находящихся во внешней среде и взаимодействующих с системой, на величину $\Delta S_{\text{внешн}}$, равную или превосходящую [6] уменьшение энтропии системы:

$$\Delta S_{\text{внешн}} \geq -\Delta S.$$

В состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна и никакие макроскопические процессы в такой системе невозможны. Однако это не означает неизбежность «тепловой смерти» Вселенной (ошибочный вывод Р.Клаузиуса в 1865 г. для бесконечно большой неизолированной системы – Вселенной.)

2.1.1. Энтропия и термодинамическая вероятность

Значения всех термодинамических параметров (давления, температуры, концентрации, плотности и др.) являются усредненным результатом беспорядочного (хаотичного) движения бесконечно большого числа частиц, из которых образованы все тела. Эти параметры теряют смысл в применении к одной или нескольким частицам.

Термодинамическую систему можно рассматривать как с точки зрения ее макросостояния, характеризуемого значениями макропараметров (P – давления, T – температуры, V – объема, C – концентрации), так и с позиций ее микросостояния, задаваемого координатами и скоростями движения отдельных частиц в системе. Одно и то же макросостояние можно реализовать различным набором микросостояний.

Число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, определяет величину термодинамической вероятности ω (греч. буква омега). В

отличие от математической вероятности, меньшей или равной единице, термодинамическая вероятность $\omega \geq 1$ и является целым числом.

Статистическая природа второго начала термодинамики находит отражение в том, что наиболее вероятный путь самопроизвольного процесса в изолированной системе сопровождается ростом энтропии ($\Delta S > 0$)

Одинаковый характер изменения величин ω и S привел Больцмана* к выводу о том, что энтропия системы представляет собой функцию ее термодинамической вероятности $S = f(\omega)$, а именно:

$$S = k \cdot \ln \omega \quad (2.4)$$

где коэффициент пропорциональности k является константой Больцмана.

2.1.2. Расчет изменения энтропии в различных процессах

Запишем первое начало термодинамики для обратимого процесса

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + P \cdot dV. \quad (2.5)$$

Если система состоит из 1 моля идеального газа, то из уравнения Клапейрона – Менделеева следует, что $P = RT/V$, и тогда

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + RT \cdot \frac{dV}{V}. \quad (2.6)$$

Бесконечно малое изменение внутренней энергии можно выразить через изохорную теплоемкость $dU = C_V \cdot dT$. Тогда, с учетом того, что $\frac{dV}{V} = d \ln V$, из (2.6) получим

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_V \cdot dT + RT \cdot d \ln V \quad (2.7)$$

или после деления левой и правой частей на температуру

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = C_V \cdot d \ln T + R \cdot d \ln V, \quad (2.8)$$

Изменение энтропии при нагревании в изохорных условиях. Из выражения (2.8) при $V = \text{const}$ следует $dS = C_V \cdot d \ln T$, так как произведение $R d \ln V = 0$. Тогда для расчета изменения энтропии при нагревании от T_1 до T_2 получим

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot d \ln T. \quad (2.9)$$

Если в интервале температур $T_1 \div T_2$ теплоемкость от температуры не зависит, то

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \bar{C}_{V, T_1 \div T_2} \cdot \int_{T_1}^{T_2} d \ln T = \bar{C}_{V, T_1 \div T_2} \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right), \quad (2.10)$$

* Л. БОЛЬЦМАН – австрийский физик-теоретик, один из основоположников статистической термодинамики.

где $\bar{C}_{V,T_1 \div T_2}$ – средняя изохорная теплоемкость в интервале от T_1 до T_2 .

Как видно из выражения (2.10), при нагревании ($T_2 > T_1$) системы энтропия возрастает $\Delta S > 0$, а при охлаждении ($T_2 < T_1$) – уменьшается $\Delta S < 0$.

Изменение энтропии при нагревании в изобарных условиях. В изобарных условиях ($P = const$) теплота процесса равна изменению энтальпии, и тогда в соответствии с (2.1) получим

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{обр.} = \frac{dH}{T} = \frac{C_P \cdot dT}{T} = C_P \cdot d \ln T.$$

Тогда формула для расчета изменения энтропии системы при нагревании от температуры T_1 до T_2 примет вид

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) \cdot d \ln T.$$

Если в рассматриваемом интервале температур $T_1 \div T_2$ изобарная теплоемкость от температуры не зависит, то

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \bar{C}_{P,T_1 \div T_2} \cdot \int_{T_1}^{T_2} d \ln T = \bar{C}_{P,T_1 \div T_2} \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \quad (2.11)$$

Согласно (2.11) при нагревании системы в изобарных условиях энтропия возрастает $\Delta S > 0$, а при охлаждении ($T_2 < T_1$) – уменьшается $\Delta S < 0$.

2.1.2. Изменение энтропии при фазовых превращениях

Обратимые фазовые превращения (плавление, испарение, возгонка и др.) происходят при неизменных температуре и давлении (рис. 2.1). Поэтому для расчета изменения энтропии воспользуемся формулами, полученными для изотермического процесса, протекающего в изобарных условиях. В общем виде изменение энтропии при фазовом превращении равно

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}, \quad (2.12)$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ и $T_{ф.п.}$ – энтальпия и температура фазового превращения.

При *плавлении* твердых веществ (*твердое* → *жидкость*)

$$\Delta S_{пл.} = \frac{\Delta H_{пл.}}{T_{пл.}}$$

$$\Delta H_{пл.} > 0, T_{пл.} > 0 \quad \text{и, следовательно,} \quad \Delta S_{пл.} > 0.$$

В процессах *кипения (испарения)* жидкости (*жидкость* → *газ*) и *возгонки (сублимации)* твердых веществ (*твердое* → *газ*)

$$\Delta S_{исп.} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T_{кип.}} > 0 \quad \text{и} \quad \Delta S_{возг.} = \frac{\Delta H_{возг.}}{T_{возг.}} > 0.$$

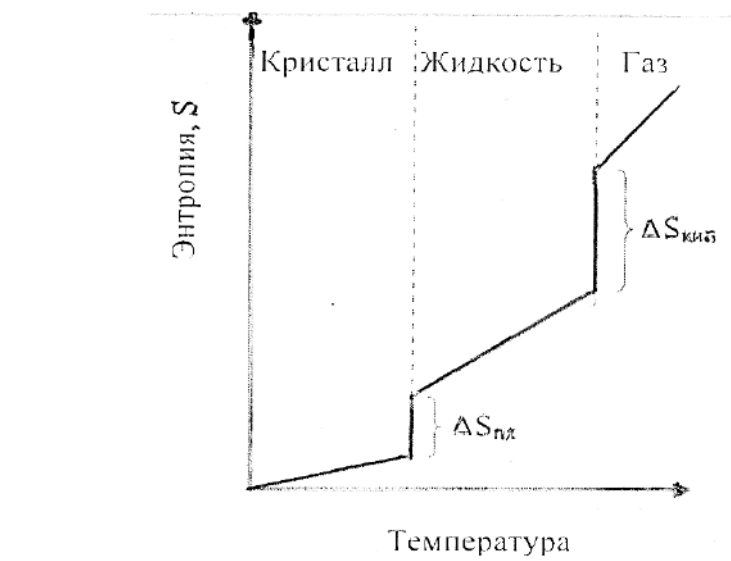


Рис.2.1 Зависимость энтропии вещества от температуры.

Вывод: В изотермических процессах плавления, испарения и возгонки (сублимации) энтропия увеличивается.

Энтропии кипения и плавления простых веществ находятся в периодической зависимости от заряда атомного ядра элементов [7–9]. Энтропию плавления неорганических кристаллов можно представить в виде суммы вибрационной, позиционной и электронной составляющих, определяемой изменением структуры и природы химических связей при плавлении.

2.2. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. АБСОЛЮТНАЯ ЭНТРОПИЯ ВЕЩЕСТВА

В отличие от внутренней энергии и энтальпии определение абсолютного значения энтропии оказывается возможным, хотя это и не следует из второго закона термодинамики. Эта возможность вытекает из тепловой теоремы Нернста и постулата Планка (третьего закона термодинамики, принципа недостижимости $T = 0$ К).

В 1905 году Нернст*, обобщив имевшиеся экспериментальные данные, сформулировал следующую закономерность:

Вблизи температуры абсолютного нуля ($T \rightarrow 0$ К) все процессы протекают без изменения энтропии (или с ничтожно малым ее изменением), т.е. $\Delta S \rightarrow 0$ (тепловая теорема Нернста).

Планк в 1912 году сформулировал постулат, носящий его имя, следующим образом: *Энтропия идеального (без дефектов) монокристалла про-*

* В. НЕРНСТ – немецкий физик, один из основоположников физической химии.

того вещества или химического соединения при температуре абсолютного нуля ($T = 0 \text{ K}$) равна нулю. Поэтому значение энтропии идеально построенного кристалла при температуре абсолютного нуля является точкой отсчета этой термодинамической функции состояния

$$S_{T=0 \text{ K}} (\text{идеал. кристалла}) = 0. \quad (2.13)$$

Постулат Планка доказан методами квантовой статистики. Согласно соотношению (2.4) энтропия $S = 0$ при $\omega = 1$, т.е макросостояние системы реализуется одним набором микросостояний. Энтропия реальных кристаллов, стекол и твердых растворов при $T = 0 \text{ K}$ больше нуля. Таким образом, энтропия вещества при температуре T равна

$$S_T^\circ = S_{T=0\text{K}}^\circ + \Delta S_{\text{нагр.}} ;$$

где $\Delta S_{\text{нагр}}$ – изменение энтропии в ходе обратимого *изобарного процесса нагревания* от 0 K до температуры T . Когда с веществом не происходит фазовых или агрегатных превращений, это изменение для 1 моля вещества определяется согласно выражению

$$\Delta S_{\text{нагр.}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P \cdot dT}{T}. \quad (2.14)$$

Если в интервале температур от 0 K до T происходят фазовые или агрегатные превращения, то для вычисления абсолютной энтропии простого вещества или химического соединения при температуре T используется формула:

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{P,\text{тв.}} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{кип.}}} \frac{C_{P,\text{жс.}} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T_{\text{кип.}}} + \int_{T_{\text{кип.}}}^T \frac{C_{P,\text{газ}} \cdot dT}{T}. \quad (2.15)$$

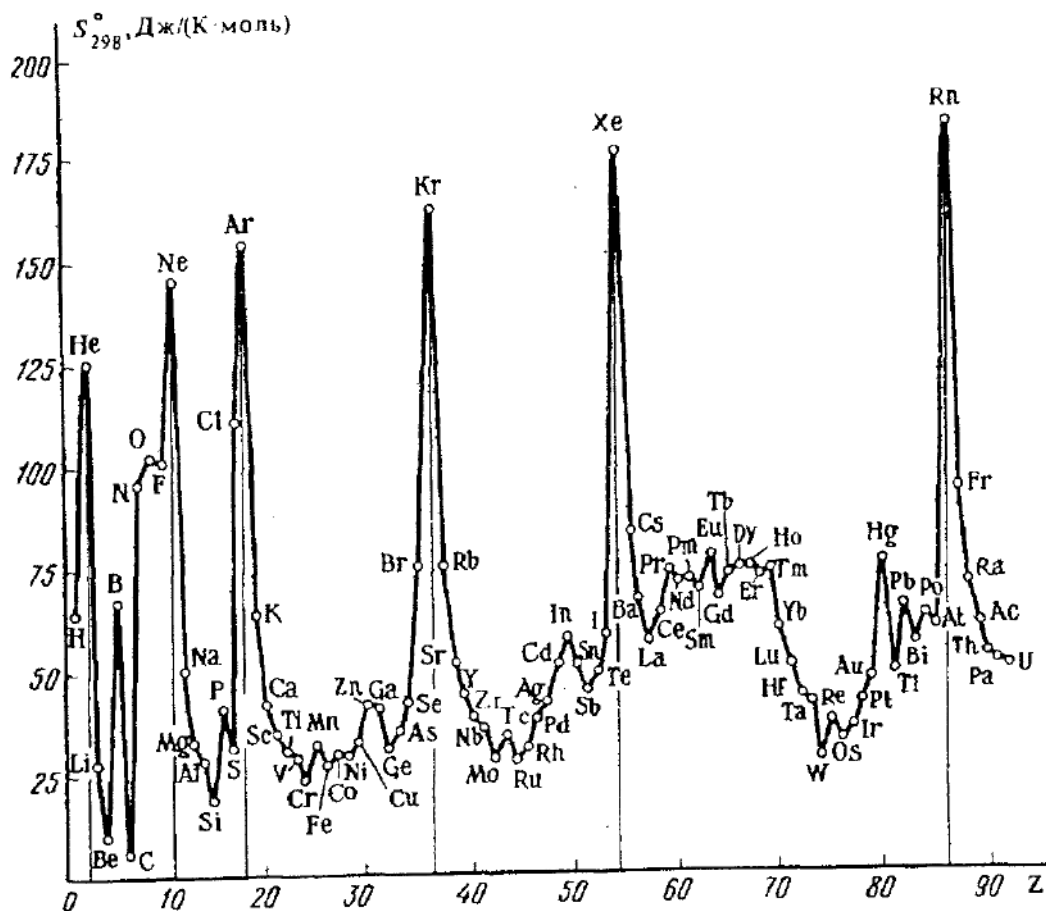


Рис.2.2 . Зависимость стандартной энтропии простых веществ от заряда ядра Z атома, или порядкового номера элемента в Периодической системе Д.И.Менделеева [9].

Зависимости молярной стандартной энтропии S°_{298} (рис.2.2) и температуры плавления простых веществ от заряда ядра Z атомов химических элементов приближенно антибатны и имеет периодический характер[7–9].

Используя справочные данные для энтропии веществ в стандартных условиях, значения S°_T при другой температуре фазы можно рассчитать по формуле

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \Delta S^{\circ}_{нагр.} = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p(T) \cdot dT}{T}. \quad (2.16)$$

2.2.1.Изменение энтропии при химических превращениях

Для определения изменения энтропии в результате химического превращения при заданной температуре T сначала производится расчет при стандартных условиях. Поскольку энтропия является функцией состояния, то при известных значениях абсолютной молярной энтропии реагентов



получим

$$\Delta S_{298}^{\circ} = [c \cdot S_{298}^{\circ},C + d \cdot S_{298}^{\circ},D] - [a \cdot S_{298}^{\circ},A + b \cdot S_{298}^{\circ},B]. \quad (2.18)$$

Если необходимо определить изменение энтропии при температуре T , то для расчетов можно воспользоваться значениями средних (в интервале температур от 298 К до T) молярных теплоемкостей, и тогда получим простое выражение

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta \bar{C}_{P,298:T} \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right), \quad (2.19)$$

где

$$\Delta \bar{C}_{P,298:T} = [c \cdot \bar{C}_{P,298:T},C + d \cdot \bar{C}_{P,298:T},D] - [a \cdot \bar{C}_{P,298:T},A + b \cdot \bar{C}_{P,298:T},B]. \quad (2.20)$$

Так как энтропия является функцией состояния, ее изменение ΔS не зависит от способа осуществления процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Пример 8. Используя приведенные ниже термодинамические данные [3,12], вычислить энтропийный эффект реакции синтеза метанола

	CO(г)	+ 2 H ₂ (г)	=	CH ₃ OH (г),
S_{298}° , Дж/(моль·К)	197.55	130.52		239.76
$\bar{C}_{P,298:500}$ Дж/К	29.74	28.92		52.20

при температуре 400 К.

Решение. Вычисляем стандартный энтропийный эффект реакции

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{реакции}) = 239.76 - (130.52 \cdot 2 + 197.55) = -218.83 \text{ Дж/К.}$$

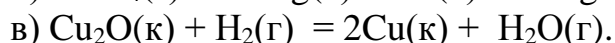
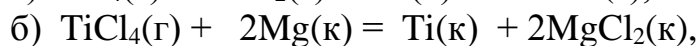
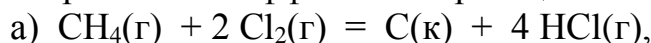
Находим изменение средней (в интервале температур от 298 до 500 К) изобарной теплоемкости в результате реакции: —

$$\Delta \bar{C}_{P,298:500} = 52.20 - (28.92 \cdot 2 + 29.74) = -35.38 \text{ Дж/К.}$$

По формуле (2.19) вычисляем энтропийный эффект реакции синтеза метанола при 400К:

$$\Delta S_{400}^{\circ}(\text{реакции}) = -218.83 + (-35.38) \cdot \ln(400/298) = -229.25 \text{ Дж/К.}$$

Пример 9. Не производя термодинамических расчетов, определить знак энтропийного эффекта ΔS реакций:



Решение. В соответствии с уравнениями (2.4), (2.12) и рис. 2.1 имеем для веществ одинакового или близкого химического состава $S(к) < S(ж) \ll S(г)$. Поэтому в реакциях с участием газов знак энтропийного эффекта ΔS определяется знаком изменения числа молей газа Δn (г).

Для указанных реакций значения Δn (г) равны соответственно $4-3 = 1 > 0$ ($\Delta S > 0$), $0-1 = -1 < 0$ ($\Delta S < 0$), $1-1 = 0$ ($\Delta S \approx 0$).

2.2.2. Энергия Гиббса

Большинство процессов в химической технологии осуществляется в изобарно-изотермических условиях ($P = const, T = const$) в закрытых аппаратах, которые можно рассматривать как закрытые системы.

Для закрытой системы согласно первому закону (началу) термодинамики $\delta Q = dU + \delta W$. Работу можно представить в виде суммы

$$\delta W = \delta W' + \delta W_{мех.},$$

где $\delta W'$ – полезная работа (например, работа электрического тока); $\delta W_{мех.} = P \cdot dV$ – механическая работа расширения (сжатия) газа.

В обратимом процессе общая работа является максимально возможной, поэтому

$$\delta W_{max} = \delta W'_{max} + \delta W_{мех.}.$$

В соответствии с первым и вторым законами (началами) термодинамики для обратимого процесса можем записать

$$T \cdot dS = dU + \delta W'_{max} + P \cdot dV. \quad (2. 21)$$

Выражение (2. 21) является *объединенным уравнением первого и второго законов термодинамики*, откуда следует, что максимальная полезная работа

$$-\delta W'_{max} = dU - T \cdot dS + P \cdot dV \quad (2. 22)$$

или при $p, T = const$

$$-\delta W'_{max} = d(U + P \cdot V - T \cdot S) = d(H - T \cdot S) = dG \quad (2. 23)$$

равна изменению термодинамической функции, которая получила название *энергия Гиббса** (*изобарно-изотермический потенциал*) и обозначается буквой G .

Для изохорно-изотермических условий введено понятие *энергия Гельмгольца* (*изохорно-изотермический потенциал*):

$$A = U - T \cdot S \quad (2. 24)$$

Тогда, учитывая, что $H = U + P \cdot V$

* ГИББС Джозайя Уиллард (1839–1903 гг.) – американский физик и физико-химик один из основоположников термодинамики.

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S = A + P \cdot V = H - T \cdot S . \quad (2. 25)$$

Вывод: Максимальная полезная работа, совершаемая системой в ходе обратимого изобарно-изотермического процесса, равна убыли энергии Гиббса

$$\delta W'_{\max} = - dG ; \quad (2. 26)$$

$$W'_{\max} = - \Delta G . \quad (2. 27)$$

Энергия Гиббса является функцией состояния. Изменение энергии Гиббса представляет собой ту свободную** часть полной энергии системы, которую в принципе можно превратить в максимальную полезную работу в изобарно-изотермических условиях.

Дифференцируя (2. 25), получим для закрытой гомогенной системы

$$dG = dU + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT . \quad (2. 28)$$

С учетом (2.21) имеем для обратимого и необратимого процессов

$$- P \cdot dV - \delta W' \geq dU - T \cdot dS . \quad (2. 29)$$

Сравнивая полученное выражение с (2. 28), можно вывести [1–3] соотношение

$$dG \leq - \delta W' - S \cdot dT + V \cdot dP . \quad (2. 30)$$

Обычно в химических процессах полезная работа не совершается ($\delta W' = 0$), тогда соотношение (2. 30) примет вид

$$dG \leq - S \cdot dT + V \cdot dP . \quad (2. 31)$$

Когда температура и давление не изменяются, $dP = 0$ и $dT = 0$. Тогда согласно(2.31) для бесконечно малого процесса

$$dG \leq 0 , \quad (2. 32)$$

а для конечного процесса

$$\Delta G \leq 0 . \quad (2. 33)$$

Полученные неравенства позволяют сделать **выводы:**

В изобарно-изотермических условиях при необратимом процессе энергия Гиббса уменьшается, а в случае термодинамически обратимого процесса – остается постоянной. Состоянию равновесия соответствует минимум энергии Гиббса ($dG=0, d^2G>0$).

Следовательно, в закрытых системах самопроизвольно могут происходить только процессы с уменьшением энергии Гиббса, т.е. при $W'=0, T$ и $P=const$ и неизменном состоянии каждого вещества.

$$\Delta G < 0 . \quad (2. 34)$$

** Энергии G и A называют также свободными энергиями в отличие от связанной энергии, бесполезно рассеиваемой в виде теплоты $T\Delta S$.

Для закрытых систем направление протекания самопроизвольного процесса в изобарных условиях однозначно определяется знаком изменения энергии Гиббса. Несамостоятельные изобарные процессы с увеличением энергии Гиббса могут происходить лишь при получении энергии извне (электролиз, фотосинтез). Согласно соотношению $-\Delta G = W'_{max} = nF\Delta E$ окислительно-восстановительные процессы протекают самопроизвольно при

$$\Delta E > 0, \quad (2.35)$$

где ΔE – электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, n – общее число электронов, участвующих в элементарных процессах токообразующей реакции, F – константа Фарадея.

2.3. НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В химических процессах одновременно действуют две противоположные тенденции: стремление частиц объединяться с образованием прочных связей и с уменьшением энтальпии системы ($\Delta H < 0$), стремление частиц разъединяться с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Суммарный эффект действия энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T \cdot \Delta S$) факторов в изобарно-изотермических процессах отражает изменение энергии Гиббса ΔG .

Согласно (2. 25) энергия Гиббса и ее изменение (ΔG) связаны с энтальпией (H), энтропией (S) и их изменениями (ΔH и ΔS) следующими выражениями:

$$G = H - T \cdot S, \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (2. 36)$$

Величина ΔG учитывает изменения энтальпии (ΔH) и степени беспорядка (энтропийный фактор $T \cdot \Delta S$) в системе, происходящие в результате химической реакции, и служит критерием для определения принципиальной возможности (или невозможности) самопроизвольного (спонтанного) протекания процесса в закрытой системе при изобарно-изотермических условиях.

Рассмотрим несколько случаев использования этого критерия для определения направления протекания самопроизвольного процесса (без затраты энергии извне) в закрытой системе (табл. 2.1).

1. *Изоэнтропийные процессы* ($\Delta S = 0, S = const$) самопроизвольно могут протекать только в сторону уменьшения энтальпии, так как именно при $\Delta H < 0$ (экзотермические процессы), изменение энергии Гиббса приобретает отрицательное значение $\Delta G < 0$.

2. *Экзотермические реакции* ($\Delta H < 0$), для которых изменение энтропии $\Delta S \geq 0$, могут протекать самопроизвольно при любой температуре.

3. Процессы без изменения энтальпии системы ($\Delta H = 0$), самопроизвольно могут протекать только в сторону увеличения энтропии ($\Delta S > 0$).

4. Эндотермические процессы ($\Delta H > 0$) с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), при любой температуре не могут протекать самопроизвольно.

5. Процессы, для которых $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, могут самопроизвольно протекать, если $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, так как $\Delta G < 0$.

6. Процессы, для которых $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, могут самопроизвольно протекать, если $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, так как $\Delta G < 0$.

Таблица 2.1

Влияние знака функций на направление протекания реакции

Знак изменения функции			Направление самопроизвольного протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Реакция возможна в прямом направлении при любой температуре.
+	-	+	В прямом направлении реакция невозможна ни при какой температуре. Реакция необратима и может протекать только в обратном направлении..
-	-	\pm	Реакция обратима. В прямом направлении реакция возможна при низких температурах.
+	+	\pm	Реакция обратима. В прямом направлении реакция возможна при высоких температурах.

Принцип Бертло – Томсена (1867 г.), согласно которому самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции ($\Delta H < 0$), строго применим лишь при $T = 0$ К (А.Л. Потылицин, 1880 г.) и приближенно применим при низких температурах (энтропийный фактор $T \cdot \Delta S$ мал), при высоких давлениях, для реакций в твердофазных системах и без изменения числа молей газа (изменение ΔS мало).

Химический потенциал обозначается строчной греческой буквой μ . Химический потенциал i -го вещества, входящего в состав системы, равен изменению энергии Гиббса, происходящему при добавлении (в изобарно-изотермических условиях) 1 моля этого вещества к настолько большому количеству вещества в системе, что состав ее практически не изменяется:

$$\mu_i = G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}, \quad j \neq i. \quad (2.37)$$

Химический потенциал называют также парциальной молярной энергией Гиббса, т.е. энергией Гиббса 1 моля i -го вещества, но не в свободном виде,

а в том состоянии, в котором оно находится в системе (растворе, газовой смеси).

Используя химические потенциалы, для изменения энергии Гиббса *открытой системы* в равновесном процессе при наличии только работы расширения, получим следующее общее выражение

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i), \quad (2.38)$$

где $\sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i)$ – представляет собой сумму изменений энергии Гиббса при изменении состава системы.

В изобарно-изотермических условиях $dP = 0$ и $dT = 0$ (так как $P = const$ и $T = const$). Следовательно

$$dG = \sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i). \quad (2.39)$$

В состоянии равновесия $dG = 0$. Поэтому для открытой системы при $P = const$ и $T = const$ условием состояния равновесия является выполнение равенства нулю суммы произведений химического потенциала на бесконечно малое изменение количества вещества всех *i-тых* компонентов, входящих в состав системы

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i) = 0. \quad (2.40)$$

Химический потенциал идеального газа (индивидуального вещества). Анализ зависимости энергии Гиббса от давления при неизменной температуре [2,3] приводит к следующему выражению для химического потенциала идеального газа

$$\mu_p = \mu^\circ(T) + RT \cdot \ln P, \quad (2.41)$$

где $\mu^\circ(T)$ – нормальный химический потенциал при давлении $P = 1$ атм.

В правой части формулы (2.41) под знаком логарифма стоит безразмерная величина давления*

$$P = \left(\frac{P}{P_{cm}^\circ} \right), \quad \text{поскольку } P_{cm}^\circ = 1 \text{ атм.}$$

Химический потенциал реального газа. Для определения химического потенциала реального газа Льюис** (1907 г.) предложил использовать выражение, полученное для идеального газа, заменив в нем давление газа на его фугитивность (f):

* Применение безразмерного давления позволяет сохранить имеющийся фонд термодинамических данных без пересчетов, связанных с введением системы СИ.

** Г.ЛЬЮИС – американский физико-химик.

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \cdot \ln f . \quad (2.42)$$

Фугитивность (летучесть) представляет собой термодинамическую функцию, подстановка которой вместо давления в уравнения, описывающие свойства идеальных газов, делает эти уравнения справедливыми и для реальных газовых систем. Ее величина определяется как произведение коэффициента фугитивности (γ) на давление реального газа

$$f = \gamma \cdot P . \quad (2.43)$$

Коэффициент фугитивности равен отношению

$$\gamma = P / P_{идеал} , \quad (2.44)$$

где $P_{идеал}$ – давление, которое оказывал бы реальный газ, если бы он находился в идеальном состоянии.

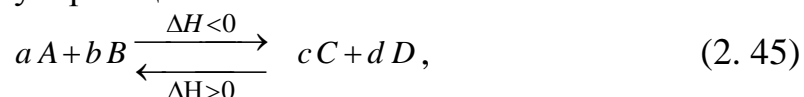
Вывод: Химический потенциал реального газа является функцией фугитивности, а идеального – давления.

Вопросы для самоконтроля

1. Какое состояние газовой системы принято считать стандартным?
2. Что означает термодинамическая вероятность системы?
3. Как связана энтропия с термодинамической вероятностью системы?
4. По какой формуле можно определить изменение энтропии при обратимом фазовом превращении ?
5. Как вычисляют стандартный энтропийный эффект ΔS^0_{298} химической реакции?
6. Происходят ли одновременно в химических процессах?
7. В чем сущность второго закона термодинамики применительно к изобарным химическим процессам в закрытой системе?
8. Как влияют знаки изменения величин ΔH^0 и ΔS^0 на направление протекания химических реакций? Какие эндотермические реакции нельзя осуществить спонтанно ?
9. Что такое полезная работа W^{\prime} ? Изменение какой термодинамической функции является мерой максимальной полезной работы?
10. Как формулируется третий закон термодинамики? Какие данные нужно иметь для вычисления абсолютной энтропии индивидуального вещества при указанной температуре?

2.4. Закон действия масс. Константы химического равновесия

Рассмотрим гомогенную реакцию



протекающую в изобарно-изотермических условиях, в результате которой исходные газы A и B превращаются в газообразные продукты C и D . Строчными латинскими буквами в уравнении химической реакции (2. 45) обозначены стехиометрические коэффициенты. Комбинация символов \rightleftharpoons используется для обозначения состояния химического равновесия.

Используя выражение (2.39) после преобразований согласно[3] получим уравнение

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_T^\circ + RT \cdot \ln \left[\frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \right]_{\text{неравн.}} \quad (2. 46)$$

В состоянии химического равновесия $\Delta G_{P,T} = 0$, а фугитивности *реальных газов*, участвующих в реакции, достигают своих равновесных значений. Тогда выражение (2. 46) примет вид

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_{f,T}, \quad (2. 47)$$

где величина $K_{f,T}$ называется *термодинамической константой равновесия*

$$K_{f,T} = \left[\frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \right]_{\text{равн.}} \quad (2. 48.1)$$

Как и значения μ_i° и ΔG° , термодинамическая константа равновесия *зависит от природы реагирующих веществ и температуры*, но не зависит от давления $K_{f,T} \neq f(P)$, так как $\Delta G_T^\circ \neq f(P)$.

Когда реагируют *идеальные газы*, их фугитивности практически равны парциальным давлениям ($\gamma \rightarrow 1$ $f \rightarrow P$), поэтому

$$K_{f,T} = \left[\frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]_{\text{равн.}} = K_{P,T}, \quad (2.48.2)$$

где величина $K_{P,T}$ называется *практической константой равновесия* и выражается через равновесные парциальные давления реагирующих газов.

Химическое равновесие *в реальных растворах* характеризуется *термодинамической константой* при постоянной температуре

$$K_a = \prod a_i^{\nu_i}_{\text{равн.}}, \quad (2.48.3)$$

а в очень разбавленных и идеальных растворах практическими константами

$$K_c = \prod C_i^{\nu_i}_{\text{равн.}}, \quad (2.48.4)$$

$$K_x = \prod x_i^{\nu_i}_{\text{равн.}}, \quad (2.48.5)$$

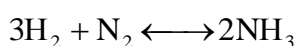
где a_i , C_i , x_i – соответственно активность, молярность и молярная доля i -го компонента. Показатель степени ν_i равен стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции ($\nu_i < 0$ для исходных веществ, $\nu_i > 0$ для продуктов)

реакции, Π – оператор произведения). Константу равновесия называют также *произведением реакции при равновесии* [4].

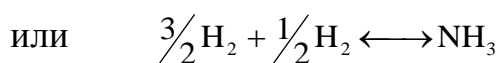
Выражения (2.48.1 – 2.48.5) и (2.47) устанавливают связь между равновесными активными массами реагентов и называются **законом действия (действующих) масс** по аналогии с уравнениями, выведенными К. Гульдбергом и П. Вааге (1864-1867 гг.) кинетическим способом. Строгий термодинамический вывод закона действия масс дан Гиббсом (1875-1878 гг.). Закон действия масс является следствием общего условия химического равновесия (2.40) и широко используется в расчетах равновесного состава и степени превращения (см. примеры расчетов в конце пособия).

Состояние химического равновесия при $T = \text{const}$ устанавливается при *различных* равновесных активностях реагентов, но их *соотношение при равновесии* (например, 2.48.2) *постоянно* и не зависит от направления перехода к равновесию.

Следует отметить, что вид выражения для константы равновесия и ее численные значения зависят от того, в каком направлении и для каких количеств написано стехиометрическое уравнение реакции. Например, для синтеза аммиака в газовой фазе имеем:



$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} \right)_{\text{равн}}$$



$$K_p' = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} P_{\text{N}_2}^{1/2}} \right)_{\text{равн.}} = \sqrt{K_p} \quad (2.48.6)$$

Связь констант K_p , K_c и K_x для равновесий с изменением числа молекул в газовой фазе можно установить, используя уравнение Менделеева – Клапейрона для идеальной газовой смеси

$$P_i = C_i RT = x_i P_{\text{общ}}$$

и выражения типа (2.48) для констант равновесия

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_x P_{\text{общ}}^{\Delta\nu}, \quad (2.49)$$

где $\Delta\nu$ – изменение числа молекул газа в уравнении реакции. Так, для синтеза аммиака в расчете на 1 моль NH_3 ($\Delta\nu_{\text{газа}} = -1$) имеем

$$K_p = K_c (RT)^{-1}, \quad K_x = K_p P_{\text{общ}}$$

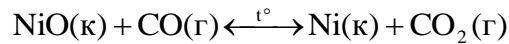
и, следовательно, при повышении общего давления газовой смеси равновесная молярная доля x_{NH_3} (выход аммиака) возрастает. Если $\Delta\nu_{\text{газ}} = 0$, то

$$K_p = K_c = K_x = \text{const}(T), \quad (2.49.1)$$

например, для равновесия $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \longleftrightarrow 2\text{HI}(\text{г})$ (см. примеры расчета равновесий).

2.4.1. Особенность гетерогенных химических равновесий

Особенностью гетерогенных равновесий является отсутствие в выражении константы равновесия активных масс конденсированных фаз постоянного состава (индивидуальных жидких и твердых веществ, не образующих растворов при условиях реакции). Это вызвано тем, что при $T = \text{const}$ парциальное давление каждого такого конденсированного компонента является величиной постоянной, равной давлению насыщенного пара независимо от реакции и количества чистой фазы постоянного состава. Указанные давления пара одинаковы до и после достижения химического равновесия и потому сокращаются в уравнении изотермы реакции, вследствие чего в выражении K_p остаются только парциальные давления газообразных реагентов. Так, константа гетерогенного равновесия в трехфазной системе

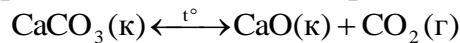


имеет вид

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)_{\text{равн.}}, \quad K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}, \quad K_x = \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right)_{\text{равн.}}$$

причем $K_p = K_c = K_x = \text{const}(T)$, так как $\Delta v_{\text{газа}} = 0$.

Еще более простые соотношения имеют место для гетерогенных равновесий с участием однокомпонентной газовой фазы. Например, для термической диссоциации карбоната кальция в закрытой трехфазной системе



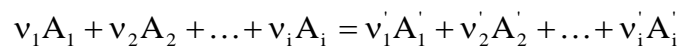
имеем $K_p = (P_{\text{CO}_2})_{\text{равн.}} = \text{const}(T)$. Важное значение в таких процессах имеет температура, при которой равновесное давление диссоциации (P_{CO_2}) достигает атмосферного давления (см. пример II расчета K_p).

2.4.2. Уравнения изотермы химической реакции

Изменение энергии Гиббса для системы, в которой протекает химиче-

ская реакция, определяется уравнением (2.39) $dG = \sum \mu_i dn_i$.

Однако изменения числа молей реагентов dn_i не являются независимыми, а связаны стехиометрическими соотношениями. Если массы компонентов химической реакции



выражены в молях, то их изменения пропорциональны стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции, взятым с соответствующим знаком (минус – для исходных веществ A_i , плюс – для продуктов реакции A'_i):

$$\frac{dn_1}{-v_1} = \frac{dn_2}{-v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots = d\xi, \quad (2.50)$$

где ξ – химическая переменная «кси» (степень полноты реакции, число пробегов реакции).

Таким образом, $dn_i = v_i d\xi$ и при $\xi=1$ $|\Delta n_i| = v_i$.

Уравнение (2.39) для одного пробега реакции при $\mu_i = \text{const}$ в достаточно большой системе принимает вид

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i. \quad (2.39.1)$$

Раскрывая значения химических потенциалов μ_i согласно (2.42), для реакций соответственно в реальных газах и реальных растворах можно вывести [3,6] соотношения

$$(\Delta G)_{P,T} = RT \ln Pf_i^{v_i} - RT \ln K_f, \quad (2.46.1)$$

$$(\Delta G)_{P,T} = RT \ln Pa_i^{v_i} - RT \ln K_a, \quad (2.46.2)$$

называемыми *уравнениями изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа)**.

Для идеальных газов, идеальных и очень разбавленных растворов уравнения изотермы химической реакции в неизолированной системе при P и $T = \text{const}$ имеют соответственно вид

$$\Delta G = RT(\ln Pp_i^{v_i} - \ln K_p) \quad (2.46.3)$$

$$\Delta G = RT(\ln Px_i^{v_i} - \ln K_x) \quad (2.46.4)$$

$$\Delta G = RT(\ln Pc_i^{v_i} - \ln K_c), \quad (2.46.5)$$

где K_p , K_x и K_c – константы химического равновесия; ΔG – изменение энергии Гиббса.

Следует отметить, что активные массы в первом слагаемом уравнений изотермы задаются произвольно в отличие от равновесных величин, соотношение между которыми определяет константу равновесия, зависящую от химической природы системы и температуры.

2.4.3. Стандартное изменение энергии Гиббса

В соответствии с уравнениями (2.39) и (2.40) величина ΔG при p и $T = \text{const}$ определяет принципиальную возможность протекания химических реакций в неизолированной системе ($\Delta G < 0$), состояние химического равновесия ($\Delta G = 0$) и является мерой *химического сродства*** . Этим не вполне удачным термином выражают способность данных веществ к химическому

* Я. ВАНТ-ГОФФ – голландский физико-химик, один из основоположников физической химии, первый нобелевский лауреат по химии (1901 г.).

** Химическое сродство по Т. де Донде (1922 г.) определяется как $A = (-\partial G / \partial \xi)_{T,P}$, где ξ – химическая переменная (степень полноты реакции).

взаимодействию между собой. Основы термодинамической теории химического сродства заложили Гиббс (1876 г.), Гельмгольц (1884 г.) и Вант-Гофф (1885 г.).

Рассмотрим, как влияет на величину ΔG соотношение реагентов в ходе газовой реакции (2.45). Если в первый момент реакции имеются только исходные вещества А и В, то уравнение изотермы принимает вид

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{0}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) - RT \ln K_p, \quad \Delta G = -\infty,$$

т.е. тенденция к протеканию прямой реакции бесконечно велика. В общем случае это не означает большую скорость реакции, весьма чувствительную к пути реакции в отличие от функции состояния системы ΔG .

Когда продукты реакции С и D присутствуют в неравновесной смеси, но

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} < K_p,$$

то $\Delta G < 0$ и прямая реакция (2.45) идет самопроизвольно. Если все реагенты взяты в их равновесном соотношении, то $\Delta G = 0$.

При $P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b = \Pi p_i^{v_i} > K_p$ из уравнения изотермы (2.46.3) следует $\Delta G > 0$ (обратная реакция идет самопроизвольно). Наконец, если в исходной смеси присутствуют только вещества С и D, то $\Delta G = +\infty$ и бесконечно велика тенденция к протеканию обратной реакции.

Таким образом, при изменении соотношения реагентов величина ΔG изменяется от $-\infty$ до $+\infty$, и при произвольном исходном составе реакционной смеси невозможно сравнивать химическое сродство различных реакций.

С целью сравнения ΔG_T реакций и для последующих расчетов констант равновесия введена величина ΔG_T° – стандартное химическое сродство (обычно $T=298,15$ К). Величина ΔG_T° соответствует условию, что один про- бег ($\xi=1$) реакция совершает в достаточно большой системе, в которой исходные вещества и продукты находятся в стандартных состояниях ($\mu_i = \mu_i^\circ$). В качестве стандартных наиболее целесообразно выбирать такие состояния, в которых фугитивности f_i в газах или активности a_i

в растворах для всех компонентов равны единице. Тогда из уравнений изотермы (2.46.1) и (2.46.2) при $\ln \Pi p_i^{v_i} = 0$ следуют соотношения

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{f,T} \quad \text{и} \quad \Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{a,T},$$

аналогичные выражениям (2.47.1) и (2.47.2).

Для газовых смесей при невысоких давлениях (идеализированный газ) в качестве стандартного принимается состояние, в котором парциальные давления каждого компонента равны 1 атм.* (101325 Па), а общее давление газовой смеси в атм равно числу газообразных компонентов. Тогда изотерма (2.46.3) принимает вид

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{p,T}. \quad (2.47.3)$$

Для компонентов в растворах неэлектролитов и для растворителя электролитов в качестве стандартного состояния выбирают состояние чистых веществ ($a_i=1$, $x_i=1$) обычно при стандартных условиях, а для растворенного вещества – электролита принимают состояние предельного разбавления ($\gamma_{\pm}=1$, $c \rightarrow a$) или при моляльности 1 моль/1 кг растворителя [6].

Стандартное химическое сродство ΔG_{298}° зависит от природы реагентов и является функцией состояния системы. Независимыми переменными состояния являются температура, давление и числа молей всех реагентов (метод Гиббса – Гельмгольца) или химическая переменная (метод де Донде – Пригожина).

Значения ΔG_{298}° вычисляются для реакции $\sum v_i A_i = \sum v_i' A_i'$, по формуле

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum v_i' \Delta G_{f,298,A_i'}^\circ - \sum v_i \Delta G_{f,298,A_i}^\circ, \quad (2.51)$$

где $\Delta G_{f,298}^\circ$ – стандартная энергия Гиббса при образовании 1 моля вещества из простых веществ, наиболее устойчивых в стандартных условиях (для них $\Delta G_{f,298}^\circ = 0$, как и $\Delta H_{f,298}^\circ = 0$).

Значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ для многих веществ табулированы [12-16], что с использованием уравнений (2.51),

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (2.52)$$

и стехиометрического уравнения позволяет находить стандартные изменения энергии Гиббса ΔG_{298}° и ΔG_T° при химических реакциях.

Такое единообразие с введением стандартных состояний и сродства ΔG_T° , отражающего только специфику реагентов, весьма полезно, но приводит к некоторым усложнениям, связанным с различием физического смысла величин ΔG_T° и ΔG_T° неравенств $\Delta G_T^\circ < 0$ и $\Delta G_T^\circ < 0$, равенств $\Delta G_T^\circ = 0$ и $\Delta G_T^\circ = 0$.

* Согласно рекомендации IUPAC(1997г.) стандартные условия для газов : давление 1 бар(10⁵Па), температура 273.15К(0 °С).

Смысл величин ΔG_T° и $\Delta G_T = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}$ можно уяснить с помощью следующей схемы. На рис. 2.3 изображена в общей форме зависимость величины G от степени полноты газовой реакции ξ при изотермическом переходе от чистых веществ (G_1) при $p_i = 1$ атм. к чистым продуктам реакции (G_2) при $p_i' = 1$ атм. В каждой точке кривой $G-\xi$ наклон касательной определяет $(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \Delta G_T$ для реакционной смеси данного состава.

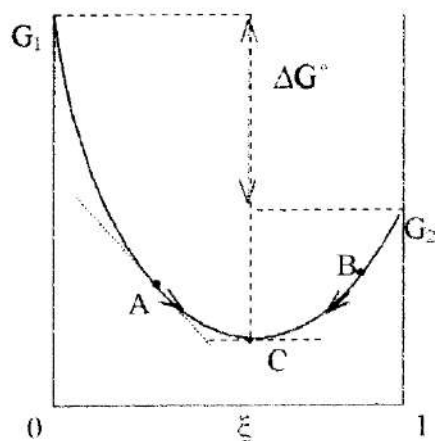


Рис.2.3.

Величина ΔG_T изменяется от $-\infty$ ($p_i' = 0$) через нуль (химическое равновесие) до $+\infty$ ($p_i = 0$). Из рис. 2.3 видно, что реакция в любой смеси (например, в смеси А или В), отличающейся по составу от равновесной (смесь С), сопровождается убылью энергии Гиббса. *Стандартное изменение $\Delta G_T^\circ = G_2 - G_1$ определяет меру термодинамической удаленности исходных веществ в стандартном состоянии от продуктов реакции также в стандартном состоянии.* Наличие в уравнениях изотермы реакции слагаемого, содержащего логарифм константы равновесия, связано только со способом вычисления ΔG_T° и совсем не означает, что ΔG_T определяет изменение энергии Гиббса при изотермическом переходе от неравновесной к равновесной смеси. В действительности ΔG_T *характеризует непосредственно нереализуемый процесс перехода от набора чистых исходных веществ, имеющих заданные неравновесные давления p_i (фугитивности f_i , активности a_i) к набору чистых продуктов реакции с заданными неравновесными p_i' (f_i' , a_i') [2].* Это следует из общей постановки задачи, но указанная ошибка при толковании смысла изотермы реакции встречается нередко.

Имея значения ΔG_T° вместо ΔG_T , строго говоря, нельзя пользоваться критериями (2.33) и (2.34) для суждения о направлении химических процессов в заданных нестандартных состояниях и условиях. Неравенство $\Delta G_T^\circ < 0$ согласно (2.47.1-2.47.3) означает, что константа равновесия при данной температуре больше единицы. Конечно, если все реагенты находятся в стандартном состоянии ($a_i = a_i^\circ = 1$) прямая реакция является самопроизвольной. При $\Delta G_T^\circ < 0$ реакцию можно направить и в обратную сторону, если изменить соответствующим образом исходные активные массы реагентов. Действительно, в соответствии с уравнением изотермы реакции (2.46.2) при достаточно низких неравновесных активностях исходных веществ a_i получим неравенства $\prod a_i^{v_i} / \prod a_i^{y_i} > K_a$, $\Delta G_T > 0$ при $\Delta G_T^\circ < 0$. Для обеспечения неравенства $\Delta G_T < 0$ в нестандартном состоянии должно иметь место $\Delta G_T^\circ \ll 0$ ($K_a \gg 1$, в равновесной системе преобладают продукты реакции). Напротив, при $\Delta G_T^\circ \gg 0$ и $K_a \ll 1$ в равновесной системе преобладают исходные вещества (равновесие смещено влево).

Равенство $\Delta G_T^\circ = 0$ ($K_a = 1$) не является в отличие от $\Delta G_T = 0$ критерием химического равновесия в заданных условиях. Однако температура T^* , при которой $\Delta G^\circ = 0$ (изменяет знак), является характерным параметром данной реакции [17]. При $T = T^*$ и для стандартного состояния всех компонентов реакции ($a_i = a_i^\circ = 1$) разность энергий Гиббса продуктов и исходных веществ равна нулю, т.е. $G_2^\circ - G_1^\circ = 0$ (см. рис. 2.2). Температуру T^* можно оценить, используя приближенное соотношение Улиха

$$\Delta G_T^\circ \cong \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ, \quad (2.52.1)$$

получаемое из (2.52) при допущении постоянства ΔH° и ΔS° в интервале температур 298... T . Принимая $\Delta G_T^\circ = 0$ в (2.52.1), находим

$$T^* \cong \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ}, \quad (2.52.2)$$

где ΔH_{298}° – стандартное изменение энтальпии (Дж); ΔS_{298}° – стандартное изменение энтропии (Дж/К) для одного пробега реакции.

Характер температурной зависимости стандартной энергии Гиббса $\Delta G^\circ(T)$ определяется знаком и величиной стандартного энтропийного эффекта реакции (см. рис. 2.4), причем характеристическая температура T^* ($\Delta G^\circ = 0$) может отсутствовать (например, для CO_2)

Уравнение (2.47.3) можно представить в виде

$$K_{p,T} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right).$$

.С учетом соотношений (2.52) и (2.47.3) после преобразований получим уравнение

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right),$$

отражающее противоположное влияние на константу равновесия энтальпийного и энтропийного эффектов. Первый показатель степеней в отличие от второго сильно зависит от температуры, и соответственно *при низких температурах решающее значение имеет ΔH° , при высоких $-\Delta S^\circ$* . Из последнего уравнения следует, что константа химического равновесия зависит от природы реагентов (ΔH° и ΔS°) и весьма чувствительна к изменению температуры (при $\Delta H^\circ \neq 0$).

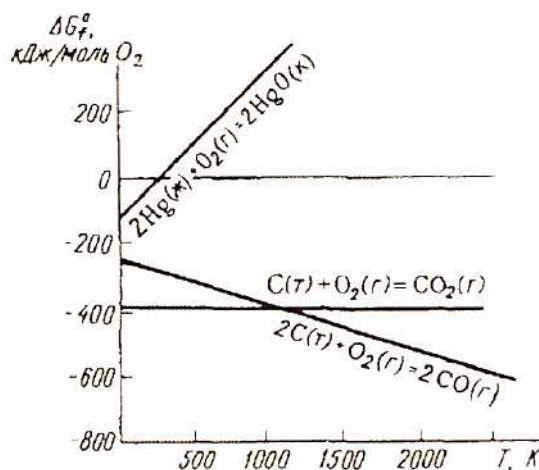


Рис.2.4. Температурные зависимости стандартной энергии Гиббса $\Delta G_{f,298}^\circ$ образования оксидов $\text{HgO}(\text{к})$, $\text{CO}(\text{г})$ и $\text{CO}_2(\text{г})$ [9].

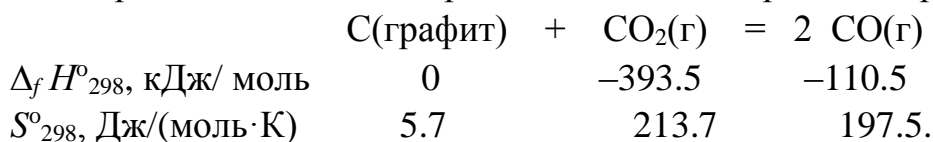
С учетом соотношения (2.52) уравнения изотермы химической реакции типа (2.46) можно представить в общем виде

$$\Delta_r G = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ + RT \ln \Pi_i,$$

где первое слагаемое (стандартная энтальпия реакции) при невысоких температурах определяется изменением энергии химических связей при реакции. Вклад второго слагаемого (энтропийный фактор реакции $T\Delta_r S^\circ$) увеличивается с ростом температуры (сложные молекулы и кристаллы распадаются на более простые молекулы, ионы и атомы). Третье слагаемое $RT \ln \Pi_i$, определяемое произведением заданных неравновесных концентраций или парциальных давлений компонентов, формально изменяется от $-\infty$ до $+\infty$, но реально в лабораторных и технологических процессах ограничено сверху, например, концентрации в растворах до нескольких моль/л.

Таким образом, положение химического равновесия реально определяется стандартным изменением энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ при реакции[4].

Пример 10. По справочным данным $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} (см. ниже) вычислить стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ при 298 К реакции



При какой абсолютной температуре величина $\Delta_r G^\circ$ реакции изменяет знак? Зависимостями ΔH° и S° от температуры пренебречь[11].

Решение. Используя следствие из закона Гесса, вычисляем стандартный энергетический эффект реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{реакции}) = \Delta_r H^\circ_{298} = 2(-110.5) - (-393.5 + 0) = 172.5 \text{ кДж.}$$

Вычисляем стандартный энтропийный эффект реакции:

$$\Delta S^\circ_{298}(\text{реакции}) = \Delta_r S^\circ_{298} = 2(197.5) - (213.7 + 5.7) = 175.6 \text{ Дж/К.}$$

Находим стандартное изменение энергии Гиббса реакции:

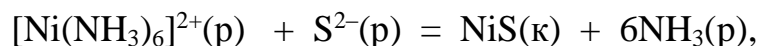
$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \Delta_r S^\circ_{298} = 172.5 - 298 (175.6 \cdot 10^{-3}) = 120.2 \text{ кДж} > 0$$

(угарный газ CO не образуется при 25 °C).

Используя приближенное соотношение (2.52.2), вычисляем абсолютную температуру T^* , при которой величина $\Delta_r G^\circ$ реакции изменяет знак:

$$T^* = \Delta H^\circ_{298}(\text{реакции}) / \Delta S^\circ_{298}(\text{реакции}) = 172.5 / 175.6 \cdot 10^{-3} = 982 \text{K} (709 \text{ °C}).$$

Пример 11. Определить направление самопроизвольной реакции при 25°C в гетерогенной системе



если начальные концентрации C_o $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{p}) = 0.01 \text{M}$, $C_o(\text{S}^{2-}) = 10^{-4} \text{M}$, $C_o(\text{NH}_3) = 1 \text{M}$, константа нестойкости K_n $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ равна $1.8 \cdot 10^{-9}$, константа(произведение) растворимости $K_s^\circ(\text{NiS}) = 3.2 \cdot 10^{-19}$.

Решение. Способ 1. Используем представление о константе равновесия как математическом пределе непрерывной функции, заданной изменяющимся при реакции произведением концентраций растворенных веществ.

Находим константу гетерогенного химического равновесия указанной системы при 25°C :

$$K_c = [\text{NH}_3]^6 / ([\text{S}^{2-}] \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = K_n / K_s^\circ = 5.6 \cdot 10^9.$$

Вычисляем произведение начальных концентраций реагентов :

$P_o = C_o(\text{NH}_3)^6 / (C_o [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \cdot C_o(\text{S}^{2-})) = 1 \cdot 10^6$. Так как $P_o < K_c$, то текущее произведение концентраций P_i может приблизиться к константе равновесия K_c как к своему пределу в результате прямой реакции .

Способ 2. Вычисляем константу гетерогенного равновесия K_c и произведение начальных концентраций P_o аналогично способу 1. Используем уравнение(2.46.5) изотермы химической реакции $\Delta G = RT(\ln P_c^{v_i} - \ln K_c)$ для определения знака нестандартного изменения энергии Гиббса ΔG прямой реакции :

$$\Delta G = 8.314 \cdot 298.15(\ln 10^6 - \ln 5.6 \cdot 10^9) = -21394 \text{ Дж} < 0.$$

Согласно второму закону термодинамики , прямая реакция в заданной системе является самопроизвольной при 25°C(энергия Гиббса уменьшается) Для обратной реакции $\Delta G = +21394 \text{ Дж} > 0$.

2.5. Смещение химического равновесия.

Принцип Ле Шателье

В отличие от заторможенных (ложных) равновесий *устойчивые (истинные) равновесия имеют следующие обязательные признаки:*

- 1) Состояние системы неизменно во времени при отсутствии внешних воздействий;
- 2) Система следует за изменением внешнего воздействия, сколь угодно малым (количественная связь);
- 3) Состояние системы не зависит от направления прихода к истинному равновесию.

Термодинамически равновесие определяется как наиболее вероятное (предельное) в данных условиях состояние неизолированной системы ($G_{p,T} = G_{\min}$ или $A_{v,T} = A_{\min}$); в изолированной системе при равновесии $S = S_{\max}$. *Кинетически* равновесие определяется как состояние, в котором скорости прямой и обратной реакций равны.

Равновесное состояние характеризуется постоянством состава системы и подвижностью равновесия при внешнем воздействии. Влияние параметров состояния на химическое равновесие в качественной форме *описывается принципом Ле Шателье** (1884 г.), или *Ле Шателье -Брауна*

Если на систему, находящуюся в истинном равновесии, оказывается внешнее воздействие (изменение температуры, давления, концентрации веществ и т. п.), то равновесие смещается в направлении того процесса, который ослабляет эффект произведенного воздействия.

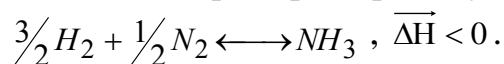
Противодействуя изменению условий, система переходит из одного состояния равновесия в другое, отвечающее новым условиям. Это связано с

* А. ЛЕ ШАТЕЛЬЕ – французский физико-химик.

тем, что внешнее воздействие в разной степени изменяет скорости двух противоположных процессов.

Принцип Ле Шателье применим к истинным химическим и фазовым равновесиям, кроме кажущихся (ложных) равновесий.

Рассмотрим качественно влияние основных факторов на химическое равновесие, используя в качестве примера обратимую газовую реакцию



Влияние температуры. В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает смещение равновесия в направлении эндотермической ($\Delta H > 0$) реакции (разложение аммиака). Охлаждение смещает равновесие в направлении экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), сопровождающегося выделением теплоты (синтез аммиака). Соответственно изменяется константа равновесия (см. ниже). *Степень смещения равновесия зависит от абсолютной величины $|\Delta H|$.*

Влияние давления. Сжатие реакционной смеси смещает равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема системы (синтез аммиака, так как $\overline{\Delta V}_{\text{газа}} < 0$); понижение давления вызывает сдвиг равновесия в направлении процесса с увеличением объема системы (разложение аммиака, $\overline{\Delta V} > 0$). Соответственно изменяются константа химического равновесия K_x (2.49) и равновесные молярные доли x_i реагирующих компонентов газовой смеси.

Влияние инертных газов. Введение в реакционную смесь или образование при реакции инертных газов действует так же, как и понижение давления, поскольку понижаются парциальные давления реагирующих веществ. Следует отметить, что в данном случае в качестве инертного газа рассматривается газ, не участвующий в реакции. В системах с уменьшением числа молей газов инертные газы смещают равновесие в сторону исходных веществ. Поэтому в производственных процессах с образованием или накоплением инертных газов требуется периодическая продувка газопроводов.

Чем меньше абсолютное значение ΔV , тем меньше влияние давления на равновесие. *При $\Delta v_{\text{газа}} = 0$ давление при невысоких значениях не влияет на положение равновесия,* (например, в газофазной системе $N_2 + I_2 \longleftrightarrow 2HI$).

Влияние концентрации. Введение в равновесную систему дополнительного количества реагента вызывает смещение равновесия в том направлении, в котором его концентрация уменьшается. Добавление исходных веществ $H_2(N_2)$ усиливает прямую реакцию (синтез аммиака), добавление про-

дукта реакции NH_3 смещает равновесие в обратном направлении (разложение аммиака). Новое состояние химического равновесия устанавливается при других значениях равновесных концентраций, но соотношение между ними, определяющее константу равновесия, остается неизменным при постоянной температуре для данной реакции. *Степень смещения равновесия при добавлении реагента зависит от величины его стехиометрического коэффициента в уравнении реакции.* Смещение равновесия вправо можно осуществить также удалением продуктов из реакционной зоны, связывая их в малодиссоциирующие, труднорастворимые или нелетучие вещества.

Реакции между веществами, находящимися в различных агрегатных состояниях, протекают на поверхности раздела фаз. Если в гетерогенной равновесной системе какое-то вещество находится в твердом состоянии, то добавление в систему этого вещества не приведет к смещению равновесия, так как активность этого вещества постоянна и не зависит от его массы. Химическая реакция в любой неживой или живой системе самопроизвольно протекает только в направлении, ведущем к достижению равновесия.

В закрытых лабораторных и промышленных системах, как правило, может происходить обмен с окружающей средой только энергией. Что касается живых систем, то микро- и макроэко системы являются открытыми системами, так как они обмениваются с окружающей средой как энергией, так и веществом. Существующие или возникающие равновесия в живых системах являются условно равновесными или квазиравновесными. Однако для них также выполняется принцип Ле-Шателье Брауна.

2.5.1. Уравнения изобары и изохоры химической реакции

Количественно состояние химического равновесия характеризуется термодинамической константой равновесия. Используя для обратимой газовой реакции изотерму Вант-Гоффа и уравнение Гиббса - Гельмгольца

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_{f,T} , \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G_T^\circ}{\partial T} \right)_P .$$

после дифференцирования по температуре и преобразований можно вывести [1–3] *уравнение изобары химической реакции (изобара Вант-Гоффа).*

$$\left(\frac{\partial \ln K_{f,T}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (2.53)$$

. Аналогично получают уравнение *изохоры химической реакции (изохора Вант-Гоффа):*

$$\left(\frac{\partial \ln K_{c,T}}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U_T^\circ}{RT^2} ,$$

где $K_{с,Т}$ – константа химического равновесия, выраженная через молярности реагентов в растворе.

Проанализируем уравнение (2.53) с позиций его соответствия принципу Ле Шателье. Допустим, что для равновесия (2.45) прямая реакция является экзотермической ($\Delta H < 0$), а обратная – эндотермической ($\Delta H > 0$). Тогда на основании (2.53) можно сделать следующие выводы:

1. В случае экзотермического процесса производная от логарифма константы равновесия по температуре при постоянном давлении будет отрицательной

$$\left(\frac{\partial \ln K_{f,T}}{\partial T} \right)_P < 0 \quad .$$

Следовательно, при увеличении температуры константа равновесия будет уменьшаться.

2. Для обратной эндотермической реакции производная от логарифма константы равновесия по температуре при неизменном давлении будет положительной

$$\left(\frac{\partial \ln K_{f,T}}{\partial T} \right)_P > 0 \quad .$$

Следовательно, с ростом температуры константа равновесия будет увеличиваться. Как видно, результаты анализа уравнения изобары Вант-Гоффа находятся в согласии с выводами, которые на качественном уровне можно сделать исходя из принципа Ле Шателье

Рассмотрим наиболее простой случай, когда в рассматриваемом интервале температур энергетический эффект химической реакции от температуры не зависит $\Delta H \neq f(T)$. Тогда, разделив в уравнении (2.53) переменные

$$\int d \ln K_{f,T} = \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \int \frac{1}{T^2} \cdot dT \quad ,$$

после интегрирования получим

$$\ln K_{f,T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + const \quad . \quad (2.54)$$

Выражению (2.54) соответствует эмпирическое уравнение

$$\ln K_{f,T} = A - \frac{B}{T} \quad , \quad (2.55)$$

где $A = const$ (постоянная интегрирования), а $B = \frac{\Delta H_T^\circ}{R}$.

График уравнения (2.55) в координатах $\ln K_{f,T} = f(1/T)$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным B .

Из уравнения (2.47) следует, что

$$\ln K_{f,T} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}, \text{ тогда } -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = A - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT},$$

откуда после преобразований получим

$$A = \frac{\Delta S_T^\circ}{R}. \quad (2.56)$$

Для небольшого интервала температур ($T_2 - T_1 \leq 100 \text{ K}$) выполняется уравнение

$$\ln (K_{T_2}/K_{T_1}) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.54.1)$$

являющееся определенным интегралом уравнения изобары (2.53).

Влияние общего давления на химическое равновесие. В общем случае зависимость константы равновесия K_a от давления выражается соотношением $(\partial \ln K_a / \partial p)_T = -\Delta V^\circ / RT$, где ΔV° – стандартное изменение объема системы при данной реакции.

В изотермических условиях ($T = \text{const}$) изменение давления не оказывает влияния на состав реакционной газовой смеси, если реакция протекает без изменения объема газов ($\Delta v = 0, \Delta V^\circ = 0$). Для реакции с увеличением объема газов ($\Delta v > 0, \Delta V^\circ > 0$) при $T = \text{const}$ повышение давления приводит к уменьшению константы равновесия $K_{x,T}$ и росту содержания исходных веществ в равновесной газовой смеси (равновесие смещается влево). Если объем газов в результате реакции уменьшается ($\Delta v < 0, \Delta V^\circ < 0$), то при $T = \text{const}$ увеличение давления приводит к росту содержания продуктов реакции в равновесной газовой смеси (равновесие смещается вправо). В общем случае зависимость константы равновесия K_a от давления выражается соотношением $(\partial \ln K_a / \partial p)_T = -\Delta V^\circ / RT$, где ΔV° – стандартное изменение объема системы при данной реакции

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называют химически обратимыми и необратимыми? Привести примеры.
2. Что такое химическое равновесие? Три признака истинного химического равновесия.
3. Чем отличается кажущееся (ложное) равновесие от истинного? Привести примеры равновесий.
4. От чего зависит и не зависит термодинамическая константа химического равновесия K_a ?
5. Как связаны величины констант химического равновесия K_p, K_c и K_x для идеальной газовой смеси?

6. Уравнения изотермы химической реакции для идеальных газов и очень разбавленных растворов.
7. Как связаны константа химического равновесия и стандартное изменение энергии Гиббса при заданной температуре?
8. Какие факторы влияют на состояние химического равновесия?
9. Как формулируется закон действующих масс?
10. В чем сущность принципа Ле-Шателье? Для каких равновесий он применим? Влияние концентрации реагентов (на примере синтеза аммиака)
11. Как влияет температура на химическое равновесия? От какого энергетического эффекта зависит степень смещения изобарного равновесия?
12. Как влияет давление на состояние химического равновесия? Когда изменение общего давления газовой смеси не влияет на положение равновесия? Рассмотреть примеры синтеза иодоводорода и аммиака).
13. Каковы особенности равновесия в гетерогенных системах?
14. Что такое изобара и изохора химической реакции?
15. Как влияет величина и знак ΔH° (ΔU°) на температурную зависимость константы химического равновесия K_p , (K_c) ?

2.6. МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Константы равновесия зависят от природы реагентов и температуры. Константа K_x (x – молярная доля) зависит также от общего давления при $\Delta \nu_{\text{газ}} \neq 0$ ($K_x = K_p / p^{\Delta \nu}$). С помощью соотношения

$$-R \ln K_T = \frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta H_T^\circ}{T} - \Delta S_T^\circ \quad (2.57)$$

можно найти константу равновесия K_T при температурах, для которых известны стандартные энтропии и энтальпии образования реагентов. Рассмотрим кратко основные методы расчета констант равновесия при разных температурах.

1. Расчет констант $K(T)$ с использованием уравнения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \sum \nu_i (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i - T \sum \nu_i (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_i \quad (2.58)$$

по справочным данным $\Delta H_{f,298}^\circ$, S_{298}° , $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i$ и $(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_i$ компонентов реакций [14,17]. Здесь, как и ранее, $\nu_i > 0$ для продуктов, $\nu_i < 0$ для исходных веществ (см. далее примеры расчетов I–III).

2. Расчет $K_p(T)$ с использованием известных зависимостей $C_p(T)_i$ всех реагентов и уравнения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \quad (2.59)$$

где $\Delta C_p(T) = \sum v_i C_{p,i}$ – изменение теплоемкости системы для одного пробега реакции без фазовых переходов в интервале температур 298...Т (см. пример 1 расчета в [3]). Допуская $\Delta C_p = 0$, получаем *первое приближение Улиха*.

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_T \cong \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \quad (2.60)$$

3. Расчет $K_p(T)$ для газовых реакций по уравнению

$$R \ln K_T = \Delta \Phi_T^* - \frac{\Delta H_0^\circ}{T}, \quad (2.61)$$

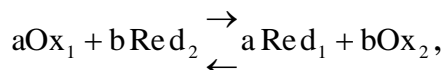
где $\Delta \Phi^* = \sum v_i \Phi_i^*$, $\Phi^* = -\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)$ – приведенный изобарно-изотермический потенциал (Φ^* –потенциал), ΔH_0° – изменение энтальпии для реакции при $P_i = 1 \text{ атм.}$ и $T = 0 \text{ К}$ [12,17].

4. Расчет $K(T)$ по известным значениям $K_{f,i}$ компонентов реакции по уравнению

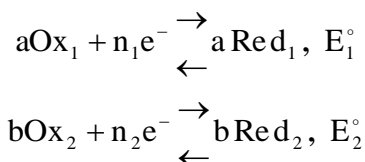
$$K = \prod K_{f,i}^{v_i}, \quad \ln K = \sum v_i \ln K_{f,i}, \quad (2.62)$$

где $K_{f,i}$ – константа равновесия реакции образования i -го химического соединения из простых веществ [17].

5. Расчет констант термодинамически обратимой окислительно-восстановительной реакции



состоящей из процессов (полуреакций)



по уравнениям

$$\ln K_T = \frac{nF\Delta E_T^\circ}{RT}, \quad \lg K_{298} = \frac{n\Delta E_{298}^\circ}{0.059}, \quad (2.63)$$

где $n = n_1 n_2$, $F=96485$ Кл/моль экв., $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = -\Delta G^\circ/nF$ – разность стандартных потенциалов полуреакций (В), Ox и Red – окисленная и восстановленная формы реагентов (см. пример IV расчета).

Для редокс-процессов с участием ионов $\text{H}^+(\text{OH}^-)$ обычно пользуются значениями реального стандартного потенциала $E^{o,r}$ и реальной константы равновесия K^r (при постоянных рН и ионной силе раствора).

Влияние температуры на константу окислительно-восстановительного равновесия можно определить, измерив ЭДС (ΔE_{298}°) соответствующего электрохимического элемента и температурный коэффициент ЭДС.

$$nF\left(\frac{\partial \Delta E^\circ}{\partial T}\right)_p = \Delta S^\circ = -\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_p. \quad (2.64)$$

При оценке влияния погрешностей определения ΔH° и ΔS° на величину рассчитываемой константы равновесия K_T следует учитывать, что это влияние характеризуется не относительными (в процентах), а абсолютными погрешностями. Определенной разности значений $\Delta H^\circ/T$ или ΔS° соответствует определенная величина отношения констант равновесия:

$$(\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ)/T = R(\ln K_1 - \ln K_2) \quad \text{или} \quad \Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ = R(\ln K_1 - \ln K_2). \quad (2.65)$$

Из (2.65) следует, что погрешность величины $\Delta H^\circ/T$ или ΔS° на 1 Дж/К изменяет искомую константу равновесия в 1.1 раза, а погрешность на 20 Дж/К – в 11.1 раза.

2.7. ПРИМЕРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

П р и м е р I

Вычислите константу равновесия газовой реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ и степень термической диссоциации HI при температурах 600, 800 и 1000 К и стандартном давлении. Используйте высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии реагентов в состоянии идеального газа [17].

Решение.

Расчет ΔG_T° и K_T проводим по уравнениям (2.58) и (2.57). Поскольку $\Delta v_{\text{газ}} = 2 - 2 = 0$, то согласно (2.49.1) константа равновесия не зависит от общего давления и $K_p = K_c = K_x = K_n$. Связь константы равновесия и степени полноты реакции ξ устанавливаем, приняв, что исходная газовая смесь содержит n_0 молей H_2 и n_0 молей I_2 . Равновесная смесь содержит по $(n_0 - \xi)$ молей H_2 и I_2 и 2ξ молей HI или по $n_0\alpha$ молей H_2 и I_2 и $2n_0(1 - \alpha)$ молей HI, где α – степень диссоциации HI. Константа равновесия синтеза HI равна:

$$K_T = \frac{4\xi^2}{(n_0 - \xi)^2} = \frac{4(1 - \alpha)^2}{\alpha^2}.$$

Решив квадратные уравнения, находим

$$\xi = \frac{n_0(K - 2\sqrt{K})}{K - 4}$$

и степень диссоциации HI (в исходном состоянии только $2n_0$ молей HI)

$$\alpha = 1 - \frac{\xi}{n_0} = \frac{2}{\sqrt{K} + 2}.$$

Результаты расчетов при $n_0 = 1$ моль представлены в табл. 2. 2.

Т а б л и ц а 2. 2

Функция (параметр) и единица измерения	Температура, К			
	600	698	800	1000
$\Sigma(H^\circ_T - H^\circ_{298})_i, \text{кДж}$	-2,23		-3,21	-3,76
$\Sigma(S^\circ_T - S^\circ_{298})_i, \text{Дж/К}$	-5,27		-6,66	-7,30
$\Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}, \text{кДж}$	-22,69	-24,85	-27,11	-31,53
$\Delta G^\circ_T, \text{кДж}$	-21,48		-24,99	-27,99
K_T	74,1	52,7 *	42,8	29,0
ξ	0,811	0,784	0,766	0,729
α_{HI}	0,189	0,216	0,234	0,271
$K_{f,T}$	87,5	60,8	45,3	29,5
K_T (2.60)	94,5	72,4	58,9	44,4

Как видно из табл. 2.2, при повышении температуры константа равновесия K_T уменьшается ($\Delta H^\circ < 0$ для синтеза HI из I_2 (г) и H_2 (г) при $T \geq 600\text{K}$), как и степень полноты реакции ξ , а степень термической диссоциации α_{HI} увеличивается. От общего давления и давления инертного газа степень диссоциации HI не зависит, но уменьшается при добавлении к исходному чистому HI продуктов диссоциации (H_2, I_2).

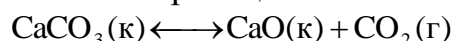
Результаты расчета K_T при $T = 698\text{K}$ согласуются с экспериментальным значением 54.4 [9]. Расчет K_T по первому приближению Улиха (2.60) дает более высокие значения (в 1,3-1,5 раза), причем различие результатов расчета усиливается при увеличении разности $T - 298$.

Как следует из табл. 2.2, полученные результаты расчета K_T согласуются с значениями термодинамической константы равновесия $K_{f,T}$, рассчитанной по уравнению [12]

$$\lg K_f = \frac{397,5}{T} - 1,45 \lg T + 0,21 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,053 \cdot 10^5}{T^2} + 5,267.$$

Пример II

По данным высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии реагентов [17] определить термодинамическую константу гетерогенного равновесия топохимической реакции



при $T = 1000$ и 1200K и температуру T^* , при которой равновесное давление диссоциации кальцита достигает 1 атм.

* Расчет по уравнению (2.54.1), при $\Delta H^\circ = -12,14\text{ кДж}$ в интервале 600–698 К; $\Delta H^\circ_{f,298,2HI} = -9,42\text{ кДж}$, $\Delta S^\circ_{f,298,2HI} = 22,11\text{ Дж/К}$.

Решение.

Особенностью данного трехфазного равновесия является отсутствие смешанных фаз (растворов). Константа равновесия $K_{p,T} = (P_{CO_2})_{равн.}$ определяет равновесное давление диоксида углерода в закрытой системе (давление диссоциации кальцита), не зависящее от количества кристаллических фаз постоянного состава $CaCO_3(к)$ и $CaO(к)$ и зависящее только от температуры.

Расчет ΔG_T° и $K_{p,T}$ проводим по уравнениям (2.58) и (2.57), используя

	$CO_2(г)$	$CaO(к)$	$CaCO_3(к)$
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	-393,51	-635,09	-1206,87
S_{298}° , Дж/(моль·К)	213,64	39,75	92,88

и высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии $CO_2(г)$, кристаллов $CaO(к)$ и кальцита $CaCO_3(к)$. Результаты расчета представлены в табл. 2.3, где приведены также экспериментальные значения давления диссоциации P_{CO_2} [17] и для сравнения вычисленные по уравнению изобары (2.54.1) для тех же температур.

Расчет температуры T^* , при которой $\Delta G^\circ = 0$, дает 1160 К; а по первому приближению Улиха (2.60) $T^* = 1111$ К. Экспериментальное значение температуры разложения кальцита ($P_{CO_2} = 1$ атм) равно 1153 К. При $T > 1153$ К и постоянном “внешнем” давлении 1 атм. разложение кальцита (при обжиге известняка) происходит самопроизвольно до полного израсходования $CaCO_3(к)$.

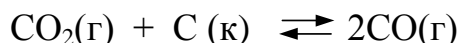
Т а б л и ц а 2.3

Функция и единица измерения	Температура, К					
	897	1000	1073	1156	1173	1200
$\Sigma(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i$, кДж		-9,12				-13,07
$\Sigma(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_i$, Дж / К		-14,26				-17,80
$\Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$, кДж	34,3	17,8	6,0	-7,3	-10,0	-14,3
ΔG_T° , кДж	38,2	22,9	12,3	0,32	-2,1	-6,05
K_p (расчет)	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,97	1,24	1,83
P_{CO_2} (опыт), атм.	$6.5 \cdot 10^{-3}$		0,265	1,005	1,30	

K_p (расчет)/ K_p (опыт)	0,92		0,95	0,97	0,95	
---------------------------------	------	--	------	------	------	--

Пример III

Рассчитать равновесный состав газовой фазы гетерогенной химической реакции



при температуре 970 К и общем давлении 1 атм, если константа равновесия K_p равна 0.9 атм [5] и исходная система содержит графит и 1 моль CO_2 . Определить равновесную молярную долю CO .

Решение.

Обозначим через x число молей превращенного CO_2 . В соответствии с уравнением реакции равновесная смесь содержит $2x$ молей CO и $(1-x)$ молей CO_2 . Общее число молей компонентов равновесной газовой фазы равно $n(\text{г}) = 1-x + 2x = 1+x$, а молярные доли CO_2 и CO равны соответственно $(1-x)/(1+x)$ и $2x/(1+x)$. Равновесные парциальные давления $P(\text{CO}_2)$ и $P(\text{CO})$ определяем как произведение общего давления на молярную долю компонента. Константа рассматриваемого гетерогенного равновесия равна

$$K_p = P^2(\text{CO})/P(\text{CO}_2) = 4x^2P_{\text{общ}}/((1-x)^2) = 0.9.$$

Учитывая, что общее давление газовой смеси равно 1 атм, получим уравнение

$$3.1x^2 + 1.8x - 0.9 = 0.$$

Решая уравнение, находим $x(\text{CO}_2) = 0.32$. Тогда равновесная молярная доля CO будет равна $2 \cdot 0.32 / (1 + 0.32) = 0.48$.

Пример IV

Рассчитать термодинамические константы $K_{a,298}$ окислительно-восстановительных равновесий в водных растворах $\text{Э}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Э}^- + 2\text{Fe}^{3+}$, где $\text{Э}_2 = \text{Cl}_2(\text{г}), \text{Br}_2(\text{ж}), \text{I}_2(\text{к})$, используя стандартные потенциалы $E_{298}^\circ(\text{В})$: 1,358; 1,065; 0,536 и 0,771 редокспар соответственно $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$, $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. При каком исходном соотношении молярностей $C_{\text{I}^-} \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} / C_{\text{Fe}^{2+}}$ возможно самопроизвольное окисление йодом ионов Fe^{2+} ?

Решение.

Расчет константы равновесия $K_a = \left(\frac{a_{\text{Э}^-}^2 \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Э}_2} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2} \right)_{\text{равн}}$

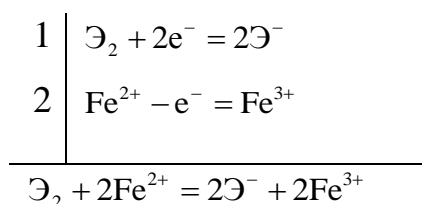
при стандартных условиях проводим по уравнению (2.63)

$$\lg K_{a,298} = \frac{n\Delta E^\circ}{0,059},$$

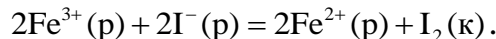
где $n = 2$, $\Delta E^\circ = E_{\text{Э}_2/2\text{Э}^-}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$. Результаты расчета представлены в табл. 2.4,

где приведены также значения стандартного химического средства ($\Delta G_{298}^\circ = -2F\Delta E_{298}^\circ$) для одного пробегга ($\xi = 1$) реакции.

В процессе превращения число электронов, принятых молекулами Э_2 , равняется числу электронов, отданных ионами Fe^{2+} :



Если исходным является стандартное состояние ($a_{\text{Э}_2} = a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{Э}^-} = a_{\text{Fe}^{3+}} = 1$), то $\text{Cl}_2(\text{г})$ и $\text{Br}_2(\text{ж})$ самопроизвольно окисляют ионы $\text{Fe}^{2+}(\text{р})$ ($\Delta G^\circ \ll 0$), а $\text{I}_2(\text{к})$ не может самопроизвольно окислять их. Самопроизвольно протекает обратная реакция, а именно



Т а б л и ц а 2.4

Функция и единица измерения	Галоген		
	$\text{Cl}_2(\text{г})$	$\text{Br}_2(\text{ж})$	$\text{I}_2(\text{к})$
$E_{\text{Э}_2/2\text{Э}^-}^\circ$, В	1,358	1,065	0,536
$E_{\text{Э}_2/2\text{Э}^-}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$, В	0,587	0,294	-0,235
$\Delta G_{298\text{реакции}}^\circ$, кДж	-113,3	-56,7	45,4
K_a	$7,2 \cdot 10^{19}$	$8,7 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

В равновесном состоянии преобладают соответственно Cl^- и Fe^{3+} , Br^- и Fe^{3+} ($K_a \gg 1$), I_2 и Fe^{2+} ($K_a \ll 1$).

Используя уравнение изотермы реакции (2.46.2) при $a_{\text{I}_2(\text{к})} = 1$ для разбавленных растворов ($a_i \cong C_i$), находим, что при исходном соотношении $C_{\text{I}^-} \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} / C_{\text{Fe}^{2+}} < 10^4$ возможно самопроизвольное окисление йодом ионов Fe^{2+} ($\Delta G < 0$, $\Delta E > 0$), например, при $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \text{ М}$, $C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{I}^-} = 10^{-3} \text{ М}$.

2.8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ \rightleftharpoons ВОДНАЯ СРЕДА

Согласно второму закону термодинамики при $p, T = \text{const}$ вещества самопроизвольно могут растворяться в каком-либо растворителе, если в результате этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается, т. е.

$$\Delta_s G = (\Delta_s H - T\Delta_s S) < 0$$

Здесь подстрочный индекс s (англ. solution) означает растворение. Величина $\Delta_s H$ – энтальпийный фактор, а величина $T\Delta_s S$ – энтропийный фактор растворения.

При растворении твердых веществ энтропия системы обычно возрастает ($\Delta_s S > 0$), так как растворяемые вещества из более упорядоченного состояния переходят в менее упорядоченное. Вклад энтропийного фактора ($-T\Delta_s S$), уменьшающий алгебраическую величину $\Delta_s G$ и способствующий увеличению растворимости, особенно заметен при повышенных температурах.

Растворение большинства кристаллов сопровождается поглощением энергии ($\Delta_s H > 0$), так как энергия, затраченная на разрушение кристаллической решетки, обычно не полностью компенсируется выделяющейся энергией гидратации. Растворимость таких кристаллов в воде возрастает при нагревании (нитраты калия, серебра и свинца, хлориды аммония и калия, йодид калия, сульфаты калия, свинца и др.) в соответствии с принципом Ле Шателье. Однако существуют твердые электролиты, растворимость которых при нагревании уменьшается, так как $\Delta_s H < 0$, например CaCO_3 , Ca(OH)_2 , и такие, растворимость которых при нагревании проходит через максимум ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [10].

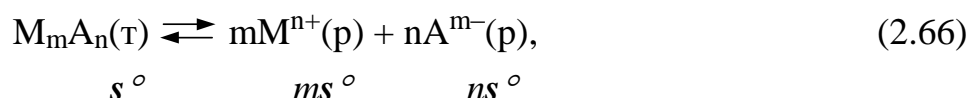
Мерой *растворимости* вещества при данных условиях является *концентрация его насыщенного раствора* (моль/л, г/л, массовые и объемные проценты *при наличии термодинамического равновесия между избытком растворяемого вещества и раствором*). Растворимость различных веществ в воде изменяется в широких пределах. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, такое вещество принято называть *хорошо растворимым* ($\Delta_s G < 0$); если растворяется менее 1 г вещества – *малорастворимым* и если менее 0,01 г вещества – *практически нерастворимым* ($\Delta_s G > 0$). Однако абсолютно нерастворимые вещества не существуют.

Растворение электролитов (кислот, оснований, солей) в воде и других полярных растворителях сопровождается диссоциацией растворенного вещества с образованием ионов. Для электролитов не предложено общей теории, предсказывающей растворимость, но известен ряд эмпирических правил [10]. Кроме химического состава и структуры, на растворимость твердых тел в воде влияют другие факторы.

Влияние давления на растворимость твердых электролитов в воде незначительно, так как при их растворении объем системы изменяется мало.

Существенное или сильное влияние на растворимость твердых электролитов оказывает химический состав водной среды (посторонние сильные электролиты, общие ионы, рН раствора, гидролиз ионов осадка и их комплексообразование)..

При равенстве скоростей растворения и осаждения между твердой фазой (осадком) и водным раствором устанавливается гетерогенное химическое равновесие



характеризуемое концентрационной (реальной) константой растворимости, или произведением растворимости

$$ПР = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = \text{const}, \quad (2.67)$$

В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение молярных концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов является постоянной величиной при данной температуре.

Зная величину ПР или $pПР = -\lg ПР$, можно вычислить растворимость малорастворимого электролита $M_m A_n$ в чистой воде

$$s^{\circ} = m+n \sqrt{\frac{ПР}{m^m n^n}}, \text{ моль / л} \quad (2.68)$$

или Ms° (г / л), где M – молярная масса электролита. Равновесные молярности катионов M^{n+} и анионов A^{m-} в насыщенном водном растворе будут равны соответственно ms° и ns° (моль / л).

Для гетерогенного равновесия (2.66) в справочниках обычно указывают *термодинамическую константу растворимости*

$$K_s^{\circ} = ПР^T = a_M^m \cdot a_A^n, \quad (2.69)$$

где $ПР^T < 1$ – величина, зависящая от температуры, давления, природы растворяемого вещества и растворителя, при ионной силе раствора

$I = \sum C_i Z_i^2 \rightarrow 0$; a_M и a_A – равновесные активности ионов M^{n+} и A^{m-} в насыщенном растворе, определяемые произведением молярности иона на его коэффициент активности f , зависящий от величины I и заряда иона Z .

Константа растворимости, определяемая выражением (2.67) через равновесные молярности ионов, называется *реальным произведением раство-*

римости PR^P . В отличие от PR^T величина PR^P учитывает электростатическое взаимодействие ионов и зависит от ионной силы раствора. Термодинамическое и реальное произведения растворимости связаны соотношением

$$PR^P = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \frac{PR^T}{f_M^m \cdot f_A^n} > PR^T. \quad (2.70)$$

Если ионы осадка в растворе вступают в конкурирующие реакции (кислотно-основные, комплексообразования), то равновесие между осадком и раствором характеризуется *условным произведением растворимости*

$$PR^Y = C_M^m \cdot C_A^n = \frac{PR^P}{x_M^m \cdot x_A^n} > PR^P, \quad (2.71)$$

выраженным через общие молярности C_M и C_A , учитывающие соответственно свободные ионы M^{n+} и их комплексы, свободные анионы A^{m-} и их протонированные формы. В выражении (2.71) x_M и x_A определяют молярные доли свободных катионов M^{n+} и анионов A^{m-} .

Величина PR^Y зависит от условий протекания конкурирующих реакций и является константой только при постоянстве этих условий (I, pH, T).

Располагая величинами PR^T , PR^P и PR^Y , можно вычислить молярную растворимость твердого электролита $M_m A_n$ в заданных условиях по формуле (2.68) с использованием соответствующей величины PR (K_s).

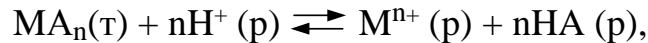
В реальных условиях на гетерогенные равновесия растворения-осаждения твердых электролитов могут оказывать существенное или сильное влияние конкурирующие равновесия протонирования и комплексообразования. В результате связывания ионов малорастворимого соединения в виде недиссоциированных форм слабого электролита (кислот, оснований, комплексов) растворимость осадков возрастает.

Влияние протонирования на растворимость солей. Если малорастворимое соединение (соль, гидроксид) содержит ионы с выраженными протолитическими свойствами, его растворимость зависит от водородного показателя (pH) кислой водной среды. Для расчета условного произведения растворимости по уравнению (2.71) необходимые значения молярной доли x_A свободных анионов A^{n-} слабой кислоты $H_n A$ определяют по обобщенному уравнению

$$x_A = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}, \quad (2.72)$$

где K_1, K_2, \dots, K_n – ступенчатые константы диссоциации слабой кислоты $H_n A$.

Для гетерогенного равновесия в кислоте-неокислителе



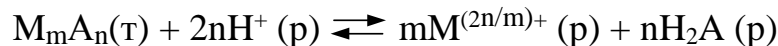
термодинамическая константа которого равна $K = K_S^0, MA_n / K_{HA}^n$, молярная растворимость солей MA_n ($A^- - F^-, CN^-, OCN^-, NO_2^-, N_3^-$ и др.) рассчитывается по уравнению

$$s^{n+1} = \frac{K_S^0}{n^n f_M^n f_A^n x_A^n} \quad (2.73)$$

с использованием выражения

$$x_{A^-} = \frac{K_{HA}}{[H^+] + K_{HA}}, \quad (2.74)$$

Для гетерогенного равновесия в кислоте-неокислителе



молярную растворимость соли, образованной анионом слабой кислоты H_2A , рассчитывают по уравнению

$$s^{m+n} = \frac{K_S^0}{m^m n^n f_M^m f_A^n x_A^n} \quad (2.75)$$

с использованием уравнения (2.72) при $n = 2$ для молярной доли x_A , где $A - S^{2-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, Se^{2-}$ и др.

Приближенные формулы расчета термодинамически равновесной растворимости могут быть выведены в зависимости от типа стехиометрии соединения $M_m A_n$ и соотношения величин pK_1 и pK_2 слабой кислоты H_2A и рН среды [10].

Влияние комплексообразования катиона на растворимость солей.

При побочной реакции комплексообразования катиона растворимость осадка соли (гидроксида, оксида) возрастает. В этом случае для расчетов по уравнениям (2.71) и (2.68) необходимо знать численное значение молярной доли $x(M)$ свободных (раскомплексованных) катионов M .

Молярную долю $x(M)$ вычисляют для известного значения равновесной молярности $[L]$ лиганда по формуле

$$x(M) = [M] / C(M) = [1 + \sum_i^n (\beta_i [L]^i)]^{-1}, \quad (2.76)$$

где $C(M) = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$ и β_i – общие концентрационные константы устойчивости (образования) комплексов ML_i

Пример 12 . Рассчитать растворимость йодида серебра в 2 М растворе аммиака.

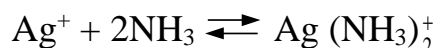
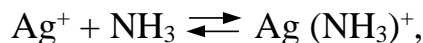
$$\text{ПР}^T (\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}; \quad \lg \beta_1 = 3,32 \quad \text{и} \quad \lg \beta_2 = 7,23$$

для аммиачных комплексов серебра.

Решение. С гетерогенным равновесием



конкурируют гомогенные равновесия в растворе



с общими константами β_1 и β_2 . Рассчитаем мольную долю свободных катионов Ag^+ по формуле (2.76)

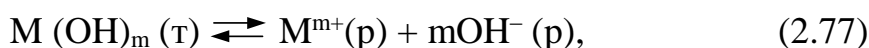
$$x (\text{Ag}^+) = (1 + 2\beta_1 + 2^2\beta_2)^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-8}.$$

Находим условное произведение растворимости AgI

$$\text{ПР}^Y = \frac{\text{ПР}^T}{x(\text{Ag}^+)} = 5,5 \cdot 10^{-9}$$

и вычисляем растворимость $s = \sqrt{\text{ПР}^Y} = 7,4 \cdot 10^{-5}$ М.

Влияние образования гидроксокомплексов на растворимость твердых гидроксидов и оксидов в водных средах. В водном растворе, насыщенном относительно малорастворимого гидроксида M(OH)_m , устанавливается гетерогенное химическое равновесие



термодинамическая константа которого определяется выражением

$$K_s^0 = \text{ПР}^T = a (\text{M}^{m+}) \cdot a^m(\text{OH}^-) = \text{const} (T). \quad (2.78)$$

Значения константы растворимости находят в справочниках, например [13] или рассчитывают [10] с использованием термодинамического соотношения

$$\lg K_s^0 = -0,175 \Delta_s G^o_{298} \quad , \quad (2.79)$$

где $\Delta_s G^o_{298}$ – стандартное изменение энергии Гиббса (кДж / моль), которое для процесса растворения (2.77) вычисляют по уравнению

$$\Delta_s G^o_{298} = \Delta_f G^o (\text{M}^{m+}) + m\Delta_f G^o (\text{OH}^-) - \Delta_f G^o [\text{M(OH)}_m]. \quad (2.80)$$

Значения $\Delta_f G^o$ образования ионов в водных растворах можно найти в

работах [12,13,16], величины $\Delta_f G^\circ$ образования аморфных и кристаллических модификаций гидроксидов при 298 К – в справочниках [12–15].

Молярную растворимость $M(OH)_m$ в чистой воде и водно-щелочной среде рассчитывают с учетом ионной силы раствора и образования моноядерных гидроксокомплексов [10] по обобщенному уравнению

$$s = C_M = \frac{K_s^0}{f(M^{m+}) f(OH^-)^m} \sum_{i=0}^n \beta_i [OH^-]^{i-m}, \quad (2.81)$$

где C_M – общая молярность всех химических форм M в насыщенном растворе; $\beta_0 = 1$, $(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i)$ – общие константы устойчивости гидроксокомплексов $MOH^{(m-1)+}, \dots, M(OH)_i^{(m-i)-}$.

Концентрацию свободных анионов OH^- и величину pH° насыщенных растворов гидроксидов или оксидов в чистой воде можно найти, решая систему трех или более уравнений [18–20] например для гидроксидов $M(OH)_2$ или оксидов MO :

$$[M^{2+}] [OH^-]^2 = K_s^0, \quad \frac{[MOH^+]}{[M^{2+}] [OH^-]} = \beta_1, \quad 2 [M^{2+}] + [MOH^+] = [OH^-] \quad (2.82)$$

с использованием метода Кардано для полученного кубического уравнения.

Пример 13. Вычислить равновесную молярность $[OH^-]$, водородный показатель pH° насыщенного раствора и молярную растворимость s° кристаллической β -модификации $Cd(OH)_2$ в чистой воде при $25^\circ C$.

K_s^0 ($\beta - Cd(OH)_2$) = $5,4 \cdot 10^{-15}$. Общие константы устойчивости гидроксокомплексов кадмия (II): $\beta_1 = 8,3 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 4,5 \cdot 10^7$, $\beta_3 = 5,0 \cdot 10^8$, $\beta_4 = 4,5 \cdot 10^8$. [10,18].

Решение. В водном растворе $Cd(OH)_2$ преобладают катионы Cd^{2+} , комплексы $CdOH^+$ и анионы OH^- . Равновесную молярность $[OH^-] = Z$ и pH° найдем, решая систему трех уравнений (2.82). Получим уравнение

$$Z^3 + pZ + q = 0,$$

где $p = -K_s^0 \beta_1$, $q = -2 K_s^0$. Используя метод Кардано, вычисляем дискриминант уравнения $D = (p/3)^3 + (q/2)^2$. При $D = 2,916 \cdot 10^{-29} > 0$ имеем один действительный корень $Z_1 = [OH^-] = 2,3 \cdot 10^{-5} M$, откуда $pH^\circ = 9,36$.

Молярную растворимость гидроксида кадмия в чистой воде вычисляем по упрощенной формуле(2.81), так как $I < 10^{-4} M$ и $f_i = 1$:

$$s^\circ = \frac{K_s^0}{[OH^-]^2} \left(1 + \frac{\beta_1}{[OH^-]} + \beta_2 + \beta_3 [OH^-] + \beta_4 [OH^-]^2 \right) = 1,3 \cdot 10^{-5} M$$

Расчет величины s° без учета комплексообразования по формуле (2.68) дает $1,1 \cdot 10^{-5}$ М (на 20% меньше).

Растворимость свежееосажденных аморфных гидроксидов выше, чем кристаллических модификаций. Растворимость последних заметно зависит от структуры, уменьшаясь при переходе к стабильным модификациям [18–20].

Влияние образования гидроксокомплексов на растворимость гидроксидов и оксидов усиливается при добавлении щелочи. Расчеты показывают [10], что при увеличении активной щелочности среды ($\text{pH} > 7$) молярная растворимость оснований $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ монотонно уменьшается (см. рис. 2.5, кривые 2 и 3).

При этом эффект сильного понижения растворимости в присутствии общих OH^- -ионов не компенсируется слабым положительным эффектом образования непрочных гидроксокомплексов MOH^+ и $\text{M}(\text{OH})_2$.

У HgO (рис.2.5), кривая б), SnO и $\text{Sn}(\text{OH})_2$, практически отсутствует отрицательный эффект общих ионов OH^- . Анализ показывает, что условиями отсутствия этого эффекта являются высокие значения константы устойчивости β_2 нейтрального комплекса $\text{M}(\text{OH})_2$ и его молярной доли в чисто водном растворе ($x^\circ \geq 0,9$). У $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ заметно понижающее (в 2 раза) влияние общих ионов OH^- на растворимость в щелочи. [10].

Расчет минимальной растворимости амфотерных гидроксидов и оксидов в водных средах. Анализ уравнения (2.81) приводит к заключению о том, что минимальная растворимость амфотерных гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_n$ наблюдается при оптимальной концентрации OH^- -ионов, когда среди равновесных частиц в растворе преобладают нейтральные комплексы $\text{M}(\text{OH})_n$. В частности, из условия максимума молярной доли $x[\text{M}(\text{OH})_2]$ получаем уравнение

$$2\beta_4 [\text{OH}^-]^4 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 - \beta_1 [\text{OH}^-] - 2 = 0, \quad (2.83)$$

приближенное решение которого с использованием метода Ньютона и констант β_i позволяет найти оптимальные значения $[\text{OH}^-]_{\text{opt}}$ и затем s_{min} по формуле (2.81).

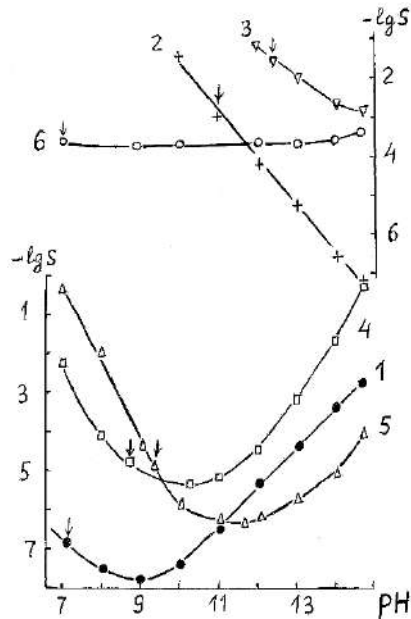


Рис. 2.5. Зависимость растворимости s (моль/л) твердых гидроксидов от водородного показателя pH водно-щелочной среды при $t = 25^\circ\text{C}$
 1 – $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$, 2 – свежеосажденный $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 3 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
 4 – $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$, 5 – $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$, 6 – $\alpha\text{-HgO}$.

Пример 14. С учетом образования мооядерных гидроксокомплексов рассчитать pH наиболее полного осаждения, минимальную и собственную растворимость в водно-щелочной среде стабильной модификации $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$. $K_s^0 = 3,3 \cdot 10^{-17}$ [10]. Общие константы устойчивости гидроксокомплексов цинка (II):

$$\beta_1 = 1,1 \cdot 10^6, \quad \beta_2 = 1,3 \cdot 10^{11}, \quad \beta_3 = 4,0 \cdot 10^{13}, \quad \beta_4 = 6,3 \cdot 10^{14}.$$

Решение. Упрощая уравнение (2.84), получим приближенное уравнение

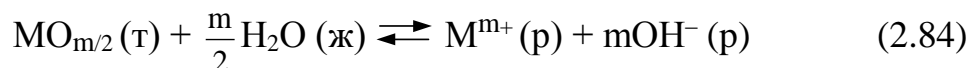
$$x(\beta_3 x^2 - \beta_1) = 0,$$

откуда $x = [\text{OH}^-] \approx 1,66 \cdot 10^{-4}$ М. Уточняя методом Ньютона найденную величину $[\text{OH}^-]$ в уравнении (2.83), получим $[\text{OH}^-]_{\text{opt}} = 1,67 \cdot 10^{-4}$ М и $\text{pH}_{\text{opt}} = 10,22$. По уравнению (2.81) находим $s_{\text{min}} = 4,9 \cdot 10^{-6}$ моль / л, или 0,5 мг / л. Молярные доли Zn^{2+} , ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, вычисленные по формуле типа (2.76), равны соответственно 0,03, 4,73, 90,45, 4,78 и 0,01 мол. %.

Собственная растворимость гидроксида $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$, определяемая равновесной молярностью нейтральных комплексов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в растворе, равна $K_s \beta_2 = 4,4 \cdot 10^{-6}$ моль / л, или 0,905 s_{min} .

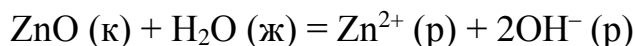
Расчет растворимости $\epsilon\text{-(ZnOH)}_2$ при $\text{pH} = 10,22$ по формуле (2.75) без учета образования гидроксокомплексов дает некорректное значение $1,2 \cdot 10^{-9}$ М (в $3,8 \cdot 10^3$ раз меньше).

Оксиды как продукты реальной или условной дегидратации гидроксидов сохраняют химические свойства последних. Основные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов химически реагируют с водой, образуя растворимые гидроксиды. Амфотерные оксиды (ZnO, BeO, SnO, PbO, Al₂O₃, Cr₂O₃ и др.) в воде практически нерастворимы, реагируют с кислотами и концентрированными щелочами, полностью или заметно растворяясь. Гетерогенное химическое равновесие растворимости твердых оксидов



характеризуется константой $K_s^r = [M^{m+}][OH^{-}]^m$, как и для гидроксидов.

Пример 15. Рассчитать растворимость в чистой воде (s°) и минимальную растворимость в водно-щелочной среде (s_{\min}) неактивной гексагональной формы ZnO при 25°C, используя константу равновесия $K_s^0 = 1,5 \cdot 10^{-17}$ [10] для реакции



и константы устойчивости гидроксокомплексов цинка (см. пример 14).

Решение. Как и в примере 13, решаем систему трех уравнений (2.82) с использованием метода Кардано для кубического уравнения. При дискриминанте $D = 5,828 \cdot 10^{-35} > 0$ имеем один действительный корень $Z_1 = [OH^{-}] = 4,78 \cdot 10^{-6}$ М, откуда $pH^{\circ} = 8,68$ и $s^{\circ} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ М, или 0,5 мг/л. В чисто водном растворе преобладают $Zn(OH)^{+}$ (57 %), $Zn(OH)_2$ (32 %) и Zn^{2+} (11 мол. %). Решая уравнение (2.83), находим $[OH^{-}]_{opt} = 1,67 \cdot 10^{-4}$ М (см. пример 14) и затем по уравнению (2.81) вычисляем $s_{\min} = 2,2 \cdot 10^{-6}$ моль / л, или 0,2 мг ZnO / л.

Влияние дисперсности твердых оксидов на растворимость. Средний эффективный радиус твердых частиц оксидов ($r \leq 25$ нм для TiO₂ и ZrO₂) следует учитывать в качестве термодинамического параметра при определении растворимости оксидов в наносостоянии. При уменьшении размера частиц увеличивается вклад поверхностной энергии в энергию Гиббса образования полиморфных модификаций оксидов.

В табл. 2.5 приведены результаты расчета $\Delta_f G_{298}^0$ нанопорошков β -TiO₂ [20] по данным микрокалориметрии растворения [21] с учетом того, что вклад энтропийного фактора $T\Delta S$ незначителен, а величина $\Delta_f G_{298}^0$ становится менее отрицательной на величину произведения ΔH_{sf} удельной поверхностной энтальпии ($0,4 \pm 0,1$ Дж/м² для анатаза β -TiO₂) на площадь поверхности F , измеренную по адсорбции азота методом БЭТ. При увеличении удельной поверхности нанокристаллических порошков TiO₂ термодинамически рассчитанная растворимость их в водных средах

монотонно возрастает, приближаясь к растворимости сухого аморфного порошка TiO_2 (рис.2.6 кривая 5).

Т а б л и ц а 2.5

Рассчитанное увеличение растворимости (s_r/s) в водных средах (pH=4÷10, $t = 25^\circ\text{C}$) нанопорошков анатаза относительно массивного кристаллического анатаза $\beta - \text{TiO}_2$ [20].

r , нм	F , $\text{м}^2/\Gamma$	$-\Delta_f G^0$	ΔH_{sf}	$\Delta_s G^0$	$\text{p}K_s^o$	Расчет (s_r/s) по формуле	
						(2.81)	(2.85)
[21]		кДж/моль					
16±4	38	882.2±1.6	1.2±0.3	378.4±1.7	66.21±0.28	1.7	1.5
11±3	53	881.6±0.9	1.7±0.9	377.9±1.0	66.13±0.16	2.0	1.8
9.3±2.6	66	881.3±1.7	2.1±0.5	377.5±1.9	66.06±0.29	2.3	1.9
5.2	150	877.5±1.3	4.8±1.2	374.8±2.4	65.39±0.22	5.8	3.2
~ 0.8	433	864.9.5±1.5	24.3±0.9	361.0±1.5	63.18±0.26	$1.8 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$

В табл. 2.5 представлено увеличение растворимости (s_r/s) в водных средах (pH=4÷10, $t = 25^\circ\text{C}$) наночастиц анатаза с средним эффективным радиусом r относительно кристаллического массивного анатаза ($r > 100$ нм), рассчитанное с использованием формулы (2.81) и по уравнению Гиббса–Оствальда–Фрейндлиха

$$\ln (s_r/s) = 2\sigma V_M / RTr , \quad (2.85)$$

где σ – поверхностное натяжение между неионной твердой фазой и жидкостью (0.279 Дж/м² для $\beta - \text{TiO}_2$), V_M – мольный объем твердой фазы (20.16 см³/ моль для $\beta - \text{TiO}_2$), s_r – растворимость сферических частиц с радиусом r высокодисперсной твердой фазы, s – растворимость твердой фазы, образованной сравнительно крупными частицами с малой положительной кривизной поверхности.

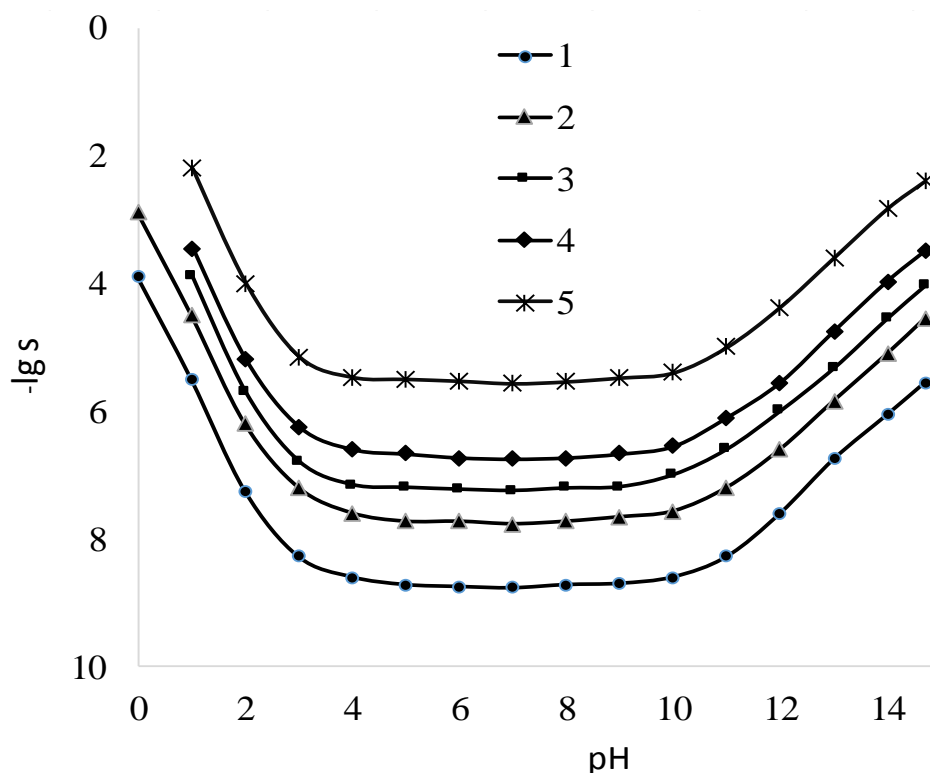


Рис.2.6. Термодинамически рассчитанная [20] зависимость растворимости s (моль/л) твердых модификаций TiO_2 от pH водной среды при 25°C .

1 – рутил $\gamma - \text{TiO}_2$; 2 – анатаз ; 3 – нанопорошок ($r=16\pm 4\text{nm}$) анатаза; 4 – нанопорошок ($r=5.2\text{ nm}$) анатаза ; 5 – сухой аморфный порошок TiO_2 .

Как следует из табл.2.5, результаты независимых расчетов влияния дисперсности порошков TiO_2 на их растворимость в водных средах удовлетворительно согласуются.

Библиографический список

1. Гамбург Ю. Д. Химическая термодинамика : учебник для высшей школы . М. : Лаборатория знаний, 2016. 237 с
2. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 319 с.
3. Школьников Е.В., Нараев В.Н., Фомичева Т.И. Основы химической термодинамики: Учебное пособие для вузов. СПб.:СПбГЛТА, 2002.132 с.
4. Чупахин А.П. Химический процесс: энергетика и равновесие. Новосибирск: НГУ, 2006. 96 с.
5. Духанин Г.П., Козловцев В.А. Термодинамические расчеты химических реакций . Волгоград : Волг-ГТУ, 2010. 96 с.
6. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. 880 с
7. Карпетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2000. 588 с.
8. Глинка Н.Л. Общая химия:учебник.М.:Интеграл-Пресс. 2006. 728 с.

9. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия: учебник. М.: Высшая школа, 2014. 752 с.

10. *Школьников Е.В.* Расчеты растворимости солей, гидроксидов и оксидов в водных средах. Методические указания для студентов и аспирантов вузов. СПб.: СПбГЛТА, 2006. 28 с.

11. *Школьников Е.В., Байдаков Д.Л.* Общая и неорганическая химия. Методические указания и контрольные задания по самостоятельной работе для студентов 1 курса. СПб.: СПбГЛТА, 2009. 40 с.

12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 2003. 240 с.

13. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганиче

14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред.

15. *Thermal Constants of Substances: Vol. 1-8 / Ed. V.S. Yungman. N.Y.: Wiley, 1999.*

16. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.

17. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с.

18. *Школьников Е.В.* Термодинамический расчет растворимости твердых гидроксидов $M(OH)_2$ в воде и щелочных средах // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. №8. С. 1271–1274

19. *Школьников Е.В.* //Термодинамическая характеристика амфотерности оксидов и гидроксидов элементов IIIA группы в водных средах Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. №12. С. 1975 –1980.

20. *Школьников Е.В.* Термодинамика растворения аморфной и полиморфных модификаций TiO_2 в кислых и щелочных средах // Журнал физической химии. 2016. Т.90. №3. С.362–366

21. *Ranade, M. R., Navrotsky, A., Zhang, H. Z. et al. Energetics of nanocrystalline TiO_2 // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America., 2002. Vol.99 (Suppl. 2).P. 6476-6481.*

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	4
1.1. Основные понятия и формулы.....	4
1.2.ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.....	9
1.3.ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ.....	11
1.4.ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ И РАСЧЕТЫ.....	13
1.4.1.Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики... ..	14
1.4.2.Выводы и следствия из закона Гесса	16
1.4.3. Примеры расчета энергетических эффектов	17
1.4.4.Энтальпийные диаграммы. Энергия химической связи.....	19
1.4.5.Энергия кристаллической решетки. Энергия атомизации.....	23
1.4.6.Энтальпия гидратации ионов.....	24
1.4.7.Зависимость энергетических эффектов от температуры. Закон Кирхгофа.....	25
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>28</i>
2.НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	29
2.1.ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.....	31
2.1.1.Энтропия и термодинамическая вероятность	32
2.1.2.Расчет изменения энтропии в различных процессах.....	33
2.1.3.Изменение энтропии при фазовых превращениях.....	34
2.2.ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ..АБСОЛЮТНАЯ ЭНТРОПИЯ ВЕЩЕСТВА.....	35
2.2.1.Изменение энтропии при химических превращениях.....	37
2.2.2.Энергия Гиббса.....	39
2.3.НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	41
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>44</i>
2.4.ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС. КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.....	45
2.4.1.Особенность гетерогенных химических равновесий.....	47
2.4.2.Уравнения изотермы химической реакции.....	47
2.4.3.Стандартное изменение энергии Гиббса.....	49

2.5.СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ.....	55
2.5.1.Уравнения изобары и изохоры химической реакции.....	57
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	59
2.6.МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИ.....	59
2.7.ПРИМЕРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ХИМИЧЕ- СКИХ РАВНОВЕСИЙ.....	61
2.8.ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНО- ВЕСИЙ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ \rightleftharpoons ВОДНАЯ СРЕДА.....	66
Библиографический список.....	76

Школьников Евгений Васильевич

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**ЭНЕРГЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие
для подготовки бакалавров по направлениям
18.03.01 «Химическая технология»,
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Отпечатано в авторской редакции с готового оригинал-макета

Подписано в печать с оригинал-макета 04.10.. 18
Формат 60 x 84/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Уч.-изд.л. 5.0 Печ. л. 5.0 Тираж 100 экз. Заказ № 160. С46

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5