

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В.А. Новоженев

ВВЕДЕНИЕ
В НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Рекомендовано Учебно-методическим
Объединением университетов
Российской федерации в качестве
учебного пособия для студентов
высших учебных заведений
по специальности 011000 «Химия»

Издательство Алтайского государственного университета
Барнаул, 2001

УДК 546 (075.8)

Н 74

Рецензенты:

кафедра неорганической и органической химии Челябинского государственного университета;

докт. хим. наук, член-корр. РАЕН А.Н. Сергеев (Томский технический университет им. С.М. Кирова)

Н 74. Новоженев В.А. Введение в неорганическую химию: Учебное пособие. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2001. с. 650

Учебное пособие предназначено для студентов химических факультетов, изучающих неорганическую химию в рамках программы для университетов. В пособии приводятся сведения об энергетике и кинетике химических реакций, о строении атома, периодической системе элементов. Рассматриваются закономерности изменения свойств по периодической системе элементов с учетом явлений кайносимметрии. Рассматриваются методы описания химической связи в молекулах и веществах, локализованные, гипервалентные, орбитально-избыточные. В пособии приведен обзор химии элементов на основании строения атомов и типов химической связи. Пособие содержит контрольные вопросы и задачи, справочный материал, необходимые при организации самостоятельной работы студентов.

©Новоженев В.А. 2001

Алтайский государственный университет, 2001

Предисловие

Учебное пособие “Введение в неорганическую химию” основано на курсе лекций по общей и неорганической химии, много лет читаемой автором для студентов химического факультета Алтайского государственного университета. Неорганическая химия – одна из фундаментальных химических дисциплин, вследствие этого изложить подробно химию элементов и их соединений очень сложно. Автор и не ставил перед собой такой задачи. С развитием химии появляется все больше и больше сведений как об элементах, так и об их соединениях. Неорганические соединения и материалы на их основе становятся все более разнообразными и находят все более широкое применение. Разрабатываются новые методы синтеза веществ, совершенствуются уже известные, открываются новые виды химических реакций с участием неорганических веществ и соединений. В практику вовлекаются все новые и новые элементы и классы неорганических веществ. Все это требует глубокого знания свойств химических элементов, закономерностей их изменения, свойств соединений элементов.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в работе над пособием преподавателям кафедры неорганической химии ЛГУ, а также профессору Д. В. Королькову и профессору Л.И. Мартыненко.

Глава I ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Логическая схема



ВВЕДЕНИЕ

Химики постоянно имеют дело с химическими процессами. Условия протекания химических реакций очень разнообразны. Одни реакции идут медленно, другие быстро. Одни реакции протекают самопроизвольно, другие – нет. Одни реакции идут с выделением тепла, для протекания других необходимо затратить энергию. Поэтому химику очень важно знать, что же лежит в основе протекания химических реакций и на основе этих знаний уметь влиять на результат процессов. Одним из самых важных понятий в химии является энергия химических реакций. Именно энергетические факторы и лежат в основе всех химических процессов.

Химические реакции являются очень сложными явлениями, и к пониманию их необходимо подходить через ряд последовательных приближений. При изучении энергетики химических реакций мы будем учитывать лишь начальное и конечное состояния процесса, не станем рассматривать путь процесса и развитие его во времени, т.е. будем использовать так называемый термодинамический подход.

Совокупность тел, выделенных из пространства, называется **системой**. Если в системе возможен тепло- и массообмен, то такая система называется **термодинамической**. Примером термодинамической системы является, например, баллон с газом. Система обычно существует в каком-либо окружении. Тот же баллон с газом в лаборатории находится в окружении других приборов и оборудования. Если система не обменивается теплотой, энергией или работой с окружением, то её называют **изолированной**.

Незамкнутая, или **открытая** система обменивается с окружающими телами массой и энергией. Система, обменивающаяся теплом и энергией с окружением, но не обменивающаяся массой, называется **замкнутой**.

Пример: К какому типу относится каждая из нижеперечисленных систем: а) стакан с водой; б) химикаты в склянке с плотно притертой пробкой; в) химикаты в вакуумированной и отпаянной колбе; г) закрытая банка с консервами; д) человек.

Решение

а) незамкнутая; б) замкнутая; в) изолированная; г) замкнутая; д) незамкнутая.

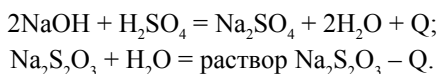
Химическая система является частным случаем термодинамической.

Система, состоящая из нескольких фаз, называется **гетерогенной** (например, лед в воде). **Гомогенная** система однофазна. **Фаза** – часть системы, имеющая поверхность раздела, при переходе через которую свойства меняются скачкообразно.

Состояние системы характеризуется **термодинамическими параметрами**: давлением, температурой, мольным объёмом (P, T, V). Через эти параметры состояние системы можно представить в виде уравнения $f(P, T, V) = 0$. Но конкретный вид уравнения состояния системы известен лишь для ограниченного числа объектов. Например, состояние идеального газа описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса: $PV = nRT$. Для большинства реальных систем такие уравнения не построены, поэтому для описания состояния систем применяют **функции состояния**, которые однозначно определяются через термодинамические параметры. Функции состояния имеют общее свойство: их значения не зависят от характера процесса, приводящего систему в данное состояние. Одной из таких функций является полная энергия системы $E = K + \Pi + U$, где K – кинетическая энергия; Π – потенциальная энергия; U – внутренняя энергия системы. При термодинамическом подходе состояние системы рассматривают при $\Pi = 0$ (система находится в относительном покое) и $K = 0$ (система изолирована от внешних сил). Тогда $E = U$.

U – **внутренняя энергия системы** – полная энергия, которая складывается из энергии движения молекул, энергии движения ядер и электронов в молекулах и атомах, внутриядерной энергии, энергии межмолекулярного взаимодействия и так далее за исключением кинетической и потенциальной энергий системы в целом. Абсолютную величину внутренней энергии измерить невозможно, да в этом и нет необходимости, так как в практике используется величина изменения внутренней энергии в результате протекания химического процесса. Внутренняя энергия является функцией состояния: её изменение в процессе не зависит от пути, а зависит от начального и конечного состояния исходных веществ и продуктов реакции. Изменение внутренней энергии можно определить экспериментально.

Все химические реакции идут с выделением или поглощением тепла, т.е. с тем или иным энергетическим эффектом:



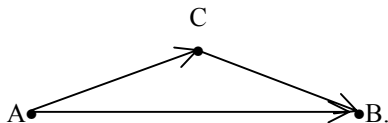
Раздел химии, изучающий энергетические эффекты реакций, называется **термохимией**. Это очень важный раздел химии, так как сведения

об энергетических эффектах реакций широко используют для расчета тепловых балансов, для выяснения реакционной способности и строения соединений, для установления направления протекания химических процессов и так далее. Часто термохимию рассматривают как раздел **термодинамики**.

В основе термохимии лежит закон сохранения энергии и массы, открытый Ломоносовым и Лавуазье, который часто называют еще **первым законом термодинамики**:

Изменение энергии системы ΔE при переходе из одного состояния в другое не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Это значит, что если система перешла из точки А в точку В, то изменение энергии не зависит от того, осуществился ли переход из точки А в точку В по пути через точку С или сразу:



Математическая формулировка первого закона термодинамики записывается так:

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

где Q – теплота или энергия процесса; ΔU – изменение внутренней энергии системы; A – работа против внешних сил.

При химических реакциях под работой внешних сил подразумевают работу против сил внешнего давления $p\Delta V$. Тогда уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$Q = \Delta U + p\Delta V, \quad (2)$$

где p – давление; ΔV – изменение объема.

Если $V = \text{const}$, т.е. объем системы не изменяется,

$$Q_v = \Delta U,$$

то, следовательно, изменение энергии системы равно изменению внутренней энергии. Но чаще всего в химии процессы идут при постоянном давлении. В этом случае ΔV – это разность между суммой объемов продуктов реакции и суммой объемов исходных веществ.

$$\Delta V = \sum V_{\text{прод.}} - \sum V_{\text{исх.}}$$

Тогда уравнение (2) примет вид:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ или}$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

$U + pV = H$, H – это **энтальпия** системы, тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

т.е. при $p = \text{const}$

$$Q_p = \Delta H = \sum H_{\text{прод.}} - \sum H_{\text{исх.}}$$

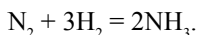
В термодинамике тепло, которое выделяется, обозначается со знаком минус, вследствие того, что система, теряя тепло, переходит в более устойчивое состояние. Отсюда

$$Q_p = -\Delta H.$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, давление, температура, объем, характеризует энергетическое состояние системы, но в нее включается энергия, затрачиваемая на преодоление внешнего давления, т.е. на работу расширения. Энтальпия не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния системы, следовательно, является функцией состояния системы.

$Q_p \approx Q_v$ для конденсированных систем (для твердых и жидких), так как изменение объема в этих случаях мало. Для газов это равенство не выполняется.

Рассмотрим процесс в газовой среде, например,



В процессе происходит изменение числа молей (4 – 2), следовательно, изменились давление системы и ее объем. По газовому закону

$$pV = nRT,$$

где n – число молей; R – универсальная газовая постоянная.

Её физический смысл можно увидеть из следующих рассуждений:

$$p\Delta V = nR(T_2 - T_1).$$

Если $n = 1$, $T_2 - T_1 = 1$, то $p\Delta V = R$. Отсюда R – это работа расширения одного моля идеального газа при нагревании его на один градус.

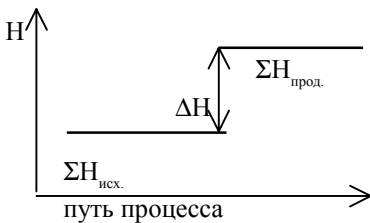
Из формулы 2 можно установить соотношение между Q_v и Q_p .

При $V = \text{const}$ $\Delta U = Q_v$. Отсюда $Q_p = Q_v + p\Delta V$ или $Q_p = Q_v + nRT$, так как $p\Delta V = nRT$.

Экспериментально величины ΔH и ΔU определяют в калориметрах. Так как энтальпия является функцией состояния, то её изменение зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути процесса. Отсюда при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

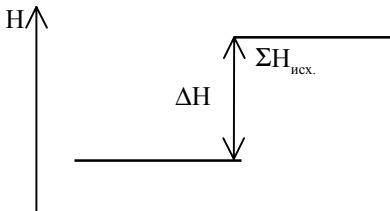
$$\Delta H_{\text{проц.}} = \Sigma \Delta H_{\text{кон.}} - \Sigma \Delta H_{\text{нач.}} \quad (3)$$

Рассмотрим какой-либо процесс, в котором происходит изменение состояния системы, и изобразим его схематически. Тепловые процессы, идущие с поглощением тепла, называются эндотермическими, а процессы, протекающие с выделением тепла, – экзотермическими. Количество выделенной или поглощенной теплоты называется тепловым эффектом реакции. В виде диаграммы вышесказанное можно проиллюстрировать следующими схемами (рис. 1.1, 1.2):



$\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{прод.}} - \Sigma \Delta H_{\text{исх.}} > 0$
 – процесс эндотермический,
 т.е. теплота поглощается, а
 величины H и U возрастают.

Рис. 1.1. Энтальпийная диаграмма эндотермического процесса



$\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{прод.}} - \Sigma \Delta H_{\text{исх.}} < 0$
 – процесс экзотермический,
 т.е. теплота выделяется, а
 величины H и U уменьшаются.

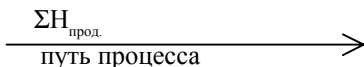
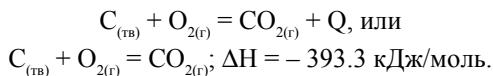


Рис. 1.2. Энтальпийная диаграмма экзотермического процесса

Химические реакции правильно писать с указанием теплового эффекта, с которым они происходят, и состояния веществ, участвующих в реакции.



Химические уравнения с указанием теплового эффекта реакции и агрегатного состояния реагентов называются **термохимическими**.

Величины ΔH и ΔU определены для многих веществ и реакций и приведены в справочниках. Надо только учитывать, что все значения в справочниках даны для **стандартных условий**: $P = 1 \text{ атм.}$, $T = 298 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Символом ΔH принято изображать не только теплоты различных изобарно-изотермических процессов (химические реакции, фазовые превращения), но и изменение энтальпии в результате изменения состояния данного объекта вследствие изменения какого-либо параметра: температуры, давления, концентрации. Зависимость изменения энтальпии от температуры определяется следующим уравнением:

$$H_T = H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} C_p dT,$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении. Теплоемкость определяется количеством теплоты, которое необходимо передать телу, чтобы повысить его температуру на один градус. Теплоемкость выражают в джоулях, отнесенных к молю и градусу, $[C_p] = \text{Дж/моль}\cdot\text{град}$. Так как теплоемкость определяет скорость поглощения теплоты при повышении температуры, для неё можно написать следующее соотношение:

$$C_p = dH/dT.$$

Это значит, что теплоемкость при постоянном давлении может быть определена как скорость изменения энтальпии при повышении темпера-

туры. Если же система находится при постоянном объеме, то теплоемкость определяется соотношением $C_v = dU/dT$.

Изменение внутренней энергии 1 моль идеального газа равно $\Delta U = 3/2RT$.

Отсюда его теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_v = 3/2R = 3/2 \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} = 12,47 \text{ Дж/моль}.$$

Теплоемкость одноатомного газа, например, гелия или неона, при комнатной температуре близка к данному значению, что указывает на правильность модели идеального газа.

Законы термохимии

В своих исследованиях термохимия опирается на следующие два закона:

Закон Лавуазье – Лапласа

Теплота образования данного соединения равна теплоте разложения его, взятой с противоположным знаком.

Действительно, сколько энергии затрачено на образование вещества, столько и должно выделиться при его разложении по закону сохранения энергии.

Теплотой образования называется количество тепла, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля соединения из простых веществ.

Например, $\Delta H_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) = -285.77$ кДж/моль. Это значит, что при образовании 1 моля воды из 2 молей водорода и 1/2 моля кислорода выделяется 285.77 кДж тепла.

Теплоты образования простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, принимаются равными нулю (графит, ромбическая сера, жидкий бром, кристаллический йод, белый фосфор).

Если вещество неустойчиво при данных стандартных условиях, то его теплота образования не будет равна нулю.

$$\Delta H_{\text{обр.озона}} = 142.26 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{\text{обр.алмаза}} = 1.847 \text{ кДж/моль.}$$

Но закон Лавуазье-Лапласа сейчас не имеет практического применения в химии. Более широко применяется закон Гесса.

Закон Гесса

Закон Гесса опирается на первый закон термодинамики, описываемый уравнением 2, имеющим важное значение для химии. Оно говорит, что теплота химического процесса при постоянном давлении является функцией состояния системы. Отсюда следует, что

Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении не зависит от пути реакции и определяется только начальным и конечным состоянием веществ, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции.

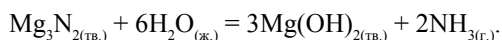
Данное выражение и называется законом Гесса. Из него следует, что теплоты реакций аддитивны так же, как аддитивны реакции, которым они соответствуют.

Из закона Гесса вытекают два следствия. Первое:

Тепловой эффект реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{гор.исх.}} - \sum \Delta H_{\text{гор.прод.}}$$

Пример: Определить тепловой эффект реакции гидролиза нитрида магния



Решение

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{обр.прод.}} - \sum \Delta H_{\text{обр.исх.}}$$

Используя справочные данные, находим теплоты образования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{обр.}} (\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{тв.})}) = -461.5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}} (\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{тв.})}) = -924.66 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}} (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}) = -285.77 \text{ кДж/моль};$$

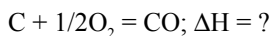
$$\Delta H_{\text{обр.}} (\text{NH}_{3(\text{г.})}) = -46.19 \text{ кДж/моль};$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta H &= [3(-924,66) + 2(-46,19)] - [-461.5 + 6(-285,77)] = \\ &= -689.86 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

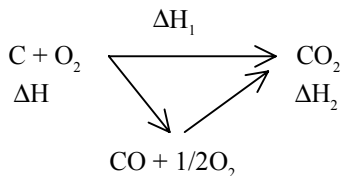
Закон Гесса позволяет определить тепловые эффекты реакций, которые невозможно или трудно измерить непосредственно.

Пример: Определить тепловой эффект реакции образования оксида углерода (II).



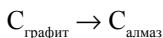
Решение

Тепловой эффект этой реакции трудно измерить непосредственно, так как при этом всегда образуется примесь соединения CO_2 . Но довольно легко измерить тепловые эффекты следующих реакций:



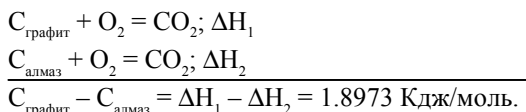
По закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2$ и, тогда $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393,3 + 282,84 = -111.29 \text{ кДж/моль}$.

Пример: Определите тепловой эффект перехода графита в алмаз.



Решение

Непосредственно измерить тепловой эффект перехода графита в алмаз практически очень сложно. Однако можно сжечь графит и алмаз по отдельности и определить тепловые эффекты этих реакций:



Закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, складывать и вычитать их, если только тепловые эффекты относятся к одинаковым условиям. При алгебраическом суммировании уравнений необходимо учитывать коэффициенты.

Таким образом, вычитая из первого уравнения второе, получаем искоемое. Переход $\text{C}_{\text{графит}} \rightarrow \text{C}_{\text{алмаз}}$ сопровождается поглощением тепла (1897,3 Дж/моль).

В качестве второго следствия из закона Гесса используется следующее положение:

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом теплот сгорания продуктов реакции: $\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.исх.}} - \sum \Delta H_{\text{сгор.прод.}}$

Под теплотой сгорания понимают тепловой эффект сгорания одного моля вещества до углекислого газа и жидкой воды для органических веществ, содержащих углерод, водород и кислород. Для остальных веществ в каждом конкретном случае указывают продукты окисления. Если же в реакции участвуют негорючие вещества, их тепловой эффект сгорания принимают равным нулю.

Первое следствие из закона Гесса имеет общее значение, второе чаще всего применяют для органических веществ.

Для многих веществ теплоты образования и сгорания приведены в таблицах. Такие таблицы получили название таблиц стандартных тепловых эффектов. Такие таблицы значительно упрощают расчеты теплот очень многих реакций, не прибегая к эксперименту (при стандартных условиях). Стандартные теплоты образования принято обозначать ΔH°_{298} . Теплоты образования некоторых веществ приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1.
Теплоты образования и энтропии некоторых веществ
при стандартных условиях

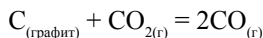
Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль	Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔH°_{298} , кДж/моль
Ag	0	43	CH ₄ (г)	-75	186
AgCl	-127	96	C ₂ H ₂ (г)	+226	200
AgNO ₃	-124	141	CO(г)	-110	198
Al	0	28	CO ₂ (г)	-393	214
Al ₄ C ₃	-208	89	COF ₂ (г)	-635	258
Al ₂ Cl ₆ (г)	-1293	444	CS ₂ (г)	+117	238
AlCl ₃ (г)	-583	322	CS ₂ (ж)	+88	151
Al ₂ O ₃	-308	190	Ca	0	42
AlN	-318	20	CaC ₂	-62	70
Al ₂ O ₃	-1675	51	CaCO ₃	-1207	92
Al(OH) ₃	-1295	70	CaH ₂	-175	42
Al ₂ S ₃	-509	96	CaO	-635	40
Al ₂ (SO ₄) ₃	-3441	239	Ca(OH) ₂	-985	83
As	0	36	Ca ₃ (PO ₄) ₂	-4123	236
B	0	6	CaS	-482	56
B ₂ H ₆ (г)	+35	232	Cd(г)	+112	168
B ₂ O ₃	-1272	54	Cd	0	52
B(OH) ₃	-1094	89	CdO	-258	55
Ba	0	61	CdS	-152	68
BaCO ₃	-1201	112	Ce	0	76
BaF ₂	-1192	96	Cl ₂ (г)	0	223

Ba(NO ₃) ₂	-979	214	ClO ₂ (г)	+104	257
BaO	-607	70	Cl ₂ O(г)	+76	266
BaSO ₄	-1458	132	Cl ₂ O ₇ (г)	+287	565
Be	0	10	Co	0	30
BeO	-607	14	Cr	0	24
BeS	-235	34	Cr ₂ O ₃	-1141	81
Bi	0	57	Cs	0	85
Bi ₂ S ₃	-156	200	Cs ₂ S	-344	146
Br ₂ (ã)	+31	245	Cu	0	33
Br ₂ (ж)	0	152	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	-1048	222
C	0	6	CuCl	-136	87
CuCl ₂	-216	108	H ₂ SO ₄ (ж)	-814	157
Cu(NO ₃) ₂	-310	192	H ₂ Se(г)	+30	219
CuO	-156	43	H ₂ Te(г)	+99	229
Cu ₂ O	-171	92	Hg(г)	+61	175
Cu ₂ S	-79	121	Hg(ж)	0	76
F ₂ (ã)	0	203	HgCl ₂	-225	146
Fe	0	27	Hg ₂ Cl ₂	-266	192
Fe ₃ C	+24	108	I ₂ (г)	+62	261
FeO	-266	57	I ₂ (ж.)	+22	137
Fe ₂ O ₃	-824	87	I ₂	0	116
FeS	-101	60	In	0	58
FeS ₂	-174	53	InCl	-186	95
Fr	0	94	InCl ₃	-617	138
Ga	0	41	Ir	0	35
Ge	0	31	K	0	65
GeO ₂	-555	55	KCl	-437	82
GeS	-69	66	KClO ₃	-399	143
GeS ₂	-189	87	KClO ₄	-433	151
H(г)	+218	115	KF	-569	67
H ₂ (г)	0	131	KO ₂	-284	117
HBr(г)	-36	199	K ₂ O	-363	94
HCN(ж)	+110	113	K ₂ O ₂	-440	120
HCl(г)	-92	187	KOH	-425	79
HClO ₄ (ж)	-41	188	Li	0	29
HF(г)	-271	174	Li ₃ N	-198	38
HI(г)	+24	206	Mg	0	33
HNO ₃ (ж)	-174	156	MgCO ₃	-1096	66
H ₂ O(г)	-242	189	Mg ₃ N ₂	-461	88
H ₂ O(ж)	-286	70	MgO	-601	27
H ₂ O ₂ (г)	-137	233	Mn	0	32
H ₂ O ₂ (ж)	-187	110	MnO ₂	-520	53
H ₃ PO ₄ (ж)	-1267	201	Mo	0	29
H ₃ PO ₄	-1279	110	O ⁻ (г)	+101	158

N ₂ (r)	0	192	O(r)	+249	161
NF ₃ (r)	-133	261	O ₂ ⁺ (r)	+1172	205
NH ₃ (r)	-46	192	O ₂ (r)	0	205
N ₂ H ₄ (r)	+95	238	O ₃ (r)	+143	239
N ₂ H ₄ (ж)	+50	122	OH ⁺ (r)	+1318	183
NO(r)	+91	211	OH(r)	+39	184
NO ₂ (r)	+33	240	OH ⁻ (r)	-134	171
N ₂ O(r)	+82	220	P	0	33
N ₂ O ₃ (r)	+83	312	P ₂ (r)	+144	218
N ₂ O ₅ (r)	+11	356	P ₄ (r)	+60	280
N ₂ O ₄ (ж)	-19	209	P ₄ O ₁₀	-2984	229
N ₂ O ₄ (r)	+9	304	Pb	0	65
Na	0	51	PbO	-219	66
NaCl	-411	72	PbO ₂	-277	72
NaF	-577	51	PbS	-101	91
NaO ₂	-260	116	PbSO ₄	-920	149
Na ₂ O	-418	75	Rb	0	77
Na ₂ O ₂	-510	95	S(r)	+279	168
NaOH	-425	64	S	0	32
Na ₂ S	-372	77	S ₂ (r)	+128	228
Na ₂ SO ₃	-1090	146	SO ₂ (r)	-297	248
Na ₂ SO ₄	-1388	149	SO ₃ (r)	-396	257
Ni	0	30	SO ₃	-455	52
NiO	-240	38	Sb	0	46
Si	0	19	Sb ₂ S ₃	-158	182
SiO ₂	-912	41	Se	0	42
Sn	0	52	TiCl	-204	111
SnCl ₄ (r)	-471	366	TiCl ₃	-315	325
SnCl ₄ (ж)	-511	259	V	0	29
SnO	-286	56	W	0	33
SnO ₂	-581	52	WO ₃	-843	76
Sr	0	53	Zn	0	42
SrO	-604	54	ZnO	-351	44
Ti	0	31	ZnS	-209	58
TiCl ₄ (r)	-761	352	Zr	0	39
TiCl ₄ (ж)	-805	252	ZrI ₄ (r)	-356	447
TiO ₂	-944	64	ZrI ₄	-485	257

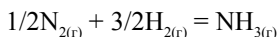
Примечание: В таблице обозначены газообразные и жидкие состояния веществ, остальные вещества – твёрдые.

Тепловые эффекты в первом приближении достаточно мало чувствительны к изменению температуры и давления. Так, например, для реакции



тепловой эффект при 500° равен 173,6 кДж/моль, а при 1500° – равен 165,3. Изменение температуры на 1000 градусов привело к изменению теплового эффекта на величину 8 кДж. Но следует иметь в виду, что при большом перепаде температур теплоты реакций уже нельзя принимать как постоянные. Различие будет тем больше, чем больше разница в сумме теплоемкостей продуктов и исходных веществ.

Еще меньшее влияние оказывает изменение давления. Так, для реакции



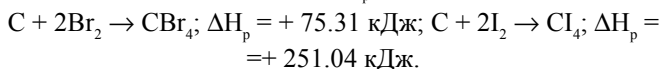
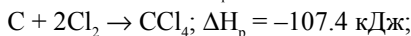
различие между тепловым эффектом при 1 атм и при 500 атм составляет около 5%.

Направленность химического процесса

Для химиков очень важно знать направление химического процесса, на какой стадии может остановиться данная химическая реакция, возможно ли вообще протекание химической реакции при смешении двух или более веществ.

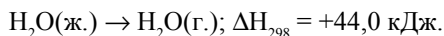
Одним из первых признаков, определяющих направление химической реакции, был принцип Бергто:

Чем больше тепловой эффект реакции, тем более устойчивое вещество образуется. Это хорошо подтверждается на примере реакций углерода с галогенами



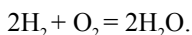
Тепловой эффект уменьшается от –920.48 кДж до +251.04 кДж, и в этом ряду действительно уменьшается устойчивость соединений: CI_4 разлагается уже при 170 °С. Чем больше ΔH (чем отрицательнее величина), тем более вероятно протекание реакции. Особенно хорошо принцип Бергто подтверждается для реакций, идущих практически до конца (необратимых), для которых обратные процессы провести практически невозможно. Но принцип Бергто выполняется далеко не всегда и далеко не всегда объясняет протекание химических реакций. Если бы принцип

Бертло был правилен и энтальпия системы реагирующих веществ уменьшалась в любом самопроизвольно идущем процессе, равновесие должно было бы достигаться при минимальном значении энтальпии, так как все самопроизвольные процессы идут в сторону установления равновесия. Но известно много исключений из принципа Бертло. Одним из таких примеров является испарение воды при парциальном давлении, меньшем, чем давление насыщенных паров воды при данной температуре:



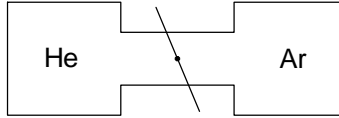
При испарении происходит поглощение теплоты. Если бы принцип Бертло был справедлив, то все газы самопроизвольно конденсировались в жидкость, а все жидкости самопроизвольно превращались в твёрдые вещества, так как энтальпии в этих процессах уменьшаются. Аналогично, растворение хлорида аммония в воде является самопроизвольным и сильно эндотермическим процессом; добавление воды к твёрдому хлориду аммония вызывает такое резкое понижение температуры, что чистая вода на поверхности пробирки замерзает. Но никогда не наблюдали самопроизвольного перехода раствора хлорида аммония в твёрдое состояние.

На основе принципа Бертло нельзя объяснить течение обратимых реакций, которые при одних условиях идут в прямом направлении, а при других условиях – в обратном. Так, реакция водорода с кислородом обратима:



При 600 °С эта реакция идет в прямом направлении со взрывом, а при 4000 °С идет разложение воды. Из этих примеров следует, что для объяснения направления протекания химических реакций нужны какие-то другие факторы.

Рассмотрим процесс, в котором энтальпия не меняется, т.е. $\Delta H = 0$. Возьмем два изолированных сосуда с инертными газами при одинаковых условиях



При открывании перегородки газы перемешиваются и равномерно распределяются по двум сосудам. За счет чего же произошло распределение газа, ведь $\Delta H = 0$? До открытия перегородки система была упорядочена – каждый газ был в своём сосуде. После открытия заслонки газы самопроизвольно перемешались, и система стала менее упорядоченной. Объяснение этого и других подобных явлений стало возможным после введения Р. Клаузиусом ещё одной функции состояния системы – **энтропии S**.

Энтропия – это мера беспорядка или хаотичности в системе.

Когда газы были каждый в своем сосуде, то система была упорядочена. При перемешивании газов беспорядок в системе увеличился, т.е. увеличилась энтропия. Так как изменение энтальпии системы равно нулю, то это значит, что перемешивание привело к более хаотичному распределению энергии. Протекание химических реакций всегда сопровождается перераспределением энергии либо от химической системы окружению, либо от окружения химической системе. Отсюда следует, что при химической реакции всегда происходит изменение энтропии. И это изменение необходимо учитывать при решении вопроса о направлении химического процесса. Откуда же появился термин “энтропия”?

Заметив, что все виды энергии превращаются в тепло, которое переходит ко всем более холодным телам и, в конечном итоге, рассеивается в окружающем пространстве, излучаясь затем в мировое пространство, естествоиспытатели ввели понятие “энтропия” как меру рассеяния энергии. Чем больше рассеивается энергия, тем больше растет энтропия.

Энергия и энтропия – слова греческого происхождения. “Эн” означает “в” или “содержащаяся”, “эрг” – корень слова “работа”, а “тропе” – “превращение”. Выбор этих терминов обозначал желание отразить в них сущность соответствующих им понятий: изменение энергии изолированной системы $\Delta E = E_1 - E_2$ выражает максимальное количество работы W_{\max} , которую система теоретически могла совершить (например, пар в цилиндре) переходя из состояния 1 в состояние 2. Изменение энтропии $\Delta S = S_1 - S_2$ означает ту часть $Q = T\Delta S$ запаса энергии ΔE , которая в реальных условиях перехода при T° окружающей среды

превращается в тепло, рассеивается, уменьшая величину действительной работы до $W_p = W_{\max} - T_0 \Delta S$. Р. Клаузиус, предлагая в 1865 г. термин “энтропия”, писал, что употребил его для большего сходства со словом “энергия”, так как обе соответствующие этим названиям величины близки по физическому смыслу.

Изменение энергии системы определяется только разностью ее значения в начальном и конечном состояниях перехода, поэтому энергию называют функцией состояния системы. Энтропия тоже является функцией состояния системы, но количество тепла $Q = T \Delta S$, выражающее потерю энергии, зависит от характера протекающего процесса, так как от него зависит количество тепла, рассеивающегося вследствие прямой теплоотдачи системы в окружающую среду. Поэтому-то и реальная работа тоже зависит от характера процесса и никогда не бывает равной теоретической, т.е. изменению энергии.

Опыт свидетельствует, что все процессы в реальных условиях сопровождаются трением и теплообменом с окружающей средой. Это приводит к увеличению энтропии в изолированных системах. В открытых системах энтропия может изменяться под действием внешних сил. Это дало возможность Р. Клаузиусу, В. Томсону и другим исследователям сформулировать новый закон – закон возрастания энтропии (второй закон термодинамики): *какие бы изменения ни происходили в реальных изолированных системах, они всегда ведут к увеличению энтропии.*

Однако этот закон, основанный на околоземных наблюдениях, Р. Клаузиус распространил на всю Вселенную. Он утверждал, что через какой-либо промежуток времени вся энергия, имеющаяся на Земле и в других частях Вселенной, приведет к выравниванию температуры и к полному прекращению превращений энергии – к “тепловой смерти Вселенной”.

Ограниченность действия закона возрастания энтропии была доказана австрийским физиком Л. Больцманом в 1871 г. Исходя из того, что теплота есть энергия беспорядочного хаотичного движения частиц вещества, он на основе молекулярно-кинетической теории показал, что закон возрастания энтропии не применим ко Вселенной, потому что он справедлив лишь для статистических систем, состоящих из большого числа хаотически движущихся (или хаотически расположенных) объектов, поведение которых, определяемое изменением параметров состояния (для газов – это давление, температура, объем), подчиняется законам теории вероятностей. Возрастание энтропии таких систем указывает лишь на наиболее вероятное направление протекания процессов. И не

исключается возможность маловероятных событий, называемых флуктуациями, когда энтропия уменьшается. Этот вывод Больцман сделал на основе прямой связи, которую он установил между энтропией и термодинамической вероятностью состояния рассматриваемой системы, т.е. числом микросостояний – распределений частиц в пространстве по скоростям и энергиям, с помощью которых может быть осуществлено данное макросостояние, определяемое соответствующими параметрами состояния. М. Планк привел открытую Больцманом зависимость между энтропией S и термодинамической вероятностью ω к виду $S = k \ln \omega$, где $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Поскольку беспорядок всегда вероятнее, чем относительный порядок, то можно записать приведенное выше выражение несколько иначе: $S = k \ln D$, где D – количественная мера беспорядка в системе. Разбилась тарелка, сгорели дрова в печи и так далее – энтропия увеличивается и становится максимальной, когда для данной системы наступает максимальный беспорядок. Следовательно, с понижением температуры упорядоченность системы растет, соответственно уменьшается энтропия. Это позволило немецкому физико-химику В. Нернсту предположить, что с приближением абсолютной температуры к нулю энтропия тоже стремится к нулю. Это выражение известно как “тепловая теорема Нернста”, или **третий закон термодинамики**. Основываясь на этом законе, за нулевую точку отсчета энтропии любой системы можно принимать ее максимальную упорядоченность.

Проблему направленности химических процессов решает **второй закон термодинамики**, который имеет несколько формулировок. Но главная идея этого закона заключается в том, что в любой изолированной системе с течением времени самопроизвольно идут те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии. Закон этот, как уже мы указывали выше, сформулирован Клаузиусом, Томсоном и др.

Пример: Пусть в сосудах находятся две молекулы **A** и **B**. Они могут распределяться равномерно (молекула **A** – в одном сосуде, молекула **B** – в другом) и могут собраться в одном сосуде. При этом в первом случае будет два микросостояния (молекула **A** в одном, **B** – в другом сосуде), а во втором случае – одно микросостояние. И поэтому первый случай в

два раза более вероятен, чем второй. Если взять 4 молекулы, то будет 6 микросостояний равномерного распределения и только одно микросостояние для распределения в одном сосуде, т.е. равномерное распределение в 6 раз более вероятно, чем распределение всех молекул в одном сосуде.

При 6 молекулах равномерное распределение уже в 20 раз более вероятно. Число микросостояний, с помощью которого осуществляется данное макросостояние вещества, называют вероятностью его состояния (ω), т.е. ω – число различных способов реализации данного состояния вещества. Следовательно, равномерное распределение молекул более вероятно, и процессы, ведущие к нему, идут самопроизвольно и сопровождаются увеличением энтропии. Данное макросостояние тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно осуществляется.

Уравнение, связывающее вероятность и энтропию, имеет следующий вид:

$$S = R/N \ln \omega, \text{ или } S = k \ln \omega,$$

где R – универсальная газовая постоянная; N – число Авогадро; ω – число микросостояний, которым осуществляется данное макросостояние (термодинамическая вероятность); k – постоянная Больцмана.

$S = R \ln \omega$, если энтропию отнести к одному молю вещества.

Энтропия, как мера рассеянной энергии, измеряется количеством энергии, отнесенной к молю вещества и температуре, т.е. размерность энтропии – $[S] = \text{энергия}/(\text{моль} \cdot \text{градус}) = \text{джоуль}/(\text{моль} \cdot \text{градус}) = \text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$.

Для любых самопроизвольных процессов $\Delta S_{\text{полн.}} > 0$, где полное изменение энтропии в химическом процессе определяется выражением

$$\Delta S_{\text{полн.}} = \Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окр.}}$$

Таблица 1.2
Стандартные молярные энтропии некоторых веществ

Твердые вещества	S , Дж/моль*К	Жидкость	S , Дж/моль*К	Газы	S , Дж/моль*К
C(алмаз)	2,4	H ₂ O	69,9	H ₂	131,0
Cu	33,1	Hg	76,0	CH ₄	186,2
				H ₂ O	189,0

SiO ₂	41,8	Br ₂	156,6	O ₂	205,0
CuO	43,5	C ₂ H ₅ OH	160,7	CO ₂	213,6
I ₂	116,8	C ₆ H ₆	173,3	Cl ₂	233,0
CuSO ₄ •5H ₂ O	360,2	CHCl ₃	201,8	NO ₂	239,9

Энтропия одного моля вещества при стандартных условиях называется стандартной молярной энтропией. Стандартные молярные энтропии простых веществ не равны нулю. Стандартные энтропии многих веществ приводятся в справочниках. Для некоторых веществ стандартные молярные энтропии даны в таблице 1.1, 1.2.

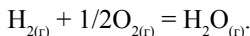
Энтропия является функцией состояния системы, а следовательно, её изменение в процессе химической реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum S_{298(\text{прод.})}^{\circ} - \sum S_{298(\text{исх.})}^{\circ}$$

Пример: Вычислить изменение стандартной молярной энтропии для реакции сгорания одного моля водорода при 298 К.

Решение

Уравнение реакции горения водорода имеет вид



Отсюда изменение энтропии в реакции находим, с учётом данных таблицы 1.2, по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) - S_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(\text{r})}) - 1/2 S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{r})}) = \\ &= 189,0 - 131,0 - 1/2 \cdot 205,0 = -44,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \end{aligned}$$

В этом примере изменение энтропии оказывается отрицательным. С одной стороны, это легко объяснимо, так как в результате реакции произошло уменьшение количества газообразных продуктов. Но, с другой стороны, известно, что реакции горения являются экзотермическими процессами. Отсюда следует ожидать увеличения, а не уменьшения энтропии. Известно также то, что горение водорода в кислороде при 25 °С после инициирования реакции далее происходит самопроизвольно и с большой скоростью. Следовательно, изменение энтропии должно быть положительным? Оказывается, совсем не обязательно. Второй закон термодинамики требует, чтобы при самопроизвольном процессе возрастала суммарная энтропия системы и ее окружения. Рассчитанное значе-

ние изменения энтропии относится к данной химической системе, содержащей исходные вещества и продукты. Изменение энтропии равно отношению энергии, переданной в виде теплоты Q , к абсолютной температуре, т.е.

$$\Delta S = Q/T.$$

Это изменение может быть отнесено либо к системе, либо к её окружению. Но имеется одно условие: тепловая энергия Q должна передаваться обратимым путём. В термодинамике обратимым процессом называется такой процесс, который проводится бесконечно медленно, так чтобы он всё время находился в состоянии равновесия. В экзотермических процессах энергия, теряемая системой, равна энергии, приобретаемой окружением. В эндотермическом процессе энергия, приобретаемая системой, равна энергии, теряемой окружением. Отсюда можно написать

$$Q_p(\text{система}) = -Q_p(\text{окружение}).$$

При постоянном давлении энергия, передаваемая в виде теплоты в ходе химической реакции, равна изменению энтальпии

$$\Delta H = Q_p(\text{система}).$$

Тогда $\Delta S_{\text{окружение}} = -\Delta H/T$.

Суммарное изменение энтропии при протекании химической реакции равно сумме изменений энтропий системы и окружения

$$\Delta S_{\text{полн.}} = \Delta S_{\text{сист.}} + \Delta S_{\text{окр.}}$$

С учетом этого можно вычислить суммарное изменение энтропии в реакции горения водорода в кислороде

$$\Delta S = \Delta S_{\text{сист.}} - \Delta H_{\text{гор.}}/T.$$

По условию задачи $T = 298 \text{ K}$, $\Delta S_{\text{сист.}} = -44,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Стандартная энтальпия сгорания водорода, по данным таблицы 1.1, равна $\Delta H_{\text{гор}}^{\circ} = -285,8 \text{ кДж/моль} = -285,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$. Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{полн.}}^{\circ} &= (-44,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}) - \frac{-285,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}}{298 \text{ K}} \\ &= +914,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}. \end{aligned}$$

Таким образом, несмотря на то, что изменение энтропии в реакции отрицательно, полное изменение энтропии, которым сопровождается протекание реакции, положительно, что удовлетворяет второму закону термодинамики.

Наименьшей энтропией должны обладать вещества при абсолютном нуле температуры. Но не для всех веществ при абсолютном нуле энтропия равна нулю, а только для веществ с очень правильной кристаллической структурой, близкой к идеальной.

Энтропия растет с увеличением температуры и уменьшается с увеличением давления. Так, при 500 К и атмосферном давлении $S(\text{NH}_3) = 212,1$, а при этой же температуре и давлении в 300 атмосфер $S(\text{NH}_3) = 46,4$ Дж/моль·К.

Таблица 1.3

Энтропия воды в различных агрегатных состояниях

Состояние воды	S°_{298} , Дж/моль·К
Лед	39,3
Жидкость	69,9
Пар	188,7

Энтропия всегда увеличивается при переходе жидкого или твёрдого вещества в газ и усложнении молекул (табл. 1.3,-1.5). Так, энтропия атомарного кислорода меньше, чем энтропия диоксида и триоксида серы.

Таблица 1.4

Изменение энтропии веществ в различных агрегатных состояниях

	Вещество			
	Na (тв.)	Br ₂ (ж.)	I ₂ (тв.)	CH ₃ OH (ж.)
S° (тв. или ж.), Дж/моль·К	51,0	152,3	117,0	127,0
S° (г.), Дж/моль·К	153,6	245,4	260,6	236,0

Таблица 1.5

Значения энтропии при увеличении сложности состава молекул

	Атомарный кислород	SO₂	SO₃
S°, Дж/моль•К	161	248	257

Чем тверже вещества, тем меньше энтропия: $S_{\text{pb}} = 65$; $S_{\text{w}} = 33$ и $S_{\text{алмаз}} = 2,4$ Дж/моль•К.

Энтропия возрастает при растворении твёрдых или жидких веществ в воде или другом растворителе:

	CH₃OH(ж.)	HCOOH(ж.)	NaCl(тв.)
S°(тв. или ж.), Дж/моль•К	127,0	129	72,4
S (р-р в воде), Дж/моль•К	132,3	164	115,4

Энтропия уменьшается при растворении газов в жидкости:

	F₂	Cl₂	Br₂	I₂	O	O₂	O₃
S°(г.), Дж/моль•К	203	223	245	261	161	205	238

При прочих равных условиях энтропия возрастает при увеличении массы вещества:

	F₂	Cl₂	Br₂	I₂	O	O₂	O₃
S°(г.), Дж/моль•К	203	223	245	261	161	205	238

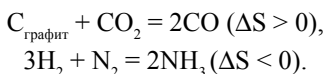
При возрастании массы атома или молекулы происходит увеличение расстояния между их энергетическими уровнями. Следовательно, более массивный атом или молекула имеют больший набор разрешённых квантовых состояний и отсюда большую вероятность W . А так как энтропия связана с вероятностью (см. формулу Больцмана), то у более массивных частиц энтропия выше.

Энтропия растёт с увеличением сложности химического состава вещества:

Вещество	NaCl	MgCl₂	AlCl₃	CuSO₄	CuSO₄•H₂O	CuSO₄•5H₂O
-----------------	-------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	--	---

$S^\circ(\text{тв.}),$ Дж/моль • К	72,4	89,5	167	113	150	305
---------------------------------------	------	------	-----	-----	-----	-----

В химических реакциях об изменении энтропии можно судить по изменению объема системы в ходе реакции:



Таким образом, на направление химической реакции влияют два фактора: ΔH и ΔS . Величина ΔH указывает на стремление частиц к объединению, к порядку, а ΔS – наоборот, т.е. энтальпия стремится уменьшиться, а энтропия – увеличиться. Из соотношения величин этих факторов и решается вопрос о том, в каком направлении будет протекать химическая реакция. Если $\Delta S = 0$, то система находится в состоянии с минимумом энергии, а если $\Delta H = 0$, то это состояние системы является наиболее неупорядоченным. В экзотермических процессах движущая сила – энтальпия, но в эндотермических большую роль играет энтропия.

Размерности энтальпии и энтропии не совпадают ($[\Delta H] = \text{Дж/моль}$, $[\Delta S] = \text{Дж/(моль град)}$), поэтому сравнивать их значения нельзя. Для сопоставления величин берут не ΔS , а $T\Delta S$, и сравнивают эту величину с ΔH . Если $\Delta H = T\Delta S$ или $\Delta H - T\Delta S = 0$, то система находится в равновесии.

$\Delta H - T\Delta S = \Delta G$ – изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса. Именно ΔG и характеризует работоспособность системы.

Если $\Delta G < 0$, то реакция идет в прямом направлении, и чем более отрицательна величина ΔG , тем более энергично идет реакция. При $\Delta G > 0$ реакция в прямом направлении самопроизвольно не идет. Равновесие в системе определяется значением $\Delta G = 0$.

Величина и знак изобарно-изотермического потенциала зависят от соотношения ΔH и $T\Delta S$. Так, значение изобарно-изотермического потенциала $\Delta G < 0$ может быть в следующих случаях:

1. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ – процесс будет идти, если ΔH по абсолютной величине будет больше, чем $T\Delta S$ (реакция может идти самопроизвольно при низких температурах).

2. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ и тогда $\Delta G < 0$, реакция идет.

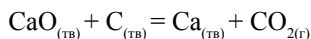
3. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$. В данном случае реакция идет, если вклад энтропийного фактора велик, т.е. при высоких температурах.

При $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$, и реакция не должна идти самопроизвольно.

Несмотря на то, что величина свободной энергии Гиббса определяет направление процесса, абсолютно уверенно говорить о направлении протекания реакции можно лишь в том случае, если абсолютное значение ΔG велико. При малой абсолютной величине ΔG нельзя однозначно судить о возможности протекания реакции, так как ΔG зависит и от других факторов, например, от температуры, концентрации.

При высоких температурах значение энтропийного фактора возрастает, а это может привести к изменению направления реакции.

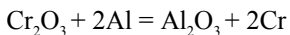
Если $\Delta G > 0$, то вещество получают косвенным путем, оно термодинамически неустойчиво и существует благодаря другим, так называемым кинетическим факторам. Так, для реакции восстановления оксида кальция углеродом при стандартных условиях



величины изменения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала имеют положительное значение:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 635.1 - 110.5 = 524.6 \text{ кДж/моль}, \Delta H > 0; \\ \Delta G &= -137.24 + 604.17 = 466.93 \text{ кДж/моль}, \Delta G > 0.\end{aligned}$$

Отсюда следует, что при нормальных условиях эта реакция самопроизвольно не идет, но при высоких температурах ее протекание вполне возможно. А вот для реакции восстановления оксида хрома алюминием



величина изобарно-изотермического потенциала имеет значение меньше нуля:

$$\Delta G = -1669.42 + 1142.23 = -527.19 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, термодинамически эта реакция должна идти, но для того, чтобы она пошла на самом деле, необходима высокая температура.

Изобарно-изотермический потенциал является функцией состояния системы, а это значит, что изменение изобарного потенциала, так же как и изменение энтропии и энтальпии системы, не зависит от пути процесса. Отсюда

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{прод.}} - \sum \Delta G_{\text{исх.}}$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала можно вычислить по изменениям стандартных энтальпий и энтропий.

Пример: Вычислить изменение стандартной свободной энергии Гиббса при 298 К для реакции термического разложения карбоната кальция, если известно, что $\Delta H_{298} = +178$ кДж/моль, а $\Delta S_{298} = 164$ Дж/моль К. При какой температуре возможно протекание этой реакции?

Решение

Уравнение реакции разложения карбоната кальция имеет вид



1) Находим изменение свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) по формуле

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{прод.}} - \sum \Delta G_{\text{исх.}} = 178 \cdot 10^3 - 298 \cdot 164 = 130 \text{ кДж/моль.}$$

Так как реакция самопроизвольно может протекать при $\Delta G < 0$, а для нашей реакции эта величина больше нуля, то при 298 К реакция самопроизвольно не должна протекать.

2) Для определения температуры, при которой возможна реакция, использует выражение

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} < 0 \text{ или}$$

$$\Delta H_{298} < T \Delta S_{298} \text{ или } T > \Delta H_{298} / \Delta S_{298}$$

Температура, начиная с которой становится возможным самопроизвольное протекание данной реакции, определяется неравенством

$$T > \frac{178 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}}{161 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}}, \text{ т.е. } T > 1106 \text{ К.}$$

Стандартной молярной свободной энергией образования называется изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании одного моля вещества из простых веществ при стандартных условиях. В таблице 1.6 приведены стандартные значения энергии Гиббса для некоторых веществ.

Таблица 1.6

Стандартные молярные свободные энергии образования

Вещество	ΔG°_{298} , кДж/моль	Вещество	ΔG°_{298} , кДж/моль
NH ₃ (г.)	-16	HCl(г.)	-95
CaCO ₃ (тв.)	-1129	HCl(водн.)	-131
Ca ²⁺ (водн.)	-553	CH ₄ (г.)	-51
CO ₃ ²⁻ (водн.)	-528	C ₂ H ₆ (г.)	-33
CO ₂ (г.)	-394	C ₆ H ₆ (ж.)	+124
CuSO ₄ •5H ₂ O(тв.)	-1880	CH ₃ Cl(ж.)	-72
H ₂ O(ж.)	-244	C ₂ H ₅ OH(ж.)	-174
H ₂ O(г.)	-229		

Контрольные вопросы

1. Почему для вычисления теплот реакций необходимо указывать агрегатное состояние реагентов и продуктов?
2. Какие уравнения называются термохимическими?
3. Какова связь между энтальпией и внутренней энергией?
4. Какие формулировки имеет первый закон термодинамики?
5. Какое свойство имеют функции состояния?
6. Какие функции состояния вам известны?
7. Как связаны тепловой эффект при постоянном давлении с тепловым эффектом при постоянном объёме?
8. Каковы ограничения применения закона Лавуазье-Лапласа?
9. В чём проявляется преимущество закона Гесса?
10. В чём проявляется отличие понятия “теплота образования” от понятия “энергия связи”?
11. Зависит ли теплота образования соединения от способа его получения?
12. Что больше: энтальпия моля воды или энтальпия моля водных паров?
13. Каким образом, согласно представлениям классической механики, энтропия связана с теплотой и температурой?
14. Почему энтропия кристалла меньше, чем энтропия того же вещества в газообразном состоянии?

15. Почему растворение вещества приводит к увеличению энтропии, а растворение газа – к ее уменьшению?

16. ?

17., ... ?

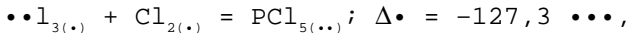
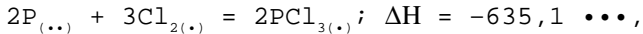
18. ... ?

19. ... ?

20. ?

.....

1.:



.....
..... 298 К.

2., ... ?

.....: а) $\Delta U = Q$; б) $\Delta U = -A$; в) $\Delta U = 0$;

г) $\Delta U = Q - A$.

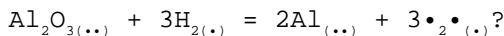
3.,:

$TeO_{2(s)}$, $SeO_{2(s)}$, $SO_{2(s)}$.

4. ... ?

..... (20 К) 286,2 К
..... 1 ΔU

5.



6. (II) • CH_{4(•)} • • • • •
 298 •?

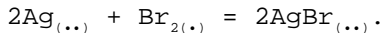
7.:

?

8.

- a) $2\text{CO}_{(•)} + \bullet_{2(•)} = 2\bullet_{2(•)}i$
-) $\text{Mg}_{(••)} + \text{Cl}_{2(•)} = \text{MgCl}_{2(••)}i$
-) $\bullet_{1(••)} = \bullet_{1(•)}i$
-) $\bullet\text{H}_{4(•)} + 2\bullet_{2(•)} = \bullet_{2(•)} + 2\bullet_{2(•)}$

9.



..... 25 •?

?

10.
 $\bullet\text{H}_{4(•)} + 2\bullet_{2(•)} = \bullet_{2(•)} + 2\bullet_{2(•)}$

.....

?

?

.....

1.
 1975. •. 10-74.
2.
 •. 131.
3.
 1988. •. 155.

4.,,
..... .: ..., 1982. ..2. .. 5.
5.,
..... .:, 1981. .. 161.
6.,
..... .: ...-... .., 1991. .. 392-05.