

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Программа, методические указания и контрольные задания
по разделам «Основы химической термодинамики»
и «Химическое равновесие» для студентов заочной формы
обучения специальностей 1-47 02 01 «Технология полиграфических
производств», 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»,
1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ,
материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология»,
1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля
качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды
и рациональное использование природных ресурсов»,
1-57 01 03 «Биоэкология»**

Минск 2009

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я7
Ф50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова

Рецензент

доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники,
кандидат химических наук *Н. П. Иванова*

Физическая химия : программа, методические указания и контрольные задания для студентов заочной формы обучения специальностей 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», 1-57 01 03 «Биоэкология» / сост. Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова. – Минск : БГТУ, 2009. – 104 с.

ISBN 978-985-434-946-6.

Изложены основы химической термодинамики и химического равновесия – важнейших разделов курса физической химии. Возможности термодинамического метода определения свойств взаимодействующих веществ и описания химических равновесий проиллюстрированы примерами решения задач различного уровня сложности с подробными комментариями. Предлагается восемь многовариантных заданий для самостоятельной работы студентов и контроля их знаний в семестре.

Издание содержит программу для изучаемых разделов и справочные таблицы основных термодинамических характеристик веществ, необходимых для выполнения контрольных заданий.

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я7

ISBN 978-985-434-946-6 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

При изучении курса физической химии студенты химико-технологических специальностей заочного факультета Белорусского государственного технологического университета выполняют три контрольные работы. Соответственно, методические указания и контрольные задания по физической химии состоят из трех частей. Первая часть и первая контрольная работа охватывают два раздела дисциплины: «Основы химической термодинамики» и «Химическое равновесие». Вторая часть и вторая контрольная работа – раздел «Фазовые равновесия в однокомпонентных и двухкомпонентных системах», третья часть и третья контрольная работа включают в себя два раздела: «Электрохимия» и «Химическая кинетика».

Разделы курса, рассматриваемые в первой части методических указаний, являются теоретическим фундаментом ряда общепрофессиональных дисциплин и дисциплин специализации, таких как «Поверхностные явления и дисперсные системы», «Общая химическая технология», «Теплотехника химических производств», «Энергосбережение и энергетический менеджмент» и др.

Независимо от своего содержания любое направление химической технологии основывается на применении термодинамических принципов к конкретному процессу или явлению. С помощью термодинамики можно разработать и осуществить технологический процесс с максимальным выходом целевого продукта и с наименьшими экономическими затратами, заранее определить такие условия проведения процесса, при которых подавляется образование побочных веществ, в том числе вредных и токсичных, загрязняющих продукт и окружающую среду.

Задача настоящего пособия – способствовать усвоению основ химической термодинамики и химического равновесия студентами заочного факультета, получающими инженерное образование в области технологии неорганических и органических веществ, технологии полиграфических производств, охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, сертификации (оценки соответствия) продукции установленным требованиям.

В каждой части методических указаний дан основной теоретический материал, необходимый для выполнения контрольных заданий, и разобраны типовые примеры, показывающие возможности применения физико-химических закономерностей к решению практических задач.

Все контрольные работы представляют собой набор многовариантных задач, число вариантов в различных задачах может совпадать или различаться. Нужный вариант выбирается для каждой задачи отдельно по числу, составленному из двух последних цифр зачетной книжки (студенческого билета). Если это число меньше или равно числу вариантов данной задачи, то оно сразу указывает нужный вариант. Например, две последние цифры шифра 07, а задача состоит из 20 вариантов. В этом случае необходимо решать 7-й вариант задачи. Если число, составленное из двух последних цифр шифра, больше числа вариантов в задаче, то следует решать тот вариант, который равен остатку от деления этого числа на число вариантов. Например, когда две последние цифры шифра 50, а число вариантов в задаче – 23, то необходимо решать 4-й вариант задачи ($50 - (23 \cdot 2) = 4$). В том случае, когда число, составленное из двух последних цифр шифра, делится на число вариантов нацело, студент должен решать последний вариант задачи. Допустим, число, найденное по шифру, – 48, а число вариантов в задаче – 24. В этом случае следует выполнять 24-й вариант задачи. Если же две последние цифры шифра 00, то на число вариантов в задаче следует делить число 100. Например, при числе вариантов 31 студент с таким шифром зачетной книжки должен выполнять 7-й вариант задачи ($100 - (31 \cdot 3) = 7$).

Каждую задачу следует решать в той последовательности, которая соответствует перечисленным в условии задачи вопросам и заданиям. Принимаются только рукописные варианты контрольных работ, а не выполненные на компьютере с последующей распечаткой на принтере. Графики должны быть вычерчены карандашом на миллиметровой бумаге. Оси на графиках должны быть подписаны (с обязательным указанием размерностей величин, откладываемых по осям абсцисс и ординат). В решении следует приводить все промежуточные расчеты, позволяющие проследить ход решения задачи. Если в задании необходимо дать анализ какому-нибудь явлению, то ответ должен быть приведен в развернутой форме, позволяющей проследить логику рассуждений выполнявшего контрольную работу студента.

Все необходимые для вычислений справочные величины берутся либо из условия задачи, либо из приложения к данному изданию, либо из справочника [9]. Основные учебники, учебные пособия и справочники приведены в списке литературы в конце методических указаний. В конце контрольной работы необходимо указать полный список литературы, использованной студентом при выполнении контрольной работы.

ПРОГРАММА ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»¹

Предмет изучения и составные части физической химии. Фундаментальная роль физической химии в познании окружающего мира. Взаимосвязь физической химии и специальных технологических дисциплин, ее значение для химической технологии.

Раздел 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Первое начало термодинамики

Предмет изучения химической термодинамики. Химическая термодинамика как теоретическая основа для расчетов величин изменения энергии при протекании природных и технологических процессов, ее значение для разработки современных технологий. Основные понятия термодинамики. Закон сохранения и превращения энергии. Внутренняя энергия, теплота и работа. Полезная работа и работа расширения (сжатия) газа. Функции состояния и функции процесса.

Первое начало термодинамики. Энтальпия. Тепловые эффекты физико-химических процессов и химических реакций, протекающих при постоянном объеме и постоянном давлении, связь между ними. Закон Гесса, его термодинамическое обоснование. Следствия из закона Гесса, их применение для расчета тепловых эффектов химических реакций.

Понятие стандартного состояния и простого вещества в термодинамике. Стандартная энтальпия образования химического соединения из простых веществ и стандартная энтальпия сгорания химического соединения, их использование для расчета стандартных тепловых эффектов химических реакций.

Теплоемкость истинная и средняя, изохорическая и изобарическая, удельная и молярная, стандартная. Зависимость теплоемкости от температуры. Расчет теплоты, необходимой для нагревания вещества в заданном интервале температур.

Уравнение Кирхгоффа в дифференциальной и интегральной формах, его применение для расчета тепловых эффектов химических реакций.

¹ Приводится программа для тех разделов дисциплины, по которым выполняется первая контрольная работа.

1.2. Второе начало термодинамики

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Энтропия, ее основные свойства. Аналитические выражения второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Изменение энтропии как термодинамический критерий равновесия и направленности процессов в изолированных системах.

Третье начало термодинамики. Постулат Планка. Формула Больцмана. Абсолютная энтропия вещества, ее зависимость от агрегатного состояния вещества. Изменение энтропии в процессах фазовых превращений, изобарического нагревания (охлаждения) вещества, расширения (сжатия) идеального газа. Зависимость энтропии идеального газа от давления (объема). Стандартная абсолютная энтропия вещества. Расчет изменения энтропии при протекании химической реакции при различных температурах по справочным данным.

1.3. Термодинамические потенциалы, характеристические функции, химический потенциал

Объединенное выражение первого и второго начал термодинамики. Понятие о термодинамических потенциалах. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Изменения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса как термодинамические критерии равновесия и направленности процессов. Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при протекании химической реакции по таблицам стандартных термодинамических характеристик веществ.

Понятие о характеристических функциях. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса как основные характеристические функции. Уравнения Гиббса – Гельмгольца. Понятие о химическом потенциале компонента системы постоянного и переменного состава, его основные свойства. Химический потенциал идеального газа.

Раздел 2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Константа химического равновесия, ее свойства. Уравнение изотермы химической реакции

Обратимые реакции. Состояние химического равновесия, его кинетическая и термодинамическая трактовки. Понятия изменения энер-

гии Гиббса и стандартного изменения энергии Гиббса химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции, термодинамическая константа равновесия химической реакции. Свойства термодинамической константы химического равновесия K_a и констант равновесия, выраженных через парциальные давления (K_p), молярные концентрации (K_C) и молярные доли участников химической реакции (K_x). Связь между K_p , K_C и K_x . Применение уравнения изотермы химической реакции для определения термодинамической возможности протекания реакции при заданных начальных условиях. Связь термодинамической константы равновесия со стандартными термодинамическими характеристиками реакции. Расчет константы химического равновесия по таблицам стандартных термодинамических характеристик веществ.

2.2. Влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции

Зависимость константы равновесия от температуры, уравнение изобары Вант-Гоффа в дифференциальной и интегральной формах. Определение теплового эффекта и изменения энтропии при протекании реакции по экспериментальной температурной зависимости константы равновесия.

Влияние температуры, давления, концентраций (парциальных давлений) реагирующих веществ, введения индифферентных газов на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье, его термодинамическое обоснование.

2.3. Применение фундаментальных соотношений термодинамической теории химического равновесия для решения практических задач

Вычисление равновесного состава, равновесной степени превращения (диссоциации) исходных реагентов, равновесного выхода продуктов для реагирующей смеси веществ. Значение учения о химическом равновесии для выбора оптимальных условий получения целевого продукта и управления технологическим процессом.

1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия, теплота, работа. Теплоемкость

Согласно первому началу термодинамики

$$\Delta U = Q - A, \quad (1.1)$$

изменение внутренней энергии системы ΔU равно разности между количеством теплоты Q , подведенной к системе, и количеством работы A , совершенной системой над внешней средой.

Под *внутренней энергией* системы понимают сумму всех видов энергии за исключением кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии положения. *Работа* и *теплота* представляют собой способы передачи энергии, причем под работой понимают *передачу упорядоченного движения* от одной системы к другой (подъем груза, сжатие пружины, направленное перемещение заряда, т. е. электрический ток и др.), а под теплотой – в виде *неупорядоченного, хаотического, теплового движения* частиц.

В термодинамике *эндотермическими* называются процессы, идущие с поглощением теплоты ($Q > 0$), *экзотермическими* – идущие с выделением теплоты ($Q < 0$). Работа считается положительной ($A > 0$), если сама система совершает ее против сил внешнего сопротивления. Напротив, если внешняя среда совершает работу над системой, то работа считается отрицательной ($A < 0$).

Количество теплоты Q и величина работы A зависят от условий протекания процессов теплообмена и совершения работы, т. е. Q и A – это *функции процесса*. Однако их разность ($Q - A$) в процессе перехода системы из начального состояния (1) в конечное (2) не зависит от условий проведения процесса, всегда остается постоянной и численно равной изменению внутренней энергии системы в ходе этого процесса:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A.$$

	Q, A	
(1)	\rightarrow	(2)
U_1	ΔU	U_2

Внутренняя энергия системы является *функцией состояния*. Другой важной функцией состояния является *энтальпия*, связанная с внутренней энергией системы уравнением

$$H = U + pV. \quad (1.2)$$

Под *теплоемкостью* понимают количество теплоты, необходимое для нагревания некоторого определенного количества вещества на 1 К. Различают удельную и молярную теплоемкости.

Удельная теплоемкость $c_{уд}$, Дж · кг⁻¹ · К⁻¹, численно равна количеству теплоты (Дж), необходимому для нагревания единицы массы (1 кг) вещества на 1 К.

Молярная теплоемкость c , Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, численно равна количеству теплоты (Дж), необходимому для нагревания единицы количества (1 моль) вещества на 1 К.

Различают также среднюю и истинную теплоемкости.

Пусть Q – количество теплоты, израсходованное для нагрева единицы массы вещества от температуры T_1 до температуры T_2 , тогда *средняя теплоемкость* в данном интервале температур $\bar{c}_{T_1-T_2}$ равна:

$$\bar{c}_{T_1-T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (1.3)$$

Если уменьшать экспериментально измеряемый интервал температур ΔT до бесконечно малой величины dT (на практике удается проводить измерения Q , соответствующие $\Delta T \ll 10^{-3}$ К), то можно получить выражение для *истинной теплоемкости* вещества при данной температуре T (c , или c_T):

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{c}_{T_1-T_2} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.4)$$

Количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для повышения ее температуры на 1 К, даже при одной и той же температуре зависит от условий, при которых осуществляется подвод теплоты к системе. Поэтому для одного и того же вещества значения истинной теплоемкости для данной температуры различаются при разных способах нагрева вещества.

Чаще всего в химической термодинамике имеют дело с процессами нагрева (охлаждения), протекающими при постоянном объеме ($V = \text{const}$) или давлении ($p = \text{const}$). Таким процессам соответствуют изохорная c_V ($V = \text{const}$) и изобарная c_p ($p = \text{const}$) теплоемкости, которые определяются следующими соотношениями:

$$c_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \quad (1.5)$$

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}, \quad (1.6)$$

где Q_V и Q_p – теплоты процессов, протекающих при постоянном объеме и давлении соответственно; U и H – внутренняя энергия и энтальпия системы соответственно.

Теплоемкость вещества зависит от температуры. Для температур выше комнатной эту зависимость обычно выражают в виде полиномов различной степени сложности:

$$c_p = a + bT + cT^2, \quad (1.7)$$

$$c_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (1.8)$$

где a , b , c и c' – коэффициенты, определяемые экспериментально для каждой отдельной системы (вещества) и справедливые в указанном интервале температур.

Важной термодинамической характеристикой любого вещества является его *стандартная молярная изобарная теплоемкость* $c_{p,298}^\circ$, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, т. е. теплоемкость 1 моль вещества при стандартных условиях ($p = p^\circ = 1$ атм) и температуре 298 К.

Значения $c_{p,298}^\circ$ и эмпирических коэффициентов в уравнениях (1.7) и (1.8) приводятся в различных справочниках, в том числе в [7–9].

Часто при практических расчетах пренебрегают температурной зависимостью теплоемкости и полагают, что в данном интервале температур она практически постоянна и равна по величине $c_{p,298}^\circ$:

$$c_p^\circ \neq f(T) = c_{p,298}^\circ. \quad (1.9)$$

Проинтегрируем выражение (1.6) при условии, что процесс подвода или отбора теплоты протекает при $p = \text{const} = 1$ атм; при этом T_1 и T_2 – температуры вещества в исходном и конечном состояниях соответственно:

$$dH^\circ = c_p^\circ dT, \quad H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} c_p^\circ dT. \quad (1.10)$$

Полагая справедливым приближенное равенство (1.6), имеем:

$$Q_p^\circ = \Delta H_{T_1-T_2}^\circ = H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ = c_{p,298}^\circ (T_2 - T_1). \quad (1.11)$$

При помощи уравнения (1.11) можно приближенно определить количество теплоты, необходимое для изменения температуры 1 моль вещества от T_1 до T_2 при стандартном давлении ($p = p^\circ = 1$ атм).

Если нагревают не 1 моль, а n моль вещества, то расчет следует производить по следующей формуле:

$$Q_p^\circ = \Delta H_{T_1-T_2}^\circ = nc_{p,298}^\circ (T_2 - T_1). \quad (1.12)$$

1.2. Тепловой эффект реакции при постоянном объеме и постоянном давлении, связь между ними

Если в закрытой термодинамической системе протекает химическая реакция



то тепловым эффектом этой реакции при температуре T называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при взаимодействии v_A моль компонента А с v_B моль компонента В с образованием v_C и v_D моль продуктов реакции С и D; при этом предполагается, что исходные реагенты и продукты реакции находятся при одной и той же температуре T .

Согласно *закону Гесса*, тепловой эффект химической реакции не зависит от числа и вида промежуточных стадий (пути реакции), а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы при условии, что объем V или давление p в течение всего процесса остаются постоянными:

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.14)$$

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1. \quad (1.15)$$

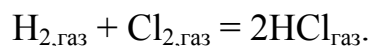
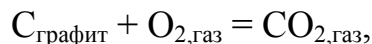
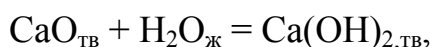
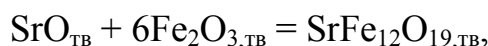
Условия постоянства объема или постоянства давления означают, что объем (давление) реакционной смеси до начала реакции и после ее окончания остаются неизменными, но между этими двумя состояниями как объем, так и давление могут, в принципе, принимать любые промежуточные значения.

При $V = \text{const}$ тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме Q_V , соответствует изменению внутренней энергии системы ΔU в результате протекания реакции; при $p = \text{const}$ тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении Q_p , является изменением энтальпии ΔH системы в ходе реакции.

Уравнения (1.14) и (1.15) означают, что величины Q_V и Q_p не зависят от пути процесса (реакции), т. е. приобретают свойства функции состояния.

Примерами химических реакций, протекающих при постоянном объеме, являются: любая химическая реакция в закрытом сосуде постоянного объема; реакция, протекающая в открытом сосуде между твердыми и жидкими веществами без участия газообразных веществ; реакция, протекающая с участием газообразных веществ в открытом

сосуде, если число молекул (моль) газообразных участников реакции в ходе реакции не изменяется:



В общем случае связь между Q_V и Q_p описывается следующими уравнениями:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT, \quad Q_p = Q_V + \Delta \nu RT, \quad (1.16)$$

где ΔH и ΔU – изменение энтальпии и внутренней энергии системы в ходе химической реакции, Дж; $\Delta \nu$ – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного пробега² реакции:

$$\Delta \nu = \sum_{\text{прод}} \nu_j - \sum_{\text{исх}} \nu_i; \quad (1.17)$$

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура, при которой находятся исходные реагенты и продукты реакции, К; Q_p и Q_V – тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении и объеме соответственно, Дж или кДж.

Уравнение (1.16) справедливо в предположении, что газообразные участники реакции подчиняются законам идеальных газов.

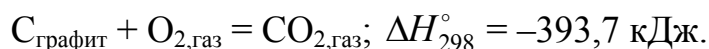
Очевидно, что $Q_p < Q_V$ при $\Delta \nu < 0$, $Q_p > Q_V$ при $\Delta \nu > 0$. Для химических реакций, протекающих без участия газообразных веществ либо идущих без изменения числа молей газообразных участников реакции ($\Delta \nu = 0$), $Q_p = Q_V$.

1.3. Понятия стандартного состояния и простого вещества в термохимии. Стандартная энтальпия образования химического соединения из простых веществ

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций. В термохимии широко применяются термохимические уравнения, представляющие собой обычные уравнения химических реакций, в которых дополнительно ука-

² Один пробег реакции означает, что в ходе реакции превращается такое количество молей реагирующих веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

зываются величина теплового эффекта (ΔH) реакции, агрегатные состояния (а также кристаллические модификации) веществ и температура. Например,



Термин «тепловой эффект реакции» в настоящее время рекомендуется заменять термином «изменение энтальпии реакции». Нередко в учебной литературе вместо строгого термина «изменение энтальпии реакции» используется более короткий – «энтальпия реакции». При употреблении его не следует забывать, что имеется в виду, конечно же, не сама энтальпия (H), а изменение энтальпии (ΔH).

Особое значение в термохимии и в химической термодинамике в целом имеют так называемые *стандартные величины* термодинамических свойств, такие, например, как H° – стандартная энтальпия, ΔH_T° – стандартный тепловой эффект реакции при температуре T , S° – стандартная энтропия, ΔG_T° – стандартное изменение энергии Гиббса и др.

Символом стандартной величины является верхний правый индекс в обозначении свойства в виде маленького кружочка ($^{\circ}$).

Стандартные величины характеризуют такой процесс, все участники которого находятся в *стандартных состояниях*. Сказанное имеет следующий смысл. Неважно, как на самом деле протекает химическая реакция, каковы *условия* ее проведения, что происходит в процессе химического превращения веществ. Важно только, чтобы до начала реакции и в ее конце состояния исходных реагентов и состояния конечных продуктов были *стандартными*. Если при этом температура и давление до начала реакции равны температуре и давлению в ее конце, то говорят о *стандартном тепловом эффекте* реакции, протекающей при заданных постоянных T и p : $\Delta H_T^{\circ}, T, p = \text{const}$.

Дадим определение стандартного состояния для чистых твердых или жидких веществ и для газообразных веществ. Стандартным состоянием чистой жидкости (кристаллического вещества) является реальное состояние этого вещества при данной (любой!) температуре под давлением в одну атмосферу ($p = p^{\circ} = 1 \text{ атм}$). Понятие стандартного состояния газа намного сложнее. В настоящем пособии мы ограничимся следующим определением: стандартное состояние идеального газа есть его состояние при данной температуре под давлением $p^{\circ} = 1 \text{ атм}$. Стандартным состоянием реального газа является некое гипотетическое (воображаемое) состояние, в котором газ ведет себя как идеальный и

имеет при данной температуре давление, равное 1 атм. В обычном состоянии, когда $p^\circ = 1$ атм, можно считать, что реальное состояние любого газа практически не отличается от стандартного.

Далее мы будем иметь дело с газообразными веществами при $p \leq 1$ атм. При таких давлениях свойства газа практически строго описываются уравнением

$$pV = nRT, \quad (1.18)$$

т. е. газ можно считать идеальным.

Для сравнения термодинамических свойств различных веществ и облегчения расчетов по справочным данным величины свойств приводятся к одной и той же температуре, которую принято называть стандартной. В настоящее время практически во всем мире принята стандартная температура³, равная 298,15 К (25,00°C). Она указывается сокращенно в виде правого нижнего индекса 298. Например, ΔH_{298}° – стандартное изменение энтальпии реакции при стандартной температуре.

Подчеркнем, что понятие стандартной температуры не имеет никакого отношения к стандартному состоянию, которое может наблюдаться при *любой* температуре (в том числе, и стандартной). Например, ΔH_{500}° – стандартный тепловой эффект реакции при $T = 500$ К; ΔG_{298}° – стандартное изменение энергии Гиббса при стандартной температуре; S_{298}° – стандартная энтропия вещества при стандартной температуре.

Как известно, все вещества делятся на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного и того же элемента, сложные – из атомов или ионов различных элементов.

Для любого сложного вещества можно записать термохимическое уравнение его образования из простых веществ (независимо от того, осуществима эта реакция в реальности или сложное вещество получается другими способами). Например,



Если все вещества находятся в своих стандартных состояниях и при стандартной температуре ($T = 298$ К), то изменение энтальпии этой реакции $\Delta H = \Delta H_{298}^\circ$. Величину ΔH_{298}° реакции образования 1 моль вещества из простых веществ принято называть стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества и обозначать $\Delta H_{f,298}^\circ$. Таким образом, для нашей реакции $\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{тв}})$. Бу-

³ Ранее в нашей литературе некоторое время стандартной температурой была температура, равная 293,15 К (20,00°C).

ква «f» в правом нижнем индексе – начальная буква английского слова «formation» (образование, формирование).

Один и тот же элемент может образовывать несколько простых веществ. Например, элемент йод (I) может существовать в виде кристаллического йода ($I_{2,тв}$), жидкого ($I_{2,ж}$), газообразного ($I_{2,газ}$) и атомарного в газовой фазе ($I_{газ}$). Некоторые элементы в твердом состоянии образуют различные аллотропные модификации. Например, углерод в твердом состоянии может существовать в виде алмаза ($C_{алмаз}$), графита ($C_{графит}$), карбина, фуллеритов ($C_{60,тв}$ и др.) или нанотрубок различных типов. Поэтому при рассмотрении стандартной энтальпии образования сложного вещества необходимо заранее договориться о том, какое простое вещество из нескольких выбирается и записывается в левой части термохимического уравнения, подобного уравнению образования $Al_2(SO_4)_{3,тв}$.

Условились считать, что стандартная энтальпия (теплота) образования вещества $\Delta H_{f,298}^\circ$ – это изменение энтальпии в процессе образования этого вещества, находящегося в стандартном состоянии и при стандартной температуре, из простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях и при стандартной температуре, причем простые вещества выбираются в том агрегатном состоянии и в той кристаллической модификации, которые являются *наиболее устойчивой формой существования* данного химического элемента при $T = 298$ К.

По этой причине стандартная теплота образования $Al_2(SO_4)_{3,тв}$ соответствует образованию этой соли не из моноклинной серы, а из ромбической – наиболее устойчивой модификации простого вещества серы при $T = 298$ К. А для элемента кислорода наиболее устойчивой формой существования при $p = p^\circ = 1$ атм и $T = 298$ К является газообразный кислород ($O_{2,газ}$), но не озон ($O_{3,газ}$). Что касается третьего элемента, из которого состоит $Al_2(SO_4)_3$, – алюминия, то он в стандартном состоянии существует в виде единственной кристаллической модификации, т. е. образует одно простое вещество.

Условно принято, что стандартная энтальпия образования простых веществ, наиболее устойчивых в стандартном состоянии, равна нулю⁴, например:

⁴ Существует ряд исключений. Так, фосфор (P) в твердом состоянии имеет свыше 10 полиморфных модификаций, из которых важнейшими являются белый ($P_{бел}$), красный ($P_{кр}$) и черный ($P_{черн}$) фосфор. Наиболее термодинамически устойчивым в стандартном состоянии ($p = 1$ атм и $T = 298$ К) является черный фосфор, но стандартная энтальпия образования принимается равной нулю для белого фосфора: $\Delta H_{f,298,P_{бел}}^\circ = 0$.

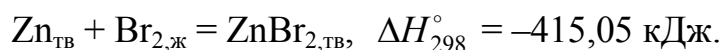
$$\Delta H_{f,298,\text{Br}_{2,\text{ж}}}^{\circ} = 0, \text{ но } \Delta H_{f,298,\text{Br}_{2,\text{газ}}}^{\circ} \neq 0;$$

$$\Delta H_{f,298,\text{C}_{\text{графит}}}^{\circ} = 0, \text{ но } \Delta H_{f,298,\text{C}_{\text{алмаз}}}^{\circ} \neq 0.$$

Теплоты образования из простых веществ атомов Н, С, О, Вг, I и др. также не равны нулю, например:

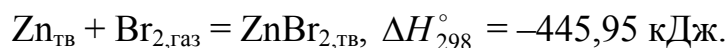
$$\Delta H_{f,298,\text{O}_{\text{газ}}}^{\circ} \neq 0, \quad \Delta H_{f,298,\text{Br}_{\text{газ}}}^{\circ} \neq 0.$$

Например, образование 1 моль кристаллического бромида цинка из простых веществ описывается термохимическим уравнением



Поэтому $\Delta H_{f,298,\text{Br}_{2,\text{тв}}}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} = -415,05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Простые вещества $\text{Zn}_{\text{тв}}$ и $\text{Br}_{2,\text{ж}}$ являются наиболее устойчивыми формами существования элементов Zn и Br при $p^{\circ} = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$, и для них стандартные теплоты образования равны нулю.

Тот же бромид цинка можно представить образующимся из цинка и газообразного брома. Соответствующее термохимическое уравнение имеет вид

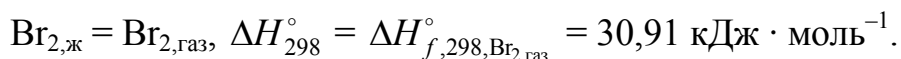


Однако, несмотря на то, что $\text{Zn}_{\text{тв}}$ и $\text{Br}_{2,\text{газ}}$ – простые вещества, стандартный тепловой эффект данной реакции не является стандартной теплотой образования $\text{ZnBr}_{2,\text{тв}}$ из простых веществ:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -445,95 \text{ кДж} \neq \Delta H_{f,298,\text{ZnBr}_{2,\text{тв}}}^{\circ}.$$

Причина в том, что газообразный бром – не самое устойчивое простое вещество, в форме которого элемент Br может существовать в стандартном состоянии и при $T = 298 \text{ К}$.

Газообразный бром образуется из более термодинамически устойчивого жидкого брома в соответствии с термохимическим уравнением



Процесс протекает с поглощением теплоты в количестве $\approx 31 \text{ кДж}$ (на 1 моль брома), и эта относительная неустойчивость $\text{Br}_{2,\text{газ}}$ делает реакцию образования $\text{ZnBr}_{2,\text{тв}}$ из газообразного брома более энергетически выгодной по сравнению с реакцией образования $\text{ZnBr}_{2,\text{тв}}$ из жидкого брома: $|-445,96| > |-415,05|$.

Стандартные теплоты образования химических соединений из простых веществ ($\Delta H_{f,298}^\circ$) представлены в справочных таблицах важнейших термодинамических свойств веществ [7–9].

1.4. Вычисление стандартного теплового эффекта химической реакции ΔH_{298}° по стандартным теплотам образования или сгорания химических соединений

Из закона Гесса вытекают два следствия:

1) тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов. Для стандартных состояний:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{f,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta H_{f,298,i}^\circ \quad (1.19)$$

где $\Delta H_{f,298}^\circ$ – стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ, кДж · моль⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль;

2) тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных реагентов и суммой стандартных теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{\text{сгор},298,i}^\circ - \sum_{j=1}^m \nu_j \Delta H_{\text{сгор},298,j}^\circ \quad (1.20)$$

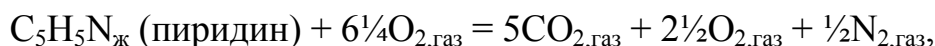
где $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$ – стандартная теплота сгорания химического соединения, кДж · моль⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

Стандартная теплота сгорания $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$ химического соединения – это тепловой эффект, сопровождающий процесс окисления 1 моль химического соединения газообразным молекулярным кислородом в стандартных состояниях этих веществ и $T = 298$ К с образованием также находящихся в стандартных состояниях определенных продуктов реакции.

Продуктами реакции могут быть $\text{CO}_{2,\text{газ}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\text{N}_{2,\text{газ}}$ (если в состав соединения входит элемент азот N), $\text{HG}_{\text{газ}}$ (для галогенсодержащих соединений, например, CH_3Cl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ и т. п.) и др.

Стандартные теплоты сгорания молекулярного кислорода и продуктов окисления, естественно, равны нулю: $\Delta H_{\text{сгор},298,\text{O}_{2,\text{газ}}}^\circ = 0$, $\Delta H_{\text{сгор},298,\text{N}_{2,\text{газ}}}^\circ = 0$, $\Delta H_{\text{сгор},298,\text{HCl}_{\text{газ}}}^\circ = 0$ и т. д.

Примером термохимического уравнения реакции сгорания (окисления молекулярным $\text{O}_{2,\text{газ}}$) может служить уравнение для процесса сгорания азотсодержащего органического соединения пиридина:



стандартный тепловой эффект ΔH_{298}° которого при $T = 298 \text{ K}$ равен:

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{\text{сгор},298,\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{\text{ж}}}^\circ = -2577 \text{ кДж.}$$

Часто невозможно определить $\Delta H_{f,298}^\circ$ химических соединений непосредственно путем измерения этой величины, так как соответствующая реакция взаимодействия простых веществ не происходит вообще или протекает с очень малой скоростью. В то же время теплоты сгорания соединений, в особенности органических, сравнительно легко определяются экспериментально. Величины $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$ химических соединений приводятся в справочных таблицах [7–9] и широко используются для вычисления тепловых эффектов реакций между органическими веществами.

1.5. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры (закон Кирхгоффа)

Способы расчета тепловых эффектов химических реакций, изложенные в подразделе 1.4, позволяют определить тепловой эффект химической реакции только при $T = 298 \text{ K}$. При $T \neq 298 \text{ K}$ значение теплового эффекта будет иным вследствие различных значений теплоемкостей веществ – участников химической реакции.

Зависимость теплового эффекта химической реакции при постоянном давлении от температуры выражается уравнением Кирхгоффа:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p, \quad (1.21)$$

которое при $p = 1 \text{ атм}$ имеет следующий вид:

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p^\circ. \quad (1.22)$$

В интегральной форме:

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^{\circ} dT. \quad (1.23)$$

Если $T_1 = 298 \text{ К}$, а $T_2 = T$, тогда

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p^{\circ} dT. \quad (1.24)$$

В уравнениях (1.22)–(1.24) ΔH_{298}° , ΔH_T° , $\Delta H_{T_1}^{\circ}$, $\Delta H_{T_2}^{\circ}$ – стандартные тепловые эффекты химической реакции при температурах 298 К, T , T_1 и T_2 соответственно; Δc_p° – изменение молярной изобарной теплоемкости в ходе одного пробега химической реакции, Дж · К⁻¹. Значение Δc_p° химической реакции равно разности между суммой молярных изобарных теплоемкостей продуктов реакции и суммой молярных теплоемкостей исходных реагентов с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta c_p^{\circ} = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i}^{\circ}. \quad (1.25)$$

Таким образом, для вычисления теплового эффекта химической реакции при заданной температуре T (ΔH_T°) используют уравнения (1.24) и (1.25). При этом предварительно необходимо найти значение теплового эффекта химической реакции при $T = 298 \text{ К}$ (ΔH_{298}°) и величины теплоемкостей (c_p°) всех веществ – участников химической реакции.

Если требуется высокая точность расчета ΔH_T° , то при вычислении Δc_p° по формуле (1.25) следует учесть зависимость теплоемкостей участников химической реакции от температуры. При этом можно воспользоваться, например, полиномом типа (1.8), и тогда

$$\Delta c_p^{\circ} = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (1.26)$$

Однако во многих случаях уравнение (1.24) можно значительно упростить, тем самым облегчая его практическое применение без значительного ущерба для точности вычислений. Часто вполне достаточно положить, что $\Delta c_p^{\circ} \neq f(T) \approx \text{const}$, что равносильно утверждению о независимости теплоемкости от температуры ($c_p^{\circ} \neq f(T)$). Целесообразно принять, что $c_p^{\circ} \cong c_{p,298}^{\circ}$, и тогда $\Delta c_p^{\circ} \cong \Delta c_{p,298}^{\circ}$. При подстановке последнего приближенного равенства в уравнение (1.24) получим соотношение

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \int_{298}^T dT = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298). \quad (1.27)$$

Величина $\Delta c_{p,298}^\circ$ в уравнении (1.27) рассчитывается аналогично значению Δc_p° по следующей формуле:

$$\Delta c_{p,298}^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,298,i}^\circ. \quad (1.28)$$

При вычислениях ΔH_T° по уравнению (1.27) полезно иметь в виду следующее:

1) теплоемкость вещества $c_{p,298}^\circ$ по определению всегда положительная величина ($c_{p,298}^\circ > 0$); $\Delta c_{p,298}^\circ$ в зависимости от природы реакции (природы реагирующих веществ) может иметь любой знак (или даже быть близка к нулю). Поэтому с ростом температуры величина ΔH_T° может изменяться по-разному;

2) теплоемкость $c_{p,298}^\circ$ имеет размерность Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, соответственно, изменение теплоемкости $\Delta c_{p,298}^\circ$ – Дж · К⁻¹. При расчете ΔH_{298}° по табличным значениям стандартных теплот образования химических соединений из простых веществ или теплот сгорания (формулы (1.19) и (1.20)) значение ΔH_{298}° получается в килоджоулях. Поэтому, прежде чем подставлять полученную для ΔH_{298}° величину в уравнение (1.27), необходимо перевести ее из килоджоулей в джоули.

Следует отметить, что если значение ΔH_{298}° велико и составляет свыше 100–200 кДж (по модулю), а температура, при которой рассчитывают тепловой эффект, не очень сильно отличается от комнатной ($T = 298$ К), то для приближенных оценок можно вообще не учитывать температурную зависимость теплового эффекта химической реакции, т. е. положить $\Delta H_T^\circ \cong \Delta H_{298}^\circ$. Это означает, что в уравнении (1.27) пренебрегают вторым слагаемым, считая его несравнимо меньшим по отношению к первому слагаемому: $\Delta c_{p,298}^\circ (T - 298) \ll \Delta H_{298}^\circ$.

1.6. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия. Второе начало термодинамики

Термодинамическое состояние системы характеризуется совокупностью численных значений параметров состояния. В химии чаще всего используются следующие *параметры состояния*: давление (p), объем (V), температура (T) и состав системы (молярные доли (x_i), парциальные давления (p_i), молярные концентрации (C_i) компонентов).

Термодинамический процесс – это изменение состояния системы в результате изменения хотя бы одного из параметров. Различают процессы *обратимые* и *необратимые*.

Характерными признаками обратимого процесса являются:

1. *Равенство внешних сил*, действующих на систему (давление, электрическое поле и др.), *внутренним силам*, противодействующим внешним со стороны системы. Это означает, что на всем протяжении процесса система находится в термодинамическом равновесии с окружающей средой. Другими словами, любой *обратимый процесс* является *равновесным процессом*.

Например, для обратимого расширения газа, находящегося в цилиндре под поршнем, необходимо соблюдение равенства $p_{\text{внеш}} = p_{\text{газ}}$, т. е. давление газа должно равняться внешнему давлению, действующему на поршень. Точнее, на всем протяжении обратимого процесса давление газа должно превышать внешнее давление на бесконечно малую величину: $p_{\text{газ}} = p_{\text{внеш}} + dp$, где $dp > 0$.

2. *Двусторонность*. Изменение направления обратимого процесса вызывается бесконечно малыми изменениями внешних условий.

В случае обратимого расширения газа достаточно превысить внешнее давление по сравнению с давлением самого газа на бесконечно малую величину dp , чтобы процесс расширения газа сменился процессом его сжатия:

$$p_{\text{газ}} = p_{\text{внеш}} + dp - \text{расширение,}$$
$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{газ}} + dp - \text{сжатие.}$$

3. *Бесконечно малая скорость*. Для того чтобы на всем протяжении процесса сохранялось равновесие между системой и окружающей средой, все внешние силы должны изменяться бесконечно медленно, и тогда вслед за ними так же бесконечно медленно, как и внешние силы, будут изменяться и параметры системы. Таким образом, третья отличительная черта обратимого процесса – бесконечно протяженное во времени изменение параметров состояния системы.

4. *Термическое равновесие* между системой и внешней средой, или, другими словами, равенство температур системы и среды. Этот признак необязателен для случаев, когда система изолирована от внешней среды адиабатической оболочкой, полностью исключающей теплообмен между системой и внешней средой.

5. *Работа*, совершаемая системой по преодолению внешних сил сопротивления в обратимом процессе, максимальна по величине среди

всех величин работы, возможных для перехода между теми же начальным и конечным состояниями, но при других условиях: $A_{\text{обр}} = A_{\text{max}}$.

Сказанное можно дополнить простой схемой (рис. 1.1) перехода системы из начального (Н) в конечное состояние (К).

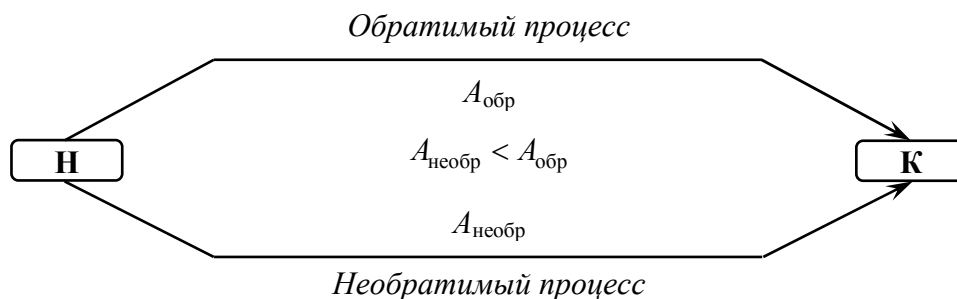


Рис. 1.1. Схема, поясняющая соотношение между работой обратимого и необратимого процессов

Положительная работа системы над окружающей средой в обратимом процессе называется *максимальной работой*. Если эта работа является полезной, то она обозначается A'_{max} .

Максимальная по величине работа системы в ходе обратимого процесса означает отсутствие каких-либо потерь при совершении работы. Например, при обратимом расширении газа должны отсутствовать потери энергии в виде тепла, выделяющегося в результате трения поршня о стенки цилиндра (поверхности должны быть идеально гладкими). Вообще же любой процесс, в котором имеет место трение, является необратимым, или неравновесным, процессом. Это объясняется тем, что при трении повышается внутренняя энергия трущихся тел за счет их нагревания, а возвращение системы и среды в начальное состояние требует полного превращения соответствующего количества теплоты в работу, что невозможно.

Если система переходит из исходного состояния в конечное, а затем возвращается в исходное состояние термодинамически обратимо, то *ни в самой системе, ни в окружающей среде не остается никаких изменений*. Обратимый процесс не оставляет никаких неустранимых следов в окружающей среде.

Если не обнаруживается хотя бы один из вышеперечисленных признаков обратимого процесса, то процесс называется *необратимым*.

Наиболее выразительным примером необратимого процесса являются взрывные химические реакции (в общем случае – взрывы), так как после их протекания в окружающей среде остаются неустранимые изменения.

Какой смысл имеют обратимые и необратимые процессы по отношению к реальным процессам?

Все реальные процессы являются процессами необратимыми, или *направленными*, т. е. *односторонними*. Реальные (необратимые) процессы оставляют в природе *неуничтожимые следы*.

Классический пример необратимого, одностороннего процесса – самопроизвольный переход теплоты от нагретого тела к холодному (процесс теплопроводности при конечной разности температур). Известен постулат Клаузиуса: «*Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплему*». Смысл этого очевидного, основанного на многовековом человеческом опыте утверждения заключается в том, что тепло вообще никаким способом, с помощью какого бы то ни было процесса не может быть перенесено от более холодного тела к более теплему без того, чтобы во внешней среде не осталось никаких изменений.

Другие примеры необратимых процессов: расширение газа в пустоту; смешение газов; любая химическая реакция, если только она не проводится в гальваническом элементе в термодинамически обратимых условиях; конденсация пересыщенного пара; кристаллизация переохлажденной жидкости.

Поскольку практически все процессы в природе сопровождаются трением либо передачей теплоты посредством теплопроводности, все природные процессы необратимы.

Обратимые процессы являются идеализацией реальных, так как все реальные процессы в большей или меньшей степени неравновесны. Строго говоря, «абсолютно» обратимых процессов в природе не существует. Суть проблемы заключается в том, что реальные, неравновесные процессы идут с конечной скоростью, а одно из условий обратимости – бесконечно большая длительность процесса. Однако многие процессы принципиально могут быть проведены обратимым путем, и в зависимости от характера процесса и экспериментальных возможностей к обратимости можно приблизиться достаточно близко, с той степенью приближения, которая удовлетворяет необходимой точности.

Примерами принципиально возможных обратимых процессов являются: обратимое нагревание (охлаждение) тела; обратимое расширение (сжатие) газа; обратимое проведение химической реакции в гальваническом элементе; обратимое испарение жидкости; обратимая кристаллизация вещества из его насыщенного раствора.

Согласно второму началу термодинамики, существует такая *функция состояния* системы S , приращение которой для обратимого процесса определяется уравнением

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.29)$$

где dS – бесконечно малое изменение функции состояния S ; δQ – элементарная теплота, которой система обменивается с окружающей средой при температуре T ; $\delta Q / T$ – элементарная приведенная теплота.

Поскольку процесс обратим, температура системы и температура окружающей среды (теплоисточника или теплоприемника) на всем протяжении процесса одинаковы (точнее, различие в температурах составляет бесконечно малую величину dT).

В формуле (1.29) S – термодинамическое свойство системы, называемое *энтропией*. Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее значение определяется только самим данным состоянием системы (т. е. параметрами состояния системы) и не зависит от пути, которым система пришла в данное состояние.

Конечное изменение энтропии при обратимом переходе системы из состояния 1 в состояние 2 определяется следующим уравнением:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (1.30)$$

полученным при интегрировании выражения (1.29).

Если процесс протекает необратимо, то для него

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}, \quad (1.31)$$

и, соответственно,

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (1.32)$$

Поскольку S – функция состояния, то ее изменение ΔS при переходе системы из состояния 1 с энтропией S_1 в состояние 2 с энтропией S_2 не зависит от характера проведения процесса и будет одинаково для обратимого и необратимого переходов. Следовательно, левые части в формулах (1.30) и (1.32) всегда равны, если эти выражения записаны для обратимого и необратимого переходов системы *между одними и теми же состояниями 1 и 2*. Тогда

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (1.33)$$

Последнее неравенство – следствие того, что теплота не является функцией состояния; величина теплоты Q , выделяемой или поглощаемой системой в процессе обратимого и необратимого переходов между одними и теми же состояниями 1 и 2, принимает различные значения в зависимости от пути перехода (рис. 1.2).

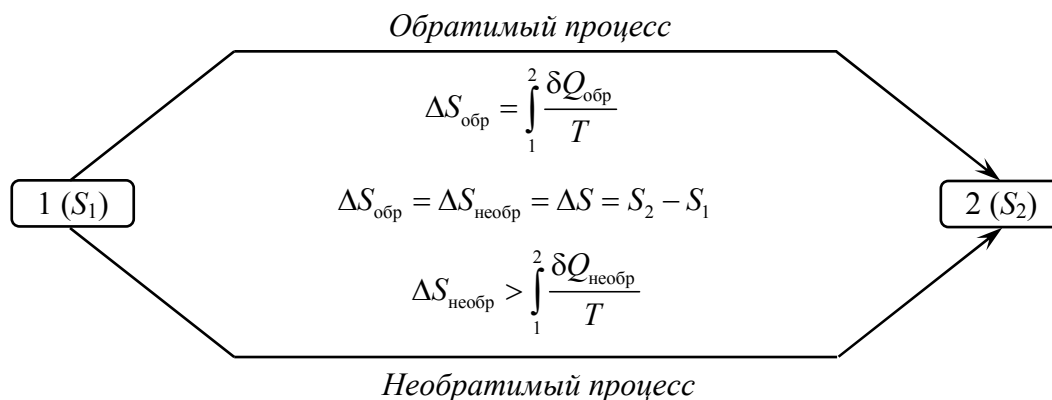


Рис. 1.2. Иллюстрация второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов

Энтропия – одно из важнейших термодинамических свойств веществ, поэтому очень важно уметь рассчитывать ее изменение в различных процессах. Исходным уравнением для вычислений является соотношение (1.30). Если известен интеграл $\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$, то тем самым определяется ΔS . Здесь возникает, однако, вопрос, связанный с тем, что уравнение (1.30) справедливо только для обратимых (идеальных) процессов. Все же реальные процессы, которые как раз и представляют интерес для химической технологии, необратимы, а для них равенства между ΔS и соответствующим интегралом $\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}$ не существует (см. формулу (1.32)).

Однако ситуация кажется неразрешимой только на первый взгляд. Не будем забывать о том, что энтропия – функция состояния. Следовательно, если нас интересует какой-то реальный процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2, нужно найти другой путь, который, начинаясь из того же самого исходного состояния 1, закончится в состоянии 2, но будет обратимым. В этом случае ΔS реального процесса можно рассчитать по уравнению (1.30) для ΔS обратимого перехода (процесса).

К счастью, многие реальные процессы, хотя и далеко не все, можно, в принципе, осуществить обратимо. Выше уже были перечислены такие практически важные и повсеместно встречающиеся в химической технологии процессы, как нагревание (охлаждение) веществ, фазовые превращения (плавление, сублимация, испарение и др.), расширение (сжатие) газа.

Нагревание тела с начальной температурой $T_{\text{нач}}$ до конечной $T_{\text{кон}}$ ($T_{\text{кон}} > T_{\text{нач}}$) можно в принципе провести обратимо, если вначале привести исследуемую систему в тепловой контакт с промежуточным телом, имеющим температуру $T_1 = T_{\text{нач}} + dT$ ($dT > 0$), а затем повторить эту операцию, взяв второе промежуточное тело с температурой $T_2 = T_1 + dT$ и т. д., используя очень большое (в пределе – бесконечно большое) число таких тел. Промежуточные тела играют в данном случае роль внешней среды (источника теплоты). На каждом отдельном этапе теплопередачи температура контактирующих тел будет отличаться на бесконечно малую величину, что обеспечивает соблюдение необходимого условия равновесия между «горячим» и «холодным» телами на всем протяжении процесса нагревания. Перемена знака внешней силы, действующей на систему, на противоположный ($dT < 0$) вызовет обращение направления процесса теплообмена: обратимое нагревание сменится обратимым охлаждением, и система возвратится в начальное состояние с температурой $T_{\text{нач}}$, пройдя последовательно через все промежуточные состояния с различной температурой, но только в обратной последовательности – в сторону ее уменьшения от $T_{\text{кон}}$ до $T_{\text{нач}}$. Понятно, что и прямой, и обратный процессы будут протекать бесконечно медленно.

В заключение данного подраздела отметим, что энтропия – это такое свойство вещества, величину которого нельзя измерить непосредственно, в отличие, например, от температуры, давления, объема и т. д. Как будет показано в подразделе 1.7, энтропия определяется косвенно, через измерение других параметров – теплоемкости, температуры и тепловых эффектов. Именно поэтому энтропия иногда представляется недостаточно наглядным и даже несколько таинственным свойством. Однако после ознакомления с последующим теоретическим материалом и решением типовых задач можно легко убедиться, что это не совсем так.

Глубокое понимание физического смысла энтропии достигается при изучении курса *статистической термодинамики*. Статистическая термодинамика представляет собой раздел физической химии, в котором термодинамические свойства и закономерности поведения макроскопических объектов объясняются свойствами и законами поведения микрочастиц, составляющих реальные макросистемы. Установлено,

что энтропия как одно из важнейших термодинамических свойств вещества определенным образом выражает степень неупорядоченности данного состояния вещества. Чем больше неупорядоченность (хаотичность) состояния, тем больше энтропия. Поэтому энтропия вещества при переходе его из твердого в жидкое, а затем в газообразное состояние последовательно (и скачкообразно) увеличивается. Такое же возрастание энтропии происходит при расширении газа; напротив, сжатие газа означает переход к более упорядоченному (менее хаотичному) состоянию системы, вследствие чего энтропия газа при его сжатии уменьшается. Очевидно также, что при нагревании тела его энтропия должна увеличиваться.

1.7. Изменение энтропии в различных процессах

1.7.1. Изменение энтропии идеального газа при его изотермическом расширении или сжатии

Рассматривается процесс: $V_1 \rightarrow V_2$ ($p_1 \rightarrow p_2$), $T = \text{const}$, $n = \text{const} = 1$ моль. Газ считается идеальным, поэтому для него справедливо уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$pV = RT. \quad (1.34)$$

Для обратимого процесса ΔS определяется формулой (1.30). Величину δQ выразим из первого начала термодинамики (полагая, что система совершает только работу расширения, а полезная работа равна нулю: $A' = 0$):

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (1.35)$$

В соответствии с законом Джоуля внутренняя энергия идеального газа зависит только от одного параметра – температуры⁵, следовательно, в изотермическом процессе $dU = 0$, и тогда $\delta Q = pdV$. Подставляя последнее равенство в формулу (1.30), получим:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{pdV}{T}. \quad (1.36)$$

Выразив из уравнения Менделеева – Клапейрона (1.34) давление идеального газа через остальные параметры и подставив полученное соотношение в формулу (1.36), имеем:

⁵ Внутренняя энергия идеального газа зависит также от его количества ($U = f(n, T)$), но по условию задания $n = \text{const} = 1$ моль.

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}, \quad (1.37)$$

откуда

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.38)$$

При постоянной температуре $V_2 / V_1 = p_1 / p_2$, откуда следует, что:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.39)$$

Уравнения (1.38), (1.39) представляют собой выражения для расчета изменения энтропии идеального газа при его изотермическом ($T = \text{const}$) расширении или сжатии. Из (1.38), (1.39) следует, что при расширении газа ($V_2 > V_1$, или $p_2 < p_1$) $\Delta S > 0$, что соответствует увеличению энтропии газа. Напротив, изотермическое сжатие идеального газа ($V_2 < V_1$, или $p_2 > p_1$) приводит к уменьшению энтропии газа ($\Delta S < 0$).

Для того чтобы найти абсолютную энтропию газа в его новом состоянии, т. е. после расширения или сжатия (когда $V = V_2$, или $p = p_2$), необходимо знать энтропию газа в его начальном состоянии (при $V = V_1$, или $p = p_1$). Из формул (1.38), (1.39) следует, что:

$$S_2 = S_1 + R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.40)$$

$$S_2 = S_1 + R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.41)$$

Чаще всего на практике используют уравнение (1.41). Если в исходном состоянии при данной температуре T (T – любая!) газ имел стандартное давление $p^\circ = 1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$, а в конечном – любое заданное давление p , выражение (1.41) может быть записано в виде

$$S = S^\circ + R \ln \frac{1}{p} = S^\circ - R \ln p, \quad (1.42)$$

где S° и S – энтропия 1 моль идеального газа соответственно при стандартном давлении и после изменения давления до заданного значения p . Отсутствие значка «°» справа вверху у символа энтропии указывает на то, что давление газа уже не равно стандартному. Сле-

дует помнить, что в уравнении (1.42) давление p должно быть выражено в атмосферах (не в паскалях!).

Если температура, при которой происходит расширение или сжатие газа, составляет 298 К, то выражение (1.42) будет иметь следующий вид:

$$S_{298} = S_{298}^{\circ} + R \ln \frac{1}{p} = S_{298}^{\circ} - R \ln p, \quad (1.43)$$

где S_{298}° – абсолютная стандартная молярная энтропия вещества (в данном случае – идеального газа). Это табличная величина, являющаяся одной из основных термодинамических характеристик вещества.

1.7.2. Изменение энтропии вещества в результате изменения температуры при постоянном давлении

При $p = \text{const}$ обратимо изменяем температуру чистого вещества от T_1 до T_2 ; в интервале температур от T_1 до T_2 физическое состояние вещества не изменяется (жидкость остается жидкостью, газ газом и т. д.).

Количество теплоты, соответствующее теплообмену системы с внешней средой в процессе ее изобарического нагревания или охлаждения, равно изменению энтальпии:

$$\delta Q = \delta Q_p = dH. \quad (1.44)$$

Из выражения (1.6) для изобарической теплоемкости следует, что:

$$dH = c_p dT. \quad (1.45)$$

Тогда с учетом формул (1.44), (1.45) основное уравнение (1.30) для ΔS обратимого перехода запишется следующим образом:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T}, \quad (1.46)$$

или, если $p = p^{\circ} = 1$ атм,

$$\Delta S^{\circ} = S_{T_2}^{\circ} - S_{T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^{\circ} dT}{T}. \quad (1.47)$$

Под интеграл в уравнении (1.47) подставляется либо выражение для c_p° в виде полинома (1.7) или (1.8), учитывающего температурную зависимость c_p° , либо принимается, что в заданном интервале температур теплоемкость остается постоянной величиной: $c_p^{\circ} \approx \text{const}$. Эту величину приравнивают к стандартной изобарической теплоемкости:

$c_p^\circ = c_{p,298}^\circ$. Тогда c_p° выносится за знак интеграла и получается простое соотношение для вычисления ΔS° :

$$\Delta S^\circ = S_{T_2}^\circ - S_{T_1}^\circ = c_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.48)$$

Несмотря на то, что уравнение (1.48) не является строгим, так как не учитывает зависимость c_p° от температуры, вычисляемые по нему значения ΔS° имеют небольшие погрешности, вполне допустимые при обычных практических расчетах. При выполнении контрольной работы рекомендуется использовать выражение (1.48).

Из этой же формулы легко получить выражение для нахождения абсолютной энтропии 1 моль чистого вещества при заданной температуре T и $p = 1$ атм:

$$S_{T_2}^\circ = S_{T_1}^\circ + c_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.49)$$

или, если $T_1 = 298$ К, а $T_2 = T$, то

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}. \quad (1.50)$$

В формуле (1.50) S_{298}° – абсолютная стандартная энтропия 1 моль вещества (табличная величина), S_T° – абсолютная энтропия 1 моль вещества при температуре T и $p = 1$ атм.

Из уравнений (1.48)–(1.50) видно, что при нагревании вещества, когда $T_2 > T_1$ или $T > 298$ К, величина энтропии увеличивается: $\Delta S^\circ > 0$, $S_{T_2}^\circ > S_{T_1}^\circ$.

По выражениям (1.48)–(1.50) можно рассчитывать изменение энтропии в результате изобарического нагревания (охлаждения) любого вещества (твердого, жидкого, газообразного) и его абсолютную энтропию при заданной температуре. Следует только иметь в виду, что в заданном интервале температур (от T_1 до T_2 или от 298 К до T) агрегатное (фазовое) состояние вещества не должно изменяться.

1.7.3. Изменение энтропии вещества в процессе фазового перехода

Рассматривается изменение агрегатного (фазового) состояния 1 моль чистого вещества при постоянных давлении и температуре, например испарение жидкости: $A_{\text{ж}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$.

Применительно к обратимому фазовому переходу уравнение (1.30) для ΔS запишется следующим образом:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \frac{1}{T} H \Big|_{H_1}^{H_2} = \frac{H_2 - H_1}{T}, \quad (1.51)$$

так как $T = \text{const}$ и $\delta Q = dH$ при $p = \text{const}$.

В последнем выражении H_1 и H_2 – энтальпии 1 моль чистого вещества в первой и второй фазах соответственно. Следовательно, $H_2 - H_1 = \Delta H$ – это изменение энтальпии, или тепловой эффект фазового перехода. Тогда

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (1.52)$$

Если фазовый переход происходит при стандартном давлении, то

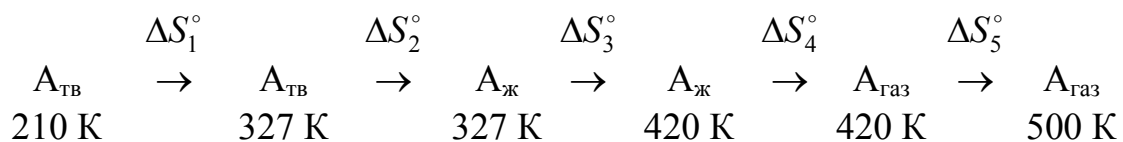
$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_T^\circ}{T}. \quad (1.53)$$

Температура фазового перехода T при стандартном давлении – одна из важнейших характеристик чистого вещества. Значения этих температур (их часто называют нормальными точками кипения, плавления и т. д.) приводятся в справочных таблицах, например в табл. 24 справочника [9].

При расчетах ΔS_T° по формуле (1.53) следует иметь в виду, что тепловой эффект фазового перехода соответствует не $T = 298$ К, а температуре фазового перехода. Поэтому при точных вычислениях необходимо вначале по справочным данным найти ΔH_{298}° , а затем по уравнению Кирхгоффа (1.27) вычислить ΔH_T° и рассчитать ΔS_T° . Однако, если температура фазового перехода не очень существенно отличается от стандартной ($T = 298$ К), без ущерба для точности вычислений можно принять, что тепловой эффект фазового перехода не зависит от температуры: $\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ$. В этом случае используется приближенное соотношение

$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T}. \quad (1.54)$$

Зная, как изменяется энтропия чистого вещества в результате его нагревания (охлаждения) и фазового перехода, можно определить суммарное значение ΔS° , имеющее место при изменении температуры вещества в широком интервале температур. Допустим, что твердое вещество А нагревается при $p = 1$ атм от температуры $T_1 = 210$ К до температуры $T_2 = 500$ К. Известно, что нормальная точка плавления вещества А равна 327 К, нормальная температура кипения – 420 К. В этом случае происходят следующие процессы:



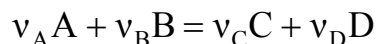
Изменение энтропии ΔS_1° соответствует нагреванию твердого вещества А от исходной температуры до температуры плавления 327 К; ΔS_2° – изменение энтропии в результате плавления твердого вещества А; ΔS_3° – изменение энтропии при нагревании образовавшейся жидкости от температуры плавления до температуры кипения; при $T = 420$ К жидкость испаряется (кипит), в ходе этого процесса энтропия вещества изменяется на величину ΔS_4° ; последний процесс – нагревание пара, образовавшегося при испарении жидкости, ему соответствует изменение энтропии ΔS_5° . Таким образом, суммарное изменение энтропии ΔS° при изменении температуры вещества от T_1 до T_2 равно:

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ + \Delta S_4^\circ + \Delta S_5^\circ.$$

ΔS_1° , ΔS_3° и ΔS_5° рассчитываются по уравнению (1.48), ΔS_2° и ΔS_4° – по формулам (1.53) или (1.54).

1.7.4. Изменение энтропии в процессе химической реакции

Поскольку абсолютную энтропию чистого вещества можно рассчитать при любой температуре (уравнение (1.50)), то легко определить и изменение энтропии ΔS° , которое соответствует протеканию химической реакции



при заданной температуре T . Все вещества – участники реакции находятся в стандартных состояниях.

Изменение энтропии равно разности между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных энтропий исходных реагентов с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов v_i :

$$\Delta S_T^\circ = v_D S_{T,D}^\circ + v_C S_{T,C}^\circ - v_B S_{T,B}^\circ - v_A S_{T,A}^\circ. \quad (1.55)$$

Подставив в уравнение (1.55) выражение (1.50) для S_T° , получим:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}, \quad (1.56)$$

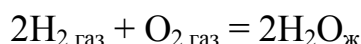
где ΔS_{298}° – стандартное изменение энтропии химической реакции при $T = 298$ К, рассчитываемое по формуле

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^m \nu_i S_{298,i}^{\circ}; \quad (1.57)$$

$\Delta c_{p,298}^{\circ}$ – стандартное изменение теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, вычисляемое по формуле (1.28).

1.8. Примеры решения типовых задач

Задача 1.1. Вычислить величину Q_V для следующей реакции:



при $T = 298 \text{ К}$, если известно, что $Q_{p,298} = -571,66 \text{ кДж}$.

Решение. Выражая из (1.16) Q_V , получим:

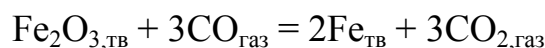
$$Q_V = Q_p - \Delta \nu RT.$$

$$\Delta \nu = 0 \text{ моль} - 3 \text{ моль} = -3 \text{ моль};$$

$$\Delta \nu RT = -3 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К} = -7\,433 \text{ Дж};$$

$$Q_{V,298} = -571,66 \text{ кДж} - (-7,43 \text{ кДж}) = -564,23 \text{ кДж}.$$

Задача 1.2. При помощи стандартных теплот образования химических соединений из простых веществ рассчитать стандартный тепловой эффект химической реакции



при $T = 298 \text{ К}$.

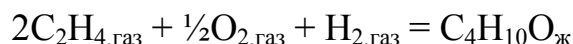
Решение. Выписываем из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] значения стандартных теплот образования веществ, участвующих в реакции.

Вещество	$\text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{тв}}$	$\text{CO}_{\text{газ}}$	$\text{Fe}_{\text{тв}}$	$\text{CO}_{2,\text{газ}}$
$\Delta H_{f,298}^{\circ}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-821,32	-393,51	0,00	-110,53

Согласно первому следствию из закона Гесса, тепловой эффект этой реакции ΔH_{298}° , выраженный формулой (1.19), равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= (2 \cdot \Delta H_{f,298,\text{Fe}_{\text{тв}}}^{\circ} + 3 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CO}_{2,\text{газ}}}^{\circ}) - \\ &- (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{тв}}}^{\circ} + 3 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CO}_{\text{газ}}}^{\circ}) = (2 \text{ моль} \cdot 0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + \\ &+ 3 \text{ моль} \cdot (-110,53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) - (1 \text{ моль} \cdot (-821,32 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + \\ &+ 3 \text{ моль} \cdot (-393,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) = -27,71 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Задача 1.3. Вычислить стандартный тепловой эффект образования жидкого диэтилового эфира $C_4H_{10}O$ по реакции



при $T = 298$ К, используя значения: 1) стандартных теплот образования химических соединений из простых веществ; 2) стандартных теплот сгорания химических соединений. Сравнить результаты расчета.

Решение. Выписываем из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] значения стандартных теплот образования, а из табл. П.2 или из табл. 30 [9] – значения стандартных теплот сгорания веществ, участвующих в реакции. При этом учитываем, что теплота сгорания водорода – это тепловой эффект реакции образования 1 моль жидкой воды по реакции



Поэтому значение стандартной теплоты сгорания $H_{2,газ}$ можно также взять из табл. 44 справочника [9] или из табл. П.1.

Вещество	$C_2H_{4,газ}$	$O_{2,газ}$	$H_{2,газ}$	$C_4H_{10}O_{ж}$
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж · моль ⁻¹	52,30	0,00	0,00	-279,49
$\Delta H_{сгор,298}^{\circ}$, кДж · моль ⁻¹	-1410,97	0,00	-285,83	-2726,71

В соответствии с формулой (1.19) искомый тепловой эффект реакции равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 1 \cdot \Delta H_{f,298,C_4H_{10}O_{ж}}^{\circ} - 2 \cdot \Delta H_{f,298,C_2H_{4,газ}}^{\circ} = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (-279,49 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 2 \text{ моль} \cdot 52,30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= -384,09 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

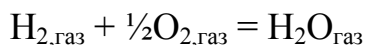
Согласно второму следствию из закона Гесса (1.20), тепловой эффект реакции равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 2 \cdot \Delta H_{сгор,298,C_2H_{4,газ}}^{\circ} + 1 \cdot \Delta H_{сгор,298,H_2,газ}^{\circ} - 1 \cdot \Delta H_{сгор,298,C_4H_{10}O_{ж}}^{\circ} = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot (-1410,97 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 1 \text{ моль} \cdot (-285,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot (-2726,71 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -381,06 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

При сравнении полученных результатов расчета ΔH_{298}° необходимо иметь в виду, что приводимые в справочных таблицах стандартные термодинамические характеристики установлены с той или иной степенью точности. Наблюдаемое различие в значениях ΔH_{298}° (-384,09 по первому и -381,06 кДж по второму следствию из закона

Гесса) связано, очевидно, с тем, что ошибки при экспериментальном определении теплот образования из простых веществ и теплот сгорания химических соединений (участников реакции) неодинаковы. Кроме того, необходимо представлять, в каких пределах лежат возможные погрешности в нахождении значений $\Delta H_{f,298}^\circ$, $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$ и ΔH_{298}° . Например, погрешность определения теплот образования химических соединений из простых веществ составляет, как правило, 2–5 кДж · моль⁻¹; величина ΔH_{298}° многих реакций известна с точностью, не превышающей 5–10 кДж. Учитывая это, можно сделать вывод: в пределах допустимой погрешности результаты расчета стандартного теплового эффекта реакции образования диэтилового эфира двумя способами совпадают между собой.

Задача 1.4. Стандартный тепловой эффект реакции образования водяного пара по реакции



при $T = 298$ К равен –241,81 кДж. Чему равен тепловой эффект этой реакции при 373 К?

Решение. Принимаем, что теплоемкости веществ не зависят от температуры, и используем уравнения (1.27) и (1.28). Выписываем из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] значения стандартных молярных изобарных теплоемкостей участников реакции.

Вещество	$\text{H}_{2,\text{газ}}$	$\text{O}_{2,\text{газ}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$
$c_{p,298}^\circ$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	28,83	29,37	33,61

Вычисляем $\Delta c_{p,298}^\circ$ по уравнению (1.28):

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^\circ &= 1 \cdot c_{p,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}) - (0,5 \cdot c_{p,298}^\circ(\text{O}_{2,\text{газ}}) + 1 \cdot c_{p,298}^\circ(\text{H}_{2,\text{газ}})) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 33,61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - (0,5 \text{ моль} \cdot 29,37 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 28,83 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = -9,9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Из уравнения (1.27) имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{373}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298) = -241\,810 \text{ Дж} + \\ &+ (-9,9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (373 \text{ К} - 298 \text{ К}) = -242\,552 \text{ Дж} = -242,6 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Задача 1.5. Рассчитать изменение энтропии при 100-кратном обратимом расширении 1 моль кислорода при 400 К. Изменится ли и как величина ΔS , если расширение провести необратимо? Кислород считать идеальным газом.

Решение. Поскольку объем газа по условию увеличивается в 100 раз, то $V_2 / V_1 = 100$; давление газа при этом уменьшится в 100 раз и $p_1 / p_2 = 100$. В соответствии с формулами (1.38), (1.39) для обратимого расширения изотермического расширения идеального газа:

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \ln \frac{p_1}{p_2} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln 100 = \\ &= 38,29 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Поскольку энтропия является функцией состояния, ее изменение при необратимом расширении кислорода также будет равно $38,29 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Задача 1.6. Вычислить абсолютную энтропию 1 моль метана при температуре 298 К и давлении $2 \cdot 10^2$ Па. Метан считать идеальным газом.

Решение. Воспользуемся формулой (1.42). Из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] выписываем значение абсолютной стандартной молярной энтропии CH_4 : $S_{298}^\circ = 186,27 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Выражаем давление метана в конечном состоянии в атмосферах: $p = 2 \cdot 10^2 / 101\,325 = 0,00197$ атм, после чего по формуле (1.42) рассчитываем искомую величину абсолютной энтропии метана:

$$\begin{aligned} S_{298} &= S_{298}^\circ - R \ln p = 186,27 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - \\ &- 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln 0,00197 = 192,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Энтропия газа увеличилась на $6,23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при уменьшении давления примерно в 500 раз по сравнению со стандартным (от 101 325 до $2 \cdot 10^2$ Па). Это довольно существенное изменение энтропии, свидетельствующее о том, что энтропия газа сильно зависит от давления (объема). Как и следовало ожидать (см. подразд. 1.7), энтропия газа при его расширении возросла в связи с тем, что газ перешел в менее упорядоченное состояние.

Задача 1.7. Рассчитать изменение энтропии в процессе изобарического охлаждения 1 моль кристаллического алюминия от $T_1 = 596$ К до $T_2 = 298$ К при $p = 1$ атм. При расчете принять, что $c_p^\circ = c_{p,298}^\circ$. Чему равна абсолютная энтропия 1 моль алюминия при $T_2 = 596$ К и $p = 1$ атм?

Решение. Из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] выписываем необходимые термодинамические характеристики $\text{Al}_{\text{тв}}$:

$S_{298}^{\circ} = 28,33 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $c_{p,298}^{\circ} = 24,35 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. По уравнению (1.48) имеем

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T_2}{T_1} = 24,35 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \frac{298 \text{ К}}{596 \text{ К}} = \\ &= -16,88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

При охлаждении энтропия алюминия уменьшилась ($\Delta S < 0$). При этом уменьшилась неупорядоченность состояния системы.

Абсолютную энтропию алюминия при $T = 596 \text{ К}$ вычисляем по формуле (1.50) без учета температурной зависимости c_p° :

$$\begin{aligned} S_{T_1}^{\circ} &= S_{298}^{\circ} + c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T_1}{298} = 28,33 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 24,35 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \frac{596 \text{ К}}{298 \text{ К}} = 45,21 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Задача 1.8. Вычислить изменение энтропии при одновременном изменении давления и температуры 1 моль кислорода, находящегося при стандартном давлении ($p = 101\,325 \text{ Па}$) и $T = 298 \text{ К}$. Давление газа уменьшилось до $2 \cdot 10^4 \text{ Па}$, а температура повысилась до 700 К . Определить также абсолютную энтропию кислорода в новом состоянии.

При расчетах принять, что теплоемкость газа не зависит от температуры и равна по величине стандартной изобарической теплоемкости $c_{p,298}^{\circ}$. Кислород считать идеальным газом.

Решение. Начальное состояние: $p_1 = 101\,325 \text{ Па}$, $T_1 = 298 \text{ К}$; конечное состояние: $p_2 = 2 \cdot 10^4 \text{ Па}$, $T_2 = 700 \text{ К}$. Процесс:

$$(p_1, T_1) \xrightarrow{\Delta S?} (p_2, T_2).$$

Газ можно перевести из начального в требуемое конечное состояние в две стадии: первая состоит в изобарическом нагревании газа от T_1 до T_2 (при $p = p_1$), вторая – в изотермическом (при $T = T_2$) расширении газа от p_1 до p_2 (рис. 1.3).

Поскольку S – функция состояния, ее изменение в ходе процесса не зависит от пути перехода из одного состояния в другое, поэтому совершенно неважно знать, как в действительности происходит расширение и нагревание газа. Процесс одновременного изменения температуры и давления нужно заменить двумя более простыми процессами – изобарическим нагреванием и изотермическим расширением газа. Следовательно,

$$\Delta S = \Delta S_1^{\circ} + \Delta S_2.$$

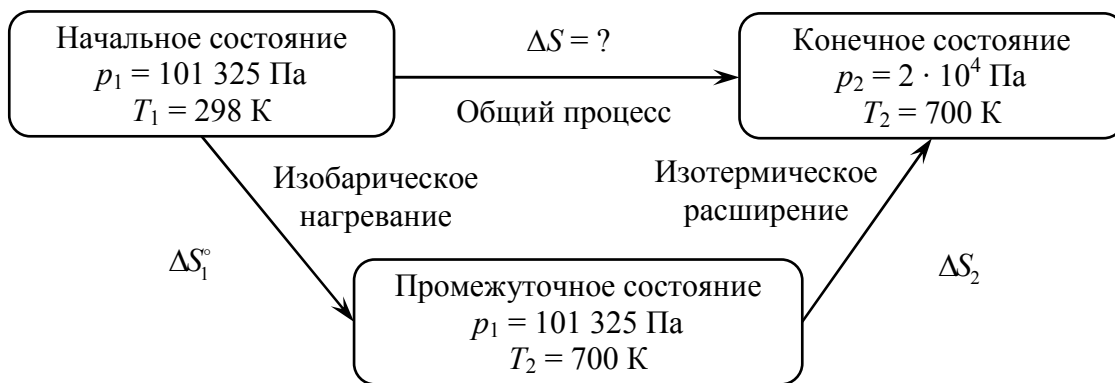


Рис. 1.3. Расчет изменения энтропии идеального газа при одновременном изменении температуры и давления газа

Формулы для расчета ΔS_1° и ΔS_2 нам известны, это уравнения (1.48) и (1.39) соответственно. Получаем:

$$\Delta S = c_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} = 29,37 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \frac{700\text{ К}}{298\text{ К}} + 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \frac{101\,325\text{ Па}}{20\,000\text{ Па}} = 38,57 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Энтропия S_2 кислорода в конечном состоянии равна:

$$S_2 = S_1 + \Delta S = S_{298}^\circ + \Delta S = 205,04 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 38,57 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 243,61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Обратим внимание, что энтропия S_1 в начальном состоянии – это стандартная энтропия газа (справочная величина S_{298}°), так как начальное состояние по условию задачи является стандартным.

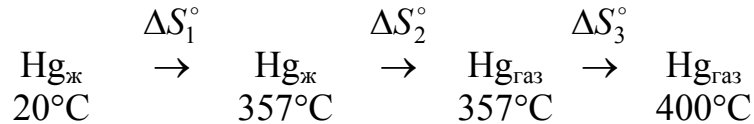
Задача 1.9. Рассчитать изменение энтропии при испарении 1 моль метана при $p = 1$ атм. Нормальная температура кипения метана равна $-161,7^\circ\text{С}$. Стандартные теплоты образования из простых веществ жидкого и газообразного метана составляют соответственно $-74,85$ и $-64,58$ кДж \cdot моль $^{-1}$. При расчетах не учитывать зависимость теплового эффекта процесса испарения метана от температуры.

Решение. Процесс: $\text{CH}_{4,\text{ж}} \rightleftharpoons \text{CH}_{4,\text{газ}} \cdot T = 111,3\text{ К}$.

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \Delta H_{f,298,\text{CH}_{4,\text{газ}}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{CH}_{4,\text{ж}}}^\circ = \\ &= -64,58 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - (-74,85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 9,27 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \\ \Delta S_{111,3}^\circ &= \frac{\Delta H_{298}^\circ}{111,3} = \frac{9270 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}{111,3\text{ К}} = 83,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Задача 1.10. Вычислить изменение энтропии в процессе нагревания 1 моль ртути при $p = 1$ атм от 20 до 400°C. Нормальная температура кипения ртути составляет 357°C. Необходимые для расчета справочные данные взять из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9]. При расчетах принять, что тепловой эффект процесса испарения ртути не зависит от температуры.

Решение. При температуре 20°C ртуть является, как известно, жидкостью. Суммарная схема процесса, таким образом, имеет вид



где ΔS_1° и ΔS_3° – изменения энтропии при изобарическом нагревании соответственно жидкой и газообразной ртути; ΔS_2° – изменение энтропии в результате испарения ртути.

Для расчета ΔS_1° и ΔS_3° по формуле (1.48) выписываем из справочной таблицы значения стандартных молярных изобарных теплоемкостей жидкой и газообразной ртути, которые составляют: $c_{p,298,\text{Hg}_{\text{ж}}}^\circ = 27,99 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $c_{p,298,\text{Hg}_{\text{газ}}}^\circ = 20,79 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Для расчета ΔS_2° (формула (1.54)) предварительно определяем тепловой эффект испарения ртути при стандартных условиях и $T = 298 \text{ К}$:

$$\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{Hg}_{\text{газ}}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{Hg}_{\text{ж}}}^\circ.$$

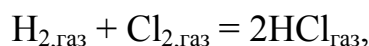
Стандартная теплота образования жидкой ртути из простых веществ равна нулю, так как жидкая ртуть является наиболее простой формой существования элемента ртути в стандартном состоянии, $\Delta H_{f,298,\text{Hg}_{\text{газ}}}^\circ = 61,30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отсюда $\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ = 61\,300 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$\Delta S_{630}^\circ = \frac{\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ}{630} = \frac{61\,300 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{630 \text{ К}} = 97,30 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Общее изменение энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ = \\ &= 21,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 97,30 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 1,37 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 120,10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Задача 1.11. Используя данные таблицы стандартных термодинамических характеристик веществ, определить стандартное изменение энтропии в результате химической реакции:



протекающей при $T = 450 \text{ К}$.

Решение. Выписываем из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] значения стандартных молярных изобарных теплоемкостей и стандартных молярных энтропий веществ – участников реакции:

Вещество	$\text{H}_{2,\text{газ}}$	$\text{Cl}_{2,\text{газ}}$	$\text{HCl}_{\text{газ}}$
$S_{298}^{\circ}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	130,52	222,98	186,79
$c_{p,298}^{\circ}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	28,83	33,93	29,14

Рассчитываем значения ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^{\circ}$ исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= 2 \cdot S_{298,\text{HCl}_{\text{газ}}}^{\circ} - (1 \cdot S_{298,\text{Cl}_{2,\text{газ}}}^{\circ} + 1 \cdot S_{298,\text{H}_{2,\text{газ}}}^{\circ}) = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot 186,79 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - (1 \text{ моль} \cdot 222,98 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 130,52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = 20,08 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^{\circ} &= 2 \cdot c_{p,298,\text{HCl}_{\text{газ}}}^{\circ} - (1 \cdot c_{p,298,\text{Cl}_{2,\text{газ}}}^{\circ} + 1 \cdot c_{p,298,\text{H}_{2,\text{газ}}}^{\circ}) = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot 29,14 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - (1 \text{ моль} \cdot 33,93 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 28,83 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = -4,48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

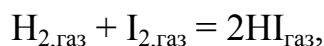
По уравнению (1.56) определяем ΔS_{450}° :

$$\begin{aligned} \Delta S_{450}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298} = 20,08 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} - \\ &\quad - 4,48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \frac{450 \text{ К}}{298 \text{ К}} = 18,23 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

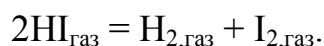
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Общая характеристика обратимых реакций и состояния химического равновесия

Реакции, которые могут протекать в двух взаимно противоположных направлениях, называются *обратимыми*. Например, из водорода и йода можно получить йодистый водород по реакции



а из йодистого водорода можно получить водород и йод по реакции



Чтобы подчеркнуть обратимость реакции, в ее уравнении обычно записывают две стрелки, направленные в противоположные стороны:



Не следует путать два принципиально разных понятия – термодинамически обратимый процесс (см. подразд. 1.6) и обратимая реакция. Обратимые реакции идут в двух направлениях – с образованием продуктов или исходных веществ, но в зависимости от условий их проведения могут протекать термодинамически необратимо, с конечной скоростью, и термодинамически обратимо, например, при некоторых условиях в гальваническом элементе.

До тех пор пока скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, процесс при данных условиях протекает в направлении убыли концентраций исходных реагентов и возрастания концентраций продуктов реакции. Однако с течением времени наступает такой момент, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции. Такое состояние химической системы называется *химическим равновесием*, а концентрации участников реакции в этом состоянии – *равновесными концентрациями*.

В состоянии равновесия реакция не останавливается, она продолжает протекать как в прямом, так и в обратном направлении. По этой причине химическое равновесие не является статическим состоянием (состоянием покоя), это *состояние динамического равновесия*. Но так как скорости прямой и обратной реакций одинаковы, изменение концентраций всех реагентов за счет протекания прямой реакции компенсируется их изменением в результате протекания обратной реакции. Следствием этого является принципиально важный результат: равновесные

концентрации всех участников реакции остаются *неизменными во времени*. Следует подчеркнуть, что они, в принципе, могут быть любыми по величине, но пока длится состояние химического равновесия при заданной температуре ($T = \text{const}$), концентрации реагентов не изменяются.

При данной температуре отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных реагентов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, является постоянной величиной. Эта величина обозначается K_C и называется *константой химического равновесия*, или *константой равновесия химической реакции*. Индекс «С» указывает на то, что константа химического равновесия выражена через равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции. Константа равновесия химической реакции (2.1), выраженная через равновесные концентрации веществ, равна:

$$K_C = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}. \quad (2.2)$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе при невысоких давлениях, когда систему можно считать идеальной, удобнее пользоваться не равновесными концентрациями, а равновесными парциальными давлениями компонентов. В этом случае константа равновесия химической реакции (2.1) записывается в виде

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}. \quad (2.3)$$

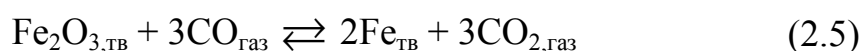
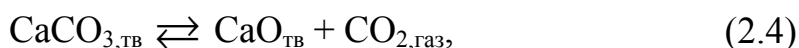
Константы равновесия химической реакции (K_C и K_p) зависят от природы реакции (природы реагирующих веществ) и температуры и не зависят от общего давления в системе (p), а также от величин равновесных концентраций (C_i) или парциальных давлений участников реакции (p_i).

Состояние равновесия химической реакции может быть достигнуто различными путями: можно ввести в систему только исходные вещества, только продукты реакции, или же смесь исходных реагентов и продуктов реакции произвольного состава – в любом случае через некоторое время в результате протекания реакции в том или ином направлении при $T = \text{const}$ концентрации реагентов достигнут равновесных значений. Введение в равновесную систему или удаление из нее одного из реагирующих веществ при $T = \text{const}$ изменяет равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции, однако величина константы химического равновесия остается неизменной.

При изменении температуры в системе через некоторое время вследствие самопроизвольного протекания реакции в том или ином направлении снова будет достигнуто состояние химического равновесия, но уже при другом значении константы химического равновесия.

При химическом равновесии ($T = \text{const}$) должно соблюдаться постоянство концентраций всех веществ в системе. Однако факт постоянства концентраций не может служить доказательством равновесного состояния системы, так как некоторые процессы протекают с такой малой скоростью, что обнаружить изменение концентрации реагентов в ходе таких процессов практически невозможно. Чтобы доказать, что система находится в состоянии химического равновесия, можно поступить следующим образом. Изменим состояние системы, оказав на нее небольшое воздействие извне (например, изменив температуру). Если после снятия внешнего воздействия система вернется к исходному состоянию, то она находилась в состоянии равновесия.

Если в обратимой реакции, протекающей при невысоких давлениях, наряду с газообразными участвуют чистые твердые или жидкие вещества, то в выражение для константы химического равновесия этой реакции входят равновесные парциальные давления (либо концентрации) только газообразных участников реакции. Например, для гетерогенных реакций:



выражения для констант химического равновесия K_p записываются в виде

$$K_p = p_{\text{CO}_2}, \quad (2.6)$$

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^3}{p_{\text{CO}}^3}. \quad (2.7)$$

2.2. Уравнение изотермы химической реакции.

Термодинамические критерии химического равновесия и направленности химической реакции.

Определение состояния равновесия и направления обратимой химической реакции по уравнению изотермы

Преимущественное протекание процесса в прямом или обратном направлении определяется знаком ΔG (G – энергия Гиббса), если процесс протекает при постоянных давлении и температуре,

или знаком ΔF (F – энергия Гельмгольца), если процесс протекает при постоянных объеме и температуре. Поскольку большинство химических реакций проводятся при постоянных давлении и температуре, то в качестве критерия равновесия и направленности процессов чаще всего используется величина ΔG – изменение энергии Гиббса химической реакции.

Уравнение обратимой химической реакции можно представить в виде



где A, B, C, D – символы веществ, участвующих в реакции; v_A , v_B , v_C , v_D – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Предположим, что реакция гомогенна и протекает в газовой фазе, а вещества A, B, C и D – газообразные реагенты, по свойствам приближающиеся к идеальным газам.

Для того чтобы определить, в каком направлении данная реакция будет самопроизвольно протекать при постоянных давлении и температуре и заданных начальных парциальных давлениях веществ, участвующих в реакции, используются уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_{0,D}^{v_D} p_{0,C}^{v_C}}{p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}}, \quad (2.9)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{p_{0,D}^{v_D} p_{0,C}^{v_C}}{p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}}. \quad (2.10)$$

Эти два выражения равноценны, так как

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p. \quad (2.11)$$

Формула (2.11) называется уравнением изотермы химической реакции для стандартного состояния. В выражениях (2.9)–(2.11) ΔG_T – изменение энергии Гиббса химической реакции; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ⁶; K_p – константа химического равновесия реакции, зависящая от температуры и не зависящая от давления (в уравнении изотермы численное значение K_p всегда соответствует парциальным давлениям веществ – участников реакции,

⁶ В уравнении изотермы (2.9)–(2.11) величина R имеет «усеченную» размерность (без моль). Подробнее об этом можно посмотреть в [5].

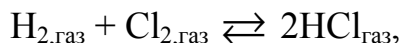
выраженным в атмосферах⁷); $p_{0,A}$, $p_{0,B}$, $p_{0,C}$, $p_{0,D}$ – начальные парциальные давления веществ – участников реакции, атм⁸; ΔG_T° – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции.

В уравнениях (2.9) и (2.10) ΔG – это изменение энергии Гиббса, которое при постоянном давлении и данной температуре T соответствует взаимодействию стехиометрических количеств ν_i реагентов и образованию стехиометрических количеств ν_i продуктов реакции при исходных давлениях $p_{0,i}$ всех веществ, заданных начальными условиями проведения реакции, и при таких больших массах всех веществ, чтобы их изменение в результате химического взаимодействия не сказалось на первоначально заданном составе реакционной смеси (парциальные давления всех веществ не изменяются в результате протекания реакции).

Для каждой отдельной реакции при $T = \text{const}$ можно задать, в принципе, какие угодно исходные давления реагентов и продуктов реакции, т. е. величина ΔG_T может принимать бесчисленное множество значений. Среди этого множества начальных состояний выделяют одно единственное состояние, называемое стандартным. Для реакции с участием идеальных газов это – состояние, когда исходные давления всех газообразных веществ равны стандартным, т. е. $p_{0,A} = p_{0,B} = p_{0,C} = p_{0,D} = 1$ атм. Стандартному состоянию соответствует стандартное изменение энергии Гиббса ΔG_T° в уравнениях (2.10) и (2.11).

Величина ΔG_T° имеет следующий физический смысл: это изменение энергии Гиббса в результате протекания реакции на один прогон при $T, p = \text{const}$ и таких состояниях реагентов и продуктов реакции, в которых их парциальные давления равны 1 атм и остаются таковыми на всем протяжении реакции (при бесконечно больших массах всех веществ).

Например, если имеет место реакция



в которой все газы – идеальные, то величина ΔG_T° соответствует протеканию реакции в условиях: $T = \text{const}$, прореагировало по 1 моль H_2

⁷ Строго говоря, константа равновесия K_p (как и K_C) является безразмерной величиной. Вместе с тем, чтобы исключить ошибки при расчетах, численные значения K_p и K_C сопровождают указанием так называемой «формальной» размерности: $[K_p] = [p]^{\Delta\nu}$ (например, $(\text{атм})^{\Delta\nu}$) и $[K_C] = [C]^{\Delta\nu}$ (например, $(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{\Delta\nu}$), где $\Delta\nu$ – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного прогона химической реакции (подробнее об этом см. в [5, 6] или ниже в подразд. 2.4).

⁸ Точнее, безразмерные величины, численно равные начальным давлениям исходных реагентов (А и В) и продуктов (С и D) реакции, выраженным в атмосферах.

и Cl_2 , образовалось 2 моль HCl , начальные парциальные давления всех веществ в реакционной смеси равнялись 1 атм ($p_{0,\text{H}_2} = p_{0,\text{Cl}_2} = p_{0,\text{HCl}} = 1$ атм). Кроме того, массы веществ были взяты такими большими, что в процессе их взаимодействия количества веществ и их давления не изменялись. Общее давление смеси на всем протяжении реакции оставалось постоянным и равным 3 атм.

Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG_T° при заданной температуре T зависит только от природы реакции, не зависит от давления и при данной температуре T для данной реакции есть величина постоянная.

Существуют совершенно строгие термодинамические соотношения

$$\Delta G_{p,T} \leq 0, \quad (2.12)$$

$$\Delta G_{p,T}^\circ \leq 0, \quad (2.13)$$

которые являются термодинамическими критериями химического равновесия и направленности химической реакции, фазовых превращений веществ и других физико-химических процессов.

Знак неравенства в уравнении (2.12) означает, что при постоянных давлении и температуре возможно самопроизвольное протекание обратимой реакции в сторону образования продуктов реакции при условии, что величина ΔG реакции отрицательна. Неравенство в соотношении (2.13) имеет аналогичный смысл с той лишь разницей, что все взаимодействующие вещества находятся в своих стандартных состояниях.

Очевидно, что обратные неравенства $\Delta G > 0$ и $\Delta G^\circ > 0$ означают, что при $p, T = \text{const}$ будет наблюдаться тенденция к самопроизвольному превращению продуктов реакции в исходные вещества.

Знак равенства в уравнениях (2.12) и (2.13) является *критерием химического равновесия* для процессов, протекающих при $p, T = \text{const}$.

Поскольку стандартное изменение энергии Гиббса ΔG_T° определяется только природой реакции и для данной температуры T для каждой реакции есть величина постоянная, она используется для сопоставления реакционной способности различных химических систем, в которых все вещества находятся в стандартных состояниях. Для удобства чаще всего стандартное значение ΔG° рассчитывают для стандартной температуры $T = 298,15$ К. Значения ΔG_{298}° многих важных процессов можно найти в справочных таблицах.

ΔG_T° и ΔG_T являются *экстенсивными свойствами системы*, зависящими от количества реагирующих веществ (т. е. от выбранного пробега реакции). Размерность ΔG_T° и ΔG_T – кДж или Дж (без моль!).

Если реакция протекает при $V, T = \text{const}$, то критериями равновесия и направленности процесса является изменение энергии Гельмгольца:

$$\Delta F_{V,T} \leq 0, \quad (2.14)$$

$$\Delta F_{V,T}^\circ \leq 0. \quad (2.15)$$

Значения ΔG и ΔF для химической реакции связаны следующим соотношением:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V, \quad (2.16)$$

где ΔV – изменение объема системы в результате протекания химической реакции.

Если в реакции участвуют только твердые вещества или реакция протекает в растворе (в жидкой фазе), то изменением объема в ходе реакции зачастую можно пренебречь ($\Delta V \approx 0$) и считать, что $\Delta G \approx \Delta F$ ($\Delta G_T^\circ \approx \Delta F_T^\circ$).

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то:

$$p\Delta V = \Delta \nu RT, \quad (2.17)$$

где $\Delta \nu$ – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания химической реакции (в расчете на один пробег реакции).

В этом случае:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta \nu RT. \quad (2.18)$$

Ознакомимся с применением уравнения изотермы химической реакции для определения направленности процесса взаимодействия веществ при заданном первоначально составе реакционной смеси. Будем по-прежнему рассматривать обратимую реакцию (2.8) с участием идеальных газов.

Выражение для константы химического равновесия K_p реакции (2.8) можно записать следующим образом:

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = \frac{p_D^{\nu_D} p_C^{\nu_C}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}}, \quad (2.19)$$

где p_A, p_B, p_C, p_D – равновесные парциальные давления веществ – участников химической реакции.

Перепишем уравнение изотермы (2.9) с учетом формулы (2.19):

$$\Delta G_T = RT \left[\ln \frac{p_{0,D}^{\nu_D} p_{0,C}^{\nu_C}}{p_{0,A}^{\nu_A} p_{0,B}^{\nu_B}} - \ln \frac{p_D^{\nu_D} p_C^{\nu_C}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} \right]. \quad (2.20)$$

1. Пусть произведение первоначально заданных парциальных давлений веществ совпадает с произведением их равновесных давлений, т. е. $\prod_i p_{0,i}^{v_i} = K_p$:

$$\frac{p_{0,D}^{v_D} p_{0,C}^{v_C}}{p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}} = \frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}}, \text{ или } \left(\frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{нач}} = \left(\frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (2.21)$$

Это означает, что в (2.20) $\Delta G_T = 0$. Реакционная смесь по условиям опыта находится в состоянии химического равновесия, т. е. при заданной температуре и заданном составе смеси (равновесном составе) полностью отсутствует тенденция к взаимодействию веществ.

2. Пусть $\prod_i p_{0,i}^{v_i} < K_p$, т. е.

$$\frac{p_{0,D}^{v_D} p_{0,C}^{v_C}}{p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}} < \frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}}, \text{ или } \left(\frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{нач}} < \left(\frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (2.22)$$

В уравнении (2.20) $\Delta G_T < 0$. Согласно критерию (2.12), полученный результат выражает тенденцию к взаимодействию исходных веществ с образованием продуктов. Другими словами, записанное выше неравенство соответствует естественному стремлению системы к состоянию равновесия со стороны реагентов. Термодинамически возможна прямая реакция.

3. Пусть $\prod_i p_{0,i}^{v_i} > K_p$, т. е.

$$\frac{p_{0,D}^{v_D} p_{0,C}^{v_C}}{p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}} > \frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}}, \text{ или } \left(\frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{нач}} > \left(\frac{p_D^{v_D} p_C^{v_C}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (2.23)$$

В уравнении (2.20) $\Delta G_T > 0$. В системе термодинамически возможна только обратная реакция. Реакционная смесь стремится к состоянию химического равновесия со стороны продуктов.

При определении термодинамической возможности протекания реакции можно пользоваться обеими формами уравнения изотермы: (2.9) при известной величине K_p и (2.10) при известной величине ΔG_T° реакции.

Первые слагаемые в правых частях выражений (2.9) и (2.10) ($-RT \ln K_p$ и ΔG_T° соответственно) при заданной постоянной температуре *зависят только от природы реакции и не зависят от наблюдателя*. Поэтому можно изменить только второе слагаемое, так называемый «концентрационный» член уравнения изотермы:

$$RT \ln \frac{P_{0,D}^{v_D} P_{0,C}^{v_C}}{P_{0,A}^{v_A} P_{0,B}^{v_B}}. \quad (2.24)$$

Чем меньше по величине концентрационный член, тем будет более возможным отрицательное значение ΔG_T в уравнениях (2.9) и (2.10). Для этого необходимо уменьшать числитель и увеличивать знаменатель дроби, стоящей под знаком логарифма (2.24). Это означает, что начальная реакционная смесь должна быть обогащена исходными реагентами и содержать как можно меньше продуктов.

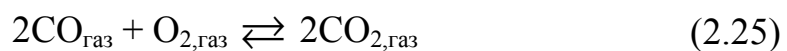
Обобщая рассмотренный материал, сделаем ряд практических выводов по поводу применения уравнения изотермы.

1. Для реакции, термодинамически невозможной в данных условиях ($\Delta G_T > 0$), путем подбора исходного состава реакционной смеси можно создать новые условия, при которых процесс пойдет в нужном направлении при заданной температуре.

2. Если при данной температуре $\Delta G_T^\circ \gg 0$ и в соответствии с выражением (2.11) константа равновесия очень мала, то невозможно создать условия, благоприятствующие протеканию реакции. Чтобы изменить знак ΔG_T на отрицательный, надо уменьшить второй член в уравнении изотермы на величину, практически недостижимую. Критерием равновесия и направленности таких реакций при любых начальных составах может служить величина ΔG_T° .

3. Если при данной температуре $\Delta G_T^\circ \ll 0$ и в соответствии с формулой (2.11) константа равновесия очень велика, то реакция термодинамически возможна при любом (не только стандартном) составе исходной реакционной смеси.

Например, для реакции



при $T = 1015 \text{ K}$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{O}_2}} = 10^{20} \text{ (атм}^{-1}\text{)}. \quad (2.26)$$

Таким образом, $K_p \gg 1$. В этом случае практически при любых начальных парциальных давлениях веществ, участвующих в химической реакции, будет обеспечиваться неравенство (2.22), причем это неравенство будет очень сильным:

$$\frac{P_{0,D}^{v_D} P_{0,C}^{v_C}}{P_{0,A}^{v_A} P_{0,B}^{v_B}} \ll K_p, \text{ или } \frac{P_{0,\text{CO}_2}^2}{P_{0,\text{CO}}^2 P_{0,\text{O}_2}} \ll 10^{20}.$$

Поэтому прямая реакция (2.25) термодинамически возможна при любом составе реакционной смеси (разумеется, при условии присутствия в ней хотя бы небольших количеств исходных реагентов), для нее и $\Delta G_T \ll 0$, и $\Delta G_T^\circ \ll 0$.

В подобных случаях нет смысла рассчитывать величину ΔG_T по уравнениям (2.9) или (2.10), критерием равновесия и направленности таких реакций служит стандартное изменение энергии Гиббса ΔG_T° .

4. Если численное значение ΔG_T° невелико, то независимо от его знака нельзя делать каких-либо выводов о направленности процесса. В таких реакционных системах существует термодинамическая возможность подхода к равновесию как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции, в зависимости от первоначально заданного состава реакционной смеси. Поэтому критерием равновесия и направленности процессов в этих случаях должна служить величина ΔG_T , рассчитанная по уравнениям изотермы (2.9) или (2.10).

5. Какие значения ΔG_T° можно считать достаточно большими по абсолютной величине, чтобы на основании этой характеристики делать правильные суждения о возможности или невозможности процесса? Правильный ответ на этот вопрос имеет для химика большое практическое значение, так как рассчитать ΔG_T° намного проще, чем ΔG_T . К тому же в справочной литературе приводится множество величин для ΔG_T° реакций, протекающих при стандартной температуре 298 К. Анализ табличных данных по стандартным изменениям энергии Гиббса ΔG_{298}° и их сопоставление с многочисленными экспериментальными данными позволяют сделать следующий вывод: для решения многих задач, связанных с протеканием обратимых реакций в реальных условиях, вполне допустимо пользоваться табличными значениями ΔG_{298}° , если эти значения охватывают интервал $-40 \text{ кДж} \leq \Delta G_{298}^\circ \leq 40 \text{ кДж}$. Указанный интервал значений ΔG_{298}° , для которого эта функция является критерием равновесия и направленности реакций, носит, разумеется, *ориентировочный* характер. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, погрешностью табличных и рассчитываемых значений ΔG_{298}° – иногда большая погрешность делает выводы недостоверными. Во-вторых, температура, при которой протекает большинство реакций, значительно выше 298 К. В таких случаях следует в качестве критерия предпочесть ΔG_T° , а не ΔG_{298}° .

6. Табличные или рассчитанные экспериментатором значения ΔG_{298}° являются очень удобной характеристикой для *сравнения* возможности протекания *различных* реакций в том или ином направлении, поскольку содержат в себе информацию только о природе реакционной системы.

7. При $\Delta G_T^\circ = 0$ ($K_p = 1$) исходные реакционные смеси, если только они не находятся в стандартном состоянии (когда $p_{0,A} = p_{0,B} = p_{0,C} = p_{0,D} = 1$ атм), достаточно далеки от состояния равновесия. Уравнения изотермы (2.9) и (2.10) для этого случая принимают следующий вид:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{p_{0,D}^{v_D} p_{0,C}^{v_C}}{p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}}. \quad (2.27)$$

В зависимости от соотношения содержания компонентов в исходной смеси величина ΔG_T может быть как положительной, так и отрицательной. Поэтому при $K_p = 1$ реакционная система может претерпевать значительные превращения, подходя к состоянию равновесия как со стороны исходных веществ (при $p_{0,D}^{v_D} p_{0,C}^{v_C} < p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}$ и $\Delta G_T < 0$), так и со стороны продуктов (при $p_{0,D}^{v_D} p_{0,C}^{v_C} > p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}$ и $\Delta G_T > 0$).

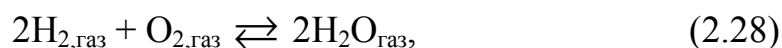
8. При $\Delta G_T = 0$ исходная реакционная система уже находится в состоянии равновесия. Для экспериментатора этот случай не представляет практического интереса, поскольку в такой системе отсутствует какая-либо тенденция к химическому превращению. Химическое равновесие с точки зрения термодинамики – это конец развития системы. Следует приготовить новую реакционную смесь такого состава, который максимально удален от равновесного, и на пути перехода реакции к равновесию попытаться получить нужный продукт.

Далее остановимся на вопросе о взаимосвязи химической термодинамики и химической кинетики. Этот вопрос нередко возникает перед экспериментатором, например, в случае, когда не удается получить прямым синтезом продукт, образование которого термодинамически возможно и, более того, для которого реакция образования из простых веществ имеет большую отрицательную величину ΔG_{298}° .

Для начала повторим то, что энергия Гиббса – это функция состояния, следовательно, ее *изменение* (ΔG) *в результате химической реакции не зависит от путей перехода от исходных веществ к продуктам реакции*. Величина ΔG определяется только исходным и конечным состояниями реакционной системы, находящейся при $p, T = \text{const}$. Поэтому изменение энергии Гиббса реакции не содержит какой-либо информации о возможных путях перехода, их механизме и скоростях. Время как параметр не присутствует ни в одном уравнении равновесной химической термодинамики. С другой стороны, время и скорость являются основными параметрами при кинетическом описании химических реакций.

Однако между важнейшими кинетическими характеристиками реакции и ее термодинамическими свойствами никакой взаимосвязи нет. Например, не следует думать, что чем выше скорость перехода реакционной смеси в состояние равновесия, тем более отрицательна величина ΔG , и т. п. Поэтому, говоря о взаимосвязи термодинамики и химической кинетики, мы имели в виду, что экспериментатор должен всегда помнить о необходимости *совокупного* рассмотрения всех имеющихся в его распоряжении данных – и кинетических, и термодинамических. Только такое совместное обсуждение кинетических и термодинамических свойств реакционной системы позволяет сделать окончательный и достоверный вывод о возможности протекания реакции и объяснить наблюдающиеся превращения.

В качестве примера возьмем две различные газофазные реакции с одинаковой стехиометрией:



Для реакции (2.28) $\Delta G_{298}^{\circ} = -457$ кДж, для реакции (2.29) $\Delta G_{298}^{\circ} = -70$ кДж. Термодинамика говорит о том, что обе реакции осуществимы, когда вещества находятся в стандартных состояниях, однако известные экспериментальные данные не подтверждают этот вывод. Окисление оксида азота кислородом воздуха идет очень быстро при комнатной температуре, в то время как окисления водорода, несмотря на гораздо более отрицательную величину ΔG_{298}° , не наблюдается.

Объяснение следует искать в механизме протекания реакций. Окисление NO идет по свободнорадикальному механизму. Электронное строение молекулы NO таково, что она ведет себя подобно свободным радикалам – все реакции с ее участием протекают с низкой энергией активации, почти все столкновения молекул приводят к их химическому превращению. Благодаря своим свойствам молекула NO используется даже как захватчик свободных радикалов (добавление NO «тушит» быстрые разветвленные цепные реакции).

Реакция окисления водорода также протекает как цепная реакция (с участием радикалов), однако вначале эти радикалы – инициаторы последующей цепи превращений должны появиться в реакционной смеси. Источником активации реакции могут быть электрический разряд, коротковолновое излучение, металлические катализаторы (и теплота, если рассматривать окисление при высоких температурах). Для того чтобы появился, например, радикал $\text{H}\cdot$, требуются большие затраты энергии, сопоставимые с энергией диссоциации разрываемой связи.

Поэтому реакция окисления H_2 имеет большую энергию активации ($\sim 190 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Кинетический механизм реакции (2.28) объясняет, почему этот термодинамически очень выгодный процесс не наблюдается без дополнительного воздействия на систему извне. Реакция *кинетически заторможена* при комнатной температуре.

Вообще все случаи кинетической заторможенности реакций, для которых $\Delta G_{298}^\circ < 0$, для химика представляют особый интерес. Для таких реакций следует искать источники инициирования либо, если речь идет о получении индивидуального соединения из простых веществ, смириться с тем фактом, что получить вещество можно только косвенным путем, через несколько стадий, а не прямым синтезом.

В любом случае величина ΔG_{298}° скажет экспериментатору только о начальном и конечном состояниях реакционной системы. Все, что произойдет на пути перехода, объяснит и определит химическая кинетика. Таким образом, отрицательная величина ΔG является необходимым, но не достаточным условием для того, чтобы реакция прошла в фактических условиях ее проведения. Окончательное решение остается за химической кинетикой.

2.3. Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции. Расчет константы равновесия химической реакции на основании справочных термодинамических данных

В подразделе 2.2 было приведено уравнение (2.11) изотермы химической реакции для стандартного состояния реакционной смеси:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p.$$

Рассмотрим возможности практического применения этого уравнения, которое является одним из основных в термодинамике химического равновесия.

Формула (2.11) связывает между собой две важнейшие термодинамические характеристики реакции. При этом каждая из них соответствует совершенно различным состояниям реакционной смеси: ΔG_T° – характеристика *стандартного состояния* реакционной системы, в котором парциальные давления веществ одинаковы и равны 1 атм (в подразделе 2.2 подробно рассмотрен физический смысл величины ΔG_T°); K_p – функция *равновесного состояния*, в котором равновесные парциальные давления компонентов не равны 1 атм, в общем случае не равны между собой и не изменяются во времени (пока реакция

находится в состоянии равновесия). Разумеется, величины ΔG_T° и K_p в уравнении (2.11) определены для одной и той же температуры.

В соотношении (2.11) заключена некая парадоксальность термодинамической модели описания равновесия, но одновременно, и именно благодаря этой парадоксальности, оно имеет особое значение, поскольку дает химику-технологу возможность получить информацию о равновесии и равновесном составе реакционной смеси, не проводя трудоемких экспериментов по определению равновесных параметров реакции. Вместо этого можно воспользоваться справочными данными о стандартных характеристиках веществ ($\Delta H_{f,298}^\circ$, S_{298}° , $c_{p,298}^\circ$), чтобы рассчитать значение ΔG_T° и найти K_p . Зачастую такой метод исследования равновесия позволяет сэкономить и время, и значительные средства.

Расчет ΔG_T° проводится по следующему уравнению:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ, \quad (2.30)$$

где ΔH_T° и ΔS_T° – стандартные величины соответственно теплового эффекта и изменения энтропии в ходе реакции при температуре T . Значения ΔH_T° и ΔS_T° рассчитываются по формулам (1.27) и (1.56) соответственно на основании справочных термодинамических характеристик участников реакции (см. разд. 1).

С другой стороны, для многих химических процессов в силу их специфики гораздо проще получить экспериментальные данные о равновесном составе смеси и K_p , чем определять теплоту образования, энтропию и теплоемкость реагентов. Иногда экспериментальное изучение равновесий является вообще единственно возможным способом получения информации о термодинамических свойствах соединений. Многие термодинамические характеристики индивидуальных веществ, процессов их испарения, сублимации и др., приведенные в справочной литературе, получены именно этим путем – путем исследования химических равновесий.

В связи с уравнением (2.11) следует сделать важное замечание: это уравнение справедливо только в том случае, если численное значение K_p соответствует давлению, выраженному в атмосферах.

Кроме того, поскольку величина K_p связана формулой (2.11) с фундаментальным термодинамическим свойством реагирующей системы ΔG_T° , K_p называют *термодинамической константой равновесия*. В самом общем случае термодинамическая константа равновесия обозначается символом K_a и для нее справедливо выражение

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_a. \quad (2.31)$$

2.4. Связь между константами химического равновесия, выраженными различными способами

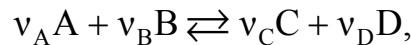
Константа химического равновесия может быть выражена различными способами – через равновесные парциальные давления (p_i), равновесные молярные концентрации (C_i) или равновесные молярные доли участников химической реакции (x_i). Соответственно этому различают K_p , K_C и K_x , уравнения для которых в общем виде могут быть записаны как:

$$K_p = \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}, \quad (2.32)$$

$$K_C = \prod_{i=1}^k C_i^{\nu_i}, \quad (2.33)$$

$$K_x = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i}. \quad (2.34)$$

Установим связь между K_p и K_C на примере обратимой газовой реакции



протекающей при небольшом ($p_{\text{общ}} \leq 1$ атм) общем давлении. В данном случае при описании системы можно применять уравнение состояния идеального газа (1.34) для идеальной газовой смеси:

$$p_i V = n_i R T, \quad (2.35)$$

откуда получается следующее выражение:

$$p_i = \left(\frac{n_i}{V} \right) R T = C_i R T, \quad (2.36)$$

где p_i – равновесное парциальное давление i -го реагента в идеальной газовой смеси; n_i – количество молей i -го реагента в идеальной газовой смеси; V – объем смеси; $C_i = n_i / V$ – равновесная молярная концентрация i -го реагента.

Подставляя (2.36) в уравнение для K_p описываемой реакции (формула (2.19)), получим соотношение

$$K_p = \frac{C_D^{\nu_D} C_C^{\nu_C}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}} (RT)^{\nu_D + \nu_C - \nu_A - \nu_B}, \text{ или } K_p = K_C (RT)^{\Delta \nu}, \quad (2.37)$$

где $\Delta \nu = \nu_D + \nu_C - \nu_A - \nu_B$ – изменение количества молей газообразных участников реакции в результате одного пробега химической реакции.

Как уже упоминалось выше (см. подразд. 2.1), константы равновесия химической реакции (K_C и K_p) зависят от природы реагирующих веществ и температуры и не зависят от общего давления в системе ($p_{\text{общ}}$), а также от значений равновесных концентраций (C_i) или равновесных парциальных давлений участников реакции (p_i).

Связь между K_p и K_x легко установить, используя следующее выражение (одну из форм записи закона Дальтона):

$$p_i = x_i p_{\text{общ}}, \quad (2.38)$$

где $p_{\text{общ}}$ – общее равновесное давление газовой смеси.

Подставляя (2.38) в (2.19), получим формулу

$$K_p = \frac{x_D^{v_D} x_C^{v_C}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} p_{\text{общ}}^{v_D+v_C-v_A-v_B}, \text{ или } K_p = K_x p_{\text{общ}}^{\Delta v}. \quad (2.39)$$

Константа равновесия K_x не зависит от состава газовой смеси (x_i), но зависит от величины общего давления в газовой смеси.

Если химическая реакция протекает без изменения числа молей газообразных участников реакции, т. е. $\Delta v = 0$, то, как следует из выражений (2.37) и (2.39), имеем:

$$K_p = K_C = K_x.$$

Константы равновесия K_p и K_C так же, как и K_x , являются безразмерными величинами, однако их численное значение может зависеть от формы записи уравнения реакции, от того, через какой параметр выражена константа равновесия (p_i или C_i), а также единиц измерения этого параметра (парциальное давление может иметь размерность – Па, атм и т. д., концентрация – моль · л⁻¹, моль · м⁻³ и т. д.). Поэтому, чтобы избежать недоразумений, необходимо, во-первых, указывать, какой форме записи уравнения реакции соответствует значение K_p или K_C , во-вторых, приводить так называемую «формальную» размерность константы равновесия химической реакции:

$$[K_C] = [C]^{\Delta v}, \text{ например } [K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{\Delta v}, \quad (2.40)$$

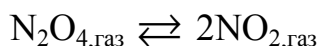
$$[K_p] = [p]^{\Delta v}, \text{ например } [K_p] = [\text{атм}]^{\Delta v}. \quad (2.41)$$

Например, для реакции



константа равновесия $K_p = p_{\text{CO}_2}$, $[K_p] = \text{атм}$,

а для реакции



константа равновесия $K_C = \frac{C_{\text{NO}_2}^2}{C_{\text{N}_2\text{O}_4}}$, $[K_C] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

При расчетах химического равновесия достаточно часто необходимо делать переход от одних единиц измерения давления к другим. При этом обычно используется следующее соотношение:

$$K_p (\text{Па}) = K_p (\text{атм}) \cdot (101\,325)^{\Delta\nu}, \quad (2.42)$$

где $K_p (\text{Па})$ и $K_p (\text{атм})$ – константы равновесия химической реакции, выраженные в паскалях и атмосферах соответственно (см. формулу (2.41)); 101 325 – коэффициент пересчета, учитывающий, что 1 атм = 101 325 Па; $\Delta\nu$ имеет тот же смысл, что и во всех предыдущих уравнениях.

2.5. Принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье). Влияние давления и инертных примесей на смещение химического равновесия

Если реакционная система достигла при постоянных давлении и температуре и некотором химическом составе равновесного состояния, то величина энергии Гиббса системы достигла своего экстремального значения (минимума) и далее перестает изменяться.

Такую равновесную систему можно подвергнуть следующим видам воздействий, или возмущений:

- 1) механическому воздействию, т. е. изменить давление, действующее на систему (при постоянном объеме системы);
- 2) тепловому воздействию (путем подвода или отвода теплоты);
- 3) химическому воздействию (при помощи добавления или отбора тех или иных веществ).

Результатом этих возмущений будут соответственно изменения давления, температуры и концентрации веществ в системе.

Поскольку термодинамика – это наука о взаимосвязи между изменениями основных физико-химических параметров: давления (объема), температуры и химического состава, то ее цель состоит в том, чтобы предсказать реакцию, или отклик, равновесной системы на внешние возмущения.

Различные термодинамические соотношения по-разному решают эту задачу, определяя и характер, и величину изменения параметров системы. Однако для этого необходимо иметь набор тех или иных

экспериментальных данных, что иногда затрудняет применение строгих термодинамических уравнений.

К счастью, в термодинамике существует некое фундаментальное утверждение, или правило, которое позволяет без предварительных вычислений легко предсказать, в каком направлении система отреагирует на изменение того или иного параметра. Это правило носит название *принципа подвижного равновесия*, или *принципа Ле Шателье* (1884 г.), и формулируется следующим образом:

При заданном изменении одной из переменных равновесной системы другие переменные этой системы вынужденно изменяются так, чтобы их изменение ослабило действие первого изменения.

Либо:

Если система находится в состоянии равновесия, то при внешнем воздействии на систему она переходит в новое равновесное состояние, в котором эффект внешнего воздействия ослабляется.

Обе приведенные формулировки эквивалентны.

Поскольку равновесная система как бы внутренне *сопротивляется* внешнему воздействию, можно говорить, что она ограничивает действие возмущающего фактора, выводящего ее из состояния равновесия.

Рассмотрим влияние на химическое равновесие давления, а также добавления при $p = \text{const}$ в систему инертных примесей.

Прологарифмируем уравнение (2.39), а затем продифференцируем по $\ln p_{\text{общ}}$ полученный результат:

$$\ln K_p = \ln K_x + \Delta v \ln p_{\text{общ}},$$
$$\frac{d \ln K_p}{d \ln p_{\text{общ}}} = \frac{d \ln K_x}{d \ln p_{\text{общ}}} + \Delta v.$$

Поскольку K_p зависит только от природы реагирующих веществ и от температуры и не зависит от давления в системе, значит

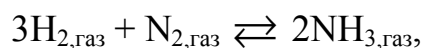
$$\frac{d \ln K_p}{d \ln p_{\text{общ}}} = 0,$$

откуда следует выражение

$$\frac{d \ln K_x}{d \ln p_{\text{общ}}} = -\Delta v. \quad (2.43)$$

Из уравнения (2.43) вытекают следующие выводы.

1. Если $\Delta v < 0$, т. е. реакция протекает в прямом направлении с уменьшением числа молей газообразных участников реакции, например:

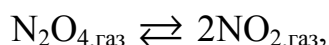


то из (2.43) для этой реакции $d\ln K_x / d\ln p_{\text{общ}} > 0$. Это означает, что при повышении общего давления в системе при $T = \text{const}$ величина константы химического равновесия данной реакции

$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 x_{\text{N}_2}}$$

увеличивается. Следовательно, увеличивается молярная доля аммиака (x_{NH_3}) в равновесной смеси; равновесие смещается в сторону прямой реакции (продуктов реакции).

2. Если $\Delta\nu > 0$, т. е. реакция протекает в прямом направлении с увеличением числа молей газообразных участников реакции, например:



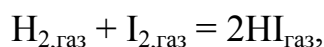
то из (2.43) для этой реакции $d\ln K_x / d\ln p_{\text{общ}} < 0$. Это означает, что при увеличении общего давления в системе при $T = \text{const}$ величина константы химического равновесия данной реакции

$$K_x = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

уменьшается. Следовательно, уменьшается молярная доля продукта реакции NO_2 (x_{NO_2}) в равновесной смеси; равновесие смещается в сторону обратной реакции (в сторону исходных реагентов).

Таким образом, *повышение* общего давления при $T = \text{const}$ приводит к смещению равновесия химической реакции в сторону той реакции, которая протекает с *уменьшением* числа молей газообразных участников реакции.

3. Если $\Delta\nu = 0$, т. е. реакция протекает без изменения числа молей газообразных участников реакции, например:



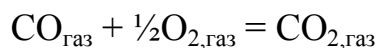
то из (2.43) для этой реакции $d\ln K_x / d\ln p_{\text{общ}} = 0$. Это означает, что при изменении общего давления в системе при $T = \text{const}$ величина константы химического равновесия данной реакции K_x не изменяется, а равновесие реакции не смещается.

Процесс введения в систему инертных, т. е. индифферентных по отношению к участникам реакции, примесей при $T = \text{const}$ и постоянном общем давлении должен сопровождаться уменьшением парциальных давлений участников реакции, а следовательно, и их общего

давления. Иными словами, эффект разбавления системы инертными (индифферентными) примесями при $p, T = \text{const}$ равносильно эффекту уменьшения общего давления.

Влияние инертных примесей на смещение равновесия химической реакции рассмотрим на следующих примерах.

1. Для реакции

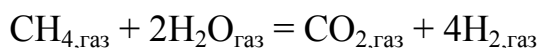


$\Delta\nu < 0$, следовательно, $d\ln K_x / d\ln p_{\text{общ}} > 0$. Введение инертных примесей при $p, T = \text{const}$, равносильное уменьшению общего давления в системе, должно сместить равновесие при данных условиях в сторону уменьшения K_x :

$$K_x = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}x_{\text{O}_2}^{1/2}},$$

т. е. в сторону протекания обратной реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

2. Для реакции



$\Delta\nu > 0$, следовательно, согласно (2.43), $d\ln K_x / d\ln p_{\text{общ}} < 0$. Введение инертных примесей при $p, T = \text{const}$, равносильное процессу уменьшению общего давления в системе, в этом случае вызывает увеличение K_x :

$$K_x = \frac{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}^4}{x_{\text{CH}_4}x_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

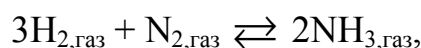
т. е. способствует смещению химического равновесия в сторону протекания прямой реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

3. Для реакции



$\Delta\nu = 0$, следовательно, введение в систему инертных примесей при $p, T = \text{const}$ не влияет на положение равновесия химической реакции.

При рассмотрении вопроса о влиянии инертных примесей на положение (смещение) химического равновесия интересным может показаться следующий пример. Синтез аммиака



$\Delta\nu < 0$, протекает при постепенном накоплении в системе инертных газообразных примесей (Ar, CO и другие газы), что равносильно

уменьшению общего давления в системе и способствует смещению равновесия в сторону протекания обратной реакции. Поэтому в промышленных установках регулярно проводится «продувка» колонны синтеза аммиака для удаления этих инертных примесей.

2.6. Влияние температуры на положение химического равновесия

Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры выражается уравнением изобары Вант-Гоффа⁹:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad (2.44)$$

где ΔH° – тепловой эффект химической реакции.

Как видно из соотношения (2.44), влияние температуры на величину константы равновесия химической реакции определяется знаком теплового эффекта этой реакции. Если $\Delta H^\circ > 0$ (эндотермическая реакция), то $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$. Следовательно, в случае эндотермической реакции с повышением температуры ($dT > 0$) значение константы равновесия химической реакции будет увеличиваться ($d \ln K_p > 0$), т. е. химическое равновесие будет смещаться в сторону образования про-

дуктов реакции. При $\Delta H^\circ < 0$ (экзотермическая реакция) $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$. Следовательно, повышение температуры ($dT > 0$) приведет к уменьшению величины константы равновесия химической реакции ($d \ln K_p < 0$) и смещению равновесия в сторону исходных реагентов.

Рассмотрим влияние температуры на величину константы равновесия химической реакции и равновесного выхода продукта реакции на примере реакции образования аммиака из простых веществ:



Для экзотермической реакции синтеза аммиака, согласно уравнению (2.44), $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$. Это означает, что при повышении температуры

величина константы равновесия $K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}}$ уменьшается: равновесие

⁹ В уравнении изобары Вант-Гоффа, как и в уравнении изотермы химической реакции, величина R имеет размерность Дж · К⁻¹ (без моль).

смещается в сторону образования исходных веществ. При этом парциальные давления азота (p_{N_2}) и водорода (p_{H_2}) увеличиваются, а парциальное давление аммиака (p_{NH_3}) снижается. Следовательно, при повышении температуры равновесный выход аммиака уменьшается.

К аналогичному выводу можно прийти, используя принцип Ле Шателье (см. подразд. 2.5). Согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры должен усиливаться (интенсифицироваться) процесс, сопровождающийся поглощением теплоты. Поскольку в ходе реакции синтеза аммиака тепло выделяется, повышение температуры приведет к смещению равновесия этой реакции в сторону разложения аммиака.

Проинтегрировав уравнение (2.44) в предположении, что $\Delta H_T^\circ \neq f(T)$ (справедливо для не очень широкого интервала температур), получим соотношение

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (2.45)$$

Уравнение (2.45) в координатах $\ln K_p = f(1/T)$ представляет собой уравнение прямой линии $y = a + bx$. По тангенсу угла наклона этой прямой к положительному направлению оси абсцисс на практике обычно рассчитывают среднее значение теплового эффекта химической реакции в исследуемом интервале температур:

$$b = \text{tg } \alpha = -\frac{\Delta H^\circ}{R}, \quad \Delta H^\circ = -Rb = -R \text{tg } \alpha. \quad (2.46)$$

Зависимости $\ln K_p = f(1/T)$ для эндотермических ($\Delta H^\circ > 0$) и экзотермических ($\Delta H^\circ < 0$) реакций приведены на рис. 2.1.

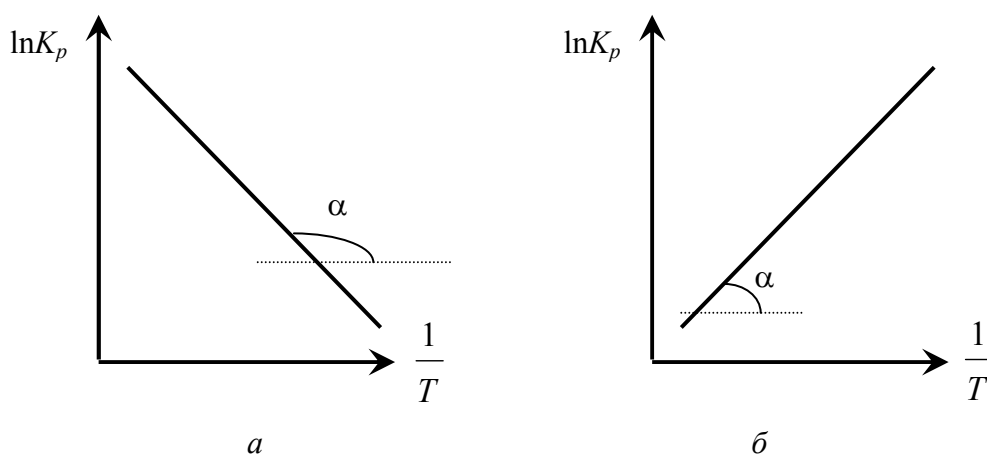


Рис. 2.1. Температурные зависимости константы химического равновесия для эндотермических (а) и экзотермических (б) реакций

Если известны значения константы равновесия химической реакции при двух температурах T_1 и T_2 , то для определения ΔH° используют аналитический метод:

$$\ln K_{p,T_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T_1} + \text{const},$$

$$\ln K_{p,T_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T_2} + \text{const}.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим аналитическое выражение для уравнения изобары Вант-Гоффа в интегральной форме:

$$\ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}, \quad (2.47)$$

из которого легко можно определить ΔH° химической реакции:

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right)}{T_2 - T_1}. \quad (2.48)$$

2.7. Расчет равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции

Знание численного значения константы равновесия химической реакции при определенной температуре позволяет рассчитать такие практически важные величины, как равновесная степень превращения исходных реагентов и равновесный выход продуктов реакции.

Количества реагирующих веществ имеют размерность – моль, а их концентрации – моль \cdot л⁻¹. Если реакция протекает в газовой фазе, то при расчете равновесных степеней превращения исходных реагентов в продукты реакции, а также равновесных выходов продуктов реакции (как и при нахождении равновесных количеств реагирующих веществ) удобнее использовать значения парциальных давлений участников химической реакции. Давление газообразного участника реакции (Па, атм) пропорционально его количеству (моль) или концентрации (моль \cdot л⁻¹) (формулы (2.36), (2.38)).

Равновесная степень превращения исходного i -го вещества (реагента), чаще обозначаемая как α_i , – это отношение количества вещества,

прореагировавшего к моменту установления в системе равновесия, к исходному количеству этого вещества:

$$\alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}} 100\%, \quad (2.49)$$

где α_i , $n_{0,i}$ и Δn_i – степень превращения i -го исходного компонента реакционной смеси, его начальное количество и его расход, моль, к моменту установления равновесия соответственно.

В самом общем случае величина α_i может изменяться от нуля до единицы ($0 < \alpha_i < 1$) или, выраженная в процентах, от 0 до 100%. Поскольку в результате самопроизвольного протекания химической реакции система приходит в состояние *равновесия*, в котором в системе находятся как исходные реагенты, так и продукты реакции, то всегда $\alpha > 0$ ($\alpha \neq 0$, хотя и может иметь очень малое значение (например, $\alpha = 0,0001$) – при этом говорят, что равновесие практически полностью смещено в сторону исходных реагентов) и всегда $\alpha < 1$ ($\alpha \neq 1$, хотя величина α может быть очень близка к 1 (например, $\alpha = 0,9999$) – при этом равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов реакции).

Степень превращения можно выражать через изменение парциального давления реагента:

$$\alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} = \frac{p_{0,i} - p_i}{p_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} 100\%, \quad (2.50)$$

или, например, изменение его концентрации:

$$\alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} = \frac{C_{0,i} - C_i}{C_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} 100\%, \quad (2.51)$$

где $p_{0,i}$ и p_i – соответственно начальное и равновесное парциальное давление i -го исходного реагента; $C_{0,i}$ и C_i – соответственно начальная и равновесная концентрация i -го исходного реагента.

Равновесный выход продукта реакции (обозначаемый чаще как x_i – молярная доля продукта) – это отношение равновесного количества этого вещества к общему количеству вещества в равновесной реакционной смеси. При выражении выхода продукта через единицы давления получаем:

$$x_i = \frac{p_i}{\sum p_i} = \frac{p_i}{p_{\text{общ}}}, \quad x_i = \frac{p_i}{p_{\text{общ}}} 100\%, \quad (2.52)$$

где $p_{\text{общ}}$ – общее (полное) давление реакционной смеси в состоянии равновесия.

Равновесный выход продукта реакции можно, как и степень превращения исходного реагента, выражать через количество вещества или его концентрацию в системе. Как и α , в состоянии равновесия $0 < x < 1$ (причины обсуждены выше).

2.8. Примеры решения типовых задач

Задача 2.1. При $T = 500$ К имеется смесь идеальных газов H_2 , Cl_2 и HCl . Парциальные давления газов в смеси одинаковы и равны 1 атм. $\Delta G_{500}^\circ = 194\,905$ кДж. Определить, возможно ли разложение хлористого водорода на простые вещества при указанных условиях в соответствии со стехиометрическим уравнением



Решение. Так как исходный состав реакционной смеси является стандартным, то термодинамическая возможность протекания реакции определяется величиной и знаком стандартного изменения энергии Гиббса ΔG_{500}° . Поскольку $\Delta G_{500}^\circ > 0$ и достаточно велико по абсолютной величине, можно сделать определенный вывод о невозможности диссоциации HCl , когда все вещества находятся в стандартных состояниях при $T = 500$ К.

Задача 2.2. Можно ли, изменив состав исходной реакционной смеси H_2 , Cl_2 и HCl , сделать возможным процесс диссоциации хлористого водорода при $T = 500$ К?

Решение. Анализ уравнения изотермы (2.10) показывает, что при положительном значении стандартного изменения энергии Гиббса ΔG_{500}° процесс термодинамически возможен при соблюдении неравенства

$$\left| R \cdot 500 \ln \left(\frac{p_{0,\text{H}_2} p_{0,\text{Cl}_2}}{p_{0,\text{HCl}}^2} \right) \right| > \Delta G_{500}^\circ,$$

в котором левый член должен иметь отрицательный знак (под модулем).

Определяем необходимое для этого минимальное значение дроби

$$\frac{p_{0,\text{H}_2} p_{0,\text{Cl}_2}}{p_{0,\text{HCl}}^2} \cdot \ln \left(\frac{p_{0,\text{H}_2} p_{0,\text{Cl}_2}}{p_{0,\text{HCl}}^2} \right) = \frac{\Delta G_{500}^\circ}{R \cdot 500} = \frac{194\,905 \text{ Дж}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ К}} \approx 47.$$

Приписываем логарифму знак «минус» и получаем:

$$\frac{p_{0,\text{H}_2} p_{0,\text{Cl}_2}}{p_{0,\text{HCl}}^2} = 3,87 \cdot 10^{-21}.$$

Значение дроби чрезвычайно мало, поэтому, чтобы получить отрицательный знак для ΔG_{500} при том, что $\Delta G_{500}^\circ = 194\,905$ Дж, необходимо уменьшить значение второго члена правой части уравнения

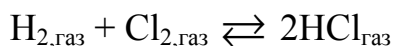
$$\Delta G_{500} = \Delta G_{500}^\circ + R \cdot 500 \ln \left(\frac{p_{0,\text{H}_2} p_{0,\text{Cl}_2}}{p_{0,\text{HCl}}^2} \right)$$

на величину, практически недостижимую.

Значит, реакция диссоциации HCl при $T = 500$ К термодинамически невозможна при любых составах исходной реакционной смеси.

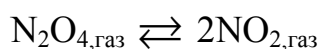
Заметим, что полученный результат относится только к температуре 500 К. Реакции диссоциации веществ являются эндотермическими (за редкими исключениями), поэтому повышение температуры может способствовать смещению равновесия вправо, увеличению значения K_p и уменьшению положительной величины ΔG_T реакции. Хотя при такой большой положительной величине стандартного изменения энергии Гиббса вряд ли имеет смысл ожидать заметной неустойчивости HCl даже при высоких температурах. Однако в самом общем случае при расчетах по уравнению изотермы не следует забывать о возможности создания благоприятных условий для протекания процесса путем изменения температуры.

Обратный реакции диссоциации HCl процесс – образование хлористого водорода из простых веществ имеет то же численное значение стандартного изменения энергии Гиббса, но с отрицательным знаком: $\Delta G_{500}^\circ = -194\,905$ Дж. $K_p = 2,58 \cdot 10^{20}$ при $T = 500$ К. Такая большая отрицательная величина ΔG_T° и, соответственно, большая константа равновесия реакции



являются частным случаем общего правила: для подавляющего большинства соединений реакции их образования из простых веществ имеют $\Delta G_T^\circ \ll 0$ и принципиально осуществимы не только при стандартных, но и при многих других состояниях веществ.

Задача 2.3. Для реакции



$K_p = 2,1$ (атм) при $T = 338$ К. Необходимо:

1) при помощи уравнения изотермы химической реакции определить изменение энергии Гиббса реакции, если начальные парциальные давления участников реакции составляют: $p_{0,N_2O_4} = 2,5$ атм, $p_{0,NO_2} = 1,5$ атм;

2) сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции при этих условиях;

3) определить, каким образом следует изменить парциальные давления участников реакции, чтобы термодинамически возможным стало самопроизвольное протекание реакции в обратном направлении.

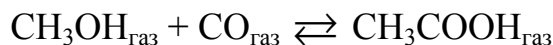
Решение. 1. Используя уравнение (2.9), рассчитываем величину ΔG_{338} :

$$\begin{aligned}\Delta G_{338} &= -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_{0,i}^{v_i} = -8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 338 \text{ К} \cdot \ln 2,1 + \\ &+ 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 338 \text{ К} \cdot \ln \frac{(1,5)^2}{2,5} = -2379 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

2. Поскольку $\Delta G_{338} < 0$, при указанных условиях термодинамически возможной является прямая реакция.

3. Чтобы термодинамически возможным стало протекание обратной реакции, необходимо таким образом изменить соотношение начальных парциальных давлений реагентов, чтобы выполнялось неравенство $\prod_i p_{0,i}^{v_i} > K_p$. Так, если начальные давления NO_2 и N_2O_4 взять равными, например, 2,1 и 1,1 атм соответственно, то справедливо соотношение $\frac{p_{0,NO_2}^2}{p_{0,N_2O_4}} > K_p$, значит, $\Delta G_{338} > 0$, и термодинамически возможной будет обратная реакция.

Задача 2.4. Оценить термодинамическую возможность протекания реакции



при $T = 400$ К. Все вещества находятся в стандартных состояниях. Рассчитать K_p реакции при $T = 400$ К.

Решение. Выписываем из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] стандартные значения теплот образования веществ, молярных энтропий и молярных изобарных теплоемкостей веществ, участвующих в реакции.

Вещество	CH ₃ OH _{газ}	CO _{газ}	CH ₃ COOH _{газ}
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж · моль ⁻¹	-110,53	-201,00	-434,84
S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	239,76	197,55	282,50
$c_{p,298}^{\circ}$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	29,14	44,13	66,50

При помощи уравнений (1.19), (1.57) и (1.28) рассчитываем значения соответственно ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^{\circ}$ исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 1 \cdot \Delta H_{f,298,CH_3COOH_{газ}}^{\circ} - (1 \cdot \Delta H_{f,298,CH_3OH_{газ}}^{\circ} + 1 \cdot \Delta H_{f,298,CO_{газ}}^{\circ}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (-434,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - (1 \text{ моль} \cdot (-110,53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot (-201,00 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) = -123\,310 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= 1 \cdot S_{298,CH_3COOH_{газ}}^{\circ} - (1 \cdot S_{298,CH_3OH_{газ}}^{\circ} + 1 \cdot S_{298,CO_{газ}}^{\circ}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 282,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - (1 \text{ моль} \cdot 239,76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 197,55 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = -154,81 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^{\circ} &= 1 \cdot c_{p,298,CH_3COOH_{газ}}^{\circ} - (1 \cdot c_{p,298,CH_3OH_{газ}}^{\circ} + 1 \cdot c_{p,298,CO_{газ}}^{\circ}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 66,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - (1 \text{ моль} \cdot 29,14 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 44,13 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = -6,77 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Используя формулы (1.27) и (1.56), вычисляем значения соответственно ΔH_{400}° и ΔS_{400}° исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{400}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} (T - 298) = -123\,310 \text{ Дж} + \\ &+ (-6,77 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (400 \text{ К} - 298 \text{ К}) = -124\,000,54 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{400}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298} = -154,81 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} - \\ &- 6,77 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \frac{400 \text{ К}}{298 \text{ К}} = -156,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

При помощи уравнения (2.30) определяем значение ΔG_{400}° исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G_{400}^{\circ} &= \Delta H_{400}^{\circ} - T \Delta S_{400}^{\circ} = -124\,000,54 \text{ Дж} - \\ &- 400 \text{ К} \cdot (-156,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) = -61\,280,54 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

$\Delta G_{400}^{\circ} < 0$, следовательно, данная реакция термодинамически возможна при $T = 400 \text{ К}$ и стандартных давлениях реагентов. Кроме

того, так как $\Delta G_{400}^{\circ} < -50$ кДж, при $T = 400$ К реакция принципиально осуществима не только при стандартных давлениях веществ, но и при любых других практически реализуемых начальных парциальных давлениях участников реакции.

По выражению (2.11) находим величину $K_{p,400}$:

$$\ln K_{p,400} = -\frac{\Delta G_{400}^{\circ}}{RT} = -\frac{-61\,280,54 \text{ Дж}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 400 \text{ К}} = 18,43;$$

$$K_{p,400} = 1 \cdot 10^8 \text{ (атм}^{-1}\text{)}.$$

Задача 2.5. Оценить термодинамическую возможность протекания гетерогенной реакции



при $T = 1000$ К и стандартных состояниях веществ (стандартном давлении)¹⁰. Рассчитать K_p реакции при $T = 1000$ К.

Решение. Выписываем из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] значения стандартных теплот образования веществ, стандартных молярных энтропий и стандартных молярных изобарных теплоемкостей веществ, участвующих в реакции.

Вещество	$\text{CaCO}_{3,\text{тв}}$	$\text{CaO}_{\text{тв}}$	$\text{CO}_{2,\text{газ}}$
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж · моль ⁻¹	-1206,83	-635,09	-393,51
S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	91,71	38,07	213,66
$c_{p,298}^{\circ}$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	83,47	42,05	37,11

При помощи уравнений (1.19), (1.57) и (1.28) рассчитываем значения соответственно ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^{\circ}$ исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CaO}_{\text{тв}}}^{\circ} + 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CO}_{2,\text{газ}}}^{\circ}) - 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CaCO}_{3,\text{тв}}}^{\circ} = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (-635,09 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + (1 \text{ моль} \cdot (-393,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot (-1206,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 178\,230 \text{ Дж}; \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= (1 \cdot S_{298,\text{CaO}_{\text{тв}}}^{\circ} + 1 \cdot S_{298,\text{CO}_{2,\text{газ}}}^{\circ}) - 1 \cdot S_{298,\text{CaCO}_{3,\text{тв}}}^{\circ} = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 38,07 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 213,66 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 91,71 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}; \end{aligned}$$

¹⁰ В данном случае только один из участников реакции – CO_2 – находится в газообразном состоянии, его стандартное состояние: $p_{\text{CO}_2} = 1$ атм. Общее давление реакционной смеси также составляет 1 атм, т. е. является стандартным.

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^{\circ} &= (1 \cdot c_{p,298, \text{CaO}_{\text{ТВ}}}^{\circ} + 1 \cdot c_{p,298, \text{CO}_{2, \text{газ}}}^{\circ}) - 1 \cdot c_{p,298, \text{CaCO}_{3, \text{ТВ}}}^{\circ} = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 42,05 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 37,11 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 83,47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = -4,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Используя формулы (1.27) и (1.56), вычисляем значения соответственно ΔH_{1000}° и ΔS_{1000}° исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} (T - 298) = 178\,230 \text{ Дж} + \\ &+ (-4,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 175\,204,4 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{1000}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298} = 160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} - \\ &- 4,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \frac{1000 \text{ К}}{298 \text{ К}} = 156,33 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

С помощью уравнения (2.30) определяем значение ΔG_{1000}° :

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{1000}^{\circ} - T \Delta S_{1000}^{\circ} = 175\,204,4 \text{ Дж} - \\ &- 1000 \text{ К} \cdot 156,33 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} = 18\,874,4 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

$\Delta G_{1000}^{\circ} > 0$, это значит, если при $T = 1000 \text{ К}$ в реакционный сосуд поместить смесь твердых CaCO_3 и CaO и углекислый газ, задав $p_{0, \text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$, то прямая реакция окажется термодинамически невозможной. Наоборот, за счет взаимодействия CaO и CO_2 в реакционной системе должен дополнительно образовываться CaCO_3 . Однако численное значение ΔG_{1000}° невелико, поэтому, изменив определенным образом исходное давление CO_2 , направление реакции можно изменить на противоположное. Уменьшим давление CO_2 в 1000 раз по сравнению со стандартным: $p_{0, \text{CO}_2} = 0,001 \text{ атм}$ ($\approx 1 \text{ мм рт. ст.}$). Рассчитаем по уравнению (2.10) величину ΔG_{1000} :

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000} &= \Delta G_{1000}^{\circ} + RT \ln p_{0, \text{CO}_2} = 18\,874,4 \text{ Дж} + \\ &+ 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 1000 \text{ К} \cdot \ln 0,001 = -6\,086 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

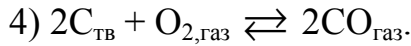
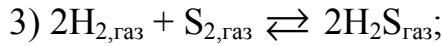
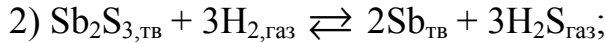
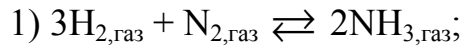
Полученный результат говорит о том, что, если в исходную реакционную смесь ввести очень мало CO_2 (либо не вводить его вообще, взяв только твердые вещества – CaCO_3 и CaO), то равновесие реакции окажется сдвинутым вправо, в сторону разложения карбоната кальция (и образования продуктов реакции – оксида кальция и углекислого газа).

По выражению (2.11) находим величину $K_{p,1000}$:

$$\ln K_{p,1000} = -\frac{\Delta G_{1000}^{\circ}}{RT} = -\frac{18\,874,4 \text{ Дж}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 1000 \text{ К}} = -2,27;$$

$$K_{p,1000} = 0,103 \text{ (атм)}.$$

Задача 2.6. Установить связь между K_p , K_C и K_x реакций:



Решение.

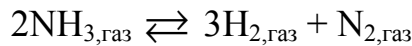
$$1) \Delta\nu = 2 \text{ моль} - 4 \text{ моль} = -2 \text{ моль}; K_p = K_C (RT)^{-2} = K_x p_{\text{общ}}^2;$$

$$2) \Delta\nu = 3 \text{ моль} - 3 \text{ моль} = 0 \text{ моль}; K_p = K_C = K_x;$$

$$3) \Delta\nu = 2 \text{ моль} - 3 \text{ моль} = -1 \text{ моль}; K_p = K_C (RT)^{-1} = K_x p_{\text{общ}}^{-1};$$

$$4) \Delta\nu = 2 \text{ моль} - 1 \text{ моль} = 1 \text{ моль}; K_p = K_C (RT) = K_x p_{\text{общ}}.$$

Задача 2.7. Для реакции



$K_p = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ (атм}^2\text{)}$ при $T = 1000 \text{ К}$. Выразить K_p в паскалях и рассчитать K_C реакции при $T = 1000 \text{ К}$.

Решение. $\Delta\nu = 4 \text{ моль} - 2 \text{ моль} = 2 \text{ моль}$. В соответствии с (2.42)

$$\begin{aligned} K_p \text{ (Па)} &= K_p \text{ (атм)} \cdot (101\,325)^{\Delta\nu} = \\ &= 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ (атм}^2\text{)} \cdot (101\,325 \text{ Па/атм})^2 = 3,59 \cdot 10^3 \text{ (Па}^2\text{)}. \end{aligned}$$

Выразив из формулы (2.37) K_C , получим¹¹:

$$\begin{aligned} K_C &= \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}} = \frac{3,5 \cdot 10^{-7} \text{ (атм}^2\text{)}}{((0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})^2 \cdot (1000 \text{ К})^2)} = \\ &= 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ (л}^2\text{/моль}^2\text{)}. \end{aligned}$$

Задача 2.8. Используя температурную зависимость константы равновесия химической реакции



¹¹ Если, используя формулу (2.37), связывают между собой K_p , атм, и K_C , моль \cdot л⁻¹, то в эти соотношения подставляют $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (при этом рассчитываемая константа (K_p или K_C) автоматически приобретает соответствующую условную размерность).

определить графически среднюю величину теплового эффекта данной реакции в изученном интервале температур.

$T, \text{ К}$	950	1050	1150	1250
$K_p \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	1,149	7,413	34,28	128,8

Решение. Вначале определим значения $\ln K_p$ и $1/T$ и сведем их в таблицу.

$10^3 / T, \text{ К}^{-1}$	1,053	0,953	0,870	0,800
$\ln K_p, \text{ Па}$	4,740	6,610	8,140	9,460

По полученным данным строим график зависимости $\ln K_p = f(1/T)$ (рис. 2.2).

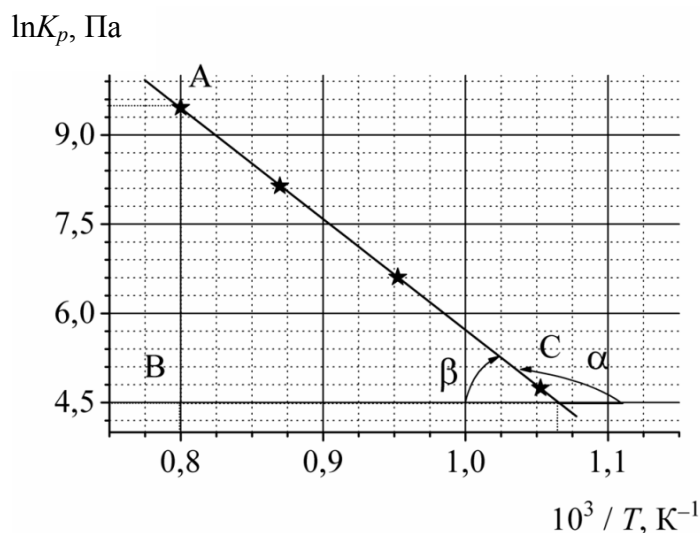


Рис. 2.2. Графическое определение теплового эффекта реакции по зависимости $\ln K_p$ от $1/T$

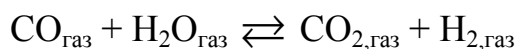
Из графика видно, что углы α и β – смежные. Для них справедливо соотношение $\text{tg}\alpha = -\text{tg}\beta$. Из графика находим $\text{tg}\beta$:

$$\text{tg}\beta = \frac{AB}{BC} = \frac{9,46 - 4,50}{(1,06 \text{ К}^{-1} - 0,80 \text{ К}^{-1}) \cdot 10^{-3}} = 1,908 \cdot 10^4 \text{ К}.$$

Выражение (2.46) с учетом этого примет следующий вид:

$$\Delta H^\circ = R \text{tg}\beta = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 1,908 \cdot 10^4 \text{ К} = 158,6 \text{ кДж}.$$

Задача 2.9. Константа равновесия K_p химической реакции



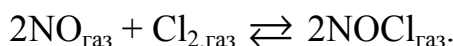
при температуре 298 К равна $1 \cdot 10^5$, а при 600 К – 4,17. Численные значения K_p соответствуют давлениям веществ – участников реакции, выраженным в атмосферах. Рассчитать величину теплового эффекта этой реакции.

Решение. Используя уравнение (2.48), получим:

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1T_2 \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right)}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К} \cdot 600 \text{ К} \cdot \ln \left(\frac{4,17}{1 \cdot 10^5} \right)}{600 \text{ К} - 298 \text{ К}} = -49,91 \text{ кДж}.$$

Задача 2.10. Определить равновесный выход NOCl и равновесные степени превращения NO и Cl₂ в химической реакции



Начальные парциальные давления реагентов составляют: $p_{0,\text{NO}} = 0,3$ атм, $p_{0,\text{Cl}_2} = 0,5$ атм, $p_{0,\text{NOCl}} = 0,0$ атм. $K_p = 0,2$ (атм⁻¹).

Решение. Начальные давления реагентов ($p_{0,i}$) заданы в условии задачи. Обозначим равновесные давления участников реакции как p_i (p_{NO} , p_{Cl_2} и p_{NOCl}), а изменения их парциальных давлений к моменту установления в системе химического равновесия – как Δp_i (расход исходных реагентов – Δp_{NO} и Δp_{Cl_2} , а приход продукта реакции – Δp_{NOCl}).

Находим Δp_{NO} (выражая через равновесное давление продукта реакции p_{NOCl}), обращая внимание на стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Для этого необходимо учесть, что расход исходных веществ (Δp_{NO} и Δp_{Cl_2}) в результате протекания химической реакции сопровождается соответствующим приходом продукта реакции (Δp_{NOCl}). Составляем пропорцию:

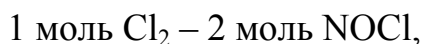
$$2 \text{ моль NO} - 2 \text{ моль NOCl},$$

$$\Delta p_{\text{NO}} - \Delta p_{\text{NOCl}},$$

откуда $\Delta p_{\text{NO}} = \Delta p_{\text{NOCl}}$. Поскольку продукт реакции до начала реакции в смеси отсутствовал (по условию $p_{0,\text{NOCl}} = 0$ атм), то его приход совпадает с его равновесным парциальным давлением: $\Delta p_{\text{NOCl}} = p_{\text{NOCl}}$. Таким образом, $\Delta p_{\text{NO}} = p_{\text{NOCl}}$.

Определяем Δp_{Cl_2} (также выразив его через равновесное парциальное давление продукта реакции p_{NOCl}), учитывая стехиометрические

коэффициенты в уравнении реакции и рассуждая таким же образом, как и ранее:



$$\Delta p_{\text{Cl}_2} - \Delta p_{\text{NOCl}},$$

откуда $\Delta p_{\text{Cl}_2} = \Delta p_{\text{NOCl}} / 2 = p_{\text{NOCl}} / 2$.

Устанавливаем равновесные давления исходных веществ (NO и Cl₂). Равновесное давление исходного реагента, очевидно, представляет собой разность между его начальным содержанием в реакционной смеси и расходом к моменту установления в системе химического равновесия. Поэтому

$$p_{\text{NO}} = p_{0,\text{NO}} - \Delta p_{\text{NO}} = p_{\text{NO}} - p_{\text{NOCl}} = 0,3 - p_{\text{NOCl}};$$

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{0,\text{Cl}_2} - \Delta p_{\text{Cl}_2} = p_{0,\text{Cl}_2} - p_{\text{NOCl}} / 2 = 0,5 - p_{\text{NOCl}} / 2.$$

Учитывая выражения, полученные для равновесных парциальных давлений участников реакции, составляем таблицу.

Участники реакции	Давление, атм		
	$p_{0,i}$	Δp_i	p_i
NO	0,3	p_{NOCl}	$0,3 - p_{\text{NOCl}}$
Cl ₂	0,5	$p_{\text{NOCl}} / 2$	$0,5 - p_{\text{NOCl}} / 2$
NOCl	0,0	p_{NOCl}	p_{NOCl}

Записываем уравнение для константы равновесия химической реакции и рассчитываем p_{NOCl} :

$$K_p = \frac{p_{\text{NOCl}}^2}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{Cl}_2}};$$

$$0,2 = \frac{p_{\text{NOCl}}^2}{(0,3 - p_{\text{NOCl}})^2 (0,5 - p_{\text{NOCl}} / 2)},$$

откуда $p_{\text{NOCl}} = 0,07$ атм.

Таким образом, равновесное парциальное давление NOCl составляет $p_{\text{NOCl}} = 0,07$ атм, равновесные давления NO и Cl₂ равны соответственно: $p_{\text{NO}} = 0,3$ атм – $0,07$ атм = $0,23$ атм и $p_{\text{Cl}_2} = 0,5$ атм – $0,035$ атм = $0,465$ атм.

Определяем равновесный выход NOCl, используя соотношение (2.52). Общее равновесное давление смеси составляет:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{NO}} + p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{NOCl}} =$$

$$= 0,23 \text{ атм} + 0,465 \text{ атм} + 0,07 \text{ атм} = 0,765 \text{ атм};$$

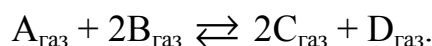
$$x_{\text{NOCl}} = \frac{p_{\text{NOCl}}}{p_{\text{общ}}} 100\% = \frac{0,07 \text{ атм}}{0,765 \text{ атм}} \cdot 100\% = 9,2\%.$$

Вычисляем равновесные степени превращения NO и Cl₂, используя формулу (2.50):

$$\alpha_{\text{NO}} = \frac{\Delta p_{\text{NO}}}{p_{0,\text{NO}}} 100\% = \frac{0,07 \text{ атм}}{0,3 \text{ атм}} \cdot 100\% = 23,3\%;$$

$$\alpha_{\text{Cl}_2} = \frac{\Delta p_{\text{Cl}_2}}{p_{0,\text{Cl}_2}} 100\% = \frac{0,035 \text{ атм}}{0,5 \text{ атм}} \cdot 100\% = 7,0\%.$$

Задача 2.11. Рассчитать равновесный выход вещества D и равновесные степени превращения веществ A и B реакции



Начальные парциальные давления реагентов составляют: $p_{0,A} = 0,2 \text{ атм}$, $p_{0,B} = 0,6 \text{ атм}$, $p_{0,C} = p_{0,D} = 0,0 \text{ атм}$. $K_p = 3,0$.

Решение. Начальные давления реагентов ($p_{0,i}$) заданы в условии задачи. Обозначим равновесные давления участников реакции как p_i (p_A , p_B , p_C и p_D), а изменения их парциальных давлений к моменту установления в системе химического равновесия – как Δp_i (расход исходных реагентов – Δp_A и Δp_B , а приход продуктов реакции – Δp_C и Δp_D).

Находим Δp_A , выразив эту величину через равновесное давление продукта реакции p_D . Если Δp_A выразить через равновесное давление вещества C (p_C), то конечный результат решения задачи будет, конечно, тот же. При расчетах необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, а также тот факт, что расход исходных реагентов в результате протекания химической реакции сопровождается соответствующим приходом продукта реакции (Δp_D). Составляем пропорцию:

$$1 \text{ моль A} - 1 \text{ моль D},$$

$$\Delta p_A - \Delta p_D,$$

откуда $\Delta p_A = \Delta p_D$. Поскольку до начала реакции ее продукты в смеси отсутствовали ($p_{0,C} = p_{0,D} = 0,0 \text{ атм}$), то приход этих веществ совпадает с их равновесным давлением: $\Delta p_D = p_D$, $\Delta p_C = p_C$. Таким образом, можно записать, что $\Delta p_A = p_D$.

Определяем Δp_B (выразив эту величину через равновесное парциальное давление продукта реакции p_D), учитывая стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции и рассуждая таким же образом, как и ранее:

$$2 \text{ моль В} - 1 \text{ моль D},$$

$$\Delta p_B - \Delta p_D,$$

откуда $\Delta p_B = 2\Delta p_D = 2p_D$.

Устанавливаем равновесные давления исходных реагентов, учитывая, что равновесное давление исходного вещества представляет собой разность между его начальным давлением в реакционной смеси и расходом к моменту установления в системе химического равновесия:

$$p_A = p_{0,A} - \Delta p_A = p_{0,A} - p_D = 0,2 - p_D;$$

$$p_B = p_{0,B} - \Delta p_B = p_{0,B} - 2p_D = 0,6 - 2p_D.$$

Рассчитываем равновесные давления продуктов реакции. Расход исходных веществ и их равновесные давления выражены через p_D , поэтому равновесное давление вещества С также выразим через p_D (чтобы для нахождения p_D получить (и решить) уравнение с одним неизвестным). Учитывая, что до начала реакции в реакционной смеси продуктов реакции не было и их приход совпадает с равновесным давлением ($\Delta p_D = p_D$, $\Delta p_C = p_C$), а также обращаясь к стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, можно сделать вывод, что равновесное парциальное давление компонента С в реакционной смеси в 2 раза больше равновесного давления вещества D: $p_C = 2p_D$.

Учитывая выражения, полученные для равновесных парциальных давлений участников реакции, составляем таблицу.

Участники реакции	Давление, атм		
	$p_{0,i}$	Δp_i	p_i
А	0,2	p_D	$0,2 - p_D$
В	0,6	$2p_D$	$0,6 - 2p_D$
С	0,0	$2p_D$	$2p_D$
Д	0,0	p_D	p_D

Записываем выражение для константы равновесия химической реакции и определяем p_D :

$$K_p = \frac{p_C^2 p_D}{p_A p_B^2};$$

$$3,0 = \frac{(2p_D)^2 p_D}{(0,2 - p_D)(0,6 - 2p_D)^2},$$

откуда $p_D = 0,15$ атм.

Таким образом, равновесное парциальное давление компонента D составляет $p_D = 0,15$ атм, равновесные давления веществ A, B и C равны соответственно: $p_A = 0,2$ атм $- 0,15$ атм = $0,05$ атм, $p_B = 0,6$ атм $- 0,3$ атм = $0,3$ атм и $p_C = 0,3$ атм.

Вычисляем равновесный выход компонента D, используя соотношение (2.52). Общее равновесное давление смеси составляет:

$$p_{\text{общ}} = p_A + p_B + p_C + p_D = \\ = 0,05 \text{ атм} + 0,3 \text{ атм} + 0,3 \text{ атм} + 0,15 \text{ атм} = 0,8 \text{ атм};$$

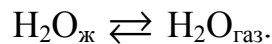
$$x_D = \frac{p_D}{p_{\text{общ}}} 100\% = \frac{0,15 \text{ атм}}{0,8 \text{ атм}} \cdot 100\% = 18,7\%.$$

Рассчитываем равновесные степени превращения веществ A и B, используя формулу (2.50):

$$\alpha_A = \frac{\Delta p_A}{p_{0,A}} 100\% = \frac{0,15 \text{ атм}}{0,2 \text{ атм}} \cdot 100\% = 75,0\%;$$

$$\alpha_B = \frac{\Delta p_B}{p_{0,B}} 100\% = \frac{0,3 \text{ атм}}{0,6 \text{ атм}} \cdot 100\% = 50,0\%.$$

Задача 2.12. Пусть при $p, T = \text{const}$ протекает процесс испарения воды:



Что произойдет с равновесием в данной системе: 1) при изобарическом повышении температуры; 2) изотермическом понижении давления?

Решение. 1. Внешнее возмущение заключается в повышении температуры, поэтому откликом системы на это возмущение должно быть понижение температуры.

Каким образом температура может быть понижена? Наша реакционная система обладает только одной внутренней возможностью для этого – путем смещения равновесия в сторону процесса парообразования, идущего с поглощением теплоты. Следовательно, система перейдет в новое состояние равновесия между жидкой водой и ее

насыщенным паром, в котором давление насыщенного пара окажется больше по сравнению с первоначальным.

2. Поскольку возмущение заключается в понижении давления, система откликнется на него повышением давления. Такое противодействие возможно только при смещении равновесия в сторону водяного пара. В конечном счете при существенном понижении давления смещение равновесия в сторону водяного пара при $T = \text{const}$ может привести к полному исчезновению жидкой фазы.

Задача 2.13. Как следует изменить: 1) температуру и 2) давление в равновесной реакционной системе:



для смещения равновесия в сторону продуктов реакции?

Решение. 1. Как и подавляющее большинство процессов диссоциации, данная реакция является эндотермической ($\Delta H > 0$). Смещение равновесия в сторону продуктов реакции означает усиление процесса, идущего с поглощением тепла (т. е. с понижением температуры). Следовательно, если мы хотим, чтобы откликом системы на внешнее возмущение явилось понижение температуры, реакцию следует проводить при повышенной температуре.

2. Допустим, что внешним возмущением системы будет увеличение давления. В соответствии с принципом Ле Шателье система должна отреагировать на это возмущение уменьшением давления.

Однако имеет ли наша система внутренние возможности для такого компенсирующего отклика? Стехиометрия реакции и фазовые состояния реагентов таковы, что реакция протекает без изменения объема. Поэтому, если бы равновесие каким-либо образом сместилось вправо (или влево), это никак бы не повлияло на величину давления в системе.

Таким образом, мы приходим к выводу: в силу своей химической природы наша реакция не имеет возможности для компенсирующего противодействия повышению (равно как и понижению) давления. Следовательно, равновесие при любом изменении давления не сместится и выход продуктов реакции не увеличится.

Задача 2.14. В каком направлении сместится равновесие реакции

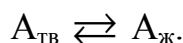


при добавлении в реакционную систему некоторого количества HCl при постоянных объеме и температуре?

Решение. По условию наша реакция протекает изохорно-изотермически. Поэтому при добавлении в замкнутый реакционный сосуд HCl его парциальное давление (или концентрация) возрастет.

Итак, внешнее возмущение заключается в увеличении концентрации исходного реагента, соответственно, откликом системы должно быть ее уменьшение. Это произойдет, если новое состояние равновесия будет отличаться меньшим содержанием исходного вещества и бóльшим – продуктов реакции. Следовательно, равновесие сместится вправо.

Задача 2.15. При стандартном давлении и некоторой температуре, которая называется нормальной температурой плавления, установилось гетерогенное равновесие между твердой и жидкой фазами вещества А:



Что произойдет при изотермическом повышении давления в этой системе?

Решение. Известно, что подавляющее большинство веществ в жидком состоянии имеют меньшую плотность по сравнению с плотностью в твердой фазе. Самым известным исключением из этой общей закономерности является вода.

Итак, процесс плавления большинства веществ сопровождается увеличением их молярного объема: $\Delta V_{\text{пл}} = (V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}}) > 0$. На сжатие плавящегося вещества без изменения его температуры равновесная система должна ответить уменьшением давления, а это возможно только в том случае, если объем системы уменьшится. Следовательно, равновесие сместится в сторону твердого вещества, жидкость затвердеет при данной температуре. Таким образом, если вещество необходимо расплавить при более высоком давлении, то и температуру следует повышать по сравнению с первоначальной. Новое состояние равновесия установится уже при более высоких давлении и температуре. Известная закономерность: температура плавления подавляющего большинства веществ с ростом давления повышается.

Комментарий к задачам 2.12–2.15.

Частные выводы, сделанные при решении этих задач, можно обобщить следующим образом.

1. При повышении температуры равновесие обратимых химических реакций, протекающих при постоянном давлении, смещается в сторону

реакции, идущей с *поглощением теплоты*, так как при этом достигается компенсирующее изменение температуры, а именно ее понижение.

2. Если тепловой эффект реакции (независимо от его знака) очень мал ($\Delta H \approx 0$), то не следует пытаться сместить равновесие такой реакции путем повышения или понижения температуры: такие системы не имеют внутренних резервов для заметного компенсирующего отклика на внешнее воздействие, вызванное изменением температуры.

3. При повышении общего давления в системе, находящейся при постоянных p и T , равновесие смещается в сторону реакции, идущей с уменьшением объема ΔV , так как при этом достигается компенсирующее изменение давления – его понижение. Чем больше абсолютная величина ΔV , тем сильнее влияние давления на смещение равновесия, и наоборот.

Например, степень влияния повышения давления на гетерогенное равновесие между твердым и жидким веществом очень мала, так как очень мало (порядка нескольких кубических сантиметров) изменение молярного объема при плавлении. Поэтому для изменения температуры плавления вещества всего на один градус требуется увеличение давления в среднем на десятки и даже сотни атмосфер. С другой стороны, изменение молярного объема в процессе парообразования вещества неизмеримо больше (десятки литров), и поэтому процессы сублимации и испарения очень чувствительны к изменению давления.

4. Для реакций, в которых, помимо других веществ, участвуют газы, изменение объема фактически определяется разностью между суммой молярных объемов газообразных продуктов реакции и молярных объемов исходных газообразных реагентов с учетом их стехиометрии. Твердые и жидкие реагенты практически не влияют на изменение объема в результате протекания реакции, так как их молярные объемы существенно меньше молярных объемов газов. Поэтому знак изменения объема ΔV в таких реакциях легко определить по знаку $\Delta \nu$ – изменения числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции. Повышение давления в таких реакционных системах смещает равновесие в сторону реакции, идущей с *уменьшением числа молей газообразных веществ*.

5. Если обратимая реакция при $p, T = \text{const}$ протекает без изменения объема, то любое изменение внешнего давления в системе не приводит к смещению равновесия, поскольку такая реакция не имеет

внутренних возможностей для компенсирующего отклика на внешнее возмущение.

6. Если обратимая реакция с участием газообразных веществ протекает без изменения числа газовых молей ($\Delta\nu = 0$), то давление не влияет на смещение равновесия реакции. Однако *это правило выполняется только для идеальных газов*.

7. Добавление в равновесную реакцию систему при $V, T = \text{const}$ исходных реагентов смещает равновесие вправо; добавление продуктов реакции смещает равновесие влево. В реакцию вступает только часть внесенного количества вещества. При этом, если речь идет о газообразных веществах, для которых изменение их количества в изохорно-изотермических условиях равносильно изменению их парциального давления, не имеет значения, как протекает реакция – с увеличением, уменьшением или без изменения числа газовых молей.

Данное утверждение справедливо только для изохорно-изотермических условий. Если реакция протекает при $p, T = \text{const}$, то введение в нее дополнительного количества того или иного газа окажет на равновесную смесь другое, более сложное влияние. Подробный анализ этого вопроса выходит за рамки данного пособия.

В заключение этого раздела сопоставим применимость для описания обратимых реакций принципа Ле Шателье и термодинамического потенциала – энергии Гиббса.

Изменение энергии Гиббса ΔG является критерием равновесия и направленности процесса. Величина ΔG рассчитывается для начальных условий проведения реакции, т. е. относится к начальному составу реакционной смеси. Таким образом, величина ΔG – это характеристика системы, находящейся в «*доравновесном*» состоянии. Однако ее знак и абсолютная величина позволяют предсказать, в каком направлении возможно протекание реакции при заданных начальных условиях: температуре и составе смеси.

Обсуждая уравнение изотермы химической реакции в подразделе 2.2, мы отмечали, что приближение реакционной системы к состоянию равновесия может происходить как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции, но в любом случае этот процесс протекает так, что термодинамический потенциал достигает своей экстремальной величины. В состоянии равновесия величина энергии Гиббса реакционной системы *минимальна*, и поэтому состояние равновесия является устойчивым состоянием.

Всякий раз, когда на равновесную систему действуют внешние силы, выводящие ее из состояния равновесия, система стремится

вернуться в это устойчивое состояние. Принцип Ле Шателье как раз и позволяет заранее предсказать, в каком направлении будет развиваться равновесная система при вынужденном отклике на внешнее возмущение. Таким образом, принцип Ле Шателье применим к описанию свойств *равновесной* системы. Он является частным случаем всеобщего принципа обратной связи, управляющего процессами различной природы. Применительно к обратимым химическим реакциям принцип Ле Шателье носит характер *принципа отрицательной обратной связи*, так как равновесные реакционные системы «*отрицают*» внешние воздействия, ослабляют их таким образом, чтобы, перейдя в новое состояние равновесия, сохранить свою целостность. Тенденция системы достигать минимума термодинамического потенциала, которая определяется величиной и знаком ΔG , делает систему устойчивой.

3. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Задача 1

1. Рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества А (табл. 3.1) от 298 К до температуры T при постоянном давлении $p = 101\,325$ Па (1 атм).

2. Записать уравнение реакции образования 1 моль химического соединения А из простых веществ. Определить стандартный тепловой эффект этой реакции при температуре T . Указать, эндотермически или экзотермически образуется данное соединение.

3. Определить тепловой эффект реакции образования вещества А из простых веществ, если реакция проводится при постоянном объеме ($V = \text{const}$) и при температуре 298 К.

Необходимые для расчета данные взять из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9], а также из табл. 3.1. При расчетах принять, что теплоемкости веществ не зависят от температуры и по величине равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^{\circ}$.

Таблица 3.1

Исходные данные для задачи 1

Вариант	Вещество А	T , К	Вариант	Вещество А	T , К
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{тв}$	840	17	$\text{NH}_3, \text{газ}$	700
2	$\text{HCl}, \text{газ}$	650	18	$\text{SO}_3, \text{газ}$	850
3	$\text{AgNO}_3, \text{тв}$	410	19	$\text{NOCl}, \text{газ}$	650
4	$\text{Ag}_2\text{O}, \text{тв}$	350	20	$\text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{газ}$	335
5	$\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{тв}$	850	21	$\text{P}_2\text{O}_5, \text{тв}$	545
6	$\text{CO}, \text{газ}$	950	22	$\text{PCl}_3, \text{газ}$	525
7	$\text{CaCO}_3, \text{тв}$	600	23	$\text{PCl}_5, \text{газ}$	780
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{тв}$	520	24	$\text{PbSO}_4, \text{тв}$	955
9	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{ж}$	340	25	$\text{CH}_4, \text{газ}$	770
10	$\text{HNO}_3, \text{ж}$	335	26	$\text{C}_2\text{H}_2, \text{газ}$	515
11	$\text{NO}_2, \text{газ}$	650	27	$\text{CH}_2\text{O}, \text{газ}$	380
12	$\text{H}_2\text{O}, \text{ж}$	345	28	$\text{CH}_3\text{OH}, \text{ж}$	325
13	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{тв}$	950	29	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{газ}$	995
14	$\text{NaHCO}_3, \text{тв}$	355	30	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{ж}$	365
15	$\text{NaOH}, \text{тв}$	550	31	$\text{Cl}_2\text{O}, \text{газ}$	750
16	$\text{AlCl}_3, \text{тв}$	400	32	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{ж}$	345

Задача 2

1. Вычислить стандартный тепловой эффект химической реакции (табл. 3.2) при стандартной температуре, используя: а) стандартные теплоты образования химических соединений из простых веществ; б) стандартные теплоты сгорания химических соединений. Сравнить полученные результаты.

2. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции при температуре T (табл. 3.2). При расчетах принять, что теплоемкости веществ не зависят от температуры и по величине равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^{\circ}$.

Все необходимые для расчетов данные взять из табл. П.1, П.2 или из табл. 30, 44 справочника [9].

Таблица 3.2

Исходные данные для задачи 2

Вариант	Реакция	T, K
1	$2H_{2,газ} + C_{графит} = CH_{4,газ}$	450
2	$C_2H_{2,газ} + 2H_{2,газ} = C_2H_{6,газ}$	550
3	$3C_2H_{2,газ} = C_6H_{6,ж}$	350
4	$3C_2H_{2,газ} = C_6H_{6,газ}$	450
5	$2CH_{4,газ} = C_2H_{2,газ} + 3H_{2,газ}$	750
6	$C_6H_{6,ж} + 3H_{2,газ} = C_6H_{12,ж}$ (циклогексан)	450
7	$CH_{4,газ} = 2H_{2,газ} + C_{графит}$	950
8	$C_6H_{6,газ} + 3H_{2,газ} = C_6H_{12,ж}$ (циклогексан)	550
9	$(NH_2)_2CO_{тв}$ (мочевина) + $3/2 O_{2,газ} =$ $= CO_{2,газ} + 2H_2O_{ж} + N_{2,газ}$	780
10	$4CO_{газ} + 9H_{2,газ} = C_4H_{10,газ}$ (бутан) + $4H_2O_{ж}$	950
11	$CO_{газ} + 3H_{2,газ} = CH_{4,газ} + H_2O_{ж}$	850
12	$2CO_{газ} + 5H_{2,газ} = C_2H_{6,газ} + 2H_2O_{ж}$	750
13	$3CO_{газ} + 7H_{2,газ} = C_3H_{8,газ} + 3H_2O_{ж}$	850
14	$5CO_{газ} + 11H_{2,газ} = C_5H_{12,газ}$ (пентан) + $5H_2O_{ж}$	760
15	$4CO_{газ} + 9H_{2,газ} = C_4H_{10,газ}$ (изобутан) + $4H_2O_{ж}$	750
16	$4CO_{газ} + 8H_{2,газ} = C_4H_8,газ$ (циклобутан) + $4H_2O_{ж}$	650
17	$3CO_{газ} + 6H_{2,газ} = C_3H_6,газ$ (циклопропан) + $3H_2O_{ж}$	550
18	$CO_{2,газ} + 4H_{2,газ} = CH_{4,газ} + 2H_2O_{ж}$	850
19	$C_2H_5OH_{ж} = C_2H_4,газ + H_2O_{ж}$	380
20	$CH_{4,газ} + CO_{2,газ} = 2CO_{газ} + 2H_{2,газ}$	850
21	$2C_6H_7N_{ж}$ (анилин) + $31/2 O_{2,газ} =$ $= 12CO_{2,газ} + 7H_2O_{ж} + N_{2,газ}$	350
22	$2CH_5N_{газ}$ (метиламин) + $9/2 O_{2,газ} =$ $= 2CO_{2,газ} + 5H_2O_{ж} + N_{2,газ}$	880
23	$C_2H_5OH_{газ} = C_2H_4,газ + H_2O_{ж}$	750

Вариант	Реакция	T, K
24	$C_2H_5OH_{ж} + 3O_{2,газ} = 2CO_{2,газ} + 3H_2O_{ж}$	340
25	$C_2H_4O_{газ} \text{ (ацетальдегид)} + \frac{1}{2}O_{2,газ} =$ $= C_2H_4O_{2,газ} \text{ (уксусная кислота)}$	550
26	$CH_2O_{газ} \text{ (формальдегид)} + \frac{1}{2}O_{2,газ} =$ $= CH_2O_{2,ж} \text{ (муравьиная кислота)}$	450
27	$C_3H_6_{газ} \text{ (пропен)} + H_{2,газ} = C_3H_8_{газ}$	380
28	$C_2H_2_{газ} + H_{2,газ} = C_2H_4_{газ}$	540
29	$C_2H_4_{газ} + H_{2,газ} = C_2H_6_{газ}$	700
30	$H_{2,газ} + 2C_{\text{графит}} = C_2H_2_{газ}$	850

Задача 3

На основании справочных термодинамических данных из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] рассчитать стандартное изменение энтропии в результате протекания химической реакции при температурах 298 К и T (табл. 3.3). При расчетах принять, что теплоемкости веществ не зависят от температуры и по величине равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^{\circ}$.

Таблица 3.3

Исходные данные для задачи 3

Вариант	Реакция	T, K
1	$2CO_{2,газ} = 2CO_{газ} + O_{2,газ}$	1100
2	$2HI_{газ} = H_{2,газ} + I_{2,газ}$	850
3	$CO_{газ} + 2H_{2,газ} = CH_3OH_{ж}$	350
4	$CO_{2,газ} + 4H_{2,газ} = CH_4_{газ} + 2H_2O_{ж}$	850
5	$2H_2O_{ж} = 2H_{2,газ} + O_{2,газ}$	350
6	$CO_{газ} + 3H_{2,газ} = CH_4_{газ} + H_2O_{газ}$	1150
7	$C_2H_4_{газ} + 3O_{2,газ} = 2CO_{2,газ} + 2H_2O_{ж}$	350
8	$C_2H_6_{газ} + 3H_{2,газ} = C_6H_{12,ж}$	400
9	$CH_4_{газ} + 2H_2S_{газ} = CS_{2,ж} + 4H_{2,газ}$	515
10	$2AgNO_{3,ТВ} = 2Ag_{ТВ} + 2NO_{2,газ} + O_{2,газ}$	350
11	$4CO_{газ} + 2SO_{2,газ} = S_{2,газ} + 4CO_{2,газ}$	650
12	$2NaHCO_{3,ТВ} = Na_2CO_{3,ТВ} + H_2O_{газ} + CO_{2,газ}$	550
13	$Cd_{ТВ} + 2AgCl_{ТВ} = 2Ag_{ТВ} + CdCl_{2,ТВ}$	550
14	$2NH_3_{газ} = N_{2,газ} + 3H_{2,газ}$	1200
15	$2NO_{газ} + O_{2,газ} = 2NO_{2,газ}$	450
16	$2SO_3_{газ} = 2SO_{2,газ} + O_{2,газ}$	580
17	$4HCl_{газ} + O_{2,газ} = 2H_2O_{газ} + 2Cl_{2,газ}$	730
18	$2Ag_{ТВ} + Cl_{2,газ} = 2AgCl_{ТВ}$	850
19	$S_{2,газ} + 4H_2O_{газ} = 2SO_{2,газ} + 4H_{2,газ}$	610

Вариант	Реакция	T , К
20	$N_2O_{4,газ} = 2NO_{газ} + O_{2,газ}$	750
21	$PbCl_{2,ТВ} + H_{2,газ} = Pb_{ТВ} + 2HCl_{газ}$	450
22	$PbS_{ТВ} + 2O_{2,газ} = PbO_{2,ТВ} + SO_{2,газ}$	570
23	$SnO_{2,ТВ} + 2H_{2,газ} = Sn_{ТВ} + 2H_2O_{газ}$	525
24	$2CuCl_{ТВ} + H_{2,газ} = 2Cu_{ТВ} + 2HCl_{ТВ}$	650
25	$Sn_{ТВ} + 2H_2O_{газ} = SnO_{2,ТВ} + 2H_{2,газ}$	575
26	$N_{2,газ} + 3H_{2,газ} = 2NH_{3,газ}$	670
27	$2H_{2,газ} + O_{2,газ} = 2H_2O_{газ}$	1250
28	$C_{графит} + 2H_{2,газ} = CH_{4,газ}$	1100
29	$C_2H_{4,газ} + H_{2,газ} = C_2H_{6,газ}$	650
30	$C_2H_{4,газ} + 3O_{2,газ} = 2CO_{2,газ} + 2H_2O_{газ}$	750
31	$C_3H_{6,газ} \text{ (пропен)} + \frac{9}{2}O_{2,газ} = 3CO_{2,газ} + 3H_2O_{газ}$	950
32	$N_{2,газ} + 2O_{2,газ} = 2NO_{2,газ}$	550
33	$C_6H_{6,газ} + \frac{15}{2}O_{2,газ} = 6CO_{2,газ} + 3H_2O_{газ}$	850

Задача 4

На основании справочных термодинамических данных из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] рассчитать абсолютную энтропию 1 моль идеального газа при температуре T и давлении p (табл. 3.4). При расчетах принять, что теплоемкость газа не зависит от температуры и по величине равна стандартной молярной изобарной теплоемкости $c_{p,298}^\circ$.

Таблица 3.4

Исходные данные для задачи 4

Вариант	Газ	T , К	$p \cdot 10^{-5}$, Па	Вариант	Газ	T , К	$p \cdot 10^{-5}$, Па
1	Br ₂	380	0,1013	15	C ₂ H ₆	435	0,4052
2	Cl ₂	650	0,8104	16	C ₂ H ₄	515	0,4052
3	H ₂	920	1,1143	17	O ₂	925	1,3156
4	N ₂	560	1,3156	18	H ₂	850	1,1143
5	O ₂	770	1,3156	19	I ₂	430	0,2026
6	S	450	0,6078	20	CO	625	0,5065
7	S ₂	750	0,7091	21	NH ₃	715	0,1013
8	CO ₂	615	0,8104	22	CO ₂	725	0,8104
9	H ₂ O	825	0,6078	23	C ₂ H ₂	950	0,1013
10	H ₂ S	635	0,1013	24	C ₆ H ₆	430	1,3156
11	NO	420	0,2026	25	COCl ₂	720	0,2026
12	NO ₂	650	0,2026	26	COS	415	1,1143
13	N ₂ O	420	0,1013	27	HCl	455	0,8104
14	CH ₄	690	0,5065	28	CS ₂	380	0,5065

Задача 5

Рассчитать изменение энтропии при переходе 1 моль вещества из жидкого состояния при температуре T_1 в газообразное при температуре T_2 (табл. 3.5). Давление, при котором осуществляется переход, постоянно и равно стандартному. Температура кипения ($T_{\text{кип}}$) вещества при стандартном давлении приведена в табл. 3.5, остальные необходимые для расчетов термодинамические характеристики вещества следует взять из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9]. При расчетах принять, что теплоемкость газа не зависит от температуры и по величине равна стандартной молярной изобарной теплоемкости $c_{p,298}^\circ$.

Таблица 3.5

Исходные данные для задачи 5

Вариант	Вещество	T_1 , К	T_2 , К	$T_{\text{кип}}$, К
1	C ₆ H ₆ (бензол)	273	583	353
2	SiCl ₄ (тетрахлорсилан)	263	393	330
3	NH ₃ (аммиак)	213	323	239
4	SO ₂ Cl ₂ (сульфурилхлорид)	203	393	342
5	TiCl ₄ (тетрахлортитан)	263	453	409
6	CCl ₄ (тетрахлорметан)	258	448	350
7	Br ₂ (бром)	288	393	331
8	H ₂ O (вода)	283	463	373
9	CS ₂ (сероуглерод)	203	453	319
10	PCl ₃ (треххлористый фосфор)	290	410	347
11	HNO ₃ (азотная кислота)	293	423	357
12	C ₃ H ₆ O (ацетон)	278	368	329
13	CH ₄ O (метанол)	268	413	337
14	C ₂ H ₆ O (этанол)	318	383	351
15	C ₇ H ₈ (толуол)	240	520	384
16	C ₆ H ₁₄ (гексан)	220	460	342
17	C ₇ H ₁₆ (гептан)	260	480	371
18	C ₃ H ₈ O (пропанол)	310	430	370
19	C ₄ H ₁₀ O (бутанол)	300	500	392
20	C ₆ H ₅ Cl (хлорбензол)	248	568	405
21	C ₆ H ₇ N (анилин)	293	493	455
22	C ₈ H ₁₈ (октан)	290	560	409
23	C ₈ H ₁₀ (этилбензол)	218	443	409
24	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	293	413	391
25	C ₅ H ₁₂ (пентан)	250	400	309
26	C ₆ H ₁₂ (циклогексан)	290	420	353
27	CHCl ₃ (трихлорметан)	270	370	334
28	CH ₂ O ₂ (муравьиная кислота)	320	420	374

Вариант	Вещество	T_1, K	T_2, K	$T_{\text{кип}}, \text{K}$
29	CH_4O (метанол)	285	365	338
30	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (этиленгликоль)	290	530	470
31	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (диэтиловый эфир)	260	360	308

Задача 6

Гетерогенная реакция протекает при постоянной температуре T (табл. 3.6). Необходимо:

1) при помощи справочных данных из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9] определить стандартное изменение энергии Гиббса для данной реакции при температуре T (ΔG_T°). При расчетах принять, что теплоемкость газа не зависит от температуры и по величине равна стандартной молярной изобарной теплоемкости $c_{p,298}^\circ$;

2) записать выражение для константы равновесия K_p этой реакции (через равновесные парциальные давления реагентов);

3) на основании термодинамических данных (ΔG_T°) вычислить значения констант равновесия K_p и K_C этой реакции при температуре T .

Таблица 3.6

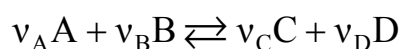
Исходные данные для задачи 6

Вариант	Реакция	T, K
1	$\text{Sb}_2\text{S}_3_{\text{тв}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Sb}_{\text{тв}} + 3\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$	1050
2	$\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_{4,\text{газ}}$	650
3	$\text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}}$	500
4	$\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$	750
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{тв}} + 3\text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{\text{тв}} + 3\text{CO}_{2,\text{газ}}$	1300
6	$2\text{Sb}_{\text{тв}} + 3\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{S}_3_{\text{тв}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}}$	750
7	$2\text{Fe}_{\text{тв}} + 3\text{CO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{тв}} + 3\text{CO}_{\text{газ}}$	1550
8	$2\text{CuCl}_{\text{тв}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_{\text{тв}} + 2\text{HCl}_{\text{газ}}$	1050
9	$\text{SnS}_{\text{тв}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$	730
10	$\text{SnO}_2_{\text{тв}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{тв}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	1120
11	$\text{PbS}_{\text{тв}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Pb}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$	750
12	$\text{Sn}_{\text{тв}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{SnO}_2_{\text{тв}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}}$	1020
13	$\text{MgCO}_3_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{MgO}_{\text{тв}} + \text{CO}_{2,\text{газ}}$	950
14	$\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{тв}} + 3\text{SO}_3_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_{\text{тв}}$	1050
15	$\text{PbCl}_2_{\text{тв}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Pb}_{\text{тв}} + 2\text{HCl}_{\text{газ}}$	1120
16	$\text{PbS}_{\text{тв}} + \text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Pb}_{\text{тв}} + \text{COS}_{\text{газ}}$	1130

Вариант	Реакция	T, K
17	$\text{SnO}_{2,\text{ТВ}} + 2\text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{ТВ}} + 2\text{CO}_{2,\text{газ}}$	900
18	$2\text{C}_{\text{графит}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{\text{газ}}$	1070
19	$\text{Mg}(\text{OH})_{2,\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{MgO}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	650
20	$\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{CaO}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	850
21	$\text{C}_{\text{графит}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2,\text{газ}}$	1800
22	$2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}}$	1350
23	$\text{SiO}_{2,\text{ТВ}} + 4\text{HF}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{SiF}_{4,\text{газ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	950
24	$\text{S}_{\text{ромб}} + 2\text{CO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{SO}_{2,\text{газ}} + 2\text{CO}_{\text{газ}}$	1250
25	$\text{Cu}_2\text{S}_{\text{ТВ}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$	1050
26	$\text{Ag}_2\text{S}_{\text{ТВ}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$	950
27	$2\text{Ag}_2\text{O}_{\text{ТВ}} + \text{C}_{\text{графит}} \rightleftharpoons 4\text{Ag}_{\text{ТВ}} + \text{CO}_{2,\text{газ}}$	420
28	$\text{Ag}_2\text{O}_{\text{ТВ}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	450
29	$2\text{Ag}_2\text{S}_{\text{ТВ}} + \text{C}_{\text{графит}} \rightleftharpoons 4\text{Ag}_{\text{ТВ}} + \text{CS}_{2,\text{газ}}$	1050
30	$2\text{FeS}_{2,\text{ТВ}} + \frac{11}{2}\text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{ТВ}} + 4\text{SO}_{2,\text{газ}}$	2500
31	$\text{PbS}_{\text{ТВ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Pb}_{\text{ТВ}} + \text{SO}_{2,\text{газ}}$	1350
32	$\text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{ТВ}} + 3\text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{\text{ТВ}} + 3\text{CO}_{2,\text{газ}}$	1250
33	$\text{CaC}_{2,\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{ТВ}} + \text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}}$	750
34	$\text{PbCO}_{3,\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{PbO}_{\text{ТВ}} (\text{желтый}) + \text{CO}_{2,\text{газ}}$	550

Задача 7

1. Рассчитать константу равновесия K_p химической реакции



при температуре T (табл. 3.7) на основании справочных термодинамических данных из табл. П.1 или из табл. 44 справочника [9].

Таблица 3.7

Исходные данные для задачи 7

Вариант	Уравнение реакции $v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_C C + v_D D$	T, K
1	$\text{CO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2,\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}}$	1050
2	$\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{I}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{\text{газ}}$	950
3	$\text{C}_3\text{H}_{6,\text{газ}} (\text{пропен}) + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{8,\text{газ}} (\text{пропан})$	970
4	$2\text{HI}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{газ}} + \text{I}_{2,\text{газ}}$	1300
5	$\text{SO}_{2,\text{газ}} + \text{Cl}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_{2,\text{газ}}$	450
6	$\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}}$	1150

Вариант	Уравнение реакции $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$	T, K
7	$CO_{газ} + Cl_{2,газ} \rightleftharpoons COCl_{2,газ}$	850
8	$PCl_{5,газ} \rightleftharpoons PCl_{3,газ} + Cl_{2,газ}$	550
9	$C_2H_{6,газ} \rightleftharpoons H_{2,газ} + C_2H_{4,газ}$	1050
10	$C_3H_{8,газ} \rightleftharpoons C_2H_{4,газ} + CH_{4,газ}$	650
11	$C_4H_{10,газ}$ (бутан) $\rightleftharpoons C_3H_6,газ$ (пропен) + $CH_{4,газ}$	670
12	$C_2H_5OH_{газ} \rightleftharpoons C_2H_4,газ + H_2O_{газ}$	450
13	$C_2H_4,газ + H_{2,газ} \rightleftharpoons C_2H_6,газ$	950
14	$C_3H_8,газ + C_3H_6,газ \rightleftharpoons C_6H_{14,газ}$	550
15	$C_3H_8,газ \rightleftharpoons C_3H_6,газ$ (пропен) + $H_{2,газ}$	1050
16	$CH_3CHO_{газ} + H_{2,газ} \rightleftharpoons C_2H_5OH_{газ}$	750
17	$CHCl_3,газ + Cl_{2,газ} \rightleftharpoons CCl_4,газ + HCl_{газ}$	1900
18	$CH_4,газ + Br_{2,газ} \rightleftharpoons CH_3Br_{газ} + HBr_{газ}$	1450
19	$C_4H_{10,газ}$ (бутан) $\rightleftharpoons C_2H_6,газ + C_2H_4,газ$	750
20	$C_2H_4,газ + H_2O_{газ} \rightleftharpoons C_2H_5OH_{газ}$	450
21	$N_2O_{4,газ} \rightleftharpoons 2NO_{2,газ}$	320
22	$n-C_4H_{10,газ} \rightleftharpoons i-C_4H_{10,газ}$	450
23	$C_6H_{14,газ} \rightleftharpoons C_3H_8,газ + C_3H_6,газ$ (пропен)	650
24	$CO_{2,газ} + H_{2,газ} \rightleftharpoons CO_{газ} + H_2O_{газ}$	950
25	$COCl_{2,газ} \rightleftharpoons CO_{газ} + Cl_{2,газ}$	1000
26	$CH_4,газ \rightleftharpoons C_{графит} + 2H_{2,газ}$	1050
27	$CO_{2,газ} + H_{2,газ} \rightleftharpoons CO_{газ} + H_2O_{газ}$	1250
28	$2NO_{2,газ} \rightleftharpoons N_2O_{4,газ}$	400
29	$C_{графит} + 2H_{2,газ} \rightleftharpoons CH_4,газ$	1010
30	$MgCl_{2,тв} + H_2O_{газ} \rightleftharpoons MgO_{тв} + 2HCl_{газ}$	600
31	$C_{графит} + CO_{2,газ} \rightleftharpoons 2CO_{газ}$	890
32	$I_{2,газ} \rightleftharpoons 2I_{газ}$	1500

2. По уравнению изотермы химической реакции вычислить изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре T , если начальные парциальные давления газообразных участников реакции А, В, С и D равны соответственно $p_{0,A}$, $p_{0,B}$, $p_{0,C}$, $p_{0,D}$, атм (табл. 3.8). Сделать вывод о направлении протекания реакции.

3. Определить равновесный выход продукта реакции С, если начальные парциальные давления исходных реагентов А и В равны соответственно $p_{0,A}$ и $p_{0,B}$, а начальные парциальные давления продуктов реакции С и D равны нулю.

Исходные данные для задачи 7

Вариант	Начальное давление $p_{0,i}$, атм			
	$p_{0,A}$	$p_{0,B}$	$p_{0,C}$	$p_{0,D}$
1	0,8	1,0	0,5	0,4
2	0,7	0,2	0,5	–
3	1,1	0,1	0,6	–
4	0,8	–	0,2	0,5
5	0,9	0,7	0,8	–
6	1,2	0,8	0,9	–
7	0,7	0,6	1,2	–
8	1,1	–	0,9	0,3
9	0,5	–	1,1	0,7
10	0,7	–	0,3	0,4
11	0,9	–	0,8	1,1
12	0,5	–	0,3	0,7
13	0,4	0,3	0,5	–
14	0,5	0,4	0,6	–
15	0,4	–	0,9	0,2
16	0,8	0,7	0,9	–
17	0,9	1,1	0,7	0,8
18	0,7	0,6	0,8	0,4
19	0,8	–	0,5	0,6
20	0,7	0,5	0,8	–
21	0,6	–	0,7	–
22	0,8	–	0,5	–
23	0,7	–	0,4	0,6
24	0,5	0,7	0,4	0,8
25	0,6	–	0,9	1,2
26	0,5	–	1,0	–
27	0,7	0,3	0,8	0,8
28	0,5	–	0,5	–
29	–	0,2	0,1	–
30	–	0,8	–	0,4
31	–	1,0	0,5	–
32	1,0	–	0,2	–

4. Указать, как влияет на величину равновесного выхода продукта реакции – вещества С:

- а) увеличение общего давления;
- б) повышение температуры;
- в) введение в систему газообразных инертных примесей (при постоянном общем давлении);

г) увеличение парциального давления исходного реагента А (при $V = \text{const}$).

5. Определить величину равновесной степени превращения вещества А при условиях, указанных в п. 3.

Задача 8

1. Записать выражение K_p реакции (табл. 3.9), указать, является реакция гомогенной или гетерогенной.

Таблица 3.9

Исходные данные для задачи 8

Вариант	Химическая реакция
1	$\text{MgCO}_{3,\text{тв}} \rightleftharpoons \text{MgO}_{\text{тв}} + \text{CO}_{2,\text{газ}}$
2	$\text{N}_{2,\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3,\text{газ}}$
3	$\text{CO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_{\text{газ}}$
4	$\text{C}_2\text{H}_{6,\text{газ}} + \text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_{3,\text{газ}}$
5	$\text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{газ}}$
6	$\text{N}_2\text{O}_{4,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2,\text{газ}}$
7	$\text{COCl}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{газ}} + \text{Cl}_{2,\text{газ}}$
8	$\text{CO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2,\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}}$
9	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{\text{газ}}$
10	$2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}$
11	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}} + \text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}$
12	$\text{C}_6\text{H}_6,\text{газ} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12,\text{газ}}$
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3,\text{газ} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3,\text{газ}$ (метилциклогексан)
14	$\text{CO}_{\text{газ}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}$
15	$\text{CH}_4,\text{газ} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}}$
16	$\text{CaO}_{\text{тв}} + \text{CO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3,\text{тв}}$
17	$\text{N}_{2,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{\text{газ}}$
18	$2\text{SO}_{2,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3,\text{газ}}$
19	$2\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{S}_{2,\text{газ}}$
20	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{газ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} + \text{C}_4\text{H}_6,\text{газ}$ (1,3-бутадиен)
21	$\text{CH}_4,\text{газ} + \text{CO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{\text{газ}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}}$
22	$3\text{C}_2\text{H}_2,\text{газ} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6,\text{газ}$
23	$2\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4,\text{газ}$
24	$\text{C}_2\text{H}_4,\text{газ} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{газ}}$
25	$\text{CH}_4,\text{газ} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}}$
26	$2\text{Cl}_{2,\text{газ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 4\text{HCl}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}}$

Вариант	Химическая реакция
27	$2\text{CO}_{\text{газ}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}$
28	$2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{S}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$
29	$2\text{CO}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2,\text{газ}}$
30	$2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$

2. По известным значениям K_p (атм) этой реакции при различных температурах (табл. 3.10) построить график зависимости $\ln K_p = f(1/T)$ и определить графически тепловой эффект реакции в данном интервале температур.

Таблица 3.10

Исходные данные для задачи 8

Вариант	Температура, К				Константа равновесия K_p (атм)			
	T_1	T_2	T_3	T_4	K_{p,T_1}	K_{p,T_2}	K_{p,T_3}	K_{p,T_4}
1	813	843	870	890	495	842	$1,32 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^3$
2	350	400	450	500	$2,28 \cdot 10^3$	385	1,51	0,107
3	350	450	550	650	$5,69 \cdot 10^{-4}$	$6,66 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$5,41 \cdot 10^{-6}$
4	300	400	500	600	$1,27 \cdot 10^{24}$	$5,74 \cdot 10^{15}$	$4,55 \cdot 10^{10}$	$1,57 \cdot 10^7$
5	400	500	600	700	0,185	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-4}$
6	400	500	600	700	48,6	$1,43 \cdot 10^3$	$1,30 \cdot 10^4$	$6,13 \cdot 10^4$
7	600	800	1000	1200	$4,59 \cdot 10^{-3}$	1,03	25,3	208
8	700	800	900	1000	9,31	4,16	2,26	1,41
9	300	400	450	500	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$5,79 \cdot 10^{-2}$	0,197	0,502
10	500	600	700	800	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$2,70 \cdot 10^{-7}$	$4,84 \cdot 10^{-7}$	$6,94 \cdot 10^{-7}$
11	300	400	500	600	$2,41 \cdot 10^{13}$	$1,01 \cdot 10^8$	$5,70 \cdot 10^4$	3,79
12	400	500	600	700	$3,16 \cdot 10^8$	559	$6,37 \cdot 10^{-2}$	$8,12 \cdot 10^{-5}$
13	1000	1100	1200	1300	$3,79 \cdot 10^{-10}$	$3,92 \cdot 10^{-11}$	$5,68 \cdot 10^{-12}$	$1,12 \cdot 10^{-12}$
14	400	500	600	700	1,95	$6,09 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-6}$
15	700	800	900	1000	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-2}$	1,89	44,5
16	800	900	1000	1100	$2,29 \cdot 10^3$	121	11,6	1,72
17	800	900	1000	1100	$2,24 \cdot 10^{-11}$	$4,76 \cdot 10^{-10}$	$5,00 \cdot 10^{-9}$	$4,00 \cdot 10^{-9}$
18	500	600	700	800	$1,05 \cdot 10^{11}$	$2,47 \cdot 10^7$	$8,67 \cdot 10^4$	$1,27 \cdot 10^3$
19	800	900	1000	1100	$8,08 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$
20	500	600	700	800	$9,63 \cdot 10^2$	$6,36 \cdot 10^4$	$1,34 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^7$
21	800	900	1000	1100	$1,11 \cdot 10^{-2}$	1,03	40,8	869
22	500	600	700	800	$4,98 \cdot 10^{44}$	$1,20 \cdot 10^{34}$	$2,71 \cdot 10^{26}$	$4,48 \cdot 10^{20}$

Окончание табл. 3.10

Вариант	Температура, К				Константа равновесия K_p (атм)			
	T_1	T_2	T_3	T_4	K_{p,T_1}	K_{p,T_2}	K_{p,T_3}	K_{p,T_4}
23	800	900	1000	1100	$1,68 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{-7}$	$4,64 \cdot 10^{-7}$	$6,37 \cdot 10^{-7}$
24	1000	1200	1400	1600	$4,06 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$8,69 \cdot 10^{-6}$	$5,34 \cdot 10^{-6}$
25	1000	1200	1400	1600	12,8	93,0	420	$1,39 \cdot 10^3$
26	600	900	1200	1500	$7,14 \cdot 10^{-4}$	1,75	91,4	$1,08 \cdot 10^3$
27	400	600	800	1000	$1,97 \cdot 10^8$	$4,90 \cdot 10^{-2}$	$6,26 \cdot 10^{-7}$	$8,05 \cdot 10^{-10}$
28	500	700	900	1100	$3,40 \cdot 10^{13}$	$1,98 \cdot 10^8$	$2,17 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^3$
29	900	1200	1500	1800	$9,71 \cdot 10^{23}$	$7,50 \cdot 10^{15}$	$1,13 \cdot 10^{11}$	$7,75 \cdot 10^7$
30	700	1000	1300	1600	$1,50 \cdot 10^{31}$	$1,37 \cdot 10^{20}$	$1,34 \cdot 10^{14}$	$2,80 \cdot 10^{10}$

3. Установить, как влияет на величину равновесного выхода продуктов реакции понижение температуры. Ответ обосновать, используя принцип Ле Шателье.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

**Значения стандартных теплот образования ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж · моль⁻¹),
абсолютных молярных стандартных энтропий (S_{298}° , Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)
и стандартных молярных изобарных теплоемкостей ($c_{p,298}^{\circ}$, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)
химических соединений и простых веществ**

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	S_{298}°	$c_{p,298}^{\circ}$
Простые вещества¹²			
Ag _{тв}	0	42,55	25,44
Al _{тв}	0	28,33	24,35
Br _{2,ж}	0	152,21	75,69
Br _{2,газ}	30,91	245,37	36,07
C _{алмаз}	1,83	2,37	6,11
C _{графит}	0	5,74	8,54
Ca _{тв}	0	41,63	26,36
Cd _{тв}	0	51,76	25,94
Cl _{2,газ}	0	222,98	33,93
Cu _{тв}	0	33,14	24,43
Fe _{тв}	0	27,15	24,98
H _{2,газ}	0	130,52	28,83
I _{2,тв}	0	116,14	54,44
I _{газ}	106,76	180,67	20,79
I _{2,газ}	62,43	260,60	36,90
Mg _{тв}	0	32,68	24,89
N _{2,газ}	0	191,50	29,12
Na _{тв}	0	51,21	28,24
O _{2,газ}	0	205,04	29,37
P _{кр} (красный)	-17,45	22,80	21,39
P _{бел} (белый)	0	41,09	23,82
Pb _{тв}	0	64,81	26,82
S _{газ}	278,81	167,75	23,67
S _{2,газ}	128,37	228,03	32,51
S _{мон} (моноклинная)	0,38	32,55	23,64
S _{ромб} (ромбическая)	0	31,92	22,68
Sb _{тв}	0	45,69	25,23
Sn _{тв} (белое)	0	51,55	26,99

¹² Напомним, что к простым относятся вещества, состоящие из атомов одного рода. Для простых веществ, которые являются наиболее устойчивой формой существования данного элемента в стандартном состоянии и при стандартной температуре (в данном случае при $p^{\circ} = 1$ атм и $T = 298$ К), $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 0$.

Продолжение табл. П.1

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	S_{298}°	$c_{p,298}^{\circ}$
Неорганические соединения			
AgCl _{ТВ}	-126,78	96,23	50,79
AgNO _{3,ТВ}	-124,52	140,92	93,05
Ag ₂ O _{ТВ}	-30,54	121,75	65,86
Ag ₂ S _{ТВ}	-31,80	143,51	76,53
Ag ₂ SO _{4,ТВ}	-715,88	200,00	131,38
AlCl _{3,ТВ}	-704,17	109,29	91,00
Al ₂ O _{3,ТВ} (корунд)	-1675,69	50,92	79,04
Al ₂ (SO ₄) _{3,ТВ}	-3441,80	239,20	259,41
CO _{Газ}	-110,53	197,55	29,14
CO _{2,Газ}	-393,51	213,66	37,11
COCl _{2,Газ}	-219,50	283,64	57,76
COS _{Газ}	-141,70	231,53	41,55
CS _{2,Ж}	88,70	151,04	75,65
CS _{2,Газ}	116,70	237,77	45,48
CaC _{2,ТВ}	-59,83	69,96	62,72
CaCO _{3,ТВ}	-1206,83	91,71	83,47
CaCl _{2,ТВ}	-795,92	108,37	72,59
CaO _{ТВ}	-635,09	38,07	42,05
Ca(OH) _{2,ТВ}	-985,12	83,39	87,49
CdCl _{2,ТВ}	-390,79	115,27	73,22
Cl ₂ O _{Газ}	75,73	266,23	45,44
CuCl _{ТВ}	-137,24	87,02	48,53
Cu ₂ S _{ТВ}	-79,50	120,92	76,32
Fe ₂ O _{3,ТВ}	-822,16	87,45	103,76
FeS _{2,ТВ}	-177,40	52,93	62,17
HBr _{Газ}	-36,38	198,58	29,14
HCl _{Газ}	-92,31	186,79	29,14
HF _{Газ}	-273,30	173,67	29,14
HNO _{3,Ж}	-173,00	156,16	109,87
HNO _{3,Газ}	-133,91	266,78	54,12
HI _{Газ}	26,36	206,48	29,16
H ₂ O _{ТВ}	-291,85	(39,33)	—
H ₂ O _Ж	-285,83	69,95	75,30
H ₂ O _{Газ}	-241,81	188,72	33,61
H ₃ PO _{4,Ж}	-1266,90	200,83	106,10
H ₂ S _{Газ}	-20,60	205,70	33,44
MgCO _{3,ТВ}	-1095,85	65,10	76,11
MgCl _{2,ТВ}	-644,80	89,54	71,25
MgO _{ТВ}	-601,49	27,07	37,20
Mg(OH) _{2,ТВ}	-924,66	63,18	76,99
NH _{3,Ж}	-69,87	—	80,75

Продолжение табл. П.1

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	S_{298}°	$c_{p,298}^{\circ}$
NH _{3,газ}	-45,94	192,66	35,16
NH _{4Cl} _{ТВ}	-314,22	95,81	84,10
NO _{газ}	91,26	210,64	29,86
NO _{2,газ}	34,19	240,06	36,66
N ₂ O _{газ}	82,01	219,83	38,62
N ₂ O _{4,газ}	11,11	304,35	79,16
N ₂ O _{5,газ}	13,30	355,65	95,28
NOCl _{газ}	52,59	263,50	39,37
Na ₂ CO _{3,ТВ}	-1130,80	138,80	111,30
NaHCO _{3,ТВ}	-947,30	102,10	87,70
NaOH _{ТВ}	-426,35	64,43	59,66
PCl _{3,ж}	-320,91	218,49	131,38
PCl _{3,газ}	-287,02	311,71	71,84
PCl _{5,газ}	-374,89	364,47	112,97
P ₂ O _{5,ТВ}	-1507,2	140,3	(41,8)
PbCO _{3,ТВ}	-699,56	130,96	87,45
PbCl _{2,ТВ}	-359,82	135,98	76,99
PbO _{ТВ} (желтый)	-217,64	68,70	45,77
PbO _{2,ТВ}	-276,56	71,92	64,77
PbS _{ТВ}	-100,42	91,21	49,48
PbSO _{4,ТВ}	-920,48	148,57	103,22
SO _{2,газ}	-296,90	248,07	39,87
SO _{3,газ}	-395,85	256,69	50,09
SO ₂ Cl _{2,ж}	-394,13	216,31	133,89
SO ₂ Cl _{2,газ}	-363,17	311,29	77,40
Sb ₂ S _{3,ТВ}	-157,74	181,59	123,22
SiCl _{4,ж}	-687,85	239,74	145,27
SiCl _{4,газ}	-657,52	330,95	90,37
SiF _{4,газ}	-1614,94	282,38	73,64
SiO _{2,ТВ} (α-кварц)	-910,94	41,84	44,43
SnO _{2,ТВ}	-580,74	52,30	52,29
SnS _{ТВ} (α)	-110,17	76,99	49,25
TiCl _{4,ж}	-804,16	252,40	145,20
TiCl _{4,газ}	-763,16	354,80	95,45
Органические соединения			
<i>Углеводороды</i>			
CH _{4,газ} (метан)	-74,85	186,27	35,71
C ₂ H _{2,газ} (ацетилен)	226,75	200,82	43,93
C ₂ H _{4,газ} (этилен)	52,30	219,45	43,56
C ₂ H _{6,газ} (этан)	-84,67	229,49	52,64
C ₃ H _{6,газ} (пропен)	20,41	266,94	63,89
C ₃ H _{6,газ} (циклопропан)	53,30	237,44	55,94

Продолжение табл. П.1

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	S_{298}°	$c_{p,298}^{\circ}$
$C_3H_{8,газ}$ (пропан)	-103,85	269,91	73,51
$C_4H_{8,газ}$ (циклобутан)	26,65	265,39	72,22
$C_4H_{10,газ}$ (бутан)	-126,15	310,12	97,45
$C_4H_{10,газ}$ (изобутан)	-134,52	294,64	96,82
$C_5H_{12,ж}$ (пентан)	-173,33	262,85	172,90
$C_5H_{12,газ}$ (пентан)	-146,44	348,95	120,21
$C_6H_{6,ж}$ (бензол)	49,03	173,26	135,14
$C_6H_{6,газ}$ (бензол)	82,93	269,20	81,67
$C_6H_{12,ж}$ (циклогексан)	-156,23	204,35	156,48
$C_6H_{12,газ}$ (циклогексан)	-128,14	298,24	106,27
$C_6H_{14,ж}$ (гексан)	-198,82	296,02	194,93
$C_6H_{14,газ}$ (гексан)	-167,19	388,40	143,09
$C_7H_8,ж$ (толуол)	12,01	220,96	156,06
$C_7H_8,газ$ (толуол)	50,00	320,66	103,64
$C_7H_{16,ж}$ (гептан)	-224,54	328,79	138,91
$C_7H_{16,газ}$ (гептан)	-187,78	427,90	165,98
$C_8H_{10,ж}$ (этилбензол)	-12,48	255,35	186,56
$C_8H_{10,газ}$ (этилбензол)	29,79	360,45	128,41
$C_8H_{18,ж}$ (октан)	-249,95	360,79	254,14
$C_8H_{18,газ}$ (октан)	-208,45	466,73	188,87
$C_{10}H_{8,кр}$ (нафталин)	78,07	166,90	165,27
Кислородсодержащие соединения			
$CH_2O_{газ}$ (формальдегид)	-115,90	218,78	35,39
$CH_2O_{2,ж}$ (муравьиная кислота)	-424,76	128,95	99,04
$CH_2O_{2,газ}$ (муравьиная кислота)	-378,80	248,77	45,80
$CH_4O_{ж}$ (метанол)	-238,57	126,78	81,60
$CH_4O_{газ}$ (метанол)	-201,00	239,76	44,13
$C_2H_4O_{газ}$ (ацетальдегид)	-166,00	264,20	54,64
$C_2H_4O_{2,ж}$ (уксусная кислота)	-484,09	159,83	123,43
$C_2H_4O_{2,газ}$ (уксусная кислота)	-434,84	282,50	66,50
$C_2H_6O_{ж}$ (этанол)	-276,98	160,67	111,96
$C_2H_6O_{газ}$ (этанол)	-234,80	281,38	65,75
$C_2H_6O_{2,ж}$ (этиленгликоль)	-454,90	167,32	151,00
$C_2H_6O_{2,газ}$ (этиленгликоль)	-389,32	323,55	93,30
$C_3H_6O_{ж}$ (ацетон)	-248,11	200,41	125,00
$C_3H_6O_{газ}$ (ацетон)	-217,57	294,93	74,90
$C_3H_8O_{ж}$ (пропанол)	-304,55	192,88	148,60
$C_3H_8O_{газ}$ (пропанол)	-257,53	324,80	87,11
$C_3H_8O_{3,ж}$ (глицерин)	-668,60	204,47	223,01
$C_4H_{10}O_{ж}$ (бутанол)	-325,56	225,73	183,26
$C_4H_{10}O_{газ}$ (бутанол)	-274,43	363,17	110,00
$C_4H_{10}O_{ж}$ (диэтиловый эфир)	-279,49	253,13	173,30

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	S_{298}°	$c_{p,298}^{\circ}$
$C_4H_{10}O_{газ}$ (диэтиловый эфир)	-252,21	342,67	112,51
$C_6H_5COOH_{кр}$ (бензойная кислота)	-385,14	167,57	145,18
$C_7H_8O_{ж}$ (бензиловый спирт)	-161,00	216,70	217,80
$C_8H_4O_3_{кр}$ (ангидрид фталевой кислоты)	-460,66	179,49	161,80
$C_8H_6O_4_{кр}$ (фталевая кислота)	-782,24	207,94	188,20
$C_{12}H_{10}O_{4,кр}$ (хингидрон)	-563,6	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11,кр}$ (сахароза)	-2222,12	360,24	425,00
Азотсодержащие соединения			
$CH_4ON_{2,тв}$ (мочевина)	-333,17	104,60	93,14
$CH_5N_{газ}$ (метиламин)	-23,01	242,59	50,08
$C_6H_7N_{ж}$ (анилин)	31,09	191,29	190,79
$C_6H_7N_{газ}$ (анилин)	86,86	319,20	108,40
Галогенсодержащие соединения			
$CH_3Br_{газ}$ (бромметан)	-37,66	245,81	42,43
$CHCl_3_{ж}$ (трихлорметан)	-132,84	202,92	116,30
$CHCl_3_{газ}$ (трихлорметан)	-101,25	295,64	65,73
$CCl_4_{ж}$ (тетрахлорметан)	-132,84	216,19	131,70
$CCl_4_{газ}$ (тетрахлорметан)	-100,42	310,12	83,76
$C_6H_5Cl_{ж}$ (хлорбензол)	10,79	209,20	145,60
$C_6H_5Cl_{газ}$ (хлорбензол)	51,84	313,46	98,03

Таблица П.2

**Значения стандартных теплот сгорания
химических соединений ($\Delta H_{гор,298}^{\circ}$, кДж · моль⁻¹);
продуктами реакции являются $CO_{2,газ}$, $H_2O_{ж}$, $N_{2,газ}$, $HCl_{газ}$**

Вещество	$-\Delta H_{гор,298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta H_{гор,298}^{\circ}$
$C_{графит}$	393,51	$CO_{газ}$	282,92
$C_{алмаз}$	395,34	$H_{2,газ}$	285,83
Углеводороды			
$CH_{4,газ}$ (метан)	890,31	$C_4H_{10,газ}$ (бутан)	2877,13
$C_2H_{2,газ}$ (ацетилен)	1299,63	$C_4H_{10,газ}$ (изобутан)	2868,76
$C_2H_4_{газ}$ (этилен)	1410,97	$C_5H_{12,ж}$ (пентан)	3509,20
$C_2H_6_{газ}$ (этан)	1559,88	$C_5H_{12,газ}$ (пентан)	3536,15
$C_3H_6_{газ}$ (пропен)	2058,67	$C_6H_6_{ж}$ (бензол)	3267,58
$C_3H_6_{газ}$ (циклопропан)	2091,32	$C_6H_6_{газ}$ (бензол)	3301,51
$C_3H_8_{газ}$ (пропан)	2220,00	$C_6H_{12,ж}$ (циклогексан)	3919,91
$C_4H_8_{газ}$ (циклобутан)	2744,01	$C_6H_{14,газ}$ (гексан)	4194,75

Окончание табл. П.2

Вещество	$-\Delta H_{\text{сгор,298}}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta H_{\text{сгор,298}}^{\circ}$
<i>Кислородсодержащие соединения</i>			
СН ₂ О _{газ} (формальдегид)	561,07	С ₂ Н ₄ О _{2,газ} (уксусная кислота)	923,83
СН ₂ О _{2,ж} (муравьиная кислота)	254,58	С ₂ Н ₆ О _ж (этанол)	1370,68
СН ₄ О _ж (метанол)	726,60	С ₂ Н ₆ О _{газ} (этанол)	1412,86
С ₂ Н ₄ О _{газ} (ацетальдегид)	1193,07	С ₄ Н ₁₀ О _ж (диэтиловый эфир)	2726,71
С ₂ Н ₄ О _{2,ж} (уксусная кислота)	874,58	С ₁₂ Н ₂₂ О _{11,кр} (сахароза)	5646,73
<i>Азотсодержащие соединения</i>			
СН ₅ Н _{газ} (метиламин)	1085,08	С ₃ Н ₉ Н _{газ} (триметиламин)	2442,92
СН ₄ ОН _{2,тв} (мочевина)	632,20	С ₆ Н ₇ Н _ж (анилин)	3396,20

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии: учебник для вузов: в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1970. – Т. 1.
2. Физическая химия / под ред. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987.
3. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999.
4. Зимон, А. Д. Физическая химия: учебник для технологических специальностей вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000.
5. Дудчик, Г. П. Термодинамика химического равновесия: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2004.
6. Клындюк, А. И. Физическая химия: тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2006.
7. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание: в 4 т. / отв. ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1978–1983. – Т. 1. – 1978; Т. 2. – 1979; Т. 3. – 1981; Т. 4. – 1983.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983.
10. Задачи по физической химии / В. В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2002.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Программа по дисциплине «Физическая химия»	5
1. Основы химической термодинамики	8
1.1. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия, теплота, работа. Теплоемкость	8
1.2. Тепловой эффект реакции при постоянном объеме и постоянном давлении, связь между ними	11
1.3. Понятия стандартного состояния и простого вещества в термохимии. Стандартная энтальпия образования химического соединения из простых веществ	12
1.4. Вычисление стандартного теплового эффекта химической реакции ΔH_{298}° по стандартным теплотам образования или сгорания химических соединений	17
1.5. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры (закон Кирхгоффа)	18
1.6. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия. Второе начало термодинамики	20
1.7. Изменение энтропии в различных процессах	27
1.7.1. Изменение энтропии идеального газа при его изотермическом расширении или сжатии	27
1.7.2. Изменение энтропии вещества в результате изменения температуры при постоянном давлении	29
1.7.3. Изменение энтропии вещества в процессе фазового перехода	30
1.7.4. Изменение энтропии в процессе химической реакции	32
1.8. Примеры решения типовых задач	33
2. Химическое равновесие	41
2.1. Общая характеристика обратимых реакций и состояния химического равновесия	41
2.2. Уравнение изотермы химической реакции. Термодинамические критерии химического равновесия и направленности химической реакции. Определение состояния равновесия и направления обратимой химической реакции по уравнению изотермы	43

2.3. Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции. Расчет константы равновесия химической реакции на основании справочных термодинамических данных	53
2.4. Связь между константами химического равновесия, выраженными различными способами	55
2.5. Принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье). Влияние давления и инертных примесей на смещение химического равновесия	57
2.6. Влияние температуры на положение химического равновесия	61
2.7. Расчет равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции.....	63
2.8. Примеры решения типовых задач.....	65
3. Контрольная работа.....	83
Задача 1	83
Задача 2	84
Задача 3	85
Задача 4	86
Задача 5	87
Задача 6	88
Задача 7	89
Задача 8	92
Приложение.....	95
Литература.....	101

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Программа, методические указания и контрольные задания

Составители: **Дудчик** Галина Павловна
Клындюк Андрей Иванович
Чицова Екатерина Анатольевна

Редактор *Е. С. Ватючкина*
Компьютерная верстка *Д. С. Семижен*

Подписано в печать 18.11.2009. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,1. Уч.-изд. л. 6,2.
Тираж 500 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.