

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук  
Кафедра общей химии

А. П. Чупахин

Химический процесс:  
энергетика и равновесие

Учебное пособие

Новосибирск  
2006

**УДК 54**  
**ББК Г51/я73**  
**Ч 920**

**Чупахин А. П. Химический процесс: энергетика и равновесие:** Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2005. 96 с.

ISBN 5-94356-385-7

В пособии рассмотрена энергетика химических процессов, закон Гесса, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, химическое равновесие. Все вопросы изложены для студентов I семестра 1-го курса, с минимальным привлечением высшей математики. Проводится чёткое разделение и сопоставление микроскопического и термодинамического подходов.

Издание соответствует программе курса «Общая химия» для студентов геологических специальностей и основано на читаемом автором курсе для студентов геолого-геофизического факультета. По сути, это вторая часть пособия: *Чупахин А. П.* Общая химия. Химическая связь и строение вещества. Новосибирск: НГУ, 2005.

Пособие может быть использовано для изучающих общую или физическую химию студентов других специальностей и представляет интерес для преподавателей химии, прежде всего общей и физической. Оно может быть полезным дополнительным пособием для студентов медицинского факультета и факультета естественных наук НГУ при изучении курса «Физическая химия-I».

Рецензент

канд. хим. наук, доц. Н. Н. Булгаков

© Новосибирский государственный университет, 2006

ISBN 5-94356-385-7

© А. П. Чупахин, 2006

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и основных обозначений .....	5
Предисловие .....	8
1. Химический процесс .....	10
1.1. Стехиометрическое уравнение .....	10
1.2. Гомогенные, гетерогенные и топохимические процессы .....	12
2. Энергетика химических процессов .....	15
2.1. Энергия химических связей .....	15
2.2. Тепловая энергия .....	19
3. Микроскопическое и термодинамическое описание ХП .....	22
3.1. Термодинамические системы, состояния и процессы .....	23
3.2. Внутренняя энергия, теплота, работа, теплоёмкость .....	26
4. Тепловые эффекты химических процессов .....	29
4.1. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия.....	29
4.2. Закон Гесса .....	33
4.3. Стандартизация энтальпии: стандартные условия и стандартное состояние. Простые вещества .....	34
4.4. Энтальпия реакции и энтальпия образования веществ .....	36
4.5. Зависимость энтальпии реакции от температуры и давления ..	38
4.6. Расчёт энтальпии реакции .....	39
4.7. Пример: расчёт энергии решётки ионного кристалла по циклу Борна–Габера .....	42
4.8. Физический смысл энтальпии реакции .....	44
5. Энтропия. Второе начало термодинамики .....	46
5.1. Энтропия: микроскопический подход .....	46
5.2. Энтропия: термодинамический подход. Второе начало .....	49
5.3. Зависимость энтропии от давления и температуры. Третье начало термодинамики .....	50
5.4. Энтропия ХП .....	52
5.5. Расчёт энтропии ХП .....	54
6. Энергия Гиббса .....	55
6.1. Объединение первого и второго начал для изобарно- изотермических процессов .....	55
6.2. Энергия Гиббса образования веществ и энергия Гиббса реакции	56
6.3. Химический потенциал. Неидеальные системы .....	60

7. Химическое равновесие .....	61
7.1. Общее рассмотрение .....	61
7.2. Уравнение изотермы ХП. Константа равновесия .....	63
7.3 Направление самопроизвольного протекания ХП .....	65
7.4. Зависимость константы равновесия от температуры .....	69
7.4.1. Изобара химической реакции .....	71
7.5. Различные способы выражения константы равновесия .....	71
7.6. Особенности описания равновесия в гетерогенных системах .	73
7.7. Зависимость положения равновесия от давления и других параметров. Принцип Ле Шателье .....	75
7.8. Фазовые превращения .....	77
7.9. Прямая задача химической термодинамики – расчёт равновесного состава из термодинамических функций веществ .....	83
7.10. Обратная задача химической термодинамики – определение константы равновесия из равновесного состава .....	91
Заключение: возможности и ограничения равновесной химической термодинамики .....	93

## Список сокращений и основных обозначений

### Русский алфавит

в.	– водный ( $A_{(в.)}$ – растворённое в воде вещество)
ж.	– жидкий
исх.	– исходный
кон.	– конечный
н. у.	– нормальные условия, 0 °С и 1 атм
ПДК	– предельно допустимая концентрация
ПП	– полиморфное превращение
р.	– растворённый ( $A_{(р.)}$ – растворённое вещество)
ж.	– жидкий
ст. у.	– стандартные условия, 25 °С и 1 бар
тв.	– твёрдый
ТС	– термодинамическая система
ФП	– фазовое превращение
ХП	– химический процесс
ХС	– химическая связь

### Латинский алфавит

$\circ$	– символ стандартного состояния; $\Phi^\circ$ – термодинамическая функция $\Phi$ для стандартного состояния
[A]	– равновесная молярная концентрация вещества A
$A_i$	– один из исходных реагентов, под номером i
$a_i$	– стехиометрический коэффициент i-го реагента
$B_i$	– один из продуктов реакции, под номером i
$b_i$	– стехиометрический коэффициент i-го продукта
c	– теплоёмкость
$c_p$	– изобарная теплоёмкость
$c_p^\circ$	– стандартная изобарная теплоёмкость
$c_v$	– изохорная теплоёмкость
$c_{p,298}^\circ$	– стандартная изобарная теплоёмкость при 298 К
$c_{p,T}^\circ$	– стандартная изобарная теплоёмкость при температуре T
$\Delta_T c_{p,T}^\circ$	– изменение стандартной изобарной теплоёмкости при реакции при температуре T
$c^\circ$	– концентрация для стандартного состояния, $c^\circ = 1$ моль / л
c(A)	– концентрация вещества A
$c_0(A)$	– начальная концентрация вещества A

$c_i$	– концентрация $i$ -го вещества
$c_i$	– равновесная концентрация $i$ -го вещества
$E$	– внутренняя энергия
$G$	– энергия Гиббса $G = H - TS$
$\Delta G$	– изменение энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$\Delta G^\circ$	– изменение стандартной энергии Гиббса * $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
$(\Delta_f G)_i$	– энергия Гиббса образования $i$ -го вещества
$(\Delta_f G^\circ)_i$	– стандартная энергия Гиббса образования $i$ -го вещества
$(\Delta_f G_{298}^\circ)_i$	– стандартная энергия Гиббса образования $i$ -го вещества при $T = 298 \text{ K}$
$\Delta_r G$	– энергия Гиббса реакции
$\Delta_r G^\circ$	– стандартная энергия Гиббса реакции
$\Delta_r G_{298}$	– энергия Гиббса реакции при $298 \text{ K}$
$\Delta_r G_{298}^\circ$	– стандартная энергия Гиббса реакции при $298 \text{ K}$
$\Delta_r G_T$	– энергия Гиббса реакции при температуре $T$
$\Delta_r G_T^\circ$	– стандартная энергия Гиббса реакции при температуре $T$
$H$	– энтальпия $H = U + pV$
$\Delta H$	– изменение энтальпии $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$
$(\Delta_f H_{298}^\circ)_i$	– стандартная энтальпия образования $i$ -го вещества при $T = 298 \text{ K}$
$\Delta_r H_{298}^\circ$	– стандартная энтальпия реакции при $298 \text{ K}$
$i$	– порядковый номер вещества; число степеней свободы
$k$	– постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж / K}$
$K$	– константа равновесия ХП
$K_C$	– константа равновесия, выраженная через концентрации
$K_p$	– константа равновесия, выраженная через давления
$N$	– количество частиц
$n$	– количество молей; число атомов в молекуле
$n_0$	– начальное количество молей
$N_A$	– число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
$P$	– давление
$p^\circ$	– давление для стандартного состояния, $p^\circ = 1 \text{ бар}$

---

\* Система обозначений, подробно показанная для функции  $G$  с использованием символов  $\Delta_f$ ,  $\Delta_r$ ,  $^\circ$ ,  $_{298}$  и т. п., аналогична и для других термодинамических функций: энтальпии  $H$ , энтропии  $S$ , теплоёмкости  $c_p$  и т. д.

$p(A)$	– парциальное давление вещества A
$p_i$	– парциальное давление i-го вещества
$p_i$	– равновесное парциальное давление i-го вещества
$Q$	– теплота
$Q_p$	– изобарный тепловой эффект
$Q_v$	– изохорный тепловой эффект
$R$	– универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \text{ Дж} / \text{К} \cdot \text{моль} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{К} \cdot \text{моль}$
$S$	– энтропия
$S^\circ$	– энтропия стандартного состояния

$\Delta_r S_T^\circ$	– стандартная энтропия реакции при температуре T
$T$	– температура
$U$	– внутренняя энергия
$\Delta_r U$	– изменение внутренней энергии при ХП
$V$	– объём
$W$	– работа расширения $W = \int p dV$
$x(A)$	– молярная доля вещества A
$Y_i$	– вещество – участник ХП под номером i
$y_i$	– стехиометрический коэффициент i-го вещества

### Греческий алфавит

$\Delta$	– изменение термодинамической функции; $\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон.}} - \Phi_{\text{исх.}}$ для любой $\Phi$ ( $\Phi = E, G, H, S$ и т. п.)
$\Delta_f$	– изменение термодинамической функции для реакции образования вещества из простых веществ
$\Delta_r$	– изменение термодинамической функции при ХП
$\mu_i$	– химический потенциал i-го компонента
$\mu_i^\circ$	– стандартный химический потенциал i-го компонента
$v$	– количество молей газа
$v_i$	– стехиометрический коэффициент i-го газообразного участника ХП
$\Delta_r v$	– изменение числа молей газа при ХП
$\xi$	– пробег реакции (химическая переменная)
$\Pi$	– произведение реакции
$\Pi_p$	– произведение реакции, выраженное через давления
$\Pi_c$	– произведение реакции, выраженное через концентрации
$\Pi^\circ$	– стандартное произведение реакции, $\Pi^\circ = 1$
$\Omega$	– число состояний (термодинамическая вероятность)

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Представление о химическом равновесии – одно из важнейших в курсе общей химии и химии вообще. И именно эта тема часто трудно усваивается студентами. Трудности возрастают, когда химическое равновесие излагается студентам-первокурсникам в первом после школы учебном семестре, когда нельзя опереться на курс физики и даже дифференциальное и интегральное исчисление ещё только излагается в математических курсах параллельно.

Именно этими обстоятельствами продиктована форма и уровень изложения материала – в основном рассмотрение, насколько возможно, качественное, с минимумом уравнений, хотя изложение, например, расчёта равновесного состава в принципе невозможно на качественном уровне.

Концепция изложения взята из поставленного в 1970-е гг. академиком Д. Г. Кнорре и его учениками курса «Физическая химия-I», более 30 лет читающегося для студентов 1-го курса факультета естественных наук НГУ в первом учебном семестре, изложенного в выдержавшем переиздание учебнике\* – и апробирована (с изменениями, связанными с различием учебных программ) в курсе «Общая и неорганическая химия», читаемом автором в течение примерно 10 лет студентам-первокурсникам всех специальностей геолого-геофизического факультета НГУ. Она состоит в том, чтобы последовательно излагать то, что *необходимо* для понимания *химического равновесия*, и ничего сверх этого. Критерием усвоения может служить умение рассчитывать *равновесный состав*. Для этого должно быть усвоено понятие *константа равновесия*, а для определения разрешённого направления процесса – *изотерма химического процесса*. Перед этим необходимо усвоить понятие *энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G$* , следовательно, должны быть изложены *энтропия и энтальпия, начала термодинамики* и ключевые понятия – *термодинамическая функция реакции  $\Delta_r \Phi$  и её стандартное значение  $\Delta_r \Phi^\circ$* , где  $\Phi = H$ , или  $S$ , или  $G$  и т. п. Значит, необходимо чётко вве-

---

\* Кнорре Д. Г. и др. Физическая химия / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. М.: Высш. шк., 1990.



сти представление о *стандартных условиях* и *стандартном состоянии* и *закон Гесса*.

Одна из главных трудностей изложения химической термодинамики на 1-м курсе – использование и микроскопического (по сути, статистического), и макроскопического подходов. В пособии, насколько возможно, специально оговаривается применение того или иного подхода и обсуждается единство получаемых результатов. Для этого изложено **микроскопическое представление о внутренней энергии и энтропии**.

**Основные понятия** выделены полужирным шрифтом и курсивом, их **формулировки** – полужирным, выходящие за рамки курса *понятия* – курсивом. В конце разделов и большинства подразделов имеются вопросы, в основном качественные, и несложные расчётные задачи, которые не просто помогают усвоить материал, но и являются неотъемлемой частью изложения. Рекомендуется читателям после прочтения соответствующего раздела попытаться ответить на вопросы, если это не удаётся, вернуться к тексту, студентам обратиться за разъяснениями к преподавателям. Изложенные мелким шрифтом разд. 6.3 и 7.4.1 не входят в программу курса и могут быть опущены при чтении. Настоящее пособие продолжает предыдущее: *Чупахин А. П.* Химическая связь и строение вещества. Новосибирск: НГУ, 2003, – поэтому введённые там понятия здесь не определяются.

Использованные справочные данные взяты из: *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой. СПб.: «Иван Фёдоров», 2002.

Автор выражает благодарность всем коллегам по кафедрам общей химии, где довелось три года читать курс «Физическая химия-1» и более 15 лет вести семинары по этому курсу за проф. Л. Ф. Крыловой и В. А. Собяниным, и физической химии, где пять лет вёл семинары по курсу «Химическая термодинамика» акад. В. Н. Пармона. Благодаря общению с ними и творческой атмосфере сложился данный курс и настоящее пособие. В. А. Собянин также сделал полезные замечания по рукописи пособия.

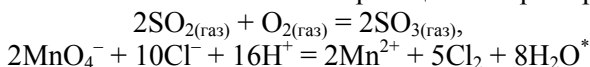
Огромная благодарность Н. Н. Булгакову за многочисленные ценные замечания по тексту, позволившие существенно его улучшить. Отдельное спасибо И. В. Ельцову за участие в подготовке компьютерной версии рисунков.

Широко простирает химия руки свои в дела человеческие.  
Д. И. Менделеев

## 1. ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

### 1.1. Стехиометрическое уравнение

Химический процесс (ХП) рассматривается здесь в широком смысле. Это может быть и химическая реакция. Например:



и фазовое превращение  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$  или  $\text{C}(\text{графит}) = \text{C}(\text{алмаз})$ , и процесс электронного возбуждения  $\text{H}(1s) = \text{H}^*(2s)$ .

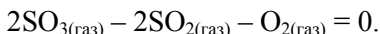
Но в первую очередь рассматриваются процессы с изменением химического состава. Такие процессы обычно могут быть описаны *стехиометрическим уравнением*, примеры которых приведены выше. Алгебраически их можно выразить как

$$\Sigma a_i A_i = \Sigma b_i B_i$$

или

$$\Sigma y_i Y_i = 0,$$

где в первом уравнении  $A_i$  и  $B_i$  – соответственно *исходные реагенты и продукты*,  $a_i$  и  $b_i$  – их *стехиометрические коэффициенты*. Во втором уравнении *стехиометрические коэффициенты*  $y_i$  **положительны для продуктов и отрицательны для исходных реагентов**. Например:



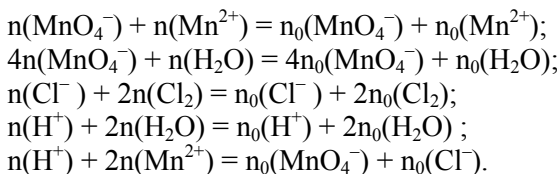
Стехиометрическое уравнение ХП отражает фундаментальные законы природы – *сохранение массы\*\* и заряда*. Так, в приведённом выше уравнении окисления хлорид-иона перманганатом количество атомов (или молей атомов) марганца слева и справа равны 2, кислорода – 8 и т. д. Равны и количества зарядов слева и справа – по 4+, что отражает *принцип электронейтральности*.

Формально стехиометрическое уравнение означает, что для данной реакции должны выполняться пять уравнений:

---

\* Первое уравнение записано в молекулярной форме, второе – в ионной форме.

\*\* В химической литературе этот закон называют законом Ломоносова–Лавуазье.



Здесь  $n(Y_i)$  – количества молей веществ-участников реакции в произвольный момент её протекания\*,  $n_0(Y_i)$  – начальные количества молей тех же веществ. Первые четыре уравнения представляют **уравнения материального баланса** по Mn, O, Cl и H соответственно и отражают факт неизменности количества атомов любого элемента при протекании химических процессов (ядерные реакции не рассматриваем). Пятое – **уравнение электронейтральности** – выражает сохранение электрического заряда. Так, если в рассмотренном примере к 0,2 л 0,3 М раствора  $\text{KMnO}_4$  добавлен 1 л 0,2 М  $\text{HCl}$ , то  $n_0(\text{MnO}_4^-) = 0,06$ ;  $n_0(\text{H}^+) = n_0(\text{Cl}^-) = 0,2$  моль.

Со стехиометрическим уравнением можно обращаться, как с алгебраическим. Например, переносить члены из одной части в другую (со сменой знака), домножать все члены на одно и то же число и т. п.

Стехиометрическое уравнение показывает, в каком молярном соотношении реагируют вещества, т. е. расходуются исходные и образуются продукты. Домножение правой и левой частей на одно число не меняет этого соотношения (но при этом, как будет показано далее, в соответствующее число раз изменяются такие экстенсивные величины, как энергия реакции, её энтальпия, энтропия и прочее в расчёте на моль пробега реакции или химической переменной). Мера полноты протекания ХП – **пробег реакции** (или *химическая переменная\*\**), **который равен 1 моль при протекании реакции настолько, что образуется 1 моль тех продуктов, стехиометрический коэффициент которых равен 1**. Например, для первой реакции это расходование 1 моля  $\text{O}_2$  и 2 молей  $\text{SO}_2$  с образованием 2 молей  $\text{SO}_3$ , а для третьей – образование 1 моля  $\text{Cl}_2$  и 8 молей воды и т. п.

\* При произвольном значении пробега реакции, см. ниже.

\*\* Химическая переменная  $\xi = (n_k - n_0) / y_i$ , где  $n_k$  и  $n_0$  – конечное и исходное количество  $i$ -го вещества,  $y_i$  – его стехиометрический коэффициент, положительный для продуктов ХП и отрицательный для исходных реагентов. Пробег  $\xi$  по ходу реакции одинаков для всех реагентов и продуктов.

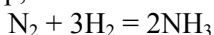
## 1.2. Гомогенные, гетерогенные и топохимические процессы

Для понимания и количественного описания химических процессов важна локализация места их протекания. Введём понятие фазы. **Фаза – часть системы, имеющая одинаковые макроскопические свойства и отделённая границей раздела.** При этом обычно считают (если специально не оговорено, что поверхность тоже включена в рассмотрение), что отдельные капли, кристаллы, макрочастицы составляют одну фазу. Например, состоящий из множества микрокристаллов осадок  $\text{CaCO}_3$  в насыщенном растворе рассматривается как одна фаза, а жидкий раствор – как вторая.

**Процессы, протекающие во всём объёме фазы, называют гомогенными.** Это реакция нейтрализации кислоты щёлочью в растворе, происходящая при контакте сольватированных  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  во всём объёме сосуда (если, конечно, обеспечена необходимая степень перемешивания реагентов – в противном случае наблюдается диффузионный режим процесса, который здесь не рассматривается). Это все газофазные реакции, например  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ , кроме гетерогенно-каталитических.

При таких реакциях состояние каждого участника, реагентов и продуктов, может быть охарактеризовано одним значением концентрации или парциального давления, которое одинаково для данного момента по всему объёму системы, и меняется по ходу протекания реакции одинаковым образом. Так, пусть для рассмотренного в предыдущем подразделе примера объём равен 1 л. Тогда увеличение в ходе реакции в закрытой системе концентрации  $\text{Mn}^{2+}$  на 0,2 моль / л однозначно задаёт изменения концентрации остальных участников и означает, что концентрация  $\text{MnO}_4^-$  уменьшилась на 0,2 моль / л, а  $\text{Cl}^-$  на 1,0 моль / л во всех точках сосуда. Иначе говоря, состав системы изменяется одинаковым образом во всём объёме. Все участники процесса составляют **фазу переменного состава**. Скорость гомогенных процессов также одинакова во всех точках объёма системы (табл. 1).

**Процессы, протекающие на границе раздела фаз, называются гетерогенными.** Например, синтез аммиака из азота и водорода



происходит только на поверхности твёрдого катализатора. Скорость протекания процесса в разных точках системы разная – некоторая

конечная на поверхности катализатора и нулевая (или очень малая) вне этой поверхности. Однако здесь, как и в случае гомогенного процесса, все его участники –  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$  – находятся в фазе переменного состава, их парциальные давления изменяются по ходу протекания реакции одинаковым образом (в закрытой системе давление водорода уменьшается в 3 раза быстрее, чем азота). Не следует считать, что такие процессы редки. Напротив, в химической технологии и в природе гетерогенные процессы встречаются не реже, а скорее чаще, чем гомогенные.

Разновидность гетерогенных процессов: когда реакционная поверхность, на которой протекает процесс, изменяется по ходу процесса. Примеры: растворение кристалликов соли или сахара в воде – в этом случае фазу переменного состава представляет собой только раствор, в котором по ходу процесса растёт концентрация соли или сахара (рис. 1, а). Состояние исходной соли *не меняется!* Уменьшается только её *количество*, но не состояние – это тот же самый кристаллический NaCl, который остаётся в *фазе постоянного состава*.

**Гетерогенные процессы, в ходе которых изменяется величина реакционной поверхности, называются *топохимическими*.**

Таблица 1

### Классификация химических процессов по их локализации

Тип процесса	Локализация протекания	Изменение локализации по ходу процесса
Гомогенный	Весь объём системы	Не меняется
Гетерогенный	Поверхность	Не меняется
Топохимический	Реакционная поверхность (граница раздела фаз)	Величина реакционной поверхности меняется

Топохимические процессы распространены в природе. Кроме процессов растворения и кристаллизации, подобным образом протекают многие процессы термического разложения – дегидратация кристаллогидратов, термическое разложение карбонатов (см. рис. 1, б), например:



окисление и сульфидирование металлов, восстановление оксидов и многие другие.

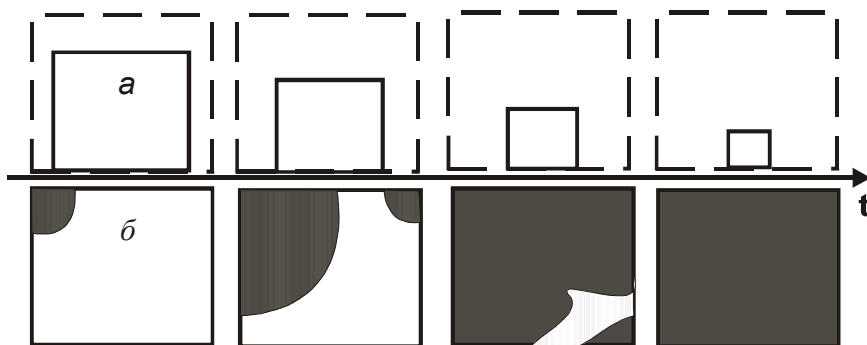
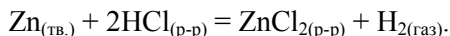


Рис. 1. Протекание процесса растворения (а) (исходный кристалл показан пунктиром) и разложения  $\text{CaCO}_3$  (б) (исходный карбонат показан светлым, образующийся  $\text{CaO}$  – тёмным)

Вот более сложный для понимания процесс – растворение гранулы цинка в соляной кислоте:



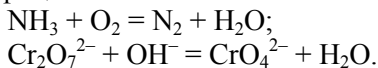
Здесь две фазы переменного состава, содержащий  $\text{HCl}$  и  $\text{ZnCl}_2$  раствор и газ и фаза постоянного состава – металлический цинк. По ходу процесса концентрации кислоты и соли, как и парциальное давление водорода, меняются взаимосвязано – так, уменьшение исходной концентрации кислоты на 0,1 моль / л задаёт увеличение концентрации соли на 0,05 моль / л и соответствующее увеличение парциального давления водорода, которое может быть пересчитано из увеличения его концентрации по уравнению Менделеева–Клапейрона. При этом цинк остаётся в фазе постоянного состава, уменьшается его количество, но состояние не изменяется.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Допустимо ли записать реакцию сгорания декана в виде  $0,1\text{C}_{10}\text{H}_{22} + 1,55\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 1,1\text{H}_2\text{O}$ ? Запишите это уравнение в более привычном или удобном для Вас виде.

2. Запишите в явном виде все уравнения материального баланса для реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ , если начальные количества  $n_0(\text{SO}_2) = 3$  моль,  $n_0(\text{SO}_3) = 4$  моль,  $\text{O}_2$  отсутствует.

3. Перечислите, какие именно величины сохраняются при приведённых ниже ХП, чему они равны, и расставьте стехиометрические коэффициенты:



4. Сколько молей водорода израсходуется в реакции  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}) + 4\text{H}_2(\text{газ}) = 3\text{Fe}(\text{тв.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$  при её пробеге на 1 моль?

5. Гомогенная или гетерогенная реакция из вопроса 4? Какие вещества в ней входят в фазу переменного состава?

6. Почему любое фазовое превращение с изменением агрегатного состояния гетерогенное?

7. Приведите примеры гомогенных, гетерогенных и топохимических геологических процессов (в случае затруднений проконсультируйтесь со своими преподавателями химии и геологии).

## 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 2.1. Энергия химических связей

Химические процессы (ХП) (более узко – химические реакции) обычно состоят в преобразовании химических связей – происходит разрыв одних и образование других, новых связей. Например, при реакции образования аммиака из азота и водорода происходит разрыв трёх связей Н–Н и тройной связи  $\text{N}\equiv\text{N}$  с образованием шести новых Н–Н-связей (в расчёте на 2 молекулы  $\text{NH}_3$ ). Здесь вместо четырёх неполярных  $\sigma$ -связей (три Н–Н и одна Н–Н) и двух неполярных  $\pi$ -связей азот–азот образуется шесть полярных Н–Н-связей (рис. 2, а).

Диаграммы, подобные представленным на рис. 2, а, называют *энергетическими*, они имеют одну ось – энергии. Выбор нуля на них условен, но обычно за 0 энергии выбирают состояние свободных атомов. Тогда энергия образования химических связей – величина отрицательная, а разрыва (диссоциации) этих связей – положительная. Обратим внимание на то, что общее число частиц на всех уровнях энергетической диаграммы должно быть постоянным (на рис. 2, а – 6 атомов Н и 2 атома N). Например, если мы хотим рассчитать энергию этой реакции для образования одной молекулы  $\text{NH}_3$ , то должны все числа поделить на 2 (то, что при этом будет фи-

гурировать дробное количество молекул азота – 1/2 – не принципиально для расчёта).

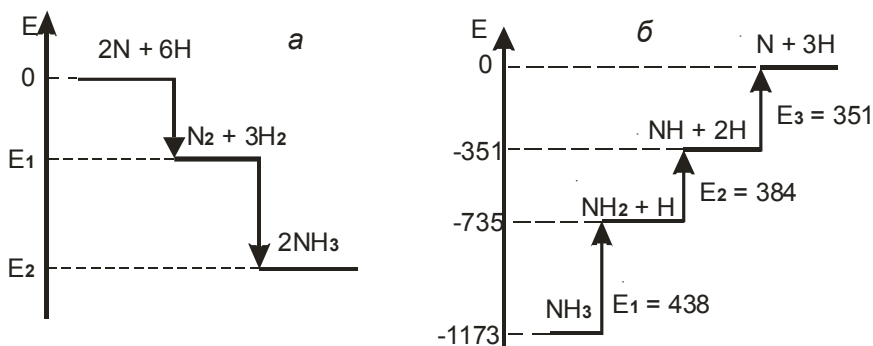


Рис. 2. Энергетическая диаграмма для аммиака: *а* – образование из простых веществ; *б* – атомизация

Часто употребляется нестрогий термин «энергетически выгодная реакция», подразумевающий, что при реакции уменьшается общая энергия. Более строгая формулировка следующая: **самопроизвольно (т. е. при постоянстве внешних условий) могут протекать процессы с уменьшением энергии при  $T = 0 \text{ K}^*$**  – при  $T > 0 \text{ K}$  нужно учитывать и изменение энтропии, о чём пойдёт речь в разд. 5.

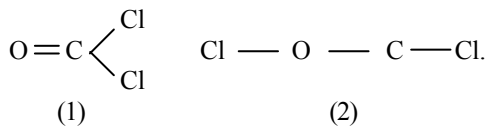
Однако при температурах ниже и незначительно выше 300 K вклад энтропии незначителен, поэтому при таких условиях можно утверждать, что направление протекания реакции должно определяться исключительно уменьшением энергии и даже ещё конкретнее – уменьшением энергии химических связей. Так, в рассматриваемом примере энергия шести полярных  $\sigma$ -связей больше (по модулю) энергии шести неполярных, включающих к тому же две  $\pi$ -связи.

Другой пример: из значений энергии связей  $E(\text{C}=\text{O}) = 706$ ,  $E(\text{C}-\text{Cl}) = 318$ ,  $E(\text{C}-\text{O}) = 333$ ,  $E(\text{O}-\text{Cl}) = 205 \text{ кДж / моль}$  определим, что из двух возможных (с разрешёнными ковалентностями) изомеров  $\text{COCl}_2$  ниже энергия у структуры (1) с четырьмя связями  $E_1 = -1342$ , чем у изомера (2) с тремя,  $E_2 = -856 \text{ кДж / моль}$ . Именно

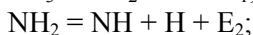
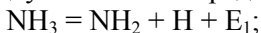
\* Разумеется, при  $T = 0 \text{ K}$  речь идёт о гипотетических процессах.



такую молекулярную структуру имеет реальное вещество фосген, тогда как изомер (2) не получен:

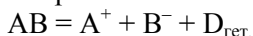


При последовательном разрыве одинаковых связей в многоатомных частицах их энергии не совпадают – ведь, например, первый атом Н отрывается от стабильной молекулы NH<sub>3</sub>, второй – от радикала NH<sub>2</sub>, а третий – от двухатомного бирадикала NH:

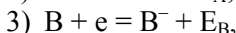
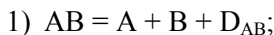


где  $E_1 = 438$ ,  $E_2 = 384$ ,  $E_3 = 351$  кДж / моль (см. рис 2, б). Но поскольку в NH<sub>3</sub> все три связи одинаковые, за энергию связи N–H в молекуле аммиака логично принять среднюю величину  $E = (E_1 + E_2 + E_3) / 3 = 391$  кДж / моль.

Гомолитический разрыв связи всегда требует меньшей затраты энергии по сравнению с гетеролитическим. Процесс



можно представить как сумму последовательных процессов гомолитического разрыва связи в молекуле АВ, ионизации А и присоединения электрона к В (здесь  $D_{\text{гет.}}$  – энергия гетеролитического разрыва связи):



где  $D_{\text{AB}}$  – энергия гомолитического разрыва связей,  $I_{\text{A}}$  и  $E_{\text{B}}$  – потенциал ионизации А и энергия сродства к электрону В соответственно (рис. 3). Отсюда\*  $D_{\text{гет.}} = D_{\text{AB}} + I_{\text{A}} + E_{\text{B}}$ , где  $D_{\text{AB}}$  и  $I_{\text{A}}$  всегда положительны, а  $E_{\text{B}}$  отрицательна\*\*. Однако для атомов любых элементов

\* Строго говоря, это следует из закона Гесса, который изложен далее в подразд. 4.2.

\*\* Приводимые в некоторых изданиях положительные значения сродства к электрону либо неверны, либо относятся к несуществующим ионам.

периодической системы  $|I_A| > |E_A|$  и сумма  $I_A + E_B > 0$  для любых сочетаний А и В.

Для конденсированных веществ понятием, аналогичным энергии связи и дополняющим его, является энергия кристаллической решётки (физики иногда называют её энергией когезии). Например, для металлического натрия это энергия процесса атомизации  $\text{Na(кр.)} = \text{Na(газ)}$ , для ионного  $\text{NaCl}$  – энергия процесса  $\text{NaCl(кр.)} = \text{Na}^+(\text{газ}) + \text{Cl}^-(\text{газ})$ , т. е. разделения кристалла на ионы (исходные структурные единицы), и т. д. Тот факт, что ионные и металлические связи, в отличие от ковалентных, не имеют пространственной направленности, не значит, что для их разрыва не требуется энергии. Атомизация таких веществ (например, процессы  $\text{Fe(кр.)} = \text{Fe(газ)}$  или  $\text{NaCl(кр.)} = \text{Na(газ)} + \text{Cl(газ)}$ ) требуют затрат энергии, сопоставимых (в расчёте на моль вещества) с атомизацией ковалентных веществ.

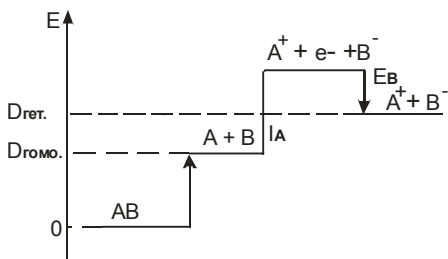


Рис. 3. Энергетическая диаграмма гетероли- тического разрыва связи для молекулы АВ

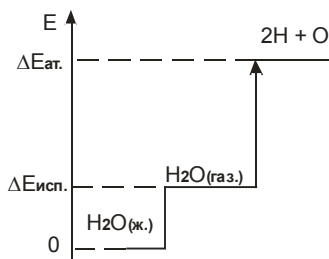


Рис. 4. Энергетическая диаграмма атомизации воды

Для атомизации молекулярных кристаллов и жидкостей следует рассматривать сумму энергий ковалентных связей и межмолекулярных взаимодействий. Например, энергия процессов  $\text{HBr} = \text{H} + \text{Br}$  или  $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O}$  для жидких или газообразных  $\text{HBr}$  и воды отличается на величину межмолекулярных (т. е. в данном случае вандерваальсовых для  $\text{HBr}$  и водородных для воды) связей в жидком состоянии (рис. 4). В данном случае отличие в энергиях атомизации жидкого и газообразного  $\text{HBr}$  незначительно ( $\sim 1\%$ ), а для  $\text{H}_2\text{O}$  заметно ( $\sim 10\%$ ).

## 2.2. Тепловая энергия

Однако полная энергия молекул определяется не только энергией химических связей плюс нековалентных взаимодействий. Все микрочастицы (атомы, молекулы) находятся в постоянном движении. Молекулы газа двигаются поступательно, сталкиваясь со стенками (в неидеальных газах и друг с другом), и вращаются как целое. Атомы в молекулах независимо от агрегатного состояния вещества претерпевают колебательное движение. Такие же колебания испытывают и атомы в немолекулярных кристаллах (ионных, ковалентных, металлических). Из механики следует, что независимых координат (степеней свободы) насчитывается три на каждый атом, или  $3N$  на  $N$  атомов.

Такое движение – будем называть его *тепловым* – вносит вклад в энергию вещества. Тепловая энергия веществ существенно возрастает с ростом температуры.

**Поступательная энергия  $E(\text{пост.}) = (3/2)RT$**  в расчёте на моль, или  $(3/2)kT$  на молекулу, или  $(1/2)kT$  на одну степень свободы (координату), где  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $k$  – константа Больцмана; напоминаем, что  $R = N_A \cdot k$ . Свободное поступательное движение частиц возможно только в газе (табл. 2).

Таблица 2

Тепловая энергия молекул

Вид движения частиц	Где присутствует	$T$ возбуждения	Величина на 1 степень свободы	Число степеней свободы на частицу
Поступательный	Газ	$\approx 1 \text{ К}$	$kT / 2$	3
Вращательный	Газ, иногда жидкость	$\approx 50 \text{ К}$	$kT / 2$	3; 2 для линейных
Колебательный	Газ, жидкость, твердое тело	$\approx 500 \text{ К}$	$kT$	$3n - 6$ ; $3n - 5$ для линейных

Величина *вращательной энергии* тоже составляет  $(1/2)kT$  на одну степень свободы (вращательную координату) для молекулы. Таких степеней свободы у любой нелинейной молекулы три, а у ли-

нейной две. Свободное вращение проявляется в газе при температуре, превышающей некоторую  $T_{вр.}$ , зависящую от массы и геометрии молекул – чем больше масса\*, тем ниже температура возбуждения вращения  $T_{вр.}$ . Почти для всех веществ это достаточно низкие температуры, несколько десятков кельвинов, так что можно считать, что вклад вращательной энергии в общую тепловую существен в любом газе. Её величина равна  $E(вр.) = (3/2)RT$  (для линейных молекул  $E(вр.) = RT$ ).

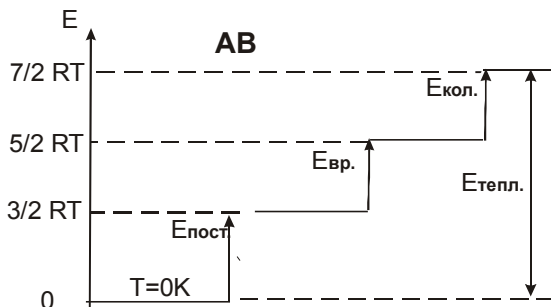


Рис. 5. Энергетическая диаграмма для тепловой энергии двухатомной молекулы АВ

температурах, когда происходит полное «размораживание» колебаний. При температурах выше этой температуры  $T_{кол.}$  величина **колебательной энергии** составляет  $E(кол.) = kT$  для **каждого колебания** молекулы, а количество таких колебаний определяется соотношением  $i = 3n - 6$  ( $i = 3n - 5$  для линейных молекул), где  $n$  – количество атомов в молекуле. Величина  $T_{кол.}$  зависит от массы молекулы и энергии межатомных связей и в общем уменьшается с возрастанием массы. Самая высокая  $T_{кол.}$  – для лёгкой молекулы  $H_2$  превышает 1000 К. Сравнение вкладов разных движений микрочастиц в тепловую энергию приведено в табл. 2.

Таким образом, для одноатомных газов (например, He, Ar), у которых есть только поступательная энергия,  $E(тепл.) = E(пост.) = (3/2)RT$ . Для двухатомных при невысоких температурах (когда колебания не дают вклада)  $E(тепл.) = (3/2)RT + RT = (5/2)RT$ , а при высоких (добавляется вклад одного колебания)  $E(тепл.) = (7/2)RT$

Колебания атомов в молекулах (ионах, радикалах) происходят всегда, для любого агрегатного состояния и при любой температуре, но зависимость величины колебательной энергии от  $T$  имеет сложный характер при не слишком высоких (до примерно 500 К)

\* Точнее, момент инерции.

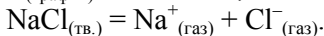
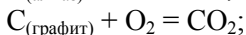
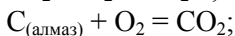
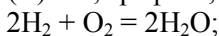
(рис. 5). При промежуточных температурах  $E(\text{кол.})$  и соответственно  $E(\text{тепл.})$  имеет промежуточное значение.

Оценим величину тепловой энергии для многоатомной молекулы, например для ранее рассмотренного аммиака при  $T = 500 \text{ K}$ :  $E(\text{тепл.}) = E(\text{пост.}) + E(\text{вр.}) + E(\text{кол.}) \approx (3/2)RT + (3/2)RT + 6RT = 9RT = 37\,400 \text{ Дж / моль}$  или  $37,4 \text{ кДж}$  (и это завышенная оценка, так как реально при  $500 \text{ K}$  колебания «разморожены» не полностью). По сравнению с суммарной энергией химических связей  $1\,173 \text{ кДж / моль}$  тепловая энергия составляет всего около  $3 \%$ .

Сформулируем важный вывод: **при не слишком высоких температурах энергия химических связей на порядки превышает тепловую**. Собственно, иначе и быть не может, так как в противном случае молекулы бы просто не существовали. Если для грубой оценки принять, что тепловая энергия линейно зависит от температуры, легко сделать примерную оценку – при какой  $T$  она сравняется с энергией химических связей? Получается величина примерно  $15\,000 \text{ K}$  – при таких температурах молекула аммиака уже будет неустойчивой и будет существовать в виде свободных атомов\*. Реально всё несколько сложнее, так как кроме энергетики, важную роль в протекании ХП играет энтропия.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Сколько и каких связей разрывается и образуется при следующих ХП (вспомните кристаллические структуры алмаза,  $\text{KЧ}(\text{C}) = 4$ ; графита,  $\text{KЧ}(\text{C}) = 3$ ;  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KЧ}(\text{Na}^+) = \text{KЧ}(\text{Cl}^-) = 6$ ):



Изобразите энергетические диаграммы этих систем.

2. Выделяется или поглощается энергия при разрыве ковалентной связи? При образовании ионной связи?

---

\* Строго говоря, при такой температуре даже в значительной степени ионизованных.

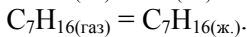
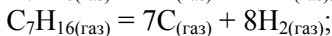
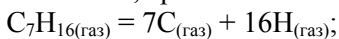
3. Изобразите структурные формулы двух возможных изомеров  $\text{SOCl}_2$ . Почему реально существует только один из них – с четырьмя ковалентными связями в молекуле?

4. Сравните энергии гомолитического и гетеролитического разрыва связи для молекулы  $\text{HCl}$ .

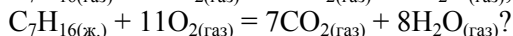
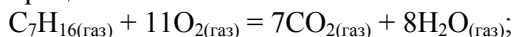
5. Изобразите (качественно) энергетические диаграммы системы  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  при 0 К (а) и  $T \approx 300$  К (б). Как соотносятся по величине энергии химических связей и тепловая энергия?

6. Каких движений, которые имеются у частиц в газе, не совершается в кристаллах? Имеют ли атомы  $\text{C}$  в алмазе поступательную энергию?

7. Исходя из характерных величин ковалентных и вандерваальсовых связей, сравните качественно энергию процессов:



8. Сравните, сколько и каких связей разрывается и образуется при процессах:



### 3. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХП

Ранее все понятия курса относились к *микроскопическому описанию* (можно ещё назвать его структурным) химических объектов. Атомное ядро строится из объединённых ядерными силами нуклонов, атом – из взаимодействующих ядра и электронов, молекулы, полимеры, кристаллы – из соответствующих структурных единиц, связанных ковалентными или нековалентными взаимодействиями. Иначе говоря, мы определяли, из чего состоит объект, как он взаимодействует с окружением и как между собой его составные части, что довольно наглядно.

Далее будет использовано большей частью другое описание – *макроскопическое* или *термодинамическое*. Оказывается, чтобы описать протекание химических процессов – определять их энергию, тепловые эффекты, состояние равновесия, не обязательно знать конкретное строение молекул или кристаллов исходных реагентов и

продуктов, а достаточно знать их термодинамические функции – энтальпии образования, энтропии, энергии Гиббса образования.

Изложим кратко этот подход к описанию ХП.

### 3.1. Термодинамические системы, состояния и процессы

Термодинамический подход состоит в том, что для описания объекта используют характеризующие его величины – термодинамические параметры, прежде всего температуру  $T$ , объём  $V$ , давление  $P$ , и термодинамические функции – теплоту, работу, теплоёмкость, энергию Гиббса и т. п. Вот главные понятия этого подхода.

**Термодинамическая система (ТС)** – любое тело или совокупность тел, отделённая реальной или условной (мысленной) границей от *внешней среды*. ТС могут быть *гомогенными* (без внутренних границ раздела) или *гетерогенными*.

Термодинамические системы различаются по обмену с внешней средой энергией и веществом (массой) (табл. 3).

Таблица 3

#### Классификация термодинамических систем

Тип системы	Обмен с внешней средой	
	энергией	веществом
Изолированная	Нет	Нет
Закрытая (замкнутая)	Есть	Нет
Открытая	Есть	Есть

Так, чай в хорошем закрытом термосе можно считать изолированной системой, но после того, как его открыли и налили в чашку, – открытой. Газ в металлическом баллоне с хорошо проводящими тепло стенками – пример закрытой системы (взорвавшийся при пожаре газовый баллон – уже открытая система). Реакционный не термостатируемый сосуд, в котором к раствору кислоты добавлена щёлочь, можно рассматривать как закрытую систему. Каталитический реактор, через который продувают смесь водорода и азота, в котором происходит образование аммиака – пример открытой системы. Земная кора или какая-то её часть, отдельный кусок породы или минерала – всё это примеры различных ТС.

**Состояние системы** – это совокупность значений её термодинамических параметров и функций. Например, состояние газа в баллоне – это величины его  $T$ ,  $P$  и  $V$ . Состояние газа в открытом каталитическом реакторе – его  $T$ ,  $P$  и химический состав, т. е. соотношение  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$ , или значения парциальных давлений  $p(N_2)$ ,  $p(H_2)$ ,  $p(NH_3)$ . Состояние системы, где в сосуд поместили растворы кислоты и щёлочи –  $T$  и концентрации кислоты, щёлочи и соли (поскольку они взаимосвязаны уравнением ХП, их можно заменить одним параметром – степенью протекания (пробегом) реакции). Более сложные системы – природные, состоящие из многих веществ, к тому же неоднородно распределённых в пространстве.

**Термодинамический процесс** – это изменение состояния системы, т. е. значений её термодинамических параметров и функций. Например, нагревание газа в баллоне меняет не только его температуру, но и взаимосвязанным образом давление:

$$(T_1, P_1, V_1) \rightarrow (T_2, P_2, V_1).$$

При пропускании смеси азота и водорода через каталитический реактор изменяется состав газовой смеси (парциальные давления):

$$(P_1(N_2), P_1(H_2), P_1(NH_3)) \rightarrow (P_2(N_2), P_2(H_2), P_2(NH_3)).$$

При испарении изменяется агрегатное состояние – жидкость превращается в газ и изменение состояния составляющих её структурных единиц приводит к изменению термодинамических функций, при полиморфных превращениях (например, графит – алмаз) изменяется система взаимодействий в веществе, межатомные расстояния и другие характеристики и как результат – термодинамические функции и т. п.

Наиболее сложны процессы в природных системах, в которых, как правило, протекают одновременно несколько гетерогенных и топохимических процессов, описываемых разными стехиометрическими уравнениями, например, образование базальтов или других минералов.

Термодинамические процессы (к которым можно отнести и ХП) подразделяются по нескольким признакам.

**Самопроизвольными** называют такие процессы, которые протекают без внешнего воздействия, при постоянстве всех внешних условий.



По тому, насколько возможно протекание обратного процесса, выделяют **обратимые** (обратное превращение возможно) и **необратимые** (обратное превращение невозможно) процессы.

**Равновесные процессы** – такие обратимые процессы, при которых исходное, конечное и все промежуточные состояния должны быть равновесными и мало отличающимися друг от друга – скажем, медленное нагревание баллона с газом приводит к прохождению состояний

$(T_{\text{исх.}}, P_{\text{исх.}}, V_{\text{исх.}}) \rightarrow (T_1, P_1, V_{\text{исх.}}) \rightarrow (T_2, P_2, V_{\text{исх.}}) \dots \rightarrow (T_{\text{кон.}}, P_{\text{кон.}}, V_{\text{исх.}})$ , где для любых двух соседних состояний значения  $T$  и  $P$  отличаются на бесконечно малую величину:  $T_{k+1} = T_k + dT$ ,  $P_{k+1} = P_k + dP$ . А когда при достижении определённого давления баллон взорвётся, величины  $T$ ,  $P$  и особенно  $V$  изменятся скачком – такой процесс является неравновесным (по крайней мере по сравнению с процессом изохорного нагрева). **Процессы, не удовлетворяющие данным критериям, – неравновесные.** Любой равновесный процесс обратим.

По изменению внешних условий процессы подразделяют на **изохорные** (сохраняется постоянным объём системы  $V = \text{const}$ ), **изобарные** (при постоянном давлении  $P = \text{const}$ ), **изотермические** ( $T = \text{const}$ ), **адиабатические** (при постоянной теплоте, т. е. без теплообмена с внешней средой), **изобарно-изотермические** (при одновременном сохранении давления и температуры) и т. п.

Отметим, что в равновесной термодинамике отсутствует такая величина, как *время*. Поэтому определение равновесных процессов как очень медленных не очень корректное, хотя и наглядное. Можно говорить о последовательности промежуточных состояний, иногда определить количественные характеристики этих состояний, но ничего нельзя сказать о *времени* их достижения – это задача другой области физической химии, *химической кинетики*. **В термодинамике нет времени, есть только степень протекания процесса** (для ХП – *пробег реакции*). Медленность процесса – необходимое, но недостаточное условие его равновесности.

В данном пособии (если это специально не оговаривается) рассматриваются только равновесные процессы. Конечно, равновесный процесс – это идеализация, как, скажем, идеальный газ или идеальный раствор, и далеко не все природные или технологические процессы можно даже приближённо рассматривать как равновесные.

Однако, во-первых, часто можно рассматривать процесс как приближённый к равновесному, во-вторых, и это важнее, термодинамическое рассмотрение равновесных процессов позволяет сделать важные выводы и о неравновесных процессах (например, таких как полиморфные превращения да и сами химические реакции), что будет показано далее.

### 3.2. Внутренняя энергия, теплота, работа, теплоёмкость

Обмен энергией между ТС происходит двумя разными способами: передачей тепла или производством работы.

В подразд. 2.2 уже фактически дано определение *теплоты*. Это энергия вещества, связанная с неупорядоченным движением микрочастиц – поступательным, вращательным, колебательным. Принципиально важно, что это движение именно неупорядоченное, вследствие него не происходит никаких макроскопических перемещений тел, т. е. работы. Это движение однозначно связано с таким важным термодинамическим параметром, как температура: для данного вещества или тела чем больше  $T$ , тем больше теплота. Теплоту принято обозначать как  $Q$ .

Противоположность теплоте – *работа*  $W$ . Это энергия, затрачиваемая (или выделяющаяся) при направленном перемещении тел, для совершения работы всегда требуется наличие силы. Здесь будет рассмотрен только один вид работы – работа расширения, для которой  $\delta W = p dV$  ( $p$  – давление,  $V$  – объём) и использование значка  $\delta$  подчёркивает, что  $\delta W$ , как и  $\delta Q$ , не является полным

дифференциалом. Иначе говоря, величина работы  $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$  зависит от пути, т. е. условий процесса.

Таким образом, *теплота и работа* – два принципиально разных способа изменения энергетического состояния системы: с макроскопическим перемещением тел, силами и работой этих сил, или без таких сил и перемещений.

Для протекания химических процессов важно изменение *внутренней энергии*  $E$ . Её можно определить двумя способами. С одной стороны, при микроскопическом подходе, *внутренняя энергия* данной частицы вещества (атома, иона, молекулы) – это сумма

энергии всех взаимодействий этой частицы, т. е. энергии химических связей, электронного возбуждения, межмолекулярных взаимодействий и тепловой энергии, но без учёта энергии системы в целом. Например, кинетическая энергия летящей пули не входит во внутреннюю энергию составляющих пулю атомов свинца; не входит в неё и потенциальная энергия притяжения камня к Земле, а только перечисленные выше составляющие для всех частиц всех минералов, из которых состоит этот камень. Для вычисления определённой таким образом величины  $E$  требуется знать природу всех взаимодействий частиц и их функциональные или количественные характеристики.

С другой стороны, можно определить внутреннюю энергию как макроскопическую термодинамическую функцию, совершенно не задаваясь вопросом, какие микроскопические взаимодействия (химические связи, вращения, колебания микрочастиц и пр.) являются её составляющими, что сделано ниже, в подразд. 4.1, исходя из первого начала термодинамики.

**Теплоёмкость  $c$**  – это количество теплоты  $\delta Q$ , поглощаемой телом при его нагревании на  $dT$ , т. е. производная теплоты по температуре  $c = \delta Q / dT$ . Так как теплоёмкость – экстенсивное свойство, пропорциональное количеству вещества, его относят либо к единице массы (удельная теплоёмкость), либо, как обычно в химии и в этом пособии, к 1 молю (молярная теплоёмкость, размерность [Дж / К · моль]). Для жидкой воды  $c = 1$  кал / К · г = 4,18 Дж / К · г, что равно 75,2 Дж / К · моль.

Так как величина теплоты зависит от пути процесса, зависит от пути (от условий) и теплоёмкость. Обычно используют изохорную теплоёмкость  $c_V$  и изобарную  $c_P$ .

Для одноатомных газов молярная теплоёмкость  $c_V = (dE_{\text{тепл.}} / dT) = (3/2)R = 12,5$  Дж / К · моль. Для двухатомных молекул в зависимости от  $T$  теплоёмкость увеличивается от  $(5/2)R$  до  $(7/2)R \approx 29,1$  Дж / К · моль с ростом  $T$  по мере увеличения вклада от колебаний, что хорошо согласуется с измеренными значениями. Аналогично зависит от  $T$  и  $c_V$  многоатомных молекул. Так, для четырёхатомной молекулы аммиака  $c_V$  изменяется от  $3R = 24,9$  до  $9R = 74,8$  Дж / К · моль. Экспериментальное значение теплоёмкости

$c_V = 26,9 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль} \approx 3,2R$  при  $T = 298 \text{ К}$  говорит о том, что вклад колебаний в теплоёмкость  $0,2R / 6R \approx 3 \%$  незначителен, что характерно для большинства газообразных веществ.

Для твёрдых веществ выполняется закон Дюлонга–Пти: предельное значение теплоёмкости  $c_V \approx 3nR$ , где  $c$  – молярная теплоёмкость,  $n$  – количество атомов в формульной единице (1 для  $\text{Cu}$  и алмаза, 2 для  $\text{NaCl}$ , 5 для  $\text{CaCO}_3$  и т. п.). Этот закон отражает тот факт, что и в твёрдых телах на каждый атом приходится 3 независимых координаты,  $3N$  всего, и на каждую координату (степень свободы) для атома достигается  $3kT$  ( $3RT$  на моль) колебательной энергии. Но это предельное значение может быть достигнуто далеко не для всех твёрдых веществ: так, для меди предельное значение достигается уже при  $298 \text{ К}$  ( $c_{298} = 24,8 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль} \approx 3R$ ), для алмаза при  $298 \text{ К}$   $c = 6,1 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$ , но предельное значение достигается при  $T \approx 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ . А вот кальцит,  $\text{CaCO}_3$ , для которого величина  $c_{298}$  лишь  $83,5 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль} < 15R = 125 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$  и предельная величина не достигается, так как вещество разлагается при нагревании на  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ . Многие твёрдые вещества плавятся или разлагаются, не достигая предельного значения теплоёмкости.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Дайте определения понятиям система, состояние, процесс.
2. Приведите примеры химических и геологических процессов различного типа: обратимых и необратимых; самопроизвольных и несамопроизвольных, изохорных, изобарных, изобарно-изотермических (в случае затруднений проконсультируйтесь со своими преподавателями химии и геологии).
3. Какие параметры изменяются при следующих процессах: изобарное нагревание идеального газа под поршнем при атмосферном давлении; разложение кальцита  $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} = \text{CaO}_{(\text{тв.})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$  в запаянном сосуде; замерзание поверхностного слоя водоёма; извержение вулкана; затвердевание вулканической лавы и последующие геологические процессы в ней.
4. Что имеет большую теплоёмкость: 1 г или 1 моль жидкой воды? 1  $\text{см}^3$  жидкой воды или 1  $\text{см}^3$  водяного пара (н. у.)?

5. Какое количество тепла требуется для нагрева 1 л воды от комнатной температуры до 100 °С?

6. Совершается ли работа при изохорном нагревании газа?

#### 4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

##### 4.1. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия

При термодинамическом подходе **изменение внутренней энергии определяют как разность между теплотой процесса и совершаемой работой – первое начало термодинамики:**

$$\Delta U = Q - W,$$
$$dU = \delta Q - \delta W,$$

где  $U$  – внутренняя энергия;  $\Delta U$  – её изменение при процессе;  $Q$  – теплота процесса;  $W$  – работа системы при процессе;  $dU$  – полный дифференциал внутренней энергии;  $\delta Q$  и  $\delta W$  – дифференциалы теплоты и работы соответственно, причём  $\delta W = p dV$  ( $p$  – давление,  $V$  – объём) и использование значка  $\delta$  подчёркивает, что  $\delta Q$  и  $\delta W$ , в отличие от  $dU$ , не являются полными дифференциалами.

**При совершении любого термодинамического цикла, т. е. процесса, при котором система возвращается в исходное состояние,  $\Delta U = 0$ ,  $Q = W$  – полное количество теплоты, сообщённое системе, равно совершенной ею работе.** Исторически первое начало было сформулировано в середине XIX в. в работах Майера, Джоуля, Гельмгольца.

Первое начало можно использовать как термодинамическое определение **внутренней энергии**: для любых процессов существует **функция  $U$** , характеризующая энергетическое состояние системы независимо от пути достижения этого состояния (тогда как  $Q$  и  $W$  существенно зависят от пути процесса).

При изохорном процессе  $W = 0$  и  $Q_V = \Delta U$ . При изобарном  $Q_P = \Delta U + p\Delta V$ .

Гельмгольц ввёл новую термодинамическую функцию, названную **энтальпией**:  $H = U + pV$ . Её изменение при изобарных процессах  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_P$  (или  $dH = dU + pdV = dQ_P$ ).

Из определения теплоёмкости следует, что изменение внутренней энергии при температуре  $T$   $\Delta U(T) = Q_V = \int_0^T c_V dT$ . Если  $c_V$  не зависит

от температуры, то  $U(T) = c_V \cdot T + C$ , где  $C$  – константа интегрирования, определить которую не представляется возможным. Однако она и не представляет интереса, так как важно не абсолютное значение внутренней энергии, а её изменение. В общем случае это изменение

при нагреве (или охлаждении, не важно) от  $T_1$  до  $T_2$   $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$ ,

где интегрирование проводится от  $T_1$  до  $T_2$ . При независимости теплоёмкости от  $T$   $\Delta U = c_V \cdot (T_2 - T_1)$ .

Совершенно аналогично выражается изменение энтальпии с температурой, только вместо изохорной теплоёмкости используется

изобарная:  $\Delta H = Q_P = \int_0^T c_P dT$  и  $\Delta H = c_P \cdot (T_2 - T_1)$ , если  $c_P$  не зависит

от температуры.

Общая связь между теплоёмкостями  $c_P$  и  $c_V$  следует из первого начала:  $c_V = dU / dT$ ,  $c_P = dH / dT = d(U + pV) / dT = c_V + d(pV) / dT$ . Для моля идеального газа  $pV = RT$  и  $c_P = c_V + R$  для молярной теплоёмкости идеального газа. Например, для  $N_2$  при 298 К экспериментальное значение  $c_P = 29,12 \approx 29,09$  Дж / К · моль =  $(7/2)R$ , из чего можно заключить, что при комнатной температуре молекулы азота имеют только поступательную  $(3/2)R$  и вращательную  $(2/2)R$  энергию, итого  $c_V = (5/2)R$ ,  $c_P = (7/2)R$  – колебательное движение в молекуле азота при комнатной температуре не даёт вклада в тепловую энергию молекулы, как и для большинства лёгких молекул. Для твёрдых веществ  $c_P \approx c_V$  при не слишком высоких давлениях.

Рассмотрим следующий пример: расширение 1 моля идеального газа в 2 раза, из состояния А ( $p_1, V_1, T_1$ ) в состояние В ( $p_1/2, 2V_1, T_1$ ) (рис. 6). Процесс можно осуществить различными способами, сравним изменение  $Q$ ,  $W$  и  $U$  при трёх способах:

- 1)  $A \rightarrow C \rightarrow B$ , где состояние С ( $p_1/2, V_1, T_1/2$ );
- 2)  $A \rightarrow D \rightarrow B$ , где D ( $p_1, 2V_1, 2T_1$ );

3)  $A \rightarrow B$  изотермически.

При первом пути последовательно осуществляются изохорное уменьшение  $p$  в 2 раза и изобарное расширение при  $p = p_1/2$ . Работа

$$W_{A \rightarrow C} = 0, \quad W_{C \rightarrow B} = \int_{V_1}^{2V_1} (p_1/2) dV = p_1 V_1 / 2 = RT_1 / 2 = W_{A \rightarrow B}. \quad \text{Теплота}$$

(будем считать теплоёмкость газа  $c_V$  не зависящей от  $T$ )

$Q_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow B} = -c_V T_1 / 2 + c_P T_1 / 2 = RT_1 / 2$  (вспомните, что для моля идеального газа  $c_P = c_V + R$ ). Изменение внутренней энергии можно рассчитать двумя способами: а) из  $c_V = dU / dT$   $\Delta U_{A \rightarrow C} = -c_V T_1 / 2$ ,  $\Delta U_{C \rightarrow B} = c_V T_1 / 2$ , и в сумме  $\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$ ; б) из первого начала  $\Delta U_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} - W_{A \rightarrow B} = 0$ .

Второй путь – последовательное изобарное расширение при  $p = p_1$  и изохорное уменьшение давления в 2 раза.

$$W_{A \rightarrow D} = \int_{V_1}^{2V_1} p_1 dV = p_1 V_1 = RT = W_{A \rightarrow B};$$

$$Q_{A \rightarrow D} = c_P T_1, \quad Q_{D \rightarrow B} = -c_V T_1, \quad Q_{A \rightarrow B} = RT_1; \\ \Delta U_{A \rightarrow D} = -c_V T_1, \quad \Delta U_{D \rightarrow B} = c_V T_1, \\ \Delta U_{A \rightarrow B} = 0.$$

Так как при изотермическом расширении  $T = \text{const}$ , сразу  $\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$ ,

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_1}^{2V_1} p dV = \int_{V_1}^{2V_1} (RT_1 / V) dV = RT \ln 2 \quad \text{и}$$

из первого начала  $Q_{A \rightarrow B} = RT \ln 2$ .

Таким образом, для трёх различных путей рассмотренного процесса величины работы и теплоты различны, например  $W_1 = RT_1 / 2 \neq W_2 = RT_1 \neq W_3 = RT \ln 2$ ; но изменение внутренней энергии (в данном случае равное 0) от пути не зависит\*.

Итак, наиболее обобщённая формулировка первого начала – это закон сохранения энергии для термодинамических систем и процес-

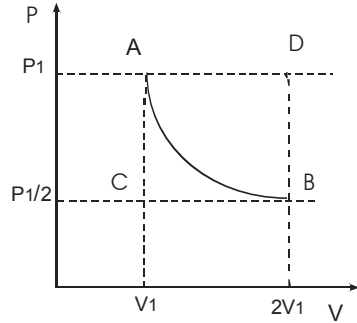


Рис. 6. Иллюстрация путей изменения состояния идеального газа:  $A \rightarrow C \rightarrow B$  (1);  $A \rightarrow D \rightarrow B$  (2);  $A \rightarrow B$  (3)

\* Такие термодинамические функции называются функциями состояния.

сов. Важно отметить, что никем и никогда не было зафиксировано нарушения первого начала. Наоборот, в тех случаях, когда первоначально полагали, что наблюдается отклонение от первого начала, впоследствии открывали не учитываемые ранее процессы или взаимодействия, с добавлением которых закон сохранения энергии выполнялся. Именно вследствие такого фундаментального значения для науки первое начало называют не законом, а именно *началом*. Часто говорят, что первое начало запрещает вечный двигатель первого рода, вырабатывающий энергию из ничего.

Определённая микроскопически  $E$  и термодинамически  $U$  – одна и та же величина, это было доказано с помощью статистической физики после того, когда научились рассчитывать внутреннюю энергию молекул из их микроскопических характеристик (массы, момента инерции, частоты колебаний). Итак, реально существует одна и та же термодинамическая функция, называемая внутренней энергией, которая далее обозначается как  $U$ .

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Верно ли, что теплота процесса всегда равна сумме изменения внутренней энергии и работы?
2. Для каких условий проведения процесса теплота равна изменению внутренней энергии?
3. На какую величину отличаются изохорная и изобарная теплоты одного и того же процесса?
4. Как Вы лично ответили бы на каверзный вопрос: ну и что, что первое начало запрещает вечный двигатель первого рода? Это учёные до него (вечного двигателя) ещё не додумались!
5. Приведите определение энтальпии.
6. Чему равно изменение энтальпии  $\Delta H$ ? Изменение энтальпии для изобарных процессов?
7. Вычислите изменение внутренней энергии воздуха для помещения, в котором сейчас находитесь, при изменении его  $T$  на 10 градусов. Указание: воздух – двухатомные молекулы  $O_2$  и  $N_2$ . Вспомните материал подразд. 2.2.
8. Вычислите изменение внутренней энергии 1 л жидкой воды при её нагреве на  $80^\circ$ .



## 4.2. Закон Гесса

Любой химический процесс сопровождается выделением или поглощением тепла, в соответствии с чем ХП делят на *экзо-* ( $Q < 0$ , тепло выделяется в системе) и *эндотермические* ( $Q > 0$ , тепло поглощается системой). Этот феномен с древнейших времён используется людьми. Например, охлаждение бытового холодильника основано на эндотермичности процесса испарения. Тепло сгорания углеводов (моторного топлива) преобразуется в работу двигателей внутреннего сгорания и крутит колёса сотен миллионов автомобилей.

Теплоты процессов можно измерить – для этого достаточно провести процесс в изолированной системе с известной теплоёмкостью и измерить изменение температуры. При эндотермических процессах температура системы будет уменьшаться, при экзотермических – расти, а величина  $Q$  составляет интеграл теплоёмкости по  $T$ .

Русский физико-химик Гесс экспериментально показал в 1840 г., что **изохорные и изобарные тепловые эффекты химических процессов зависят только от начального и конечного состояния и не зависят от пути**, т. е. от промежуточных состояний. Ныне это положение называется **законом Гесса**.

Закон Гесса является следствием первого начала. Для изохорного процесса, как показано в предыдущем подразделе,  $Q_V = \Delta U$ . По первому началу изменение внутренней энергии от пути не зависит. Для изобарного процесса получается  $Q_P = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$  или  $\delta Q_V = dU + pdV = dH$  в терминах дифференциального исчисления. Так как все входящие в правую часть уравнения величины  $U$ ,  $p$  и  $V$  не зависят от пути, то не зависит от пути и изобарный тепловой эффект  $Q_P$ .\*

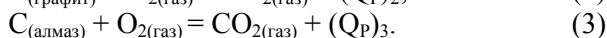
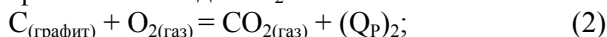
Здесь использована **термодинамическая шкала знаков тепловых эффектов**:  $Q_V = \Delta U$  и  $Q_P = \Delta H$ . Исторически сложилось, что имеется ещё **термохимическая шкала**:  $Q_V = -\Delta U$  и  $Q_P = -\Delta H$ , используемая в школьных курсах химии. Здесь и везде далее в пособии используется **термодинамическая шкала**.

---

\* Закон Гесса справедлив для любых тепловых эффектов  $Q$ , если для всех промежуточных состояний зафиксирована связь между  $p$  и  $V$ .

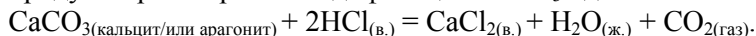
Как правило, разница между величинами изохорных и изобарных тепловых эффектов ХП незначительна. И если не уточняется, к каким условиям процесса относится величина  $Q$ , то по умолчанию имеется в виду изобарный эффект, т. е. изменение при процессе энтальпии  $\Delta H$ . Но следует помнить, что при определённых условиях (например, при сверхвысоких давлениях)  $Q_V = \Delta U$  и  $Q_P = \Delta H$  могут значительно отличаться.

Использование закона Гесса позволяет рассчитывать теплоты многих процессов без проведения их экспериментальных измерений. Например, трудно непосредственно измерить теплоту превращения графита в алмаз  $C_{(\text{графит})} = C_{(\text{алмаз})} + (Q_P)_1$  (1). Но несложно измерить  $Q_P$  сгорания графита и алмаза до  $CO_2$ :



Из закона Гесса (1) = (2) – (3) и  $(Q_P)_1 = \Delta_r H_1 = (Q_P)_2 - (Q_P)_3$ .

Аналогично можно определить энтальпию превращения кальцит–арагонит, измерив теплоты растворения в соляной кислоте, так как продукты растворения модификаций  $CaCO_3$  одинаковы:



Общая идея применения закона Гесса состоит в том, чтобы выразить величины, которые трудно или даже невозможно измерить или вычислить через известные. В разд. 4.7 рассмотрен более сложный пример использования закона Гесса.

### *Вопросы для самопроверки*

1. По каким признакам определить тип процесса – экзо- или эндотермический?
2. Экзо- или эндотермические процессы: термоядерный синтез в звёздах; испарение воды; реакция  $4H_2O + 3CO_2 = C_3H_8 + 5O_2$ ?
3. Уточните часто приводящуюся формулировку закона Гесса: «тепловые эффекты химических процессов зависят только от начального и конечного состояния и не зависят от пути».

### **4.3. Стандартизация энтальпии: стандартные условия и стандартное состояние. Простые вещества**

Внутренняя энергия, энтальпия, теплоёмкость и другие термодинамические величины зависят от давления, температуры и т. п. Кро-

ме того,  $U$  и  $H$  могут быть определены только с точностью до константы – ведь их изменение при процессе, например,  $\Delta U = \int c_v dT$  находится с помощью интегрирования. Поэтому для стандартизации термодинамических величин введён ряд понятий.

**Стандартные условия (ст. у.)** – температура  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ( $298,15\text{ K}$ , сотые доли обычно округляют) и давление **ровно 1 бар** ( $1\text{ бар} = 10^5\text{ Па} \approx 1\text{ атм}$ ). Не путайте их с *нормальными условиями* (н. у.)  $0\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1\text{ атм}$ .

**Стандартное состояние** – для конденсированных веществ то состояние, в котором они устойчивы при стандартном давлении **1 бар**, для газов состояние идеального газа при парциальном давлении **1 бар**, для растворённых веществ состояние в идеальном растворе при концентрации **1 моль / л<sup>\*</sup>**.

**Простыми веществами** считают вещества, содержащие только один химический элемент. Простых веществ (соединений) для элемента может быть несколько. Так, у водорода это и двухатомная молекула  $\text{H}_2$ , и атомарный водород  $\text{H}$ , у кислорода  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ , озон  $\text{O}_3$ , к тому же вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях и полиморфных модификациях. Для углерода это графит, алмаз, фуллерен, карбин и другие, олово белое, серое и т. п. Различное состояние атомов для одного и того же вещества в разных агрегатных состояниях или полиморфных модификациях приводит и к разным их макросостояниям, т. е. разным значениям термодинамических функций – внутренней энергии, энтальпии и другим. Для удобства сравнения нулевые значения стандартных энтальпий образования присвоены простым веществам в том их состоянии, в котором они находятся при стандартных условиях. Для водорода и хлора это газообразные  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  при давлении 1 бар, для брома  $\text{Br}_{2(\text{ж})}$ , твёрдый  $\text{I}_2$ , графит для углерода, белое олово и т. п.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Что такое стандартные и нормальные (н. у.) условия?
2. Чем отличаются понятия: стандартные условия и стандартное состояние?

---

\* Для растворов существуют и иные способы стандартизации.

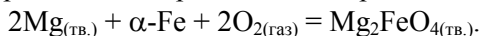
3. Определите понятие простое вещество. Приведите примеры разных простых веществ и их состояний для серы и железа.

#### 4.4. Энтальпия реакции и энтальпия образования веществ

**Энтальпия реакции  $\Delta_r H$**  ( $r$  – reaction) – это изменение энтальпии при протекании реакции на 1 моль, т. е. разность энтальпии продуктов и исходных веществ  $\Delta_r H = \sum y_i(\Delta_f H)_i$ , где  $y_i$  – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, положительные для продуктов и отрицательные для исходных веществ,  $(\Delta_f H)_i$  – энтальпии образования ( $f$  – formation)  $i$ -го вещества.

**Энтальпия образования вещества  $\Delta_f H$**  – это энтальпия реакции получения данного вещества из простых веществ в стехиометрических соотношениях и в том состоянии, при котором энтальпии образования простых веществ (в стандартном состоянии) приняты равными нулю. Критерии выбора приведены в разд. 4.3 – нулевая стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ$  присваивается самому устойчивому при стандартных условиях состоянию простого вещества:  $H_{2(газ)}$ ,  $Cl_{2(газ)}$ ,  $Br_{2(ж.)}$ ,  $I_{2(тв.)}$ ,  $C_{графит}$ ,  $Hg_{(ж.)}$ ,  $Sn_{белое}$ ,  $\alpha$ -Fe и т. п. Собственно, никакого глубокого смысла в выборе 0 нет и никакими особыми свойствами эти вещества не отличаются (например, получилось, что для фосфора  $\Delta_f H_{298}^\circ = 0$  для белой модификации, хотя более устойчивая красная), – но необходимо было договориться о выборе нулевых значений стандартной энтальпии образования. Здесь знак “ $\circ$ ” в правом верхнем индексе обозначает, что значение  $\Delta_f H^\circ$  относится к стандартному состоянию всех участников реакции (исходных реагентов и продуктов) и читается как «дельта аш образования стандартное».

*Пример.* За энтальпию образования шпинели  $Mg_2FeO_4$  принимается энтальпия реакции её образования из простых веществ:



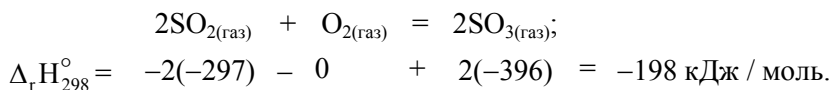
Энтальпии образования известны в настоящее время (на основе экспериментальных определений или теоретических расчётов и их комбинаций) для очень большого количества веществ – природных и искусственно синтезированных. Эти данные сведены в справочники и банки данных. Обычно приводятся данные по стандартным эн-

тальпиям образования веществ  $\Delta_f H_{298}^\circ$  и стандартным теплоёмкостям веществ  $c_{p,298}^\circ$  при стандартных условиях, т. е. при  $T = 298 \text{ К}$ .

Стандартные энтальпии образования веществ чаще отрицательные, т. е. образование более «сложных» веществ из простых экзотермическое, но имеется немало «эндотермических» веществ, например все оксиды азота, гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ , многие органические соединения, что не должно вызывать удивления. Во-первых, как показано в разд. 6 и 7, эндотермические процессы ничуть «не хуже» экзотермических; во-вторых, энтальпия образования отражает тепловой эффект некоторой конкретной реакции получения данного вещества из простых веществ и не более. Реакции получения тех же  $\text{NO}$  или  $\text{NO}_2$  иным путём, например восстановлением азотной кислоты медью, оказываются уже экзотермическими.

При сопоставлении энтальпий реакций атомизации веществ и энергий химических связей следует понимать, что простые вещества вовсе не «простые» в смысле отсутствия химических связей. Так, двухатомные газы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) содержат неполярную ковалентную связь. Кристаллические простые вещества могут содержать различные ковалентные и нековалентные связи: кремний – ковалентные неполярные, металлы – металлические, графит – ковалентные и ван-дерваальсовы между слоями и т. п.

Теперь закон Гесса и принятые условия стандартизации позволяют нам вычислять энтальпии любых химических процессов, если известны энтальпии образования реагентов и продуктов. Например, вычислим стандартную энтальпию реакции окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ . Подчеркнём, что такие вычисления всегда относятся к конкретному стехиометрическому уравнению. Выберем уравнение с наименьшими целыми коэффициентами. Далее удобно соответствующие величины энтальпий образования располагать под соответствующими химическими формулами:



Итак, расчёт показал, что  $\Delta_r H_{298}^\circ = Q_p < 0$ , т. е. реакция экзотермическая с выделением тепла. При её проведении при  $298 \text{ К}$  и  $1 \text{ атм}$

при стандартном состоянии всех веществ – участников реакции выделится 198 кДж тепла на 1 моль пробега, т. е. на 2 моль образовавшегося  $\text{SO}_3$  или 99 кДж на 1 моль  $\text{SO}_3$ .

Если записать реакцию с другими стехиометрическими коэффициентами, например  $\text{SO}_{2(\text{газ})} + 0,5\text{O}_{2(\text{газ})} = \text{SO}_{3(\text{газ})}$ , то величина  $\Delta_r H_{298}^\circ = -99$  кДж / моль пробега или те же  $-99$  кДж тепла (выделение 99 кДж) на 1 моль  $\text{SO}_3$ . Таким образом, конечно же реальный тепловой эффект не зависит от выбора стехиометрических коэффициентов, но при расчёте нужно указывать уравнение реакции, так как полученное значение  $\Delta_r H^\circ$  однозначно относится к конкретным стехиометрическим коэффициентам\*.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Запишите уравнение реакции, теплота которой является энтальпией образования этанола.
2. Почему для термодимических расчётов необходимо указывать агрегатные состояния веществ или их полиморфные модификации?
3. Что нужно уточнить в формулировке задачи: «Расчитать энтальпию получения газообразного хлора по реакции окисления раствора  $\text{HCl}$  раствором  $\text{KMnO}_4$ »?

#### **4.5. Зависимость энтальпии реакции от давления и температуры**

Энтальпия реакции, как и вообще изменение энтальпии при каком-либо процессе, в общем случае зависит от температуры и давления.

Однако энтальпия идеального газа от давления не зависит:  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + R\Delta T$ . Таким образом, для химических реакций без изменения количества молей газа, когда  $\Delta_r \nu = 0$ ,  $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r U + RT(\Delta_r \nu) = \Delta_r U$ . Так как внутренняя энергия идеального газа не зависит от давления, то и энтальпия реакции при  $\Delta_r \nu = 0$  от давления не зависит.

---

\* Ни в коем случае не нужно путать изменение энтальпии  $\Delta H$  и энтальпию реакции  $\Delta_r H$ , хотя при записи обозначений они отличаются «маленьким» индексом  $r$ ! Строгое определение энтальпии реакции:  $\Delta_r H = (dH / d\xi)_{T,p}$ .

Для ХП с изменением количества молей газа можно оценить слагаемое  $p\Delta_r V$ . Например, для рассмотренной реакции окисления диоксида серы кислородом до триоксида  $\Delta_r v = v_{\text{кон.}} - v_{\text{исх}} = 2 - 3 = -1$ . Из уравнения Менделеева–Клапейрона  $pV = \nu RT$  и  $\Delta(pV) = \Delta(\nu RT) = RT(\Delta_r v) = -1 \cdot RT = -8,31 \cdot 298 = -2\,500$  Дж / моль. Эта величина составляет около 1 % от величины рассчитанной нами стандартной энтальпии реакции  $\Delta_r H_{298}^\circ = -198$  кДж / моль.

Для конденсированных веществ зависимость  $\Delta H$  от  $P$  довольно слабая, при не слишком высоких давлениях (1-100 атм) ею вполне можно пренебречь. Рассмотрение этой зависимости при высоких  $P$  ( $\sim 10^4$  атм) выходит за рамки нашего курса и настоящего пособия.

Вследствие этого при не слишком высоких давлениях можно считать, что энтальпия реакции от давления не зависит и далее везде речь идёт о таких ХП, для которых можно считать, что энтальпия реакции  $\Delta_r H$  от давления не зависит, т. е. при любых  $P$   $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$ .

Температурная зависимость  $\Delta_r H$  аналогична обсуждённой в подразд. 4.1 зависимости  $\Delta H$  от  $T$ :  $\Delta_r H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p dT$  с единственным изменением – вместо теплоёмкости  $c_p$  используется её изменение при реакции  $\Delta_r c_p$ , которое будет определено ниже.

#### 4.6. Расчёт энтальпии реакции

Для расчёта энтальпий реакции требуется знание энтальпий образования всех участников реакции – исходных и продуктов. Такие данные в настоящее время известны для большого количества веществ и сведены в соответствующие справочники и компьютерные базы данных. Как правило, в них приведены величины стандартных энтальпий образования веществ при стандартных условиях, т. е.  $\Delta_r H_{298}^\circ$ .

Алгоритм расчёта при  $T = 298$  К для примера окисления  $\text{SO}_2$  приведён в подразд. 4.4.

Для расчёта величин  $\Delta_r H_T^\circ$  при произвольных значениях температуры требуется знание величин теплоёмкости всех участвующих в

реакции веществ – такие данные также известны. Для расчёта используем выведенную выше формулу  $\Delta_r H_{298 \rightarrow T}^\circ = \int_{298}^T \Delta_r c_p^\circ dT$ , где интегрируем от 298 К до T. Тогда значение стандартной энтальпии реакции при температуре T  $\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r c_p^\circ dT$ .

**Стандартное изменение теплоёмкости при реакции**  $\Delta_r c_p^\circ$  рассчитывают аналогично  $\Delta_r H$ :

$$\Delta_r c_p^\circ = \sum y_i (c_p^\circ)_i,$$

где  $(c_p^\circ)_i$  – стандартная теплоёмкость i-го вещества,  $y_i$  – его стехиометрический коэффициент. Пример расчёта для той же реакции:

$$2\text{SO}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{SO}_3(\text{газ})$$

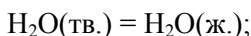
$$\Delta_r c_{p,298}^\circ = -2(39,9) - 29,4 + 2(50,1) = 20,4 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}.$$

Будем считать  $\Delta_r c_p^\circ$  не зависящей от температуры (это так называемое *первое приближение*), тогда

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r c_p^\circ dT \approx \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r c_{p,298}^\circ \cdot (T - 298).$$

Например, для  $T = 1000 \text{ К}$   $\Delta_r H_{1000}^\circ = -198 \cdot 10^3 + 20,4(1000 - 298) = -183\,700 \text{ Дж / моль} = -183,7 \text{ кДж / моль}$ . Величина энтальпии реакции при изменении температуры примерно на 700 К (в 3 раза) изменилась по нашей оценке только примерно на 14 кДж / моль, или 8 %.

Фигурирующая здесь  $T = 298 \text{ К}$  берётся потому, что в справочниках обычно приводятся значения стандартных энтальпий образования и теплоёмкостей для стандартных условий. При этом закон Гесса позволяет использовать термодинамические функции не только для реальных, но и для гипотетических состояний. Например, рассчитаем стандартную энтальпию плавления воды:





$$\Delta_r H_{273}^\circ \approx \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r c_{p,298}^\circ \cdot (273 - 298) = 6000 - 37,3 \cdot 25 = 5070 \text{ Дж / моль.}$$

При этом использование энтальпии плавления при 298 К:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -(-292) + (-286) = 6 \text{ кДж / моль,}$$

т. е. превращения не существующего при этих условиях льда (при  $P = 1$  атм и 298 К) в жидкость вполне допустимо. Более того, для примерной оценки реальной теплоты плавления  $\Delta_r H_{273}^\circ$  можно использовать величину  $\Delta_r H_{298}^\circ$  – как мы видим, в данном примере отличия составляют примерно 1 кДж / моль, или 15%.

Такое **приближение называют нулевым** – когда пренебрегают изменением теплоёмкости при ХП, полагая  $\Delta_r c_p^\circ \approx 0$ :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r c_p^\circ dT \approx \Delta_r H_{298}^\circ.$$

Это приближение допустимо для оценок теплот таких процессов, температуры которых не слишком отличаются от 298 К или если  $\Delta_r c_p^\circ$  мало.

При **первом приближении** полагают теплоёмкости веществ и, следовательно,  $\Delta_r c_{p,298}^\circ$  **не зависящими от температуры**, как показано выше для расчёта стандартной энтальпии окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  при 1000 К. Для более точных расчётов используются функциональные зависимости теплоёмкости веществ от  $T^*$ .

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Как и почему зависит энтальпия реакции от температуры?
2. Какие теплоёмкости используются при расчёте зависимости энтальпии реакции от  $T$  – изохорные или изобарные и почему?

---

\* Наиболее употребительны эмпирические уравнения, выражающие зависимость теплоёмкости веществ от  $T$  как  $c_p^\circ = a + bT + c/T^2$  для неорганических веществ и  $c_p^\circ = a + bT + cT^2$  для органических, где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $c'$  – размерные коэффициенты. Значения этих коэффициентов для многих веществ известны и приведены в справочной литературе.

3. Определите понятие – стандартное изменение теплоёмкости при реакции  $\Delta_r c_p^\circ$ .

4. Скажите без расчётов, для какого из процессов – сгорания графита в кислороде до  $\text{CO}_2$  или превращения графита в алмаз – величина  $\Delta_r c_p^\circ$  будет больше?

5. Что такое нулевое и первое приближение при расчёте температурной зависимости энтальпии реакции?

#### 4.7. Пример: расчёт энергии решётки ионного кристалла по циклу Борна–Габер

В разд. 2 уже использовался неявно закон Гесса. Теперь в качестве примера использования этого закона для термодинамических расчётов рассмотрим цикл Борна–Габер, использующийся для расчёта величин энергий решётки ионных кристаллов исходя из известных термодинамических величин. Итак, задача: найти энергию решётки  $\text{AlF}_{3(\text{тв.})}$   $E_{\text{реш.}}$ , если известны:

стандартная энтальпия образования  $\text{AlF}_{3(\text{тв.})}$   $\Delta_f H_{298}^\circ = -1\,510$ ;

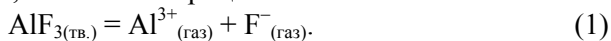
стандартная энтальпия сублимации  $\text{Al}$   $\Delta_{\text{суб}} H^\circ = 330$ ;

потенциалы ионизации алюминия  $I_1 = 578$ ,  $I_2 = 1\,817$ ,  $I_3 = 2\,745$ ;

сродство  $F$  к электрону  $E_F = -333$ ;

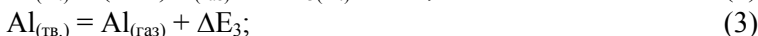
энергия диссоциации  $F_2$   $D = 155$ , все величины в кДж / моль.

Энергия решётки – это изменение внутренней энергии при «разборке» кристалла на исходные структурные единицы. Для ионных кристаллов – на ионы, т. е. это  $\Delta E$  процесса



Величина  $E_{\text{реш.}}$  положительна для прямого процесса (энергия затрачивается) и отрицательна при образовании кристаллической решётки из изолированных невзаимодействующих ионов – аналогично разрыву или образованию химической связи. Следовательно, уровень  $\text{AlF}_{3(\text{тв.})}$  на энергетической диаграмме (рис. 7) должен располагаться ниже уровня  $\text{Al}_{(\text{газ})}^{3+} + F_{(\text{газ})}^-$ . Задача состоит в том, чтобы при помощи закона Гесса выразить процесс «разборки» кристалла на

ионы, энергия которого неизвестна, через процессы, энергии / энтальпии которых известны\*:



Процесс (1) = -(2) + (3) + (4) + (5) + (6) и из закона Гесса

$\Delta E_1 = -\Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5 + \Delta E_6$ , где  $\Delta E_2 = \Delta_f H_{298}^\circ$ ,  $\Delta E_3 = \Delta_{\text{субл}} H^\circ$ ,  $\Delta E_4 = I_1 + I_2 + I_3$ ,  $\Delta E_5 = (3/2)D$ ,  $\Delta E_6 = 3E_F$ . Получаем  $E_{\text{реш.}} = \Delta E_1 = 6214 \text{ кДж / моль}$ .

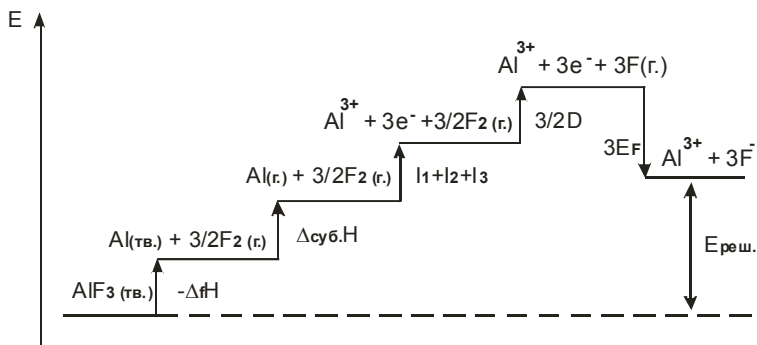


Рис. 7. Энергетическая диаграмма цикла Борна–Габера для  $\text{AlF}_3$

При расчётах с использованием закона Гесса нужно помнить о законе сохранения вещества (баланс масс), поэтому возникают стехиометрические коэффициенты 3/2 и 3 перед  $\text{F}_2$  и  $\text{F}$  в уравнениях (5) и (6) и такие же множители перед  $\Delta E_5$  и  $\Delta E_6$ . Необходимо также быть внимательными к направлениям процессов и знакам величин. Так, поскольку средство атома  $\text{F}$  к электрону отрицательно, уро-

\* Объединение в одном рассмотрении изменений внутренней энергии  $\Delta U$  и энтальпий процессов  $\Delta H$  не должно уже смущать читателя – в подразд. 4.5 показано, что отличие  $\Delta H - \Delta E = \Delta(pV)$  обычно невелико, а при  $T = 0 \text{ К}$  равно 0. В следующем подразд. 4.8 этот вопрос обсуждён подробнее.

вень  $F^-$  располагается на диаграмме ниже уровня, соответствующего  $F + e$ .

### *Вопросы для самопроверки*

1. Найти энтальпию превращения графита в алмаз, если известны теплоты сгорания графита и алмаза до  $CO_2$   $Q_1$  и  $Q_2$ . Изобразить энергетическую диаграмму.

2. Из значений стандартных энтальпий сгорания 1-пропанола и 2-пропанола  $-2010,4$  и  $-1986,6$  кДж/моль (для реакции  $C_3H_8O + 4,5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$ ) найти величину стандартной энтальпии превращения 1-пропанола в 2-пропанол.

3. Найти энергию решётки  $NaCl$ , считая необходимые для этого величины (стандартную энтальпию образования  $NaCl_{(тв.)}$  и др.) известными.

4. Найти энергию сродства к электрону атома  $Br$ , исходя из стандартной энтальпии образования  $MgBr_2$   $\Delta_f H_{298}^\circ$ , стандартной энтальпии сублимации  $Mg$   $\Delta_{суб} H^\circ$  и потенциалов его ионизации  $I_1$  и  $I_2$ , энергии решётки  $MgBr_2$   $E_{реш.}$ , энергии диссоциации  $Br_2$   $D$  и энтальпии испарения жидкого  $Br_2$   $\Delta_{исп} H^\circ$ . Почему в этой задаче необходима ещё и энтальпия испарения брома, хотя в рассмотренном примере с  $AlF_3$  теплота испарения фтора не фигурировала?

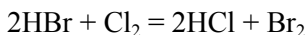
### **4.8. Физический смысл энтальпии реакции**

Из определения энтальпии  $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV)$  для изобарного протекания реакции  $\Delta_r H = \Delta_r U + p\Delta_r V$ . При реакциях без участия газообразных веществ объём продуктов примерно равен объёму реагентов, так как плотности конденсированных веществ в пределах порядка одинаковы (и слабо зависят от давления при не слишком высоких  $p$ ). Поэтому для таких реакций второе слагаемое пренебрежимо мало:  $p\Delta_r V \ll \Delta_r U$ . Для реакций с изменением количества молей газа  $\Delta_r v = v_{кон.} - v_{исх} \neq 0$  оценка  $p\Delta_r V = RT\Delta_r v$  в подразд. 4.5 показывает, что при не слишком высоких температурах и в этом случае  $\Delta_r H \approx \Delta_r U$ .

Итак, как правило, величина изобарного теплового эффекта  $Q_p$ , равная энтальпии реакции  $\Delta_r H$ , несущественно отличается от изо-

хорного теплового эффекта, равного изменению при реакции величины внутренней энергии  $\Delta_r U$ . В свою очередь, внутренняя энергия складывается из энергии химических связей  $E_{\text{ХС}}$ , энергии нековалентных взаимодействий  $E_{\text{НВ}}$  и тепловой энергии  $E_{\text{тепл}}$ . Последняя, как показано в подразд. 2.2, обычно на порядки меньше  $E_{\text{ХС}}$ . Для молекулярных соединений  $E_{\text{ХС}} \gg E_{\text{НВ}}$ . Можно заключить, что энтальпия реакции – это в первую очередь и в основном изменение энергии химических связей при протекании химического процесса:  $\Delta_r H \approx \Delta_r U \approx \Delta_r E_{\text{ХС}}$  (по крайней мере, при невысоких  $T$ ).

Следовательно, как правило, реакции, при которых образуется большее количество химических связей, чем разрывается, будут экзотермическими и наоборот. Например, все реакции диссоциации двухатомных молекул на атомы эндотермические, так как разрыв связи ничем не компенсируется. При равном количестве образующихся и разорванных связей следует учитывать их энергию. Так, при газофазной реакции

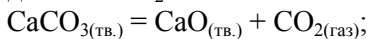


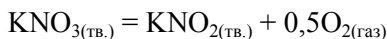
разрывается две связи  $\text{H}-\text{Br}$  ( $D = 363$ ) и одна  $\text{Cl}-\text{Cl}$  ( $D = 239$ ), образуются две  $\text{H}-\text{Cl}$  ( $D = 428$ ) и одна  $\text{Br}-\text{Br}$  ( $D = 190$  кДж / моль) – в скобках указаны энергии диссоциации молекул. Итого  $\Delta_r D_{\text{ХС}} = -2 \cdot 363 - 239 + 2 \cdot 428 + 190 = 81$  кДж / моль, а изменение энергии химических связей при реакции имеет обратный знак:  $\Delta_r E_{\text{ХС}} = -81$  кДж / моль. Интересно, что расчёт стандартного значения энтальпии реакции при 298 К совпадает с величиной  $\Delta_r E_{\text{ХС}}$  с точностью до 1 кДж / моль, т. е. около 1 %:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -2 \cdot (-36) - (0) + 2 \cdot (-92) + 31 = -81 \text{ кДж / моль.}$$

Конечно, совпадение  $\Delta_r H \approx \Delta_r E_{\text{ХС}}$  с такой большой точностью справедливо только при не слишком высоких температурах и для реакций несложных лёгких молекул.

Однако не всегда ситуация настолько однозначная, чтобы можно было предсказать знак  $\Delta_r H$ , не прибегая к расчётам, эксперименту или конкретным соображениям о характере изменения связей при реакции. Например, реакции разложения карбонатов с выделением  $\text{CO}_2$  и нитратов с выделением  $\text{O}_2$





представляются похожими: в обоих процессах происходит разрыв связей, приводящий к отрыву от исходной кристаллической решётки молекул  $\text{CO}_2$  или  $\text{O}_2$  с образованием новой кристаллической решётки твёрдого продукта. Однако если первая реакция действительно эндотермическая, то вторая сильно экзотермическая.

Заведомо эндотермическими должны быть (и действительно реально являются!) процессы испарения жидкости, сублимации твёрдых тел, при которых происходит исчезновение связей (взаимодействий – ковалентных, ионных или межмолекулярных и т. п., в зависимости от природы веществ), удерживающих структурные единицы (атомы, ионы или молекулы). Соответственно обратные процессы конденсации и кристаллизации пара – экзотермические.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Каким является процесс ионизации  $A_{(\text{газ})} = A_{(\text{газ})}^+ + e$  – экзотермическим или эндотермическим? Зависит ли это от природы частицы  $A$ ?
2. Верно ли, что энтальпия реакции  $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$  примерно равна энергии связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$   $D = 239$  кДж / моль?
3. Определите без расчётов знак  $\Delta_r H^\circ$  испарения воды.
4. Какая энтальпия приведённой выше, в вопросе 2, реакции больше отличается от энергии связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$  –  $\Delta_r H_{298}^\circ$  или  $\Delta_r H_{1000}^\circ$  ?

## **5. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ**

### **5.1. Энтропия: микроскопический подход**

Однако не все процессы определяются минимизацией энергии. Рассмотрим простой для понимания, но принципиальный пример. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от давления. Поэтому процесс самопроизвольного перемещения всех молекул воздуха в одну половины комнаты не требует работы. Однако даже на уровне здравого смысла понятно, что при равновесии воздух должен быть равномерно распределён по всей комнате: вероятность для произвольной молекулы попасть в избранную половину помещения равна  $1/2$ , а для  $N$  молекул  $(1/2)^N$ , где  $N$  – количество молекул. Число  $N \approx 10^{26}$  и состояние, при котором в одной половине комнаты давление будет равно 2 атм, а в другой половине – 0, представляется не-

реальным. В данном случае здравый смысл нас не подвёл, но хотелось бы иметь количественную характеристику величины, не позволяющей молекулам собраться в одной половине комнаты, как принцип минимума энергии не позволяет им всем собраться на высоте Эвереста.

Такой важнейшей термодинамической функцией является **энтропия**. В отличие от стремящейся к минимуму энергии, энтропия (в общем, далее мы конкретизируем этот тезис) стремится к максимальному значению. Больцман определил **энтропию как функцию  $S = k \ln \Omega$** , где  $\Omega$  – количество термодинамических состояний (или термодинамическая вероятность),  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж / К – постоянная Больцмана. Размерность энтропии Дж / К, в расчёте на моль Дж / К · моль.

Здесь ключевое понятие – **число состояний  $\Omega$** . Например, рассмотрим такую ТС – кристалл, содержащий в  $N$  узлах кристаллической решётки  $N$  атомов при  $T = 0$  К. По  $N$  узлам  $N$  атомов можно распределить единственным образом – для данного состояния данной ТС  $\Omega = 1$ , а энтропия  $S = 0$ . Для кристалла, содержащего  $(N - 1)$  атом и одну вакансию, распределённые по  $N$  узлам, возможно  $N$  состояний,  $S = k \ln N$ . При повышении  $T$  выше  $0$  К число возможных состояний увеличивается, так как тепловая энергия может различным образом распределяться как по  $N$  атомам кристалла, так и по видам теплового движения. Собственно, часто требуется не абсолютное значение энтропии системы, а её изменение при процессе:  $\Delta S = R \ln(\Omega_{\text{кон.}} / (\Omega_{\text{исх.}}))$ , где  $\Omega_{\text{кон.}}$  и  $\Omega_{\text{исх.}}$  – конечное и начальное число состояний соответственно.

При переходе от кристаллического состояния к газообразному число  $\Omega$  резко, скачкообразно возрастает – появляются виды теплового движения (вращательное и поступательное), не свойственные кристаллическому состоянию. Число состояний возрастает с увеличением температуры. При одинаковых условиях число состояний для более сложных, многоатомных частиц больше, чем для более простых.

В целом можно сказать, что стремление энтропии к максимуму приводит к тому, что реализуются (при одинаковой энергии) в большей степени более вероятные состояния. Например, рассмот-

рим систему из четырёх игральных карт одной масти, распределённых между двумя игроками (актуальная задача при самой распространённой при игре в преферанс ситуации). Нас интересует, каким образом наиболее вероятно распределятся карты между двумя игроками – поровну, или  $3 + 1$ , или все 4 карты окажутся у одного игрока? Имеется единственное состояние, когда все четыре карты окажутся у первого игрока, и одно состояние, когда у второго. Далее имеется  $4 \times 2$  варианта при распределении между игроками  $3 + 1$  (карта А, Б, В или Г) и  $6 \times 2$  вариантов (число сочетаний из 4 по 2) для расклада  $2 + 2$ . Всего здесь имеется  $\Omega = 22$  состояния, из них 2 – когда все 4 карты находятся у одного игрока ( $4 + 0$ ), вероятность чего равна  $1/11$ , 8 – для расклада  $(3 + 1)$  – вероятность  $4/11$ , и с наибольшей вероятностью  $6/11$  реализуется расклад  $(2 + 2)$ .

Пусть вас не удивляет распространение понятия энтропия на карточные расклады – оно применимо к любым системам, имеющим одно или несколько состояний. Часто говорят, что энтропия – это мера беспорядка (но всегда ли при этом говорящий понимает, что конкретно имеется в виду)? Поэтому вернёмся к физико-химическим системам. Число состояний  $\Omega$  для таких систем, как молекулы и кристаллы, может быть рассчитано методами статистической физики. Для жидкостей эта задача пока не решена. Впрочем, ниже изложен термодинамический подход, позволяющий определять энтропии процессов без знания числа термодинамических состояний  $\Omega$ .

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Дайте определение энтропии по Больцману.
2. Как Вы понимаете величину «число термодинамических состояний»  $\Omega$ ? Как соотносятся величины  $\Omega$  для газообразного, жидкого и кристаллического состояния одного и того же вещества?
3. Увеличивается ли  $\Omega$  с увеличением температуры?
4. Для какого вещества при стандартных условиях  $\Omega$  (на 1 моль) больше – газообразного метана  $\text{CH}_4$  или бутана  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ?



## 5.2. Энтропия: термодинамический подход. Второе начало

На основании экспериментальных данных ряд физикохимиков в XIX в. (Карно, Клаузиус, В. Томсон) почти одновременно и независимо сформулировали положение, известное как второе начало термодинамики: *существует функция S, для которой  $\delta Q / T \leq dS$ , где Q – теплота процесса, T – температура, знак «=» относится к равновесным, а знак «<» – к неравновесным процессам*. Функция S, не зависящая от пути процесса, названа энтропией. Позднее было доказано, что это та же величина, что и энтропия по Больцману  $S = k \ln \Omega$ .

Одним из важных следствий второго начала является наличие равновесной концентрации точечных дефектов (например, вакансий) в кристаллах при  $T > 0$  К. Идеальный кристалл – недостижимое реально состояние.

Так как  $Q = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$  (для изобарных процессов  $Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$

или  $\Delta_r H^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p^\circ dT$ ), измеряя теплоты и теплоёмкости, можно най-

ти изменение энтропии для любого процесса без знания числа термодинамических состояний, т. е. не вникая во внутреннее строение

системы – газ это, кристалл, раствор или что-то иное:  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$

для изобарного нагревания / охлаждения системы с теплоёмкостью

$c_p$  или  $\Delta_r S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r c_p^\circ}{T} dT$  для изобарного химического процесса.

Второе начало имеет несколько эквивалентных формулировок. Так, оно запрещает самопроизвольный переход теплоты от менее нагретых тел к более нагретым и вечный двигатель второго рода (превращающий в работу всю подводимую теплоту, т. е. ограничение на КПД тепловых машин). При этом нет запретов на переводение всей работы в тепло (кроме первого начала). Ещё одно следствие

второго начала – без обмена теплом с внешней средой (т. е. в изолированной системе) равновесное состояние характеризуется максимальным значением энтропии системы.

Нужно правильно применять второе начало. Из него следует сохранение энтропии системы и внешней среды при равновесных и увеличение энтропии при неравновесных процессах. Это не значит, что запрещены процессы с уменьшением энтропии в системе. Например, кристаллизация любого вещества из его пара или расплава сопровождается уменьшением энтропии вещества. При равновесии на такую же (или большую) величину возрастает энтропия внешней среды.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Сформулируйте второе начало термодинамики для равновесных процессов.
2. Верно ли, что энтропия системы для любых процессов всегда возрастает?
3. Верно ли, что невозможно нагреть более горячее тело за счёт охлаждения более холодного? Объясните термодинамически принцип работы холодильника.
4. Верно ли, что в изолированной системе энтропия не убывает?

### **5.3. Зависимость энтропии от давления и температуры. Третье начало термодинамики**

Как и в случае энтальпии, зависимость энтропии от давления для конденсированных веществ гораздо слабее, чем для газов, и здесь обсуждаться не будет. Для идеального газа оба подхода, микроскопический и термодинамический, приводят к следующей зависимости энтропии 1 моля газа от его парциального давления:

$$S = S^\circ - R \ln(p / p^\circ),^*$$

где  $S^\circ$  – стандартная энтропия газа, т. е. для стандартного состояния  $p^\circ = 1 \text{ бар} \approx 1 \text{ атм}$  – величина давления для стандартного состояния

---

\* Аналогично для растворённого вещества  $S_i = S_i^\circ - RT \ln(c_i / c^\circ)$ , где  $S_i$  – энтропия;  $c_i$  – молярная концентрация  $i$ -го растворённого вещества;  $c^\circ = 1 \text{ моль / л}$  – стандартная концентрация.

(см. подразд. 4.3). Эту единицу в знаменателе под знаком логарифма обычно опускают. Изменение энтропии при изотермическом процессе  $\Delta S = S_2 - S_1 = -R \ln(p_2 / p_1)$ , где индексы 1 и 2 относятся к исходному и конечному состоянию соответственно.

В общем случае энтропия является функцией и температуры, и давления  $S = f(T, p)$ . Уравнение  $S = S^\circ - R \ln(p / p^\circ)$  следует понимать так, что  $S(T, p)$  разбивается на два слагаемых  $S^\circ(T, p = 1 \text{ бар})$  и  $S(p) = -R \ln(p / p^\circ)$ , из которых первое зависит только от  $T$  и не зависит от  $p$ , а второе зависит только от давления.

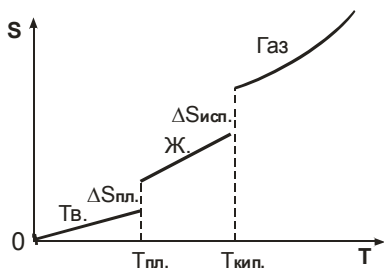


Рис. 8. Зависимость энтропии вещества от температуры при  $P = \text{const}$

Зависимость энтропии от температуры вытекает из определений энтропии и теплоёмкости:

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$$

для изобарных процессов и

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT$$

для изохорных; интегрирование ведётся от начальной температуры  $T_1$  до конечной  $T_2$ . Если можно пренебречь зависимостью теплоёмкости от  $T$ , то для изобарных процессов  $\Delta S = c_p \ln(T_2 / T_1)$ .

В начале XX в. Нёрнст доказал, что **энтропия любого вещества при приближении температуры к абсолютному 0 тоже стремится к нулевому значению:  $S_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$** . Это утверждение часто называют третьим началом термодинамики. Таким образом, в отличие от энтальпии, для энтропии можно определить её абсолютное значение и не требуется вводить понятия, аналогичного энтальпии образования вещества.

Типичная зависимость энтропии вещества от температуры показана на рис. 8. При фазовых превращениях 1-го рода (таких, как изменение агрегатного состояния вещества или полиморфное превращение) энтропия (как и многие другие термодинамические функции) претерпевает скачкообразное изменение. Причина такого скачка – изменение расположения частиц, составляющих вещество (ато-

мов, ионов, молекул), расстояний между ними, энергии их взаимодействия, что приводит к скачкообразному изменению числа состояний  $\Omega$  при фазовом переходе. Таким образом, для любого газообразного вещества величина стандартной энтропии при температуре  $T$  равна

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{пл}} \frac{(c_p^\circ)_{ж}}{T} dT + \Delta S^\circ_{пл.} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{(c_p^\circ)_{ж}}{T} dT + \Delta S^\circ_{исп.} + \int_{T_{кип}}^T \frac{(c_p^\circ)_{г}}{T} dT .$$

Для жидкого или твёрдого выпадают два или четыре слагаемых, отсчитывая справа. Если у вещества имеются полиморфные превращения, соответственно добавляются энтропии этих превращений  $\Delta S^\circ_{ФП}$  и входящие в подинтегральные выражения теплоёмкости должны относиться к реальным полиморфным модификациям.

Величины энтропий веществ сведены в справочники и термодинамические банки данных наряду с величинами стандартных энтальпий образования и стандартными изобарными теплоёмкостями веществ. Обычно в справочниках приводятся стандартные энтропии для стандартных условий, т. е. величины  $S_{298}^\circ$ .

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Почему с увеличением давления энтропия газа уменьшается?
2. Почему с увеличением температуры энтропия любого вещества увеличивается?
3. Рассчитайте изменение энтропии 1 л воды при нагреве от 20 до 100° С.
4. Почему есть «энтальпия образования», но нет аналогичного понятия для энтропии?

#### **5.4. Энтропия ХП**

Понятие *энтропия реакции*  $\Delta_r S$  вводится аналогично понятию энтальпия реакции:

$$\Delta_r S = \sum y_i S_i.$$

Здесь  $S_i$  и  $y_i$  – энтропии и стехиометрические коэффициенты всех участников реакции, причём  $y_i$  положительны для продуктов и отрицательны для исходных веществ. **Энтропия реакции – измене-**

ние энтропии системы в результате протекания ХП на величину пробега, равную 1 моль\*.

Энтропия реакций с участием газообразных и растворённых веществ существенно зависит от их парциальных давлений и концентраций (см. подразд. 5.3). Аналогично понятию стандартной энтальпии реакции, *стандартная энтропия реакции*  $\Delta_r S^\circ$  (читается как «дельта эс стандартное») относится к стандартным состояниям всех участников реакции. Нетрудно показать, что

$$\Delta_r S = \Delta_r S^\circ - R \ln \frac{(p_1 / p^\circ)^{\nu_1} (p_2 / p^\circ)^{\nu_2} \cdot \dots \cdot (p_n / p^\circ)^{\nu_n}}{(p_k / p^\circ)^{\nu_k} (p_{k+1} / p^\circ)^{\nu_{k+1}} \cdot \dots \cdot (p_m / p^\circ)^{\nu_m}},$$

где в числителе под логарифмом  $p_1, p_2, \dots, p_n$  – парциальные давления,  $\nu_1, \nu_2, \nu_n$  – стехиометрические коэффициенты газообразных продуктов реакции, а в знаменателе соответственно такие же величины для исходных газообразных реагентов. Здесь специально использовано обозначение  $\nu_i$  вместо  $y_i$ , чтобы подчеркнуть, что речь идёт не обо всех участниках реакции, а только о тех, энтропии которых существенно зависят от давления (газы), или от концентрации (растворённые вещества). Для последних, естественно, в выражении для  $\Delta_r S$  вместо парциальных давлений должны использоваться молярные концентрации.

Энтропия газообразных веществ существенно выше, чем конденсированных. Это позволяет предсказывать знак изменения энтропии для многих процессов с участием газов. Всегда возрастает энтропия для процессов испарения жидкостей и сублимации твёрдых веществ. Почти всегда для химических реакций с участием газов  $\Delta_r S > 0$ , если  $\Delta_r \nu > 0$ , и наоборот. Например, для рассматриваемого сквозного примера окисления  $\text{SO}_2$   $\Delta_r \nu = -1$  и можно предсказать для него  $\Delta_r S^\circ < 0$ . Для реакций  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{газ})} = 2\text{NO}_{2(\text{газ})}$  ( $\Delta_r \nu = 1$ ),  $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} = \text{CaO}_{(\text{тв.})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$  ( $\Delta_r \nu = 1$ ),  $\text{KNO}_{3(\text{тв.})} = \text{KNO}_{2(\text{тв.})} + 0,5\text{O}_{2(\text{газ})}$  ( $\Delta_r \nu = 0,5$ ), наоборот, энтропия увеличивается,  $\Delta_r S^\circ > 0$ .

---

\* Аналогично энтальпии реакции,  $\Delta_r S = (dS / d\xi)_{T,p}$ .

## 5.5. Расчёт энтропии XII

Алгоритм расчёта энтропии реакции такой же, как и расчёта энтальпии реакции (подразд. 4.6). Для расчёта энтропии реакции так же требуется знание энтропий всех участников реакции – исходных и продуктов:  $\Delta_r S_{298}^\circ = \sum y_i (S_{298}^\circ)_i$ , где  $y_i$  – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, положительные для продуктов и отрицательные для исходных веществ,  $(S_{298}^\circ)_i$  – стандартная энтропия  $i$ -го вещества.

Приведём пример расчёта стандартной энтропии реакции для уже приведённого в подразд. 4.4 и 4.6 процесса окисления  $\text{SO}_2$ :

$$2\text{SO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{SO}_{3(\text{газ})}$$
$$\Delta_r S_{298}^\circ = -2(248) - 205 + 2(257) = -187 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}.$$

Как и предсказано в подразд. 5.4, получили  $\Delta_r S^\circ < 0$ .

Для расчёта величин  $\Delta_r S_T^\circ$  при произвольных значениях температуры требуется знание величин теплоёмкости всех участвующих в реакции веществ:  $\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^\circ}{T} dT$ . Как пояснялось в подразд. 4.6 для энтальпии, для оценок и примерных расчётов используют приближения.

Нулевое приближение:  $\Delta_r c_p^\circ \approx 0$ , тогда  $\Delta_r S_T^\circ \approx \Delta_r S_{298}^\circ$ .

Первое приближение  $\Delta_r c_p^\circ \approx \text{const}$ ,  $\Delta_r S_T^\circ \approx \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r c_p^\circ \ln(T / 298)$ .

Для нашего примера  $\Delta_r S_{1000}^\circ \approx -187 + 20,4 \ln(1000 / 298) = -162 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$ . Как и для энтальпии, учёт температурной зависимости энтропии реакции уточнил её величину примерно на 10 %.

*Вопросы для самопроверки*

1. Как и почему зависит энтропия реакции от температуры?
2. Определите без расчётов знак изменения энтропии  $\Delta_r S^\circ$  для следующих процессов: испарение воды; затвердевание воды; сгорание жидкого пентана  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  до газообразных  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ?

3. Приведите примеры химических и геологических процессов, имеющих разные знаки  $\Delta_r S^\circ$ .

4. Рассчитайте в нулевом и первом приближении стандартную энтропию реакции  $C_5H_{12(ж.)} + 8O_{2(газ)} = 5CO_{2(газ)} + 6H_2O_{(газ)}$  для 298 К.

5. Каково изменение энтропии в вопросе 4 в расчёте на 1 моль  $CO_2$ ?

## 6. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

### 6.1. Объединение первого и второго начал для изобарно-изотермических процессов

Если объединить первое и второе начала термодинамики, то для равновесных процессов получим выражение

$$dU = TdS - pdV \text{ или } dH - TdS = 0.$$

Для неравновесных процессов справедливо неравенство

$$dH - TdS > 0^*.$$

Гиббс ввёл термодинамическую функцию, названную впоследствии *энергией Гиббса*  $G = H - TS$ . Функция  $G$  замечательна тем, что для изобарно-изотермических процессов, широко распространённых в природе, технологии и лабораторной практике, её изменение  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  при равновесии. И вообще, для любых изобарно-изотермических процессов\*\* можно ввести критерий, разрешающий или запрещающий самопроизвольное протекание процесса:

$\Delta G$	<	0	процесс разрешён;
$\Delta G$	=	0	равновесие;
$\Delta G$	>	0	процесс запрещён.

Значение полученного критерия трудно переоценить. Он позволяет не только определить, возможно ли при определённых  $T$ ,  $P$  и концентрациях реагентов и продуктов самопроизвольное протекание процесса или нет без проведения экспериментов, но и, как будет показано далее, рассчитывать равновесные концентрации веществ из

---

\* Здесь и далее полезная работа  $W' = 0$ .

\*\* Для процессов при иных условиях в качестве критериев равновесия используют другие термодинамические потенциалы, например для изохорно-изотермических процессов энергию Гельмгольца  $A = U - TS$ .

термодинамических данных – уже известных нам значений стандартных энтальпий образования, энтропий и теплоёмкостей.

## 6.2. Энергия Гиббса образования веществ и энергия Гиббса реакции

Аналогично понятиям *энтальпия реакции* и *энтропия реакции* вводится **энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G$**  – это **изменение энергии Гиббса при пробеге реакции на 1 моль\***, т. е. разность энергий Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ  $\Delta_r G = \sum y_i (\Delta_f G)_i$ , где  $y_i$  – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, положительные для продуктов и отрицательные для исходных веществ,  $(\Delta_f G)_i$  – энергия образования Гиббса  $i$ -го вещества. Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ, как и энтальпии их образования, приняты равными нулю.

Величины стандартных значений энергий Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ$  обычно отрицательны, но для некоторых веществ  $\Delta_f G_{298}^\circ > 0$ . Последнее означает, что такие вещества (например, оксиды азота, некоторые органические вещества) не могут быть получены в стандартном состоянии из простых веществ, их получают по иным реакциям. Почему же они не разлагаются при стандартных условиях на простые вещества – ведь это термодинамически разрешено? Да, процесс разложения таких веществ на простые разрешён, но ещё раз подчеркнём, что в термодинамике нет такого параметра, как время. Такие вещества действительно нестабильны, неравновесны и с течением времени могут разложиться. Но из термодинамики нельзя определить скорость этого разложения. Существование таких соединений определяется, как говорят, кинетическими факторами – низкой скоростью (в пределе нулевой) процессов разложения. Разумеется, всё сказанное здесь о *кинетическом контроле* (в противоположность *контролю термодинамическому*) может быть отнесено не только к разложению соединений с  $\Delta_r G^\circ > 0$  на простые вещества, но и к любым другим ХП.

Из определения  $\Delta_r G$ , определений энтропии реакции и самой энергии Гиббса  $G$  следует, что

---

\* Ещё раз напоминаем, что и для энергии Гиббса реакции, аналогично величинам  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$ , справедливо  $\Delta_r G = (dG / d\xi)_{T,p}$ .



$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S;$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Рассчитаем стандартную энергию Гиббса при стандартных условиях  $\Delta_r G_{298}^\circ$  для рассмотренного в подразд. 4.6 и 5.5 примера. Если известны значения стандартных энергий Гиббса всех участвующих в реакции веществ  $\Delta_r G_{298}^\circ$ , алгоритм расчёта такой же, как и для расчёта  $\Delta_r H_{298}^\circ$ :

$$2\text{SO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{SO}_{3(\text{газ})},$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -2(-300) - 0 + 2(-371) = -142 \text{ кДж / моль}.$$

Если стандартные энергии Гиббса образования веществ неизвестны, достаточно рассчитать стандартные энтальпию и энтропию реакции, что мы уже сделали в подразд. 4.4 ( $\Delta_r H_{298}^\circ = -198 \text{ кДж / моль}$ ) и 5.5 ( $\Delta_r S_{298}^\circ = -187 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$ ):

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ = -198 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-187) = -142,3 \text{ кДж / моль} - \text{результаты расчётов совпали, как и должно быть}.$$

Итак, расчёт показал, что  $\Delta_r G_{298}^\circ = -142 \text{ кДж / моль} < 0$ . Это означает, что при проведении реакции при 298 К и 1 атм для стандартного состояния  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_3$  энергия Гиббса уменьшается на 142 кДж на 1 моль пробега, т. е. на 2 моль образовавшегося  $\text{SO}_3^*$ . Следовательно, как показано в предыдущем подразделе, возможно протека-

\* Следует правильно понимать смысл величины  $\Delta_r G_{298}^\circ$ :  $-142 \text{ кДж / моль}$  – это изменение энергии Гиббса при превращении N моль  $\text{SO}_2$ , N моль  $\text{O}_2$  и N моль  $\text{SO}_3$ , находящихся в стандартном состоянии, в (N – 2) моль  $\text{SO}_2$ , (N – 1) моль  $\text{O}_2$  и (N + 2) моль  $\text{SO}_3$  в стандартном состоянии, где  $N \gg 1$ . Если просто взять 2 моль  $\text{SO}_2$  и 1 моль  $\text{O}_2$  для получения 2 моль  $\text{SO}_3$ , например, в закрытом сосуде, то парциальные давления веществ будут изменяться по мере протекания реакции, и  $\Delta_r G_{298} \neq \Delta_r G_{298}^\circ$ . Полное изменение энергии Гиббса при реакции (как и H, S и других функций) равно интегралу  $\Delta G_\Sigma^\circ = \int (\Delta_r G) d\xi$ , где интеграл берётся от 0 до  $\xi_{\text{роп.}}$  – здесь до  $\xi = 1$ .

ние этой реакции при данных условиях и запрещена обратная реакция при таких же условиях.

Для любой температуры  $T$  энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G_{298}^\circ$  рассчитывается из

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ.$$

Расчёт стандартной энтальпии реакции для  $T = 1000$  К сделан в подразд. 4.6 ( $\Delta_r H_{298}^\circ = -198$  кДж / моль,  $\Delta_r H_{1000}^\circ = -184$  кДж / моль), а энтропии в 5.5 ( $\Delta_r S_{298}^\circ = -187$  Дж / К · моль,  $\Delta_r S_{1000}^\circ = -162$  Дж / К · моль). Для нулевого приближения

$$\Delta_r G_{1000}^\circ \approx \Delta_r H_{298}^\circ - 1000 \Delta_r S_{298}^\circ = -11 \text{ кДж / моль}$$

(будьте внимательны с Дж и кДж!) Для первого приближения

$$\Delta_r G_{1000}^\circ = \Delta_r H_{1000}^\circ - 1000 \Delta_r S_{1000}^\circ = -22 \text{ кДж / моль.}$$

Расхождение составило 11 кДж / моль, т. е. примерно такую же величину, как различие между рассчитанными в разных приближениях в подразд. 4.6 величинами  $\Delta_r H_{1000}^\circ$ .

Более интересно, как связана энергия Гиббса реакции с микроскопическими свойствами вещества. Сравним изменение энергии связей при реакциях образования  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$  из простых веществ с изменением термодинамических функций. Энергии диссоциации  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}$  равны соответственно 432, 239 и 428 кДж / моль, и  $\Delta_r E_{\text{XC}} = 432 + 239 - 2 \cdot 428 = -185$  кДж / моль, или  $-92,5$  кДж / моль  $\text{HCl}$ .

Для сравнения, для  $\text{HCl}$   $\Delta_r H_{298}^\circ = -92$ ,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -95$  кДж / моль – можно сказать, что в энтальпию образования на 100 %, а в энергию Гиббса образования на 97 % вносит вклад именно изменение энергии связей. Но не всё так просто. Естественно, что с повышением температуры увеличивается вклад энтропийного слагаемого  $-T\Delta S$  в  $\Delta G$ . Кроме того, пример XII относится к реакциям простых, двухатомных, к тому же лёгких молекул. Если рассмотреть образование четырёхатомной молекулы  $\text{NH}_3$  из простых веществ, то изменение энергии связей равно  $-54$  кДж / моль  $\text{NH}_3$  (энергии связи в  $\text{NH}_3$  см. в подразд. 2.1 и на рис. 2), а  $\Delta_r H_{298}^\circ = -46$ ,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -16,5$  кДж / моль,

– как видим, даже энтальпия образования отличается от  $\Delta_r E_{\text{ХС}}$  примерно на 15 %, а значение  $\Delta_r G_{298}^\circ$  совсем не просто как-то связать с изменением энергии связей. Причина во вкладе энтропии и изменении при реакции тепловой энергии.

Таким образом, изменение энергии химических связей происходящее при любом ХП, обязательно вносит свой вклад в энтальпию и энергию Гиббса реакции. Но при рассмотрении термодинамических свойств веществ, прежде всего энергии Гиббса, нельзя в большинстве случаев пренебрегать энтропийным членом  $-T\Delta S^\circ$ , а очень часто и  $\Delta_r H^\circ$  существенно отличается от  $\Delta_r E_{\text{ХС}}$ .

Важно получить в явном виде зависимость энергии Гиббса реакции от парциального давления для газообразных веществ (для растворённых в случае идеальных растворов зависимость аналогичная с заменой парциального давления на молярную концентрацию). Эту зависимость легко получить, используя то, что, как показано в подразд. 4.5,  $\Delta_r H$  слабо зависит от давления и можно считать, что  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$ , а  $\Delta_r S = \Delta_r S^\circ - R \ln(p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots \cdot p_n^{v_n} / p_k^{v_k} \cdot \dots \cdot p_m^{v_m})^*$  (см. подразд. 5.4). Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r G &\approx \Delta_r H^\circ - T[\Delta_r S^\circ - R \ln(p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots \cdot p_n^{v_n} / p_k^{v_k} \cdot \dots \cdot p_m^{v_m})] = \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln(p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots \cdot p_n^{v_n} / p_k^{v_k} \cdot \dots \cdot p_m^{v_m}), \end{aligned}$$

где  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ .

Энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G$  разбивается на два слагаемых – зависящее только от температуры и не зависящее от давлений / концентраций  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G(T, p_i = p^\circ = 1 \text{ бар для всех } i)$  и слагаемое  $RT \ln(p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots \cdot p_n^{v_n} / p_k^{v_k} \cdot \dots \cdot p_m^{v_m})$ , зависящее от парциальных давлений / концентраций. Таким образом, вся зависимость от давлений / концентраций для  $\Delta_r G$  переносится во второе слагаемое.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Энтальпия и энтропия реакции в нулевом приближении рассматриваются не зависящими от  $T$ . Можно ли сказать, что и энергия Гиббса реакции в нулевом приближении не зависит от  $T$ ?

---

\* Здесь и далее опущены равные 1 размерные величины  $(p^\circ)^{v_i}$ .

2. Почему и как даже в нулевом приближении энергия Гиббса существенно зависит от температуры?

3. Рассчитайте в первом приближении стандартные энергии Гиббса процесса диссоциации хлора  $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$  при 400 К и 1000 К и сравните с величинами стандартных энтальпий  $\Delta_f H_{400}^\circ$  и  $\Delta_f H_{1000}^\circ$ , а также с энергией связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$   $D = 239$  кДж / моль (для  $\text{Cl}_2$   $S_{298}^\circ = 223$ , для  $\text{Cl}$   $S_{298}^\circ = 165$  Дж / К · моль и  $\Delta_f H_{298}^\circ = 121$  кДж / моль; для оценки  $s_p^\circ(\text{Cl}_2)$  и  $s_p^\circ(\text{Cl})$  используйте величины  $E_{\text{тепл}}$  для одно- и двухатомных молекул). При какой  $T$  величины энергии Гиббса и энтальпии реакции ближе к энергии связи и почему?

### 6.3. Химический потенциал. Неидеальные системы

Данный раздел не обязателен для усвоения дальнейшего материала. *Химический потенциал* – эта та часть энергии Гиббса системы (в общем, часть термодинамического потенциала), которая относится к 1 молю конкретного вещества. Если в системе имеется только одно вещество, то его химический потенциал  $\mu_1 = G / n_1$ , где  $n_1$  – количество молей вещества 1. Но если система содержит более одного вещества, то в общем для вещества  $i$

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j}$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го вещества;  $n_j$  – количества молей всех остальных веществ и  $j \neq i$ ;  $\partial$  – знак частной производной. Иначе говоря, химический потенциал формально – частная производная энергии Гиббса системы при постоянных  $T$ ,  $P$  и количестве остальных веществ. По существу, химический потенциал – это энергия Гиббса, приходящаяся на 1 моль данного вещества.

Аналогично энергии Гиббса вводится стандартное значение химического потенциала  $\mu_i^\circ$ , отнесённое к стандартному состоянию  $i$ -го вещества. Подчёркнём, что химический потенциал, по определению, всегда относится к конкретному веществу, не бывает химического потенциала смеси, раствора, системы!

Из предыдущего материала вытекает, что для идеальных газов  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i / p^\circ)$ , где  $p_i$  – парциальное, а  $p^\circ$  – стандартное давление\*.

---

\* Для идеальных растворов химический потенциал растворённого вещества  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(c_i / c^\circ)$ , где  $c_i$  – молярная концентрация  $i$ -го растворённо-

В самом общем случае  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i / a^\circ)$ , где  $a_i$  – *активность  $i$ -го вещества*,  $a^\circ = 1$  – размерная величина, размерность которой зависит от способа стандартизации. Для газов  $a_i = \gamma_i p_i$  (обычно для газов эту величину называют *летучестью* и обозначают  $f_i$ ) и  $a^\circ = 1$  бар; для растворённых веществ  $a_i = \gamma_i c_i$ ,  $a^\circ = 1$  моль / л; для растворителя обычно  $a_1 = 1$ , как и для всех конденсированных (твёрдых и жидких) веществ. Здесь  $\gamma_i$  – *коэффициент активности*, в общем случае размерный и зависящий от температуры и давления (концентрации). Введение понятия *активность* позволяет сохранить общее описание химических процессов для идеальных и неидеальных систем, заменяя парциальные давления / концентрации на активности.

В терминах химического потенциала энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G = \sum n_i \mu_i$  и  $\Delta_r G^\circ = \sum n_i \mu_i^\circ$ . Например, для водно-спиртового раствора полная энергия Гиббса системы складывается из суммы  $\Delta G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$ , где  $n_1$  и  $n_2$  – количества молей воды и спирта в смеси;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – химические потенциалы; индексы 1 и 2 относятся к воде и спирту соответственно. Так как при равновесии для изобарно-изотермических процессов  $\Delta G = 0$ , имеем в качестве условия равновесия в закрытой системе важные соотношения  $\sum n_i \mu_i = 0$ .

## 7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 7.1. Общее рассмотрение

Определение равновесного процесса уже дано в подразд. 3.1. Однако именно для лучшего усвоения понятия химического равновесия и написано настоящее пособие, поэтому остановимся на нём отдельно и кроме формального определения приведём несколько примеров.

***Состояние химического равновесия – это такое состояние, к которому стремится и которого достигает система при поддержании постоянного значения внешних параметров***\*. В равновес-

го вещества,  $c^\circ = 1$  моль / л – стандартная концентрация. Для растворов существуют и другие способы выбора стандартного состояния, которые здесь не рассматриваются.

\* При этом нельзя ничего сказать о времени достижения равновесного состояния – такого параметра просто нет в равновесной термодинамике. Можно считать, что равновесное состояние должно быть достигнуто в пределе при  $t \rightarrow \infty$ .

ном состоянии значения термодинамических параметров и функций ( $T, P, H, S, c, G$  и др.) не изменяются, следовательно, не изменяются и свойства веществ. **Состояние равновесия – динамическое**, в системе могут происходить равновесные процессы, но **при равновесии скорости прямого и обратного процессов равны**, и такое состояние поддерживается самопроизвольно (т. е. при постоянстве внешних параметров системы) бесконечно долго.

И самое главное – **состояние равновесия характеризуется минимумом термодинамической энергии** (принято говорить – термодинамического потенциала<sup>\*</sup>). Для изобарно-изотермических процессов роль этого потенциала выполняет энергия Гиббса  $G$ , для изохорно-изотермических – энергия Гельмгольца  $A = U - TS$ , для процессов при постоянных  $V$  и  $S$  – внутренняя энергия  $U$  и т. д.<sup>\*\*</sup>

Например, внесённый в тёплую комнату холодный предмет нагревается до комнатной температуры за счёт соответствующего охлаждения стен, пола комнаты, воздуха и т. п.; их температуры уравниваются и далее остаются постоянными и неизменными, если сохраняются постоянными значения внешних термодинамических параметров. Скорость выравнивания температур для различных предметов и условий (массы, теплоёмкости, исходной температуры предмета, природы процессов теплообмена и т. п.) будет различной, но установившаяся равновесная температура одинаковой. После достижения равновесия процессы теплообмена между частями нашей термодинамической системы (в частности, между предметом и комнатой) не прекращаются, но скорости подвода и отвода тепла от предмета выравниваются и температура предмета и комнаты остаётся постоянной, равновесной. Следует отметить, что реальный процесс выравнивания температур всегда будет в той или иной степени неравновесным.

Системы, в которых поддерживается постоянная температура внешней среды, называют в термодинамике *термостатами*.

Хорошо известно даже любой домохозяйке, что соль или сахар растворимы в воде, и многие из них даже догадываются, что суще-

---

\* Ещё один важный момент – при равновесии химический потенциал  $\mu_i$  одинаков во всех фазах.

\*\* Напоминаем, что у нас везде полезная работа  $W = 0$ .

ствует предел растворимости. Так, если добавить к 100 мл воды 50 г NaCl при 25 °С, то постепенно соль будет растворяться (скорость растворения будет зависеть от величины и формы кристаллов соли, интенсивности перемешивания, формы сосуда и т. п.), но рано или поздно при поддержании  $T = 25\text{ °C}$  будет достигнуто равновесное состояние – раствор 36,1 г соли в воде и 13,9 г не растворившегося NaCl. В этом равновесном состоянии скорости растворения и кристаллизации соли становятся равными.

Если поместить в закрытый сосуд  $n_1$  моль  $\text{SO}_3$ , то при поддержании значений внешних параметров (здесь конкретно  $T$  и  $V$ ) через какое-то (возможно, бесконечное) время может быть достигнуто равновесное состояние, при котором прореагирует  $x$  молей  $\text{SO}_3$  и в системе образуется  $x$  моль  $\text{SO}_2$  и  $0,5x$  моль  $\text{O}_2$  и соответственно останется  $(n_1 - x)$  моль  $\text{SO}_3$ . Эти количества веществ в сосуде будут оставаться неизменными бесконечно долго (при условии постоянства внешних параметров  $T$  и  $V$ ). При этом реакции в сосуде не прекратятся, но скорость прямой реакции  $2\text{SO}_{3(\text{газ})} = 2\text{SO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$  станет равной скорости обратной реакции  $2\text{SO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{SO}_{3(\text{газ})}$ .

Равновесный процесс всегда обратим, состояние равновесия может достигаться и при прямом, и при обратном процессе. Если для рассмотренного примера в тот же сосуд при той же  $T$  поместить  $n_1$  моль  $\text{SO}_2$  и  $0,5n_1$  моль  $\text{O}_2$ , содержащих такое же количество молей S и O, как в примере выше, то через какое-то время должно установиться то же самое равновесное состояние с  $x$  моль  $\text{SO}_2$ ,  $0,5x$  моль  $\text{O}_2$  и  $(n_1 - x)$  моль  $\text{SO}_3$ .

### *Вопросы для самопроверки*

1. Дайте определение и приведите примеры равновесных процессов.
2. Приведите пример равновесного и неравновесного протекания одного и того же процесса.
3. Является ли равновесным процессом жизнь?

## **7.2. Уравнение изотермы ХП. Константа равновесия**

Итак, условием равновесия для любого химического процесса, протекающего при изобарно-изотермических условиях, является

$$\Delta_r G = 0.$$

В подразд. 6.2 было показано, что

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots \cdot p_n^{v_n} / p_k^{v_k} \cdot p_{k+1}^{v_{k+1}} \cdot \dots \cdot p_m^{v_m}).$$

Введём понятие **произведение реакции  $\Pi$** , определим его как

$\Pi = [(p_1/p^\circ)^{v_1} \cdot (p_2/p^\circ)^{v_2} \cdot \dots \cdot (p_n/p^\circ)^{v_n}] / [(p_k/p^\circ)^{v_k} \cdot (p_{k+1}/p^\circ)^{v_{k+1}} \cdot \dots \cdot (p_m/p^\circ)^{v_m}]^*$ .  
Сформулируем теперь одно из важнейших уравнений химической термодинамики – **уравнение изотермы химического процесса**:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi$$

Введём ещё одно, важнейшее понятие – назовём произведение реакции при равновесии константой равновесия  $K$ . При равновесии

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi = 0;$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K;$$

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT).$$

Итак, **определение константы равновесия процесса:  $K$  – это произведение реакции при равновесии.**

Важнейшим следствием уравнения изотермы ХП является **закон действия масс** – выражение константы равновесия через значения равновесных парциальных давлений / концентраций участвующих в реакции веществ  $p_i$ :

$$K = [(p_1/p^\circ)^{v_1} \cdot (p_2/p^\circ)^{v_2} \cdot \dots \cdot (p_n/p^\circ)^{v_n}] / [(p_k/p^\circ)^{v_k} \cdot (p_{k+1}/p^\circ)^{v_{k+1}} \cdot \dots \cdot (p_m/p^\circ)^{v_m}].$$

Для рассматриваемого примера выражение константы равновесия через равновесные парциальные давления участников реакции следующее:

$$K = (p_{SO_3}/p^\circ)^2 / (p_{SO_2}/p^\circ)^2 \cdot (p_{O_2}/p^\circ).$$

Обычно  $p^\circ = 1$  бар опускается для компактности:

$$K = p_{SO_3}^2 / p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}.$$

Следует понимать принципиальное отличие текущих, произвольно задаваемых величин  $p_i$  в выражении для произведения реакции  $\Pi$ , и единственно возможных для данных начальных условий равновесных величин  $p_i$  в выражении для константы равновесия  $K$ .

Исторически закон действия масс был выведен Гульдбергом и Вааге из кинетических соображений, но изложенный здесь термодинамический вывод имеет более общий характер.

\* Для растворённых веществ вместо парциальных давлений используются соответствующие молярные концентрации  $c_i$ , вместо  $p^\circ$  – стандартное значение концентрации  $c^\circ = 1$  моль / л.



Используя полученное в начале подраздела уравнение, рассчитаем величины константы равновесия для нашего примера окисления диоксида серы кислородом в триоксид для разных температур:  $K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \exp(+142\,000 / 8,31 \cdot 298) = 8 \cdot 10^{24}$  для  $T = 298\text{ K}$  и  $K = \exp(+22000 / 8,31 \cdot 1000) = 14$  для  $1000\text{ K}$ .

Подчеркнём, что **в выражение константы равновесия включены только равновесные давления / концентрации находящихся в фазе переменного состава газообразных и растворённых веществ и не входят находящиеся в фазах постоянного состава конденсированные (твёрдые и жидкие) участники реакции** – это вытекает из зависимости энтропии и соответственно энергии Гиббса (химического потенциала) от парциальных давлений / концентраций для газов и растворённых веществ и независимости для конденсированных. Причины этого обсуждены в подразд. 1.2, 4.5, 5.3. Аналогично выражение для произведения реакции через текущие давления / концентрации газообразных / растворённых веществ не содержит параметров конденсированных веществ.

Так, для реакции  $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} = \text{CaO}_{(\text{тв.})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$   $K_p = p(\text{CO}_2)$ ; для реакции  $2\text{NaHCO}_{3(\text{тв.})} + \text{SO}_{2(\text{газ})} = \text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{тв.})} + 2\text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$   $K_p = p(\text{CO}_2)^2 \cdot p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{SO}_2)$ .

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Дайте определения понятиям константа равновесия и произведение реакции.
2. Какова размерность константы равновесия?
3. Запишите уравнение изотермы ХП в явном виде применительно к рассматриваемому примеру реакции окисления  $\text{SO}_2$ . Как изменится уравнение, если в уравнении реакции поделить стехиометрические коэффициенты на 2?
4. Как изменится при умножении на 2 стехиометрических коэффициентов константа равновесия реакции?
5. Запишите в явном виде уравнение изотермы ХП для реакции  $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} = \text{CaO}_{(\text{тв.})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$  через давления и через концентрации.

### **7.3. Направление самопроизвольного протекания ХП**

Уравнение изотермы ХП можно представить и как

$$\Delta_r G = RT \ln(\Pi / K).$$

Сформулированные в подразд. 6.1 общие критерии возможности протекания самопроизвольных изобарно-изотермических процессов (разрешены при  $\Delta_r G < 0$  и запрещены при  $\Delta_r G > 0$ ) для химических процессов могут быть дополнены (табл. 4).

Таблица 4

### Критерии равновесия для изобарно-изотермических процессов

$\Delta G < 0$	$K > \Pi$	Процесс разрешён
$\Delta G = 0$	$K = \Pi$	Равновесие
$\Delta G > 0$	$K < \Pi$	Процесс запрещён*

Итак, для любого изобарно-изотермического химического процесса в закрытой системе энергия Гиббса реакции уменьшается по мере протекания, достигая при равновесии минимального значения. Соответственно значение  $\Pi$  при этом стремится к  $K$  (рис. 9).

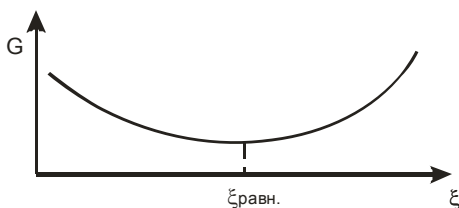


Рис. 9. Зависимость энергии Гиббса от степени протекания (пробега) реакции

Покажем применение этих критериев на нашем сквозном примере окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ .

В подразд. 6.2 рассчитаны значения стандартной энергии Гиббса этой реакции для 298 и 1000 К:

$\Delta_r G_{298}^\circ = -142 \text{ кДж / моль} < 0$  и  $\Delta_r G_{1000}^\circ = -22 \text{ кДж / моль} < 0$ . Из знака  $\Delta_r G^\circ$  можно сразу заключить, что для стандартного состояния (т. е. при парциальных давлениях  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_3$ , равных 1 атм), разрешён прямой процесс. Но если нас интересуют другие парциальные давления компонентов, например  $p(\text{SO}_2) = p(\text{O}_2) = 0,001 \text{ атм}$  и  $p(\text{SO}_3) = 0,1 \text{ атм}$ , нельзя пользоваться величиной  $\Delta_r G^\circ$  – нужно рассчитывать  $\Delta_r G$  по уравнению изотермы ХП:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi,$$

\* Для запоминания критериев направления процесса можно порекомендовать следующее мнемоническое правило: записываем  $K$  и  $\Pi$  в порядке русского алфавита, тогда стрелка знака «>» показывает разрешенное направление самопроизвольного протекания процесса.

где  $\Pi = [p(\text{SO}_3)/p^\circ]^2 / [p(\text{SO}_2)/p^\circ]^2 \cdot [p(\text{O}_2)/p^\circ] = (0,1)^2 / (0,001)^2 \cdot 0,001 = 10^7$ .  
 Получаем  $\Delta_r G_{298} = -142000 + 8,31 \cdot 298 \cdot \ln 10^7 = -102000$  (Дж / К · моль),  
 что меньше нуля – прямой процесс разрешён и для таких условий; и  $\Delta_r G_{1000} = 112000$  Дж / К · моль  $> 0$  – при 1000 К и приведённых давлений самопроизвольный прямой процесс запрещён, разрешён обратный процесс.

Изменится ли значение константы равновесия при иной записи стехиометрического уравнения реакции, скажем, при делении всех стехиометрических коэффициентов на 2? Разумеется, да, ведь выражение через равновесные концентрации будет выглядеть так:

$$K' = p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}},$$

и в 2 раза уменьшится величина  $\Delta_r G^\circ$ . Очевидно, что  $K' = \sqrt{K} = 2,8 \cdot 10^{12}$  для Т 298 К. Конечно же величины равновесных давлений  $p_{\text{SO}_3}$ ,  $p_{\text{SO}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}$  не зависят от выбора множителя для стехиометрических коэффициентов при записи уравнения реакции.

Для уменьшенных в 2 раза стехиометрических коэффициентов  $\Pi' = p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} = 0,1 / 0,001 \cdot \sqrt{0,001} = \sqrt{\Pi} = 3,2 \cdot 10^3$ .

Если известно значение константы равновесия, то для определения разрешённого направления процесса удобнее сравнить К и  $\Pi$ , без расчёта  $\Delta_r G$ . Сравним рассчитанные в подразд. 7.2 значения констант равновесия с величиной  $\Pi$ :  $K = 8 \cdot 10^{24} > \Pi = 10^7$  для 298 К и  $K = 14 < \Pi = 10^7$  для 1000 К – естественно, выводы о разрешённом направлении процесса те же, что и на основании знака  $\Delta_r G$ . Вывод о направлении процесса остаётся неизменным и при использовании других стехиометрических коэффициентов:  $K' = 2,8 \cdot 10^{12} > \Pi' = 3,2 \cdot 10^3$  и  $K' = 3,7 < \Pi' = 3,2 \cdot 10^3$ .

Для любой реакции (с конечными коэффициентами) величина  $\Delta_r G^\circ$  конечна, следовательно, значения К ограничены условием  $0 < K < \infty$  – константа равновесия может быть сколь угодно малой, но не равной 0, и сколь угодно большой, но конечной. При  $\Delta_r G^\circ < 0$   $K > 1$ , при  $\Delta_r G^\circ > 0$   $K < 1$ . В то же время произведение реакции может быть равно 0 или быть бесконечно большим: например, если в исходном состоянии имеется только по 0,001 атм  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  и отсут-

ствует  $\text{SO}_3$ , то  $\Pi = 0$ . Наоборот, если отсутствует хотя бы один из исходных реагентов, то  $\Pi = \infty$ .

Теоретически любой ХП обратим, т. е. может быть проведён как в прямом, так и обратном направлении, с константами равновесия  $K_{\text{пр.}}$  и  $K_{\text{обр.}} = 1 / K_{\text{пр.}}$  соответственно (разумеется, степень протекания будет определяться константой равновесия и начальными давлениями / концентрациями). Но для практики важно, возможно ли в реальных условиях протекание процесса в обоих направлениях в значительной степени, до достаточно большого пробега  $\xi$  (такие процессы называют практически обратимыми) или только в каком-то одном (практически необратимые процессы). Реально обратимость–необратимость определяется сравнением  $K$  и  $\Pi$  и тем, насколько можно варьировать величину  $\Pi$  (т. е. начальные парциальные давления и концентрации) в реальных условиях. Как правило, величину  $\Pi$  за счёт изменения начальных условий удаётся варьировать не более чем на несколько (5-6, до 10) порядков\*. Поэтому если  $K \gg 1$  (т. е.  $\Delta_r G^\circ \ll 0$ ), то реально возможна только прямая реакция, а если  $K \ll 1$  (т. е.  $\Delta_r G^\circ \gg 0$ ), то осуществима только обратная – это практически необратимые реакции. Соответственно при  $K \approx 1$  ( $\Delta_r G^\circ \approx 0$ ) процессы практически обратимы. Отметим, что речь здесь шла именно о практической обратимости / необратимости, никак не связанной со степенью равновесности процессов.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Сформулируйте критерии определения разрешённого направления протекания изобарно-изотермических ХП.
2. Какое из приведённых утверждений неверное: ХП разрешён, если а)  $\Delta_r G < 0$ ; б)  $\Delta_r G^\circ < 0$ ; в)  $K > \Pi$ ; г)  $K / \Pi > 1$ .
3. Приведите такие значения парциальных давлений, при которых прямой процесс  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  запрещён при  $T = 298 \text{ K}$ .
4. Докажите, что выбор стехиометрических коэффициентов не влияет на определение разрешённого направления процесса.

---

\* Для некоторых процессов, особенно для кислотно-основных (за счёт регулирования pH) возможно изменение  $\Pi$  в более широких пределах.

5. Приведите примеры обратимых и необратимых химических и геологических процессов (в случае затруднений проконсультируйтесь с преподавателями).

#### 7.4. Зависимость константы равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия от температуры\* задаётся приведённым в подразд. 7.2 уравнением

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT).$$

Поскольку стандартная энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G^\circ$  сама существенно зависит от  $T$ , для более наглядного представления зависимости  $K(T)$  полезно прологарифмировать обе части уравнения:

$$\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT = -\Delta_r H^\circ / RT + \Delta_r S^\circ / R.$$

Величины  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  тоже зависят от  $T$ , что обсуждено в подразд. 4.6 и 5.5, но в некоторых случаях эта зависимость пренебрежимо мала. В этом нулевом приближении

$$\ln K = A / T + B,$$

где  $A = -\Delta_r H^\circ / R$ ,  $B = \Delta_r S^\circ / R$  от  $T$  не зависят, существует линейная зависимость  $\ln K$  от обратной температуры  $1 / T$  (рис. 10). Такая зависимость и такие координаты ( $\ln K - 1 / T$ ) часто называют аррениусовскими, хотя в химической термодинамике ими впервые воспользовался вант Гофф.

Использование аррениусовских координат позволяет наглядно представить четыре варианта зависимости  $K$  от  $T$  при разных комбинациях знаков  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  (см. рис. 10). Для экзотермических процессов ( $\Delta_r H^\circ < 0$ )  $K$  уменьшается с ростом  $T$  (см. рис. 10, б), для эндотермических растёт (см. рис. 10, а). При этом тангенс угла наклона между прямой  $\ln K - 1 / T$  и осью абсцисс  $1 / T$  равен  $A$ , а величина отсекаемого на оси ординат отрезка равна  $B$ . Таким образом, протекание экзотермических процессов с  $\Delta_r S^\circ > 0$  (прямая II) разрешено при любых  $T$ , а с  $\Delta_r S^\circ < 0$  только при относительно низких  $T$  (прямая III). Эндотермические реакции возможны только при условии  $\Delta_r S^\circ > 0$  и в области относительно высоких температур (прямая I);

---

\* Терминологически «зависимость константы от...» звучит нелогично, но следует понимать, что константа равновесия названа так потому, что принципиально не зависит от парциальных давлений / концентраций участников реакции, т. е. при данной  $T$  она действительно константа.

реакции с  $\Delta_r H^\circ > 0$  и  $\Delta_r S^\circ < 0$  термодинамически запрещены при любых  $T$  (см. рис. 10, а, прямая IV).

Аррениусовская зависимость позволяет определять величины  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  (и соответственно  $\Delta_r G^\circ$ ), если известны значения  $K$  по крайней мере при двух разных  $T$ . Например, требуется найти константу равновесия некоторой реакции при  $T_3 = 45^\circ\text{C}$ , если известно, что  $K_1$  равна 25 при  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  и  $K_2 = 100$  при  $T_2 = 35^\circ\text{C}$ . Из аррениусовской зависимости для каждой температуры имеются уравнения  $\ln K = -\Delta_r H^\circ / RT + \Delta_r S^\circ / R$ . Вычитая уравнение при температуре  $T_1$  из уравнения при  $T_2$ , получаем  $\Delta_r H^\circ = RT_1 T_2 (\ln K_2 / K_1) / (T_2 - T_1) = 8,31 \cdot 298 \cdot 308 \cdot \ln(100 / 25) / 10 = 105\,700$  Дж / моль; из уравнения для  $T_2$  получаем  $\Delta_r S^\circ = R \ln K_2 + \Delta_r H^\circ / T_2 = 381,5$  Дж / К · моль и далее из уравнений для  $T_2$  и  $T_3$   $K_3 = K_2 \cdot \exp[\Delta_r H^\circ \cdot (T_3 - T_2) / RT_2 T_3] = 366$ .

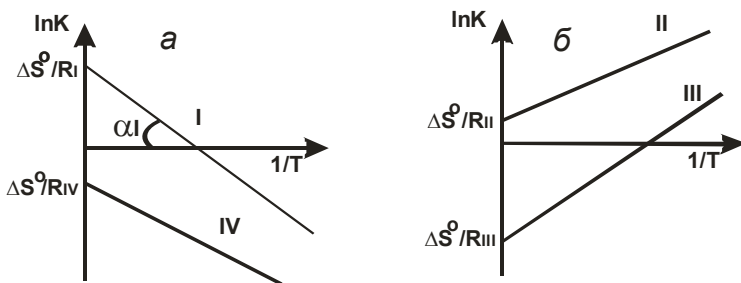


Рис. 10. Зависимость константы равновесия от температуры в аррениусовских координатах для эндотермических (а) и экзотермических (б) процессов (пояснения в тексте)

Примерно по такому алгоритму и было определено значительное количество термодинамических данных. Сначала экспериментально определяли равновесный состав и из него величины  $K$  для нескольких температур (обычно не менее четырёх-пяти для усреднения и статистики), и затем из прямой в аррениусовских координатах термодинамические функции данного процесса  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$ .

Изложенный выше подход – приближённый, не учитывающей возможной зависимости величин  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  от температуры. Ниже изложен более строгий подход к зависимости  $K = f(T)$ , основанный на уравнении изобары XII.

### 7.4.1. Изобара химической реакции

Исходя из того же уравнения  $K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$  можно вывести уравнение изобары химического процесса:

$$\begin{aligned}d(\ln K) / dT &= \Delta_r H^\circ / RT^2; \\d(\ln K) / d(1/T) &= -\Delta_r H^\circ / R,\end{aligned}$$

где энтальпия реакции  $\Delta_r H^\circ$  в общем случае зависит от температуры.

Из уравнения изобары можно определить стандартную энтальпию реакции  $\Delta_r H^\circ$  (а через неё и остальные термодинамические функции), если известна (определена экспериментально или вычислена) зависимость  $K$  от  $T$ , даже с учётом зависимости  $\Delta_r H^\circ = f(T)$ :  $\Delta_r H^\circ = RT^2 [d(\ln K) / dT]$ , и

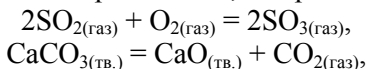
$$\ln(K_2/K_1) = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r H^\circ / RT^2) dT.$$

#### Вопросы для самопроверки

1. Предложите разные способы вычисления константы равновесия реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  при  $T = 600 \text{ K}$  из данных разд. 7.2.
2. Константа какой реакции чувствительнее к изменению температуры: с  $\Delta_r H^\circ = 50 \text{ кДж / моль}$  или с  $\Delta_r H^\circ = 500 \text{ кДж / моль}$ ?

### 7.5. Различные способы выражения константы равновесия

Существуют *различные способы выражения константы равновесия*. Кроме выражения через равновесные парциальные давления, такая форма константы обозначается как  $K_p$ , иногда удобнее выражать константы равновесия, обозначаемые в этом случае  $K_C^*$ , через равновесные концентрации. Так, для реакций

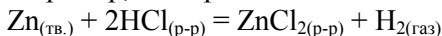


$2\text{NaHCO}_{3(\text{тв.})} + \text{SO}_{2(\text{газ})} = \text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{тв.})} + 2\text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$   
 $K_C = [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ ;  $K_C = [\text{CO}_2]$ ;  $K_C = [\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{SO}_2]$  соответственно. Здесь и далее для обозначения молярных равновесных концентраций использованы квадратные скобки  $[\text{SO}_2] = \underline{c}(\text{SO}_2)$  в моль / л, и т. д.

---

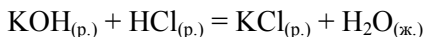
\* Существуют и иные способы выражения констант равновесия: через молярные доли  $K_x = x(\text{SO}_3)^2 / x(\text{SO}_2)^2 \cdot x(\text{O}_2)$ , количество молей  $K_n$ , количество частиц  $K_N$ .

Прокомментируем вопрос о размерности произведения реакции и константы равновесия. Они *безразмерны*<sup>\*</sup>, но при этом всегда следует помнить, что все термодинамические функции (H, S, G, μ и другие) стандартизованы, а стандартным состоянием веществ являются идеальный газ при p° = 1 бар для газообразных веществ и растворённое в идеальном растворе с концентрацией 1 моль / л вещество для растворённых (для растворов существуют и иные стандартные состояния). Например, для процесса



$K_p = (p_{\text{H}_2}/p^\circ) \cdot ([\text{ZnCl}_2]/c^\circ)/([\text{HCl}]/c^\circ)^2$  и  $K_C = ([\text{H}_2]/c^\circ) \cdot ([\text{ZnCl}_2]/c^\circ)/([\text{HCl}]/c^\circ)^2$ , или в более привычном сокращённом виде  $K_p = p_{\text{H}_2} \cdot [\text{ZnCl}_2] / [\text{HCl}]^2$  и  $K_C = [\text{H}_2] \cdot [\text{ZnCl}_2] / [\text{HCl}]^2$ .

Разумеется, понятия  $K_p$  и  $K_C$  применимы только к реакциям с участием газообразных веществ, для которых можно определить и равновесные давления, и концентрации. Если при реакции в фазе переменного состава имеются только растворённые вещества, например



или  $2\text{MnO}_4^-_{(\text{р.})} + 10\text{Cl}^-_{(\text{р.})} + 16\text{H}^+_{(\text{р.})} = 2\text{Mn}^{2+}_{(\text{р.})} + 5\text{Cl}_{2(\text{р.})} + 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}$ , то  $K = [\text{KCl}] / [\text{KOH}] \cdot [\text{HCl}]$  и  $K = [\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^5 / [\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^{10} \cdot [\text{H}^+]^{16}$ .

В данном случае не принято указывать индекс «с». Подчеркнём, что для не слишком концентрированных растворов свойства и термодинамические характеристики растворителя не меняются при протекании реакции (не зависят от ξ). Таким образом, растворитель (здесь – H<sub>2</sub>O) является фазой постоянного состава и не входит в выражения для K и Π. Например, при реакции нейтрализации между примерно 0,1 М растворами кислоты и щёлочи молярная концентрация воды, равная 1000 (г / л) / 18 (г / моль) = 55,6 моль / л изменяется всего на примерно 0,2 % – можно считать, что не изменяется совсем.

Из уравнения Менделеева–Клапейрона  $p_i = c_i RT$  легко найти соотношение между  $K_p$  и  $K_C$ :  $K_p = K_C (RT)^{\Delta \nu}$ , где  $\Delta \nu$  – изменение количества молей газа при реакции. Из условий стандартизации

---

<sup>\*</sup> Иногда для некоторых расчётов удобно использовать размерные, так называемые эффективные константы равновесия.



( $p^\circ \approx 1$  атм и  $c^\circ = 1$  моль / л) следует, что **при пересчётах  $K_p$  в  $K_c$  и наоборот следует использовать значение  $R = 0,082$  л · атм / К · моль.**

Рассчитаем значения констант равновесия для рассматриваемого нами сквозного примера химического процесса. Величина  $K_p = \exp[(-)142\,000 / 8,31 \cdot 298] = 8 \cdot 10^{24}$  для 298 К и  $K_p = 14$  для 1000 К. Соответственно  $K_c = K_p / (RT)^{\Delta \nu} = 8 \cdot 10^{24} \cdot 0,082 \cdot 1000 = 6,6 \cdot 10^{26}$  и  $K_c = 14 \cdot 0,082 \cdot 298 = 340$ . Заметим, что именно  $K_p = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$ , а для нахождения  $K_c$  следует использовать иначе стандартизованную  $\Delta_r G^\circ$ .

### *Вопросы для самопроверки*

1. Запишите выражение константы испарения воды через давление и через концентрацию.
2. Найдите значение  $K_c$  для реакции  $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{SO}_3$  при 1000 К.
3. Запишите выражение для константы равновесия реакции нейтрализации КОН серной кислотой до средней соли через равновесные концентрации для молекулярной и ионной формы записи стехиометрического уравнения реакции.
4. Для процесса  $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) + 2\text{H}^+(\text{в.}) = \text{Ca}^{2+}(\text{в.}) + \text{CO}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$  запишите выражения для  $K_p$  и  $K_c$ .

### **7.6. Особенности описания равновесия в гетерогенных системах**

Во втором слагаемом уравнения изотермы ХП  $RT \ln \Pi$  в выражение для произведения реакции  $\Pi$  (разд. 7.2)

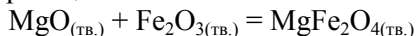
$\Pi_p = [(p_1/p)^{v_1} \cdot (p_2/p)^{v_2} \cdot \dots \cdot (p_n/p)^{v_n}] / [(p_k/p)^{v_k} \cdot (p_{k+1}/p)^{v_{k+1}} \cdot \dots \cdot (p_m/p)^{v_m}]$   
входят либо парциальные давления участвующих в реакции газов, либо концентрации растворённых веществ

$\Pi_c = [(c_1/c^\circ)^{v_1} \cdot (c_2/c^\circ)^{v_2} \cdot \dots \cdot (c_n/c^\circ)^{v_n}] / [(c_k/c^\circ)^{v_k} \cdot (c_{k+1}/c^\circ)^{v_{k+1}} \cdot \dots \cdot (c_m/c^\circ)^{v_m}]$ ,  
либо при наличии и газообразных, и растворённых веществ и те и другие. Как показано в разд. 7.2, в выражения для  $\Pi$  и соответственно в константы равновесия  $K$  не входят параметры веществ, находящихся в фазах постоянного состава, твёрдых и жидких (не путайте вещества *жидкие* и *растворённые!*).

Для распространённых при минералообразовании твердофазных процессов, в которых все участники – твёрдые, получается, что  $\Pi = 1$  и  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi = \Delta_r G^\circ$ . В этом случае константа равно-

весия не может быть выражена через равновесные концентрации или парциальные давления по причине их отсутствия.

Например, для реакции

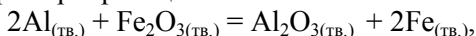


$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$  и при данной  $T$  равна некоторому числу, но не может быть выражена через концентрации / давления оксидов и шпинели. Возникает ли проблема при определении направления протекания таких процессов или определении равновесного состава? Разумеется, нет. Критерий равновесия для любых изобарно-изотермических процессов,  $\Delta_r G < 0$ , относится и к процессам гетерогенным, только в данном случае  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$  и критерием возможности протекания прямого процесса является  $\Delta_r G^\circ < 0$ . В принципе можно использовать для определения разрешённого направления процесса и сравнение  $K$  и  $\Pi$ . Здесь  $\Pi = 1$ , поэтому, если  $K > 1$ , разрешён прямой процесс, если  $K < 1$ , то обратный.

Главная особенность твердофазных процессов в том, что при данной температуре для них существует только одно разрешённое направление процесса в зависимости от знака  $\Delta_r G^\circ$  и его нельзя изменить изменением количеств реагентов или продуктов реакции, так как  $\Pi = 1 = \text{const}$ . При любых соотношениях в смеси участников реакции будет реализовываться только одно разрешённое из знака  $\Delta_r G^\circ$  направление процесса, вплоть до исчерпания того вещества, которое окажется в недостатке.

Например, если для приведённого выше примера образования шпинели из оксидов магния и железа при низких температурах  $\Delta_r G^\circ > 0$ , то для смеси, содержащей по 1 моль всех веществ, возможен только обратный процесс, вплоть до полного разложения шпинели на оксиды (как всегда, из термодинамики нельзя ничего сказать о скорости этого процесса, которая при низкой  $T$  будет очень низкой для твердофазных процессов, но это вопрос, выходящий за рамки нашего рассмотрения). Равновесным состоянием будет здесь смесь из 2 моль  $\text{MgO}$  и 2 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Обратный пример – реакция



для которой  $\Delta_r G^\circ < 0$ . Для содержащей по 1 моль всех веществ смеси разрешён прямой процесс, который может протекать до исчерпания

одного из реагентов (здесь – алюминия, поскольку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  находится в избытке). Состояние равновесия – 0,5 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,5 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 2 моль железа. Добавление к реакционной смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или Fe никак не может сказаться на протекании процесса. А вот добавление алюминия позволяет продолжить прямой процесс: следующий 1 моль Al позволит прореагировать всему исходному оксиду железа и получить 2 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3 моль железа. Дальнейшее добавление алюминия не приводит к продолжению процесса, так как отсутствует  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Возможность достижения равновесия при полном исчерпании одного или нескольких реагентов – отличительная особенность ХП с участием фаз постоянного состава. Если все реагенты и продукты находятся в фазе переменного состава, то при равновесии их парциальные давления / концентрации не могут быть равны 0, хотя и могут принимать сколь угодно малые значения.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Приведите пример чисто твердофазного (без участия газов и растворённых веществ) геологического процесса. Возможно ли реализовать обратный процесс?

2. В вакуумированный сосуд поместили при температуре  $T > 0$  некоторое количество  $\text{CaCO}_3(\text{тв.})$ . Определить (качественно) равновесный состав (процесс  $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) = \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{газ.})$ ). Как рассчитать давление в сосуде? Зависит ли оно от количества  $\text{CaCO}_3$ ?

3. Как будет изменяться давление в сосуде (вопрос 2), если последовательно увеличивать объём сосуда при  $T = \text{const}$ ?

4. Для процесса  $\text{CaO}(\text{тв.}) + \text{SiO}_2(\text{тв.}) = \text{CaSiO}_3(\text{тв.})$   $\Delta G^\circ < 0$ . Найти равновесный состав, если изначально в системе имеется 1 моль CaO, 2 моль  $\text{SiO}_2$  и 3 моль  $\text{CaSiO}_3$ .

### **7.7. Зависимость положения равновесия от давления и других параметров. Принцип Ле Шателье**

Константа равновесия не зависит от концентраций и парциальных давлений участвующих в реакции веществ, а также от общего давления (в рассматриваемой здесь области не слишком высоких давлений). Но положение равновесия (т. е. равновесный состав) зависят от этих параметров и температуры. Согласно *принципу*

**Ле Шателье,\*** при внешнем воздействии на равновесную систему положение равновесия сдвигается за счёт усиления в ней того направления процесса, которое приводит к ослаблению внешнего воздействия. Хотя данный принцип – качественный, он очень полезен, так как позволяет прогнозировать смещение равновесия без количественных расчётов.

Например, для любого экзотермического процесса увеличение температуры, согласно принципу Ле Шателье, должно приводить к усилению обратного процесса, эндотермического, что будет ослаблять внешнее нагревание. Этот вывод вытекает и без принципа Ле Шателье из зависимости константы равновесия от  $T$  (см. подразд. 7.4).

Но принцип Ле Шателье позволяет сделать и другие прогнозы. Так, при увеличении концентраций / парциальных давлений исходных реагентов должно происходить смещение равновесия в сторону продуктов, а конечных продуктов – наоборот, к протеканию обратного процесса и смещению равновесия влево. Заметим, что увеличение количества веществ, находящихся в фазе постоянного состава, на положение равновесия не влияет – существенно лишь наличие в системе таких веществ.

Для реакций с участием газов изменение общего давления газовой смеси без изменения соотношения концентраций / парциальных давлений может влиять на положение равновесия в том случае, если  $\Delta_r \nu \neq 0$ . Так, для рассматриваемого примера окисления  $\text{SO}_2$  кислородом до  $\text{SO}_3$  увеличение общего давления будет компенсироваться усилением прямого процесса, в результате которого суммарное количество молей газа, и, следовательно, суммарное давление уменьшается. Наоборот, разбавление газовой смеси на входе проточного открытого реактора инертным газом при сохранении общего давления приведёт к смещению равновесия для этой реакции влево, хотя разбавление не участвующим в реакции газом не изменяет соотношения между участниками реакции, изменяются парциальные давления и соответственно произведение реакции  $P$ . Количественно влияние изменения общего давления на положение равновесия можно учесть, если ввести в выражение для  $K_p$  общее давление  $p_\Sigma$  в яв-

---

\* Иногда в литературе – принцип Ле Шателье–Брауна.

ном виде  $K_p = (1 / p_{\Sigma}) \cdot [x^2(\text{SO}_3) / x^2(\text{SO}_2) \cdot x(\text{O}_2)]$ , здесь  $x$  – молярные доли компонентов. Понятно, что хотя константа равновесия не зависит от общего давления газа, равновесный состав при изменении  $p_{\Sigma}$  меняется. При этом добавление инертного газа к газовой смеси при изохорном проведении процесса, в закрытой системе, не изменит положения равновесия, так как в этом случае  $\Pi$  не изменяется.

Заметим (хотя это не связано с принципом Ле Шателье), что катализаторы не изменяют положение равновесия, а лишь ускоряют достижение этого положения.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Реакция синтеза аммиака из простых веществ – экзотермическая. Тем не менее её проводят в промышленности при повышенных температуре и давлении с использованием катализатора. Зачем используются  $T$ ,  $P$  и катализатор?

2. В сосуде под поршнем находится равновесная смесь газов –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{O}_2$ . Изменяются ли (если да, то как) константа равновесия и положение равновесия при: а) сжатии; б) добавлении в сосуд инертного газа без изменения объёма; в) добавлении в сосуд  $\text{SO}_3$ ; г) охлаждении.

3. В печи проводят реакцию термического разложения кальцита  $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) = \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{газ})$ . Объясните, почему при одной и той же температуре в открытой печи можно достигнуть большей степени разложения, чем в закрытой. Повлияет ли на достижение равновесия: добавление к смеси  $\text{CaO}$ ? Пропускание тока  $\text{CO}_2$  через печь?

4. Отличается ли равновесное давление паров воды над большим пресным водоёмом и над лужей?

### **7.8. Фазовые превращения (ФП) \***

Представление о химическом равновесии относится и к фазовым равновесиям. Здесь рассмотрим только фазовые превращения в однокомпонентных системах, т. е. полиморфные превращения (ПП), испарение жидкости, плавление и т. п.

---

\* Поверхностные эффекты, в частности зависимость равновесного давления пара от размера капли, здесь не рассматриваются.

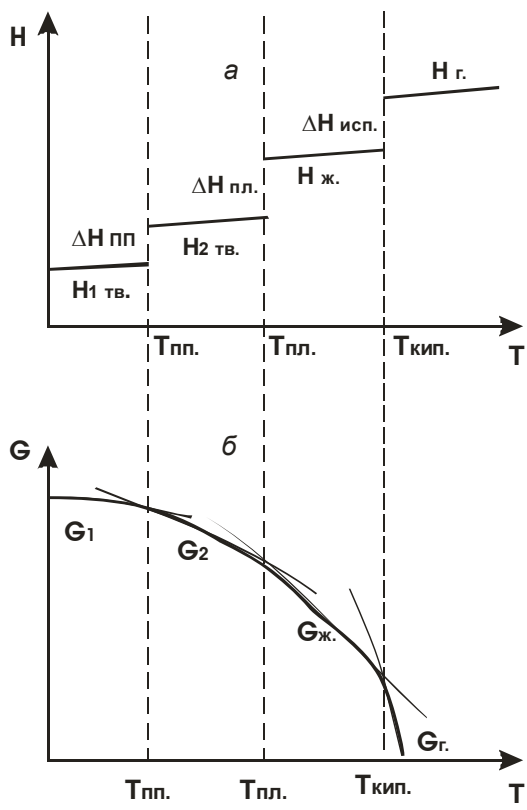


Рис. 11. Зависимость стандартных энтальпии (а) и энергии Гиббса (б) вещества от  $T$  при  $P = \text{const}$ . Энтальпия (и энтропия, см. рис. 8) испытывают скачок, равный  $\Delta_{\text{ФП}}H$  и  $\Delta_{\text{ФП}}S$ , а энергии Гиббса двух фаз в точке  $T = T_{\text{ФП}}$  равны

Для любого вещества изменение агрегатного состояния или полиморфной модификации приводит к скачкообразному изменению термодинамических функций, что схематически показано для энтальпии на рис 11, а, для энтропии – на рис. 8, для энергии Гиббса – на рис. 11, б. Сопоставление величин энергии Гиббса для разных фаз позволяет определить устойчивую при данных  $T$  и  $P$  фазу.

Для любых изобарно-изотермических процессов при равновесии  $\Delta G = 0$ . С повышением  $T$  энтальпия и энтропия вещества растёт (см. рис. 11, а и 8), а энергия Гиббса уменьшается. При температуре ФП

(ПП, плавлении или кипении) две фазы (две полиморфных модификации, твёрдое вещество–жидкость или жидкость–газ) находятся в равновесии и  $\Delta_{\text{ФП}}G = \Delta_{\text{ФП}}H - T\Delta_{\text{ФП}}S = 0$  – кривые  $G(T)$  пересекаются в точке  $T = T_{\text{ФП}}$  (см. рис. 11, б). Устойчивым является состояние с более низкой энергией Гиббса – при последовательном повышении  $T$  при  $P = \text{const}$  до  $T_{\text{ПП}}$  устойчива модификация 1, при  $T_{\text{ПП}} < T < T_{\text{пл}}$  модификация 2, при  $T_{\text{пл}} < T < T_{\text{кип}}$  – жидкое состояние, при  $T > T_{\text{кип}}$  – газообразное.

Рассмотрим более детально самый простой случай – вещество не имеет полиморфных модификаций. При нагревании оно может перейти в жидкое (плавление) или газообразное состояние (сублимация), и из жидкого в газообразное (испарение), т. е. имеется три равновесия:

- 1)  $A_{(\text{тв.})} = A_{(\text{ж.})}$ ;  $\Delta_{\text{пл.}}G = \Delta G_{\text{ж.}} - \Delta G_{\text{тв.}}$ ;  $K_1 = \exp(-\Delta_{\text{пл.}}G^\circ / RT)$ ;
- 2)  $A_{(\text{тв.})} = A_{(\text{газ.})}$ ;  $\Delta_{\text{суб.}}G = \Delta G_{\text{газ.}} - \Delta G_{\text{тв.}}$ ;  $K_{P2} = \exp(-\Delta_{\text{суб.}}G^\circ / RT) = p_A$ ;
- 3)  $A_{(\text{ж.})} = A_{(\text{газ.})}$ ;  $\Delta_{\text{исп.}}G = \Delta G_{\text{газ.}} - \Delta G_{\text{ж.}}$ ;  $K_{P3} = \exp(-\Delta_{\text{исп.}}G^\circ / RT) = p_A$ .

При этом над твёрдым веществом существует равновесное давление пара (т. е. газообразного вещества)  $p_A = K_{P2}$ , над жидкостью –  $p_A = K_{P3}$ .

Отметим, что стандартные энтальпии для всех трёх прямых процессов положительны, так как требуется затратить энергию для перевода частиц из конденсированного состояния в газообразное – это всегда разрыв каких-то связей в конденсированном состоянии (ионных, металлических, ковалентных или хотя бы вандерваальсовых для молекулярных веществ), да и при переходе из твердого состояния в жидкое энергия возрастает. Увеличивается при каждом из процессов и энтропия, так что и  $\Delta H^\circ > 0$ , и  $\Delta S^\circ > 0$ .

Если изобразить зависимость равновесного давления вещества  $A$  от температуры, получится две пересекающихся кривых 2  $p_A = K_{P2}$  и 3  $p_A = K_{P3}$ . Используя критерий равновесия – сравнение  $K_p = p_A$  и произведения реакции  $\Pi = p_A$ , увидим, что ниже кривых 2 и 3 равновесным состоянием является газообразное, выше кривых 1 и 2 – твёрдое, между кривыми 1 и 3 – жидкое (рис. 12). **Такой график называется фазовой (в данном случае конкретно  $P$ – $T$ -диаграммой).**

На фазовой диаграмме кривые 1, 2 и 3 отделяют области значений  $P$  и  $T$ , в которых равновесны (устойчивы) различные агрегатные

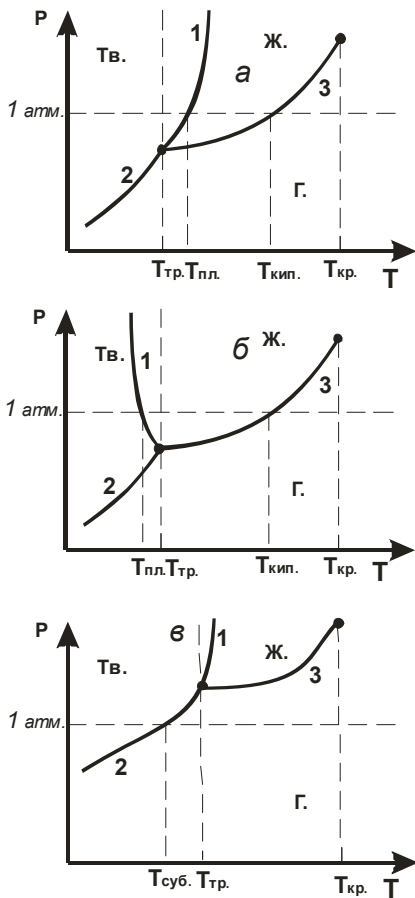


Рис. 12. Фазовые P–T-диаграммы однокомпонентной системы. Пояснения в тексте

состояния вещества. На самих линиях в равновесии находятся по две фазы. Кроме этого, на P–T-диаграмме имеется две особых точки: критическая точка с координатами ( $T_{кр.}$ ,  $p_{кр.}$ ), в которой утрачивается различие между газообразным и жидким состоянием, и тройная точка ( $T_{тр.}$ ,  $p_{тр.}$ ) – точка пересечения всех трёх кривых, в которой в равновесии находятся все три фазы. Нетрудно доказать, что для однокомпонентного вещества такая точка единственная.

На рис. 12, *а* показана типичная фазовая диаграмма – например, ртути. Кривая 1, равновесия между твёрдым и жидким состоянием, почти вертикальна, так как объёмы (плотности) конденсированного состояния близки и слабо зависят от  $T$ . Для большинства веществ кривая 1 слегка наклонена вправо от вертикали, так как удельный объём жидкости больше такового для твёрдого состояния\*. Только для воды (и ещё двух-трёх веществ) соотношение обратное и кривая равновесия твёрдое–жидкость наклонена влево (см. рис. 12, *б*).

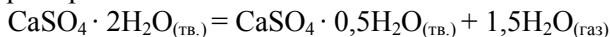
\*Объяснение следующее: по принципу Ле Шателье увеличение давления при плавлении должно усиливать уменьшающий давление обратный процесс и, следовательно, приводить к сдвигу равновесия в сторону больших  $T$  – к увеличению  $T_{пл.}$  с ростом  $P$ .



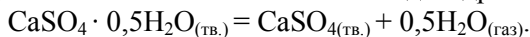
Кривые 2 и 3, отображающие равновесие между конденсированным и газообразным состоянием, имеют большее отклонение от вертикали, так как удельный объём газа существенно больше, чем для конденсированного состояния. Например, для воды равновесное давление при  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  равно 0,09 мм рт. ст., т. е. концентрация водяного пара очень низкая, можно сказать, что в морозную погоду атмосфера представляет собой гигантскую сушилку, вымораживающую воду. При  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$   $p(\text{H}_2\text{O})$  равно 4,6 мм рт. ст.,\* при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  17,5 мм рт. ст., при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (точка нормального кипения) 1 атм = 760 мм рт. ст. При расчёте равновесного давления пара над жидкостью или твёрдым веществом следует помнить, что  $p^{\circ} \approx 1$  атм и размерность рассчитанного по уравнениям (2) и (3) давления – атм (точнее, бар). Например, для испарения  $\text{H}_2\text{O}$  из справочных данных

$$\Delta_{\text{исп.}} G_{298}^{\circ} = -228,61 - (-237,23) = 8,62 \text{ кДж / моль} \quad \text{и} \quad p(\text{H}_2\text{O}) = \exp(-8\,620 / 8,31 \cdot 298) = 0,0308 \text{ атм или } 23,4 \text{ мм рт. ст. при } T = 298 \text{ К.}$$

Фазовые диаграммы многокомпонентных систем могут быть гораздо сложнее приведённых здесь примеров, но принципы их описания те же самые – области устойчивости различных состояний являются следствиями зависимости энергии Гиббса от  $T$ , давлений и концентраций. Равновесное давление паров воды над кристаллогидратом, например гипсом



определяется кривой равновесия  $K_p = p^{1,5}(\text{H}_2\text{O}) = \exp(-\Delta_r G^{\circ} / RT)$  и похожа на кривые 2 или 3 на рис. 12. Если при данной температуре влажность атмосферы такова, что  $K_p = p(\text{H}_2\text{O}) < P = p(\text{H}_2\text{O})$ , гипс (дигидрат) устойчив. При понижении влажности, когда  $K_p = p(\text{H}_2\text{O}) > P = p(\text{H}_2\text{O})$ , разрешено протекание реакции дегидратации вправо, и гипс будет терять воду (выветривание в терминах минералогии). При дальнейшем понижении  $p(\text{H}_2\text{O})$  (или повышении  $T$  при  $p(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$ ) становится возможным полная дегидратация



Термодинамически при повышении влажности / понижении температуры возможен обратный процесс, гидратации. В реальных усло-

---

\* Соответственно 50 % влажности при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответствует 2,3 мм рт. ст., а при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  – 8,25 мм рт. ст.

виях обратимость наблюдается не всегда и не полностью из-за кинетических факторов.

Если проводить изобарное нагревание вещества, например, при атмосферном давлении, то для некоторых веществ, для которых нормальная точка плавления (температура плавления при  $P = 1$  атм)  $T_{пл.} > T_{тр.}$  (см. рис. 12, а, б), последовательно должно происходить плавление и кипение при  $T = T_{кип.}$ . Кипение – процесс, при котором равновесное давление над жидкостью  $p_A$  равно внешнему давлению.

Для веществ, у которых  $T_{пл.} < T_{тр.}$ , плавления при давлении 1 атм не происходит – такие вещества (например,  $I_2$ ,  $CO_2$ ) сублимируют, т. е. превращаются в газообразное состояние непосредственно из твёрдого (см. рис. 12, в).

Различие в термодинамике химических реакций и фазовых превращений состоит в том, что при фиксированном давлении (например, 1 атм) две фазы могут сосуществовать при единственной температуре  $T_{пл.}$ ,  $T_{кип.}$  или температуре полиморфного превращения  $T_{фп}$ . Только при этой равновесной температуре  $T = T_{фп}$  выполняется условие равновесия

$$\Delta_{фп}G^\circ = \Delta_{фп}H^\circ - T_{фп}\Delta_{фп}S^\circ = 0.$$

Данное условие можно использовать для нахождения  $\Delta S^\circ_{фп}$ , если известна энтальпия превращения  $\Delta H^\circ_{фп}$ :

$$\Delta_{фп}S^\circ = \Delta_{фп}H^\circ / T_{фп}$$

или нахождения температуры превращения

$$T_{фп} = \Delta_{фп}H^\circ / \Delta_{фп}S^\circ.$$

Это полезное соотношение, так как определить энтальпию превращения обычно проще, чем энтропию.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Что такое фазовая диаграмма? Какой смысл имеют изображаемые на ней линии? Связаны ли они с зависимостью  $\Delta_{фп}G^\circ$  от  $T$ ?
2. Почему наклон кривых равновесия твёрдое–газ и жидкость–газ на  $P$ – $T$ -диаграммах положительный ( $P$  растёт с увеличением  $T$ )?
3. Нормальные температуры плавления и кипения *n*-гексана равны  $-95$  и  $+69^\circ$  С соответственно. Известно, что *n*-гексан при атмосферном давлении последовательно плавится и кипит. Изобразите

схематически Р–Т-диаграмму для н-гексана и сравните с фазовой диаграммой воды.

4. Какой знак имеет стандартная энергия Гиббса  $\Delta_{пл.}G^\circ$  при Т на 5 ° ниже  $T_{пл.}$ , на 5 ° выше и при  $T = T_{пл.}$ ?

5. При какой температуре стандартная энергия Гиббса испарения воды равна 0?

6. Рассчитайте равновесное давление паров ртути при 25 °С, если  $\Delta_{исп.}G^\circ = 31,8$  кДж / моль, сравните с ПДК = 0,01 мг / м<sup>3</sup>.

7. Рассчитайте  $\Delta_{исп.}G^\circ$  воды при  $T = 40$  °С, если равновесное давление пара составляет при этой температуре 55,3 мм рт. ст.

8. Почему в горах вода кипит при температуре ниже 100 °С? Укажите (качественно) на Р–Т-диаграмме воды точку её кипения в горах.

9. Почему зимой в Новосибирске в помещениях без кондиционеров воздух сухой? Распространяется ли это явление на Африку или Калифорнию?

### **7.9. Прямая задача химической термодинамики – расчёт равновесного состава из термодинамических функций веществ**

Итак, мы подошли к решению главной задачи химического равновесия – определению равновесного состава системы, или решению прямой задачи химической термодинамики. Если известны термодинамические функции всех участников процесса ( $\Delta_f H^\circ$ )<sub>i</sub>, ( $S^\circ$ )<sub>i</sub>, ( $c_p^\circ$ )<sub>i</sub>, то легко рассчитать  $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S^\circ$  (см. подразд. 6.2) и константу равновесия

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT).$$

При известной величине константы равновесия и известном начальном составе системы легко рассчитать равновесный состав системы.

Рассмотрим следующий пример. Пусть в системе протекает процесс  $A_{2(газ)} + B_{2(газ)} = 2AB_{(газ)}$ , для которого при данной Т  $K = 2$  и начальные давления веществ в закрытом реакторе объёмом 20 л равны  $p(A_2) = 0,3$ ,  $p(B_2) = 0,5$  и  $p(AB) = 0,2$  атм при  $T = 215$  °С. Требуется найти равновесные парциальные давления и состав.

Для достижения равновесия должно прореагировать по  $\xi_{\text{равн}}$  моль  $A_2$  и  $B_2$  и образоваться  $2\xi_{\text{равн}}$  моль АВ. Чтобы не пересчитывать моль в атм и наоборот, обозначим уменьшение парциального давления  $A_2$  за  $x$  (в атм). Для наглядности\* запишем под уравнением реакции исходный состав, изменение при реакции и равновесный (конечный) состав.

	$A_2$	+	$B_2$	=	$2AB$
исходные $p_0$	0,3		0,5		0,2
прореагировало или образовалось	$x$		$x$		$2x$
равновесн. $p$	$0,3 - x$		$0,5 - x$		$0,2 + 2x$

Так как константа равновесия выражается через равновесные

давления как  $K_p = \frac{p_{AB}^2}{p_{A_2} \cdot p_{B_2}}$ , отсюда получаем уравнение для расчёта равновесных давлений

$$K_p = 2 = \frac{(0,2 + 2x)^2}{(0,3 - x) \cdot (0,5 - x)}$$

и  $x = 0,1$  атм (второй корень квадратного уравнения отрицательный и не удовлетворяет условиям задачи). Итак, задача решена:  $p(AB) = 0,4$ ;  $p(A_2) = 0,2$  и  $p(B_2) = 0,4$  атм. Из уравнения Менделеева–Клапейрона равновесный состав  $v_i = (p_i V) / RT = 0,4 \cdot 20 / 0,082 \cdot (215 + 273) = 0,2$  моль для АВ и  $B_2$  и 0,1 моль для  $A_2$ . Проверим, соответствует ли найденный нами равновесный состав условиям задачи (советуем всегда это делать, что поможет избежать возможных ошибок в выкладках или в составлении уравнения):  $(0,4)^2 / 0,2 \cdot 0,4 = 2$  и действительно  $K = 2$  из рассчитанных нами  $p_i$ . В качестве упражнения решите эту задачу через  $K_c$  и концентрации.

Рассмотрим другой пример. Рассчитаем из термодинамических данных степень диссоциации  $H_2$  на атомы при 298 и 1000 К и начальном давлении  $H_2$  1 атм. Из справочных данных для реакции

---

\* Делать это не обязательно, но удобно, особенно на начальном этапе усвоения материала.

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_{298}^\circ &= \quad \quad \quad \text{H}_{2(\text{газ})} = \quad \quad \quad 2\text{H}_{(\text{газ})} \\
 &= \quad -0 \quad + \quad 2 \cdot 203,3 = 406,6 \text{ кДж / моль}; \\
 \Delta_r H_{298}^\circ &= \quad -0 \quad + \quad 2 \cdot 218,0 = 416 \text{ кДж / моль}; \\
 \Delta_r S_{298}^\circ &= \quad -130,5 \quad + \quad 2 \cdot 114,6 = 98,7 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}.
 \end{aligned}$$

Используем для нахождения  $\Delta_r G_{1000}^\circ$  нулевое приближение:

$$\Delta_r G_{1000}^\circ = 416 \cdot 10^3 - 98,7 \cdot 1000 = 317,3 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}.$$

Получим для  $T = 298 \text{ К}$   $K_p = \exp(-406\,600 / 8,31 \cdot 298) = 5 \cdot 10^{-72}$ , для  $T = 1000 \text{ К}$   $K_p = 3 \cdot 10^{-17}$ .

Из уравнения  $K_p = \frac{p_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{2x^2}{1-x}$ , где  $x$  – уменьшение давления  $\text{H}_2$

в атм, получаем (с учётом того, что здесь  $x \ll 1$ )  $x \approx 10^{-36}$  атм и  $x \approx 5 \cdot 10^{-9}$  атм для 298 и 1000 К соответственно. Степень диссоциации в данном случае равна  $x$ . Этот пример показывает, насколько прочной молекулой является  $\text{H}_2$ : при комнатной температуре диссоциирует на атомы только одна молекула из  $10^{36}$  – в среднем одна молекула на примерно  $10^{13}$  молей (на 1 моль =  $6 \cdot 10^{23}$  молекул в среднем диссоциирует  $6 \cdot 10^{-13}$  молекул\*). Соответственно обратный процесс образования молекул из атомов с константами  $0,2 \cdot 10^{72}$  и  $0,3 \cdot 10^{17}$  должен протекать практически полностью – это пример практически необратимых процессов.

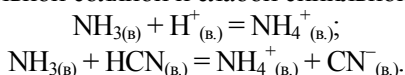
Интересно сравнить приведённый выше расчёт с оценкой, в которой вместо  $\Delta_r G^\circ$  использована энергия разрыва связи в молекуле. Энергия связи в  $\text{H}_2$  равна 432 кДж / моль – величина, весьма близкая не только к энтальпии реакции атомизации  $\Delta_r H_{298}^\circ = 416 \text{ кДж / моль}$ , но и к энер-

---

\* Конечно, доли молекул не существуют в природе. Вспомним, что при макроскопическом термодинамическом подходе существуют только термодинамические функции – в данном случае  $\Delta_r G^\circ$ ,  $K$ ,  $p(\text{H})$  и  $p(\text{H}_2)$ . Как уже упоминалось в подразд. 7.3, величина  $K$  может быть любым положительным числом, сколь угодно малым или большим. Применительно к концентрации  $\text{H}$  столь малая величина означает, что **в среднем** диссоциирует  $10^{-36}$  молекул – не больше и не меньше.

гии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^\circ = 406,6$  кДж / моль. Собственно, в этом нет ничего удивительного – в подразд. 4.9 уже обсуждалось, что энтальпия реакции, особенно при невысоких температурах, в основном представляет собой разность энергий разрывающихся и образующихся при реакции химических связей. В энергию Гиббса кроме энтальпии входит и второе слагаемое  $-T\Delta_r S$ . Но его величина пропорциональна температуре – чем  $T$  ниже, тем вклад энтропийного слагаемого меньше, что мы и видим в данном случае. Следовательно, для примерных оценок величины  $\Delta_r G^\circ$  при низких температурах вполне можно пользоваться величинами энергий связи (если таковые известны), пренебрегая энтропийным слагаемым. Разумеется, это допустимо лишь в тех случаях, когда  $T\Delta_r S \ll \Delta_r H^\circ$ . Решаются задачи на нахождение равновесного состава (равновесных количеств, концентраций, парциальных давлений или степени протекания процесса) и для других процессов – с участием конденсированных веществ, с использованием константы равновесия  $K_C$  и т. д.

Например, рассчитаем равновесный состав для нейтрализации раствора слабого основания, аммиака, кислотами. Сравним степень протекания нейтрализации 0,2 М раствора  $\text{NH}_3$  таким же объёмом 0,2 М растворов сильной соляной и слабой синильной кислот:



Для первой реакции  $K \approx 10^9$ , для второй  $K \approx 1$ . Обозначив за  $x$  равновесную концентрацию  $\text{NH}_4^+$ , получим уравнение для второй реакции\*

$$x^2 / (0,1 - x)^2 = 1,$$

откуда  $x_2 = 0,05$  моль / л, степень протекания реакции 50 % и равновесные концентрации  $[\text{NH}_3] = [\text{HCN}] = [\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-] = 0,05$  моль / л. Таким образом, невозможно полностью нейтрализовать аммиак слабой кислотой – для рассмотренных условий реакция протекает на 50 %, в растворе остаётся по 50 % исходных основания и кислоты. Аналогично 0,1 М раствор цианида аммония реально содержит соль только на 50 %, а на 50 % состоит из продуктов гидролиза, недиссоциированных молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ .

---

\* Здесь начальные концентрации аммиака и кислот по 0,1, а не по 0,2 моль / л вследствие взаимного разбавления (увеличения объёма) системы.

Для первой реакции удобнее обозначить за  $y$  равновесную концентрацию  $\text{NH}_3$ , тогда

$$(0,1 - y) / y^2 = 10^9,$$

$y \approx 10^{-5}$ ,  $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+] = 0,1 - 10^{-5} \approx 0,1$ ,  $[\text{NH}_4^+] = 10^{-5}$  моль / л, степень протекания реакции близка к 1 или 100 % – для первой реакции можно считать, что она протекает практически полностью, исходных  $\text{H}^+$  (т. е.  $\text{HCl}$ ) и  $\text{NH}_3$  в растворе практически не остаётся.

Рассмотрим несколько иную задачу: как определить температуру разложения карбонатов  $\text{MCO}_{3(\text{тв.})} = \text{MO}_{(\text{тв.})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$ ? Аналогично,  $K_p = p(\text{CO}_2)$ , где  $K_p = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$  и  $\Delta_r G^\circ$  существенно зависит от  $T$ . В общем при любой  $T > 0 \text{ K}$  в вакууме над любым твёрдым карбонатом должно существовать равновесное давление углекислого газа  $p(\text{CO}_2) > 0$ , но при низких  $T$  оно очень низкое – см. пример расчёта степени диссоциации молекулярного водорода выше (кроме того, при низких  $T$  скорость многих реакций очень низкая или даже нулевая до определённой температуры, поэтому реально при  $T$  ниже комнатных трудно обнаружить протекание разложения карбонатов даже в вакууме). Поэтому нужно более конкретно определить условия проведения реакции. Так, при проведении разложения на воздухе согласно критериям равновесия реакция может протекать в прямом направлении, если  $K_p = p(\text{CO}_2) > P = p(\text{CO}_2)$  (напомним, что здесь  $p(\text{CO}_2)$  – равновесное, а  $P(\text{CO}_2)$  – текущее давление  $\text{CO}_2$ ). Следовательно, при повышении температуры реакция начнёт протекать вправо начиная с  $T$ , при которой  $p(\text{CO}_2)$  сравняется с парциальным давлением  $\text{CO}_2$  в атмосфере.

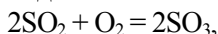
Выберем ещё более определённые условия – поместим образец карбоната в закрытый, но не герметичный реактор, сообщающийся с атмосферой, но в котором накапливается выделяющийся  $\text{CO}_2$ , т. е. чтобы выполнялось условие  $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ атм}$ . Тогда условие протекания реакции разложения  $p(\text{CO}_2) > 1 \text{ атм}$ , условие равновесия  $K_p = 1$ . Тогда  $\ln K_p = 0 = \Delta_r H_T^\circ - \Delta_r S_T^\circ$  и можно сделать оценку в нулевом приближении, считая не зависящими от температуры  $\Delta_r H_T^\circ \approx \Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ \approx \Delta_r S_{298}^\circ$ :

$$T_0 \approx \Delta_r H_{298}^\circ / \Delta_r S_{298}^\circ.$$

Например, для  $MgCO_3$  получается температура разложения (точнее, температура, при которой равновесное давление  $CO_2$  над  $MgCO_3$  равна 1 атм)  $T_0 \approx 2400$  К. Разумеется, при нагревании на воздухе, где парциальное давление  $CO_2$  гораздо меньше 1 атм, разложение будет протекать в заметной степени при более низких  $T$ .

Напомним, что пример расчёта равновесного давления паров воды как константы равновесия  $K_P$  процесса  $H_2O_{(ж.)} = H_2O_{(газ)}$ ,  $p(H_2O) = K_P$ , где  $K_P = \exp(-\Delta_{исп.} G^\circ / RT)$ , приведён в разд. 7.8.

Уравнения для расчёта равновесных давлений / концентраций могут быть кубическими или более высоких степеней. Например, для решения задачи о расчёте равновесных давлений в газовой системе

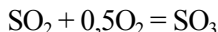


содержащей в исходном состоянии по 1 атм всех веществ, получится кубическое уравнение

$$K_P = \frac{(1 + 2x)^2}{(1 - 2x)^2 \cdot (1 - x)},$$

где  $x$  – уменьшение давления  $O_2$ , атм, при достижении равновесия.

Величина степени уравнения непринципиальна, так как в настоящее время они легко решаются с применением численных компьютерных методов. Непринципиален и выбор стехиометрических коэффициентов. Для уравнения



меняется и величина константы равновесия  $K_P = \sqrt{K_P}$ , и её выражение

$$\text{через концентрации } K_P = \frac{(1 + 2x)}{(1 - 2x) \cdot \sqrt{1 - x}}.$$

Естественно, что равновесные давления при этом не изменяются, каким бы способом ни выбирались стехиометрические коэффициенты.

Итак, для расчёта равновесных параметров системы требуется знать её начальный состав (исходные концентрации / давления веществ) и константу равновесия соответствующего процесса (из эксперимента или рассчитанную из термодинамических данных, если таковые известны), после чего составить и решить соответствующее уравнение.

Если в системе одновременно протекает несколько химических процессов, то необходимо знание всех констант равновесия. Если одно и то



же вещество участвует в нескольких процессах (иногда такие равновесия называют сложными), то его равновесное давление / концентрация входят в соответствующие выражения для всех констант. Например, сероводород – двухосновная кислота и в его водных растворах одновременно протекают две ступени кислотной диссоциации:



Равновесные концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{HS}^-$  входят в оба уравнения, но понятно, что они должны иметь единственные (для данной исходной концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ ) значения – такие, чтобы величины  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{HS}^-]$  одновременно удовлетворяли и первому, и второму уравнению, а также уравнениям материального баланса (уравнение баланса по сере  $[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = c_0(\text{H}_2\text{S})$ , где  $c_0(\text{H}_2\text{S})$  – начальная молярная концентрация  $\text{H}_2\text{S}$ ), а в данном случае, ввиду наличия заряженных частиц, ещё и уравнению электронейтральности  $2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] = [\text{H}^+]$ . Таким образом, мы получили систему – четыре независимых уравнения, позволяющих рассчитать равновесные концентрации всех присутствующих в системе четырёх компонентов, если известны константы  $K_1$ ,  $K_2$  и начальная концентрация  $c_0(\text{H}_2\text{S})$ . Именно по такому алгоритму решаются задачи по расчёту сложных равновесий.

Из закона Гесса можно объединить уравнения обеих ступеней диссоциации:



но это новое уравнение не является независимым и не может быть использовано для расчёта равновесных концентраций в отрыве от уравнений (1) и (2), так как не содержит величины  $[\text{HS}^-]$ . Разумеется, величины равновесных концентраций  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{S}^{2-}]$  и  $[\text{H}_2\text{S}]$  должны удовлетворять и уравнениям (1) и (2), и объединённому уравнению.

Это важное положение стоит особо подчеркнуть. Разумеется, константы  $K_1$  и  $K_2$  не изменяются при добавлении в систему других веществ, участвующих (кислоты, основания) или не участвующих в кислотно-основных процессах. Например, при стандартных условиях  $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ , а  $K_2 = 3 \cdot 10^{-13}$  независимо от того, что растворено в воде, географического

положения сосуда, политического строя\* и т. п. Добавление в систему веществ, не участвующих в процессах (1) и (2), никак не скажется не только на величинах констант равновесия, но и на равновесных концентрациях, так как не изменятся величины  $\Pi$ . При добавлении  $\text{H}_2\text{S}_{(в.)}$ ,  $\text{HS}^-_{(в.)}$ ,  $\text{S}^{2-}_{(в.)}$ ,  $\text{H}^+_{(в.)}$  либо реагирующих с ними веществ или частиц  $\Pi$  изменятся и изменятся их равновесные концентрации, т. е. изменится положение равновесия, но не величины констант.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Рассчитайте равновесные давления для системы  $\text{A}_{2(\text{газ})} + \text{B}_{2(\text{газ})} = 2\text{AB}_{(\text{газ})}$ , для которой  $K_p = 2$ , если:

- начальные давления  $\text{A}_2$  и  $\text{B}_2$  по 1 атм,  $\text{AB}$  отсутствует;
- начальное давление  $\text{AB}$  2 атм,  $\text{A}_2$  и  $\text{B}_2$  отсутствуют;
- начальные давления всех веществ по 1 атм.

2. Оцените минимальную степень атомизации азота при комнатной температуре из величины энергии диссоциации молекулы  $\text{N}_2$  945 кДж / моль. Каких данных не хватает для более точной оценки?

3. Рассчитайте равновесные концентрации всех частиц в 0,2 М водном растворе кислоты  $\text{HIO}_{3(в.)} = \text{H}^+_{(в.)} + \text{IO}_3^-_{(в.)}$ ,  $K_a = 0,1$ .

4. Запишите уравнение для расчёта равновесных концентраций в газофазной системе  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ , если начальные концентрации всех веществ по 0,3 моль / л, а  $K_C = 25$ .

5. Оцените из термодинамических данных температуру кипения  $\text{Br}_2$  ( $\Delta_f \text{H}_{298}^\circ$  равны 0 и 31 кДж / моль,  $\text{S}_{298}^\circ$  152 и 245 Дж / К · моль для  $\text{Br}_{2(ж.)}$  и  $\text{Br}_{2(\text{газ})}$  соответственно), сравните со справочным значением 59,8 °С.

6. В газофазной системе происходят следующие процессы:

- $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ;
- $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ .

Написать систему из четырёх уравнений для расчёта равновесных концентраций всех четырёх веществ ( $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ ), считая их начальные концентрации и константы  $K_C$  для реакций (1) и (2) известными.

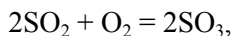
---

\* Важно лишь, чтобы состояние  $\text{H}_2\text{O}$  не изменилось, чтобы её можно было считать фазой постоянного состава.

## 7.10. Обратная задача химической термодинамики – определение константы равновесия из равновесного состава

Обратной задачей называют определение констант равновесия из равновесных концентраций. Собственно, если известны равновесные концентрации / давления, то определить константу равновесия для известного процесса – нехитрая задача даже для школьника. Но проблемы состоят в том, что, во-первых, нужно экспериментально определить равновесные давления / концентрации, что не всегда просто. Во-вторых, если некоторые вещества могут участвовать в нескольких процессах (а при минералообразовании обычно так и бывает), то задача резко усложняется.

Однако, чтобы быть готовым к решению сложных задач, освоим сначала простые. Например, пусть измеренные парциальные давления при равновесии  $p(\text{SO}_3) = 0,4$ ;  $p(\text{SO}_2) = 0,1$ ;  $p(\text{O}_2) = 0,4$  атм при  $T = 900$  К. Для процесса



величина константы  $K_p = 0,4^2 / 0,1^2 \cdot 0,4 = 40$ . Поскольку температура известна, можно вычислить и  $K_c = K_p / (RT)^{\Delta\nu} = 40 \cdot 0,082 \cdot 900 = 2950$ .

В очередной раз напомним, что в выражениях для констант равновесия размерность давления – атм (точнее, бар), концентраций – моль / л. Равновесное давление паров над водой при 373 К равно 760 мм рт. ст. или  $1,013 \cdot 10^5$  Па, но величина  $K_p$  для испарения воды равна не 760 или  $10^5$ , а 1.

Если концентрация анионов в насыщенном растворе сульфата бария равна 0,96 мг / л, то для расчёта соответствующей константы равновесия – произведения растворимости  $K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$  нужно сначала перевести концентрации в молярные:  $[\text{SO}_4^{2-}] = (0,96 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}) / (96 \text{ г/моль}) = 10^{-5}$  моль / л =  $[\text{Ba}^{2+}]$  и  $K_L = (10^{-5})^2 = 10^{-10}$ .

Из величины константы равновесия сразу находится стандартная энергия Гиббса процесса:  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$ .

Итак, для определения константы равновесия необходимо и достаточно найти равновесные парциальные давления или концентрации, перевести их в атм или моль / л и вычислить значение  $K$ , используя её выражение через равновесные  $p_i$  и / или  $c_i$ . Конечно, экс-

периментальное определение равновесных параметров может представлять собой трудную задачу, но это выходит за рамки нашего пособия. Если определить значения константы равновесия при нескольких температурах (теоретически достаточно двух, но для уменьшения ошибок обычно используют не менее четырёх-пяти температур), то из температурной зависимости  $K$  можно определить величины  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$ , как это показано в разд. 7.3. Многие термодинамические данные получены именно таким путём.

Если говорить об обратной задаче в широком смысле, это означает восстановление из равновесного состава системы не только констант равновесия, но и исходного состояния. Так, как из состава, размера и формы столбчатой базальтовой отдельности определить её возраст, исходные вещества, температуру и давление при процессе её образования? Конечно, это объективно сложная задача, и она не может быть решена только в рамках равновесной химической термодинамики. Но без использования представлений о химическом равновесии эта и подобные более масштабные задачи науки о Земле не могут быть решены.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Для газофазного процесса  $2\text{BrF}_5 = \text{Br}_2 + 5\text{F}_2$  равновесные парциальные давления  $p(\text{BrF}_5) = 0,02$ ,  $p(\text{Br}_2) = 0,04$ ,  $p(\text{F}_2) = 0,01$  атм. Найти  $K_p$ .

2. В предварительно вакуумированном сосуде нагрели до температуры  $T$  и установления равновесия  $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} = \text{CaO}_{(\text{тв.})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$  образец кальцита. Общее давление в сосуде 13 мм рт. ст. Найти  $K_p$ .

3. Газофазный процесс  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  проводят в проточном реакторе в токе инертного газа азота при давлении 1 атм. На выходе реактора равновесные парциальные давления равны  $p(\text{SO}_3) = 0,2$ ;  $p(\text{SO}_2) = 0,1$ ;  $p(\text{O}_2) = 0,1$  атм. Найти  $K_p$ .

4. 0,1 М раствор одноосновной кислоты  $\text{HX}$  имеет при 298 К  $\text{pH} = 3$ . Найти константу кислотности (т. е. константу равновесия процесса  $\text{HX}_{(\text{в.})} = \text{H}^+_{(\text{в.})} + \text{X}^-_{(\text{в.})}$ ) и  $\Delta_r G^\circ$ .

## Заключение. Возможности и ограничения равновесной химической термодинамики

На 90 страницах невозможно охватить все вопросы химического равновесия. Подведём итог: что есть в настоящем пособии и что должен усвоить читатель и каких важных вопросов химического равновесия здесь нет.

Показано, как можно рассчитывать равновесный состав реагирующих систем, если известны константы равновесия процессов. В свою очередь, константы равновесия могут быть вычислены из термодинамических данных:  $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,  $S_{298}^\circ$ ,  $c_{P,298}^\circ$  участников процесса.

Показана связь термодинамических функций  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$  с внутренней энергией  $U$ , прежде всего – с энергией химических связей. В центральном уравнении химического равновесия, уравнении изотермы ХП

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

которое определяет направление процесса и из величины константы равновесия, равной  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$  равновесный состав, имеется три слагаемых  $\Delta_r G$ .

Первое – стандартная энтальпия процесса  $\Delta_r H^\circ$ . В пособии показано, что для процессов при не слишком высоких температурах основной вклад в энтальпийное слагаемое даёт изменение при реакции энергии химических связей,  $\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r E_{\text{ХС}}$ . Можно сказать, что при низких температурах наиболее устойчивы вещества с самыми прочными химическими связями. При увеличении  $T$  всё больший вклад в энтальпийный член вносят другие факторы, связанные с тепловой энергией.

Второе слагаемое – энтропийный член ( $-T \Delta_r S^\circ$ ) – отражает вклад в энергию Гиббса энтропии и его абсолютная величина линейно (если зависимость  $\Delta_r S^\circ$  от  $T$  пренебрежимо мала) увеличивается с ростом  $T$ . В целом можно сказать, что при высоких температурах всё сложное становится менее устойчивым, чем простое, – сложные молекулы и кристаллы разлагаются на более простые, при росте  $T$  и простые молекулы разлагаются на атомы и далее (выходя за пределы химии) – на ионы и даже отдельно нуклоны и электроны.

Обе эти тенденции, – стремление всего к минимуму энергии и максимуму энтропии, – отражены в энергии Гиббса  $G = H - TS$ , где первое слагаемое положительно, а второе отрицательно. Минимум энергии – это полный порядок, но и полная невозможность каких-либо процессов. Максимум энтропии – полный беспорядок, невозможность передачи информации. Если посмотреть на химическое равновесие философски, оно соответствует некоторому оптимуму, гармоничному сочетанию между простым и сложным, между стремлением к неподвижному порядку при низких и беспорядочному движению частиц при высоких температурах. При этом химическое равновесие динамическое, процессы в состоянии равновесия не прекращаются.

Наконец, в уравнении изотермы имеется третье слагаемое, назовём его концентрационным,  $RT \ln \Pi$ , отражающее вклад в  $\Delta_r G$  концентраций / давлений участников процесса. Для большинства процессов величина этого вклада невелика и изменяться он может в небольших пределах\*, так как реально изменять в лабораторных или технологических процессах концентрации или парциальные давления можно в ограниченных пределах. Так, при синтезе аммиака используются повышенные давления, чтобы сместить равновесие вправо. Реально сверху давления ограничены техническими возможностями (сотни, максимум тысячи атм), хотя в природе, например в глубинах земной коры, возможны существенно большие давления. Концентрации растворённых веществ тоже ограничены сверху – обычно они не выше нескольких моль / л. Исключениями являются процессы, подобные кислотно-основным (или с участием рав-

---

\* Формально  $\Pi$  может изменяться от 0 до  $\infty$ , соответственно  $RT \ln \Pi$  от  $-\infty$  до  $\infty$ , но это не помогает реально провести обратимо необратимый процесс. Например, константа равновесия реакции  $N_2 + O_2 = 2NO$  при невысоких  $T$  крайне мала. Если взять исходную смесь из азота и кислорода, не содержащую  $NO$ , то отклонение от равновесия (величина  $\Delta_r G$ ) велико, однако при равновесии достигается крайне незначительная доля продукта  $NO$  в исходной смеси и на положение равновесия практически нельзя повлиять увеличением парциальных давлений исходных веществ – положение равновесия реально определяется первыми двумя слагаемыми, т. е.  $\Delta_r G^\circ$ , и на него практически нельзя повлиять изменением концентраций.

новесий труднорастворимых веществ), когда концентрации некоторых частиц, в данном примере растворённых  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , можно регулировать в широких пределах с помощью «буфера», здесь процесса  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})} = \text{H}^+_{(\text{в.})} + \text{OH}^-_{(\text{в.})}$ . В водных растворах реально регулировать концентрации  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  в диапазоне 15–16 порядков, от  $10$  до  $10^{-15}$  моль / л, и существенно сдвигать равновесие для процессов с участием  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  за счёт концентраций, т. е. вклада  $RT \ln \Pi$  без изменения  $\Delta_r G^\circ$ . Подчеркнём, что здесь говорится именно о практической возможности проведения процессов в определённом направлении. Если говорить о вкладе в возможность достижения равновесия, то все три слагаемых сопоставимы.

Тем же самым уравнением изотермы ХП фактически определяются и равновесия фазовые, что на примере простейших, однокомпонентных систем, показано в пособии. Конечно, фазовые диаграммы многокомпонентных систем гораздо сложнее, но принципы их описания вытекают из зависимости  $\Delta_r G$  от состава и  $T$ .

Чего нет в данном пособии? Нет вопроса о времени достижения равновесных состояний и даже вообще о реальной возможности их достижения. Ещё раз напомним, что этот вопрос существует вне рамок равновесной термодинамики.

В пособии не рассматриваются неидеальные системы, но принципы их рассмотрения не отличаются от таковых для идеальных систем. Не рассматривается в широком смысле очень важный для геологии вопрос влияния давления на химические равновесия, выходящий за пределы программы курса общей и неорганической химии для студентов 1-го курса ГГФ. Остался вне рамок пособия и программы курса важный вопрос о роли поверхности и размера конденсированных частиц в химическом равновесии – капиллярные явления, увеличение равновесного давления пара над малыми частицами, образование зародышей при ФП 1-го рода. Но, как говорил Козьма Прутков, «нельзя объять необъятного»

*Чупахин Алексей Павлович*

**ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС:  
ЭНЕРГЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ**

Учебное пособие

Редактор С. Д. Андреева

Подписано в печать            2006 г.  
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.  
Усл. Печ. л. 5,6. Уч.-изд. л. 6,7. Тираж 400 экз.  
Заказ №

Лицензия ЛР № 021285 от 6 мая 1998 г.  
Редакционно-издательский центр НГУ

630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2