

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
КУЙБЫШЕВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА КОРОЛЕВА

Л. М. УКРАИНСКАЯ

**ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ
И ПОНЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

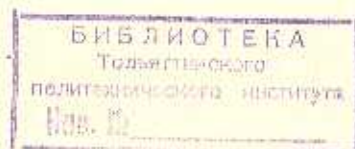
КУЙБЫШЕВ 1982

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
КУЙБЫШЕВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
имени АКАДЕМИКА КОРОЛЕВА

Л. М. УКРАИНСКАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ И ПОНЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие для студентов I курса



КУЙБЫШЕВ 1982

УДК 541.11.

Украинская Людмила Михайловна. Применение основных законов и понятий химической термодинамики для расчетов химических процессов.

Учебное пособие.

Куйбышев, КуАИ, 1982. — 50 с.

Разработано для студентов I курса нехимических специальностей.

Рассматриваются некоторые наиболее важные примеры термодинамических понятий и законов в таких разделах химии, как химическая кинетика, растворы, электрохимия и др.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

доктор химических наук профессор Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова (зав. кафедрой общей химии) Н. С. А х м е т о в,
доцент кафедры химии Новороссийского высшего инженерного морского училища Н. Л. Т р о е г л а з о в а.

Научный редактор доцент кафедры химии ТПИ Т. И. Элова.
Утверждено редакционно-издательским советом института 23 апреля 1980 года.

I. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Понятие энтальпии

Все энергетические изменения в химической системе подчиняются закону сохранения энергии (или первому закону термодинамики):

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

Теплота Q , подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение работы A .

Внутренняя энергия U — это энергия движения молекул, атомов, электронов системы, а также химических связей и межмолекулярных сил в кристаллической решетке без кинетической и потенциальной энергии системы в целом.

Работа A может совершаться против внешнего давления, электрических, магнитных и других сил, действующих на систему.

Для изобарного процесса при $P = \text{const}$, если совершается только работа расширения, ее величина определяется произведением:

$$A = P \cdot \Delta V, \quad (2)$$

где ΔV — изменение объема системы в каком-либо процессе. Из уравнений (1) и (2) получаем

$$\begin{array}{c}
 \boxed{Q = \Delta U + A} \qquad \boxed{A = P \Delta V} \\
 \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\
 \boxed{Q = \Delta U + P \Delta V} \\
 \downarrow \\
 \boxed{Q = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1)} \\
 \downarrow \\
 \boxed{Q = \underbrace{(U_2 + P V_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + P V_1)}_{H_1}} \\
 \downarrow \\
 \boxed{Q = H_2 - H_1}
 \end{array}$$

Величина $(U + P \cdot V)$ называется энтальпией системы и обозначается H :

$$H = U + P \cdot V. \quad (3)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние вещества и определяется значением не только внутренней энергии, но и энергии, затрачиваемой на преодоление внешнего давления, то есть на работу расширения.

Абсолютное значение энтальпии химического вещества современная наука пока не способна вычислить.

Для практических целей достаточно уметь находить изменение энтальпии химического процесса, которое легко определяется и рассчитывается по колориметрическим измерениям тепловых эффектов различных реакций, проведенных при постоянном давлении.

Для изобарных процессов теплота реакций равна приращению энтальпии:

$$\begin{aligned} Q_p &= H_2 - H_1 = \Delta H; \\ Q_p &= \Delta H. \end{aligned} \quad (4)$$

1.2. Экзо- и эндотермические процессы

Любо: химическое превращение связано с глубокими качественными изменениями в системе, которые ведут к исчезновению одних и образованию других веществ. Происходящая при этом перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул сопровождается изменением энергии.

Так, горение, соединение металлов с хлором, серой, нейтрализация кислот щелочами сопровождаются выделением значительных количеств теплоты; реакции разложения карбоната кальция, соединения кислорода с азотом требуют подвода тепла извне.

В большинстве реакций химическая энергия выделяется или поглощается в виде тепловой, хотя в отдельных случаях она может переходить и в другие виды: электрическую, механическую, световую и т. п.

Химические процессы, протекающие с выделением или поглощением теплоты, называются соответственно экзо- или эндотермическими, а количество выделившейся или поглощенной энергии — тепловым эффектом реакции ΔH .

Экзотермические процессы характеризуются уменьшением энтальпии (энергия уходит из системы) $\Delta H < 0$.

Эндотермические процессы протекают с увеличением энтальпии (энергия подводится к системе) $H > 0$.

Изменение энтальпии химической реакции обратно по знаку тепловому эффекту реакции при постоянном давлении.

1.3. Термохимические и термодинамические уравнения

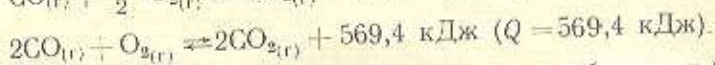
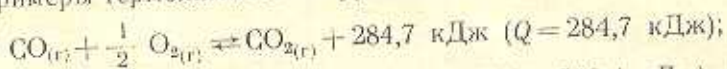
Уравнения реакций, в которых указываются тепловые эффекты в килокалориях или килоджоулях ($1 \text{ ккал} = 4,187 \text{ кДж}$), называются термохимическими.

В этих уравнениях, в отличие от обычных химических, тепловые эффекты приводятся на то число моль вещества, которое участвует в реакции, поэтому в них допускаются дробные коэффициенты.

В термохимических уравнениях иногда необходимо указывать агрегатные состояния исходных веществ и продуктов реакции: г — газообразное, ж — жидкое, к — кристаллическое, т — твердое, р-р — раствор; их принято обозначать после написания формулы вещества внизу в скобках:

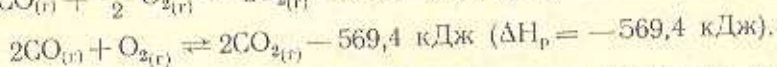
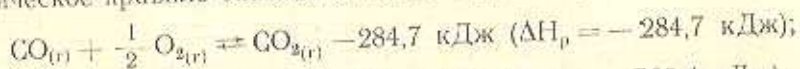
$\text{CO}_{(г)}$; $\text{CaO}_{(г)}$; $\text{Fe}_{(г)}$; $\text{H}_2\text{CO}_{3(p-r)}$ и т. д.

Примеры термохимических уравнений:



В этих уравнениях тепловой эффект реакции обозначен Q согласно термохимическому правилу знаков тепловых эффектов реакций (с плюсом).

В термодинамических уравнениях применяется термодинамическое правило знаков тепловых эффектов реакций:



В мировой научной и учебной литературе в настоящее время осуществлен переход на термодинамическую систему символов и знаков тепловых эффектов реакций, которая использована в данном пособии.

II. ОСНОВНЫЕ ХИМИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В термодинамических расчетах химических процессов часто используются такие понятия, как теплота образования, разложения, сгорания вещества, теплотворная способность топлива, тепловой эффект реакции.

При постоянном давлении все эти величины можно выразить через изменение энтальпии.

II.1. Вычисление теплоты сгорания и теплотворной способности топлива

Теплота сгорания $\Delta H_{\text{сгор}}$ и теплотворная способность $\Delta H_{\text{т.с.т}}$ — это важнейшие характеристики топлива.

Теплота сгорания — это количество теплоты, которое выделяется при сгорании моль горючего вещества или 1 кг топлива (изменение энтальпии при сгорании моль или килограмма вещества).

Для чистых веществ (спирт, пропан, ацетилен, метан) $\Delta H_{\text{сгор}}$ измеряется в кДж/моль; для технических горючих веществ (нефть, бензин, мазут, уголь, дрова) — в кДж/кг.

Теплота сгорания технических горючих веществ носит название теплотворной способности топлива.

Теплотворная способность топлива — это количество теплоты, которое выделяется при сгорании 1 кг топлива (изменение энтальпии при сгорании 1 кг топлива).

Пример 1. Исходя из уравнения реакции



вычислить изменение энтальпии при сгорании ацетилена и его теплотворную способность.

Решение.

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{гор.}} = -\frac{1572 \text{ кДж}}{2 \text{ моль}} = -786 \text{ кДж/моль}.$$

Теплотворная способность ацетилена будет найдена, если пересчитать изменение энтальпии данной реакции на 1 кг ацетилена.

Молярная масса ацетилена $\mu_{\text{C}_2\text{H}_2} = 26 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции при сгорании 2 моль (52 г) выделяется 1572 кДж. Отсюда при сгорании 1 кг ацетилена

$$\Delta H_{\text{т. с. т}} = -\frac{1572 \cdot 1000}{52} = -30230 \text{ кДж/кг}.$$

Пример 2. Вычислить изменение энтальпии при сгорании 1 м³ ацетилена при нормальных условиях, исходя из уравнения реакции



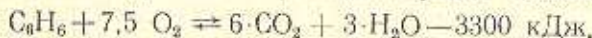
Решение. При нормальных условиях моль C_2H_2 занимает объем 22,4 л, а 1 м³ составляет 10³ л.

Отсюда

$$\Delta H = -\frac{786 \text{ кДж} \cdot 10^3 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = -35089 \text{ кДж}.$$

Пример 3. Определить теплотворную способность 1 л бензола, плотность которого 0,87 г/см³, зная, что ΔH реакции горения C_6H_6 3300 кДж/моль; $\mu_{\text{C}_6\text{H}_6} = 78 \text{ г(моль)}$.

Решение. По уравнению реакции горения бензола



Составляем пропорцию

$$\frac{78}{3300} = \frac{1000 \cdot 0,87}{\Delta H}$$

и находим

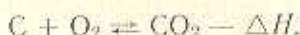
$$\Delta H = -\frac{3300 \text{ кДж} \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot 0,87 \text{ г/см}^3}{78 \text{ г}} = -36807 \text{ кДж}.$$

Это тепло выделяется при сгорании 1 л бензола, поэтому

$$\Delta H_{т. с. т} = -36807,7 \text{ кДж/л.}$$

Пример 4. Теплотворная способность кокса, содержащего 10% золы, равна 29 550 кДж/кг. Определить $\Delta H_{сгор}$ углерода в коксе в кДж/моль.

Решение.

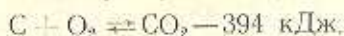


При сгорании 1 кг кокса в нем сгорает $1 \cdot 0,9 \rightleftharpoons 0,9$ кг углерода и выделяется 29 550 кДж тепловой энергии.

Отсюда при сгорании моль углерода (12 г) выделится

$$\frac{900}{29550} = \frac{12}{\Delta H}; \quad \Delta H = \frac{-29550 \text{ кДж} \cdot 12 \text{ г/моль}}{900 \text{ г}} = -394 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 5. Определить теплотворную способность кокса в кДж/кг, содержащего 90% углерода, по уравнению реакции



Решение. По данным задачи составляем пропорцию

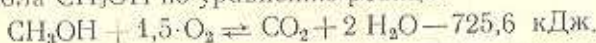
$$\frac{12}{-394} = \frac{1000 \cdot 0,9}{\Delta H_{т. с. т}},$$

отсюда

$$\Delta H_{т. с. т} = \frac{-394 \text{ кДж/моль} \cdot 1000 \cdot 0,9}{12 \text{ г/моль}} = -29550 \text{ кДж/кг.}$$

Так как 900 г углерода, дающие это количество теплоты, содержатся в 1 кг кокса, конечный результат должен быть в кДж/кг.

Пример 6. Вычислить изменение энтальпии при сгорании 96 г метанола CH_3OH по уравнению реакции



Решение. По уравнению реакции моль метанола (32 г) выделяет 725,6 кДж теплоты.

Так как в 96 г метанола содержится $\frac{96}{32} = 3$ моль, то количество теплоты

$$\Delta H = -725,6 \cdot 3 = -2176,8 \text{ кДж.}$$

Пример 7. Сколько тепловой энергии потребуется для нагревания 10 кг водорода от 100 до 600°C?

Решение. Из справочника находим теплоемкость водорода:

$$\text{при } 100^\circ \text{C} \quad C_{H_2} = 29 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}};$$

$$\text{при } 600^\circ \text{C} \quad C_{H_2} = 29,37 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град};$$

$$\Delta H_{100} = C \cdot m \cdot t = 29 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} \cdot 10 \text{ кг} \cdot 100^\circ = 29000 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{600} = C_1 \cdot m \cdot t_1 = 29,37 \cdot 10 \cdot 600 = 176220 \text{ кДж};$$

$$\Delta H = \Delta H_{600} - \Delta H_{100} = 176220 - 29000 = 147220 \text{ кДж}.$$

11.2. Вычисление теплоты образования химического соединения

Теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}$ — это изменение энтальпии в процессе образования моль сложного вещества из простых веществ, наиболее устойчивых при стандартных условиях.

Теплота образования обычно рассчитывается для стандартных условий ($P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $T = 298 \text{ К}$) и обозначается ΔH°_{298} или $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ (приложение, табл. 1,2).

Теплота образования вещества измеряется в кДж/моль.

Теплота образования простого вещества при стандартных условиях принимается равной нулю.

Теплота разложения химического соединения численно равна теплоте его образования из элементов, но обратна по знаку:

$$\text{для воды (пара)} \quad \Delta H^\circ_{\text{обр}} = -241,9 \text{ кДж/моль};$$

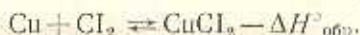
$$\text{для воды (жидк.)} \quad \Delta H^\circ_{\text{обр}} = -285,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{для воды (пара)} \quad \Delta H^\circ_{\text{разл.}} = 241,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{для воды (жидк.)} \quad \Delta H^\circ_{\text{разл.}} = 285,9 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 1. При образовании 8,1 г хлорида меди (II) выделилось 13,4 кДж тепла. Вычислить теплоту образования $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ хлорида меди.

Решение.



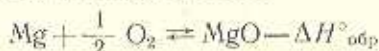
Так как моль CuCl_2 равен 134,5 г/моль,

$$\frac{-\Delta H^\circ_{\text{обр}}}{13,4} = \frac{134,5}{8,1};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}} = - \frac{13,4 \text{ кДж} \cdot 134,5 \text{ г/моль}}{8,1 \text{ г}} = -222,5 \text{ Дж/моль}.$$

Пример 2. При сжигании 6,08 г магния выделилось 152,9 кДж тепла. Вычислить изменение энтальпии образования MgO в кДж/моль.

Решение. Из уравнения реакции



следует

$$\frac{-\Delta H^\circ_{\text{обр}}}{\text{моль-ат Mg}} = \frac{152,9}{6,08}.$$

Моль — атом Mg равен 24,32 г/моль-ат.

Отсюда

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = \frac{152,9 \text{ кДж} \cdot 24,32 \text{ г/моль-ат}}{6,08 \text{ г}} = -611,6 \text{ кДж/моль-ат.}$$

По уравнению реакции из 1 моль-атома магния получается моль MgO. Отсюда вытекает, что $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, равная $-611,6$ кДж/моль-ат, рассчитанная для магния, может быть отнесена и к моль MgO, то есть $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ для MgO также равна $-611,6$, но в кДж/моль.

Пример 3. Теплота образования углекислого газа равна 394 кДж/моль. Сколько сожжено углерода, если выделилось 3940 кДж тепла?

Решение.

$$\frac{394 \text{ кДж}}{3940 \text{ кДж}} = \frac{1 \text{ моль}}{X \text{ моль}}; \quad X = \frac{3940}{394} = 10 \text{ моль.}$$

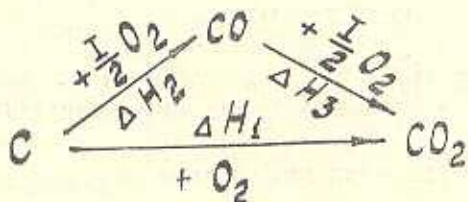
Сожжено 10 моль углерода, или $10 \times 12 = 120$ г.

II.3. Определение изменения энтальпии реакции по стандартным теплотам образования

Определение изменения энтальпии реакции по стандартным теплотам образования основывается на термохимическом законе, впервые открытом русским химиком академиком Г. И. Гессом в 1840 году.

Тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции ΔH_p зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

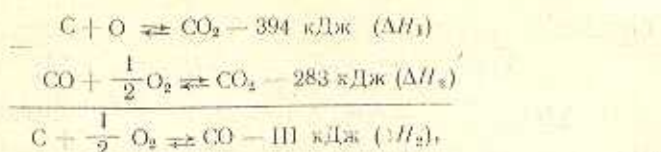
Тепловой эффект (изменение энтальпии) химического процесса определяется суммой тепловых эффектов (изменений энтальпий) отдельных стадий.



По закону Гесса

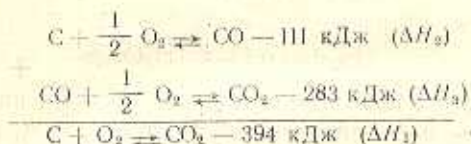
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (5)$$

Зная тепловые эффекты двух стадий, можно найти тепловой эффект третьей стадии. Например:



то есть $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$,

или



Таким образом, термодинамические уравнения можно и складывать и вычитать.

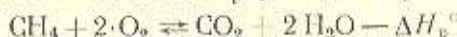
Чаще всего для расчетов используется не сам закон Гесса, а его следствие:

тепловой эффект реакции, выраженный через изменение энтальпии, равен сумме изменения стандартных энтальпий образования продуктов за вычетом суммы изменения стандартных энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H_p^\circ = \sum \Delta H_{\text{пр}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{исх}}^\circ. \quad (7)$$

Суммирование ΔH° продуктов и ΔH° исходных веществ производится с учетом числа, моль, участвующих в реакции (в соответствии с уравнением).

Пример 1. Вычислить ΔH_p° реакции горения метана



по ΔH° образования участвующих в ней веществ (приложение, табл. 3).

Решение.

$$\begin{aligned} \Delta H_p^\circ &= \sum \Delta H_{\text{пр}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{исх}}^\circ, \\ \Delta H_p^\circ &= -394 + 2 \cdot (-242) - (-75) = -803 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 2. Вычислить ΔH_p° образования пропана C_3H_8 по реакции горения



Решение.

$$\begin{aligned} \Delta H_p^\circ &= \sum \Delta H_{\text{пр}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{исх}}^\circ, \text{ т. е.} \\ -2254 &= (3 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ + 4 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - \Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8}^\circ. \end{aligned}$$

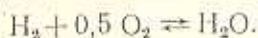
Отсюда

$$\Delta H_{C_3H_8}^\circ = (3 \cdot \Delta H_{CO_2}^\circ + 4 \cdot \Delta H_{H_2O}^\circ) + 2254;$$

$$\Delta H_{C_3H_8}^\circ = 3 \cdot (-394) + 4 \cdot (-242) + 2254 = 104 \text{ кДж.}$$

Пример 3. Вычислить ΔH_p° взаимодействия 0,1 моль водорода с 0,1 моль кислорода, если энтальпия образования воды H_2O (ж) равна -286 кДж/моль.

Решение.

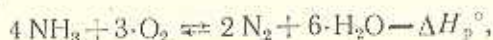


1 моль водорода взаимодействует с 0,5 моль кислорода. Значит, 0,1 моль H_2 будет взаимодействовать только с 0,05 моль кислорода. По данным задачи кислород взят в избытке, поэтому расчет ведется по водороду.

Из моль водорода получается 1 моль воды. Отсюда из 0,1 моль водорода образуется 0,1 моль воды, поэтому

$$\Delta H_p^\circ = 0,1 \cdot (-286) = -28,6 \text{ кДж.}$$

Пример 4. Вычислить ΔH_p° реакции и $\Delta H_{обр}^\circ$ образования аммиака:



если известно, что при образовании 4,48 л азота, измеренного при нормальных условиях, выделилось 163,68 кДж тепла.

Решение. По уравнению реакции образуется 2 моль азота, то есть 44,8 л.

Отсюда

$$\frac{-\Delta H_p^\circ}{163,68} = \frac{44,8}{4,48};$$

$$\Delta H_p^\circ = -\frac{163,68 \text{ кДж} \cdot 44,8 \text{ л}}{4,48 \text{ л}} = -1636,8 \text{ кДж.}$$

Изменение энтальпии образования аммиака находим из соотношения

$$\Delta H_p^\circ = 6 \cdot \Delta H_{H_2O}^\circ - 4 \Delta H_{NH_3}^\circ,$$

Откуда

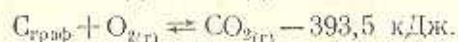
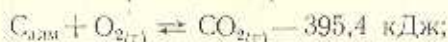
$$\Delta H_{NH_3}^\circ = \frac{6 \cdot \Delta H_{H_2O}^\circ - \Delta H_p^\circ}{4} = \frac{6 \cdot (-242) + 1636,8}{4} = \frac{184,8}{4} = 46,2 \text{ кДж.}$$

Пример 5. Стандартные энтальпии жидкой и парообразной воды равны -286 и -242 кДж/моль. Вычислить изменение энтальпии в процессе парообразования моль воды.

Решение. Изменение энтальпии парообразования

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{(г)}}^{\text{обр}} - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{(ж)}}^{\text{обр}} = -242 + 286 = 44 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 6. Вычислить ΔH° превращения алмаза в графит, если известны ΔH° реакций горения:



Решение. Разность изменения энтальпий реакций горения и дает теплоту превращения алмаза в графит:

$$\Delta H^\circ = -395,4 - (-393,5) = -1,88 \text{ кДж/моль-атом.}$$

Пример 7. Стандартные энтальпии черной и серой аллотропных модификаций сурьмы равны -698 и $-708,1$ кДж/моль-атом. Вычислить изменение энтальпии в процессе

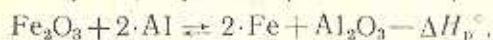


Решение:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (\Delta H_{\text{Sb}}^\circ)_{\text{сер}} - (\Delta H_{\text{Sb}}^\circ)_{\text{черн}} = \\ &= -708,1 - (-698) = -10,1 \text{ кДж/моль-атом.} \end{aligned}$$

Пример 8. Вычислить изменение энтальпии при сгорании 2140 г термита (смеси порошков Fe_2O_3 и $2\cdot\text{Al}$).

Решение. Горение термита протекает по реакции



Тепловой эффект этой реакции

$$\begin{aligned} \Delta H_p^\circ &= \sum \Delta H_{\text{пр}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{исх}}^\circ = \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ - \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ = \\ &= -1678 - (-825) = -853 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Условная масса термита

$$\mu = 2 \cdot 27 + 160 = 214 \text{ г.}$$

Таким образом, при сгорании 214 г термита выделяется 853 кДж теплоты; при сгорании 2140 г — 8530 кДж.

II.4. Вычисление энергии связи

Для вычисления энергии связи $\Delta H_{\text{св}}$ надо знать теплоту образования газообразного соединения из отдельных атомов, то есть атомарную теплоту образования $\Delta H_{\text{ат}}^\circ$.

Находить $\Delta H_{\text{ат}}^\circ$ удобнее всего по энтальпийной диаграмме, построенной с соблюдением масштаба в виде энергетических

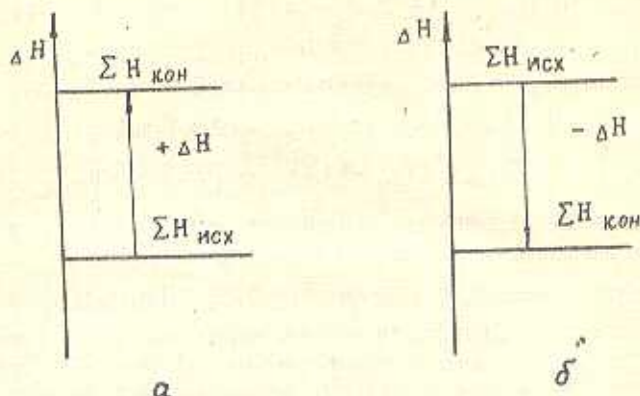


Рис. 1. Энтальпийная диаграмма:
 а — эндотермический процесс ($\Delta H_p > 0$);
 б — экзотермический процесс ($\Delta H_p < 0$).

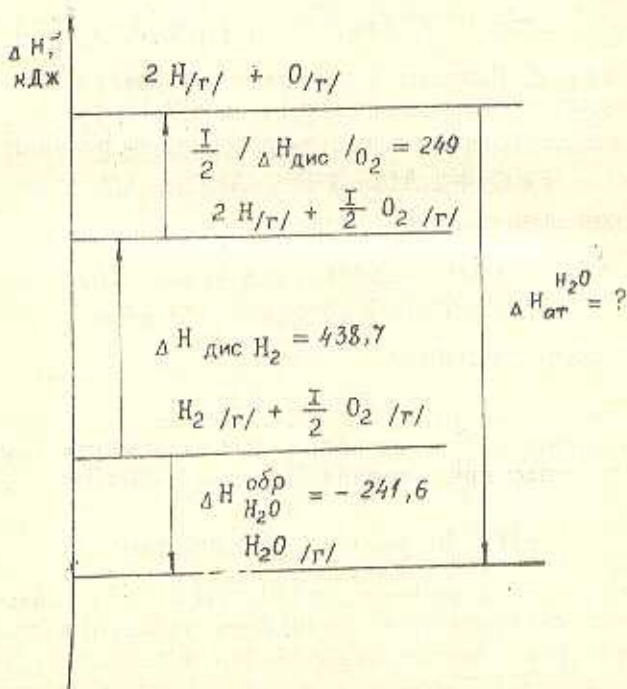


Рис. 2. Энтальпийная диаграмма для расчета $(\Delta H_{обр}^{\circ})_{H_2O_2}$

лестниц, на каждой из которых откладываются энтальпии рассматриваемых соединений.

Для экзотермических процессов направление на диаграмме принимается сверху вниз, для эндотермических — снизу вверх (рис. 1).

Пример 1. Вычислить энергию связи Н—О в молекуле воды, исходя из данных энтальпийной диаграммы (рис. 2).

Решение. На диаграмме представлены изменения энтальпии в процессах образования воды как из молекулярного, так и из атомарного кислорода и водорода, а также изменение энергии в процессах разложения (диссоциации) водорода и кислорода на атомы $\Delta H_{\text{дис}}$.

На основании данных энтальпийной диаграммы и закона Гесса,

$$-\Delta H_{\text{ат}}^{\circ} = (\Delta H_{\text{дис}}^{\circ}) \text{H}_2 + \frac{1}{2} (\Delta H_{\text{дис}}^{\circ}) \text{O}_2 - (\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}) \text{H}_2\text{O};$$

$$-\Delta H_{\text{ат}}^{\circ} = 438,7 + \frac{1}{2} \cdot 498 - (-241,6) = 929,3 \text{ кДж/моль.}$$

Откуда

$$\Delta H_{\text{О-Н}}^{\text{св}} = \frac{1}{2} (\Delta H_{\text{ат}}^{\circ}) = \frac{-929,3}{2} = -464,63 \text{ кДж.}$$

Пример 2. Вычислить энергию связи С—Н в молекуле метана CH_4 , если теплота образования метана из элементов составляет 1430,56 кДж/моль.

Решение. В молекуле CH_4 за счет гибридизации орбиталей все связи равноценны. Значит, энергия одной С—Н-связи

$$\Delta H_{\text{С-Н}}^{\text{св}} = \frac{-1430,56}{4} = -357,64 \text{ кДж.}$$

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ (ЭНТРОПИЯ)

III.1. Понятие энтропии

Энтропия отражает движение частиц вещества, является мерой неупорядоченности (или степени беспорядка) системы и описывается уравнением Больцмана

$$S = k \cdot \ln \omega = \frac{R}{N} \ln \omega, \quad (8)$$

где k — константа Больцмана, равная $\frac{R}{N}$;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град;

N — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$;

ω — термодинамическая вероятность состояния вещества, то есть число микросостояний, с помощью которого характеризуется данное макросостояние системы.

Энтропия зависит от природы вещества, его агрегатного состояния, структуры и т. д. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связи между атомами и т. п.

Процессы конденсации, кристаллизации, сжатия, упрочения связей, полимеризации и т. д., связанные с упорядочением системы, ведут к уменьшению энтропии, то есть чем выше упорядоченность системы, тем меньше значение энтропии.

Энтропия уменьшается с понижением температуры и растет с ее повышением. Для малого интервала температур эта закономерность описывается простой зависимостью:

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \Delta T. \quad (9)$$

Измеряется энтропия в Дж/моль · град. Старая размерность энтропии — энтропийная единица (э. е.) Она равна 1 кал/моль · град.

$$1 \text{ э. е.} = 4,187 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Не случайно энтропия имеет размерность, одинаковую с теплоемкостью (кал/г · град, Дж/г · град). Величина стандартной энтропии S° рассчитывается по изменению теплоемкости вещества при его нагревании от температуры 0 до 298 К. При температуре 0 К энтропия вещества равна нулю, так как при этом условии атомы и молекулы в кристалле почти неподвижны, их расположение в кристаллической структуре характеризуется максимальным порядком.

Стандартные энтропии для всех веществ не равны нулю.

Наименьшее значение энтропии имеет алмаз — самый твердый из природных минералов с наиболее упорядоченной структурой.

III.2. Вычисление изменения энтропии в химических процессах

Энтропия так же, как и энтальпия, является функцией состояния, то есть ее изменение (ΔS) зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от пути процесса, поэтому для любой реакции ΔS можно вычислить по закону Гесса:

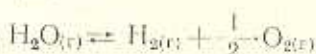
$$\Delta S_{\text{реакт}} = \sum \Delta S_{\text{прод}} - \sum \Delta S_{\text{исх}}. \quad (10)$$

Если $\Delta S_{\text{реакт}} < 0$, продукт реакции более устойчив, чем исходное вещество; если $\Delta S_{\text{реакт}} > 0$, конечные продукты характеризуются большим объемом (при образовании газообразных продуктов) или менее устойчивы, чем исходные.

Самопроизвольные процессы, приводящие к более упорядоченной структуре вещества, как правило, сопровождаются уменьшением энтропии и протекают обычно с выделением энергии. Процессы, приводящие к менее упорядоченной системе, сопровождаются увеличением энтропии и обычно протекают с поглощением энергии.

Часто знак изменения энтропии в процессе можно предсказать в зависимости от состояния участвующих в реакции веществ.

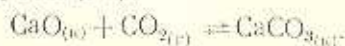
Например, в реакции



химический процесс сопровождается увеличением объема (из 1 моль воды образуется 1 моль водорода и 0,5 моль кислорода), поэтому изменение энтропии в системе должно возрастать, то есть быть положительным.

$$\begin{aligned} \Delta S_p^\circ &= S_{\text{H}_2}^\circ + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^\circ - S_{\text{H}_2\text{O}_{(г)}}^\circ = 130,1 + \\ &+ \frac{1}{2} \cdot 205 - 189 = 44,6 \text{ Дж/моль-град.} \end{aligned}$$

Взаимодействие между кристаллическим оксидом кальция CaO и CO_2 с образованием кристаллического карбоната кальция сопровождается уменьшением объема веществ за счет поглощения оксида углерода (IV):



Можно ожидать, что энтропия системы уменьшится, так как

$$S_{\text{CaCO}_3}^\circ < S_{\text{CaO}}^\circ + S_{\text{CO}_2}^\circ$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \Delta S_p^\circ &= S_{\text{CaCO}_3}^\circ - (S_{\text{CaO}}^\circ + S_{\text{CO}_2}^\circ); \\ \Delta S_p^\circ &= 92,7 - (39,8 + 214) = -161,1 \text{ Дж/моль-град.} \end{aligned}$$

Если реакция протекает без изменения объема системы, предсказать порядок изменения энтропии невозможно, и поэтому ее вычисляют математически.

Необходимо помнить, что любое усложнение молекул приводит к возрастанию энтропии.

Например:

Вещество	Значение S° , Дж/моль·град
WCl_2	129,6
WCl_4	209
WCl_5	275,9
WCl_6	313,5

Чем тверже вещество, тем, как правило, меньше его энтропия. Так, в ряду веществ: висмут, вольфрам и алмаз, твердость которых увеличивается от висмута к алмазу, — значение энтропии должно уменьшаться в этом же направлении.

Вещество	Твердость по Бригеллю, кг/мм ²	Значение S° Дж/моль·град
Висмут	9,0	71,06
Вольфрам	340,0	46,4
Алмаз	2000	8,36

Это объясняется тем, что чем тверже вещество, тем более упорядочена его кристаллическая структура и меньше значение энтропии.

Пример 1. Какой из оксидов железа: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO — будет иметь наибольшее значение энтропии?

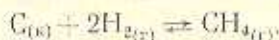
Решение. Самая сложная молекула у смешанного оксида железа Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Видимо, он и будет иметь наибольшее значение S° .

Действительно, S° для Fe_3O_4 наибольшее:

Вещество (оксид железа)	Значение S° Дж/моль·град
$\text{FeO}_{(г)}$	60,8
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(г)}$	87,9
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(г)}$	145,5

Пример с оксидами железа может быть решен в виде обратной задачи. Например, по данным значениям энтропии определить самую сложную структуру или назвать оксид железа с меньшим значением энтропии.

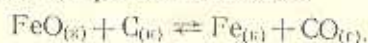
Пример 2. Вычислить изменение энтропии ΔS° реакции



Решение.

$$\Delta S_{\text{рез.ц}}^\circ = S_{\text{CH}_4}^\circ - (2 \cdot S_{\text{H}_2}^\circ + S_{\text{C}}^\circ) = 186 - (2 \cdot 130,1 + 5,7) = 79,9 \text{ Дж/моль·град.}$$

Пример 3. Уменьшением или увеличением будет сопровождаться изменение энтропии в системе



Сделать вывод по уравнению реакции и подтвердить его расчетом.

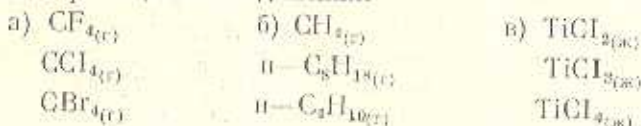
Решение. Так как в результате реакции образуется газообразное соединение — оксид углерода (II), то процесс протекает с увеличением объема. В этом случае энтропия должна возрастать:

$$\Delta S_p^\circ = (S_{\text{CO}} + S_{\text{Fe}}) - (S_{\text{FeO}} + S_{\text{C}}) > 0;$$

$$\Delta S_p^\circ = (197,5 + 27,3) - (60,8 + 5,7) = 158,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град.}$$

Действительно, $\Delta S_p^\circ > 0$.

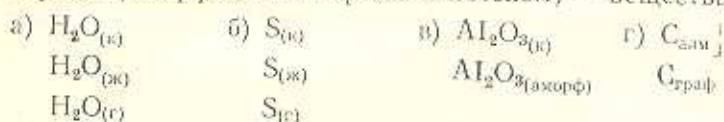
Пример 4. Какие соединения:



имеют наибольшее значение энтропии в приведенных группах веществ?

Ответ. Наибольшее значение энтропии имеют вещества с более высокой молекулярной массой: CBr_4 , $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ и TiCl_4 .

Пример 5. В каком состоянии: газообразном, жидком или твердом (аморфном или кристаллическом) — вещества



имеют наименьшее значение энтропии?

Ответ. Наименьшее значение энтропии имеют вещества в твердом состоянии с наиболее упорядоченной структурой: $\text{H}_2\text{O}_{(т)}$, $\text{S}_{(т)}$, $\text{C}_{\text{алм}}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(г)}$.

Пример 6. Рассчитать термодинамическую вероятность ω для моль атомов углерода, если S_C° равна 5,7 Дж/моль·град. Сравнить искомую величину со значением энтропии.

Решение. Так как $S = k \cdot \ln \omega$,

то

$$\ln \omega = \frac{S \cdot N}{R}; \text{ а } \lg \omega = \frac{S \cdot N}{2,303 \cdot R}.$$

Отсюда

$$\lg \omega = \frac{5,7 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{8,314 \cdot 2,303} = 1,79 \cdot 10^{23},$$

откуда

$$\omega \cong 6,16 \cdot 10^{10^{23}}.$$

По сравнению со значением энтропии величина ω — астрономическая даже для простого вещества. Оперировать такой величиной неудобно, к тому же для характеристики упорядоченности системы достаточно знать только значение энтропии.

IV. ЭНЕРГИЯ ГИББСА (ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ)

IV.1. Энергия Гиббса и возможность протекания реакций

Энергия Гиббса, или изобарно-изотермический потенциал ΔG , — это функция состава и состояния системы, которая отражает влияние внешних факторов и неупорядоченности системы на ее энергосодержание и характеризует химическое средство. Энергия Гиббса является движущей силой процесса и объединяет в одно уравнение энтальпию и энтропию:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (11)$$

При низких температурах ΔG определяется в основном величиной ΔH , при высоких — вторым членом уравнения — $T\Delta S$.

Первый член уравнения отражает стремление к упорядочению, второй — к беспорядку, в этом проявляется действие диалектического закона единства и борьбы противоположностей.

Реальный процесс основывается на функциях состояния ΔH и $T\Delta S$, для объединения их в общее уравнение они приводятся к одной единице измерения:

$$\Delta G = \Delta H - \frac{T \cdot \Delta S}{1000} \quad (12)$$

или

$$\Delta G = \Delta H \cdot 1000 - T\Delta S. \quad (13)$$

Величина ΔG , измеренная при стандартных условиях, называется стандартной (ΔG_{298}° , ΔG°). Ее значение для простых веществ так же, как и значение энтальпии, равно нулю.

Практически энергия Гиббса может быть вычислена для любой температуры. ΔG зависит не только от температуры, но и от природы вещества и его количества.

Энергия Гиббса — это функция состояния, поэтому

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исх.}} \quad (14)$$

Изобарно-изотермический потенциал является мерой химического сродства, его знак определяет направление процесса:

$\Delta G = 0$ — система в равновесии;

$\Delta G < 0$ — возможен самопроизвольный процесс в прямом направлении;

$\Delta G > 0$ — процесс невозможен в прямом направлении, возможен в обратном.

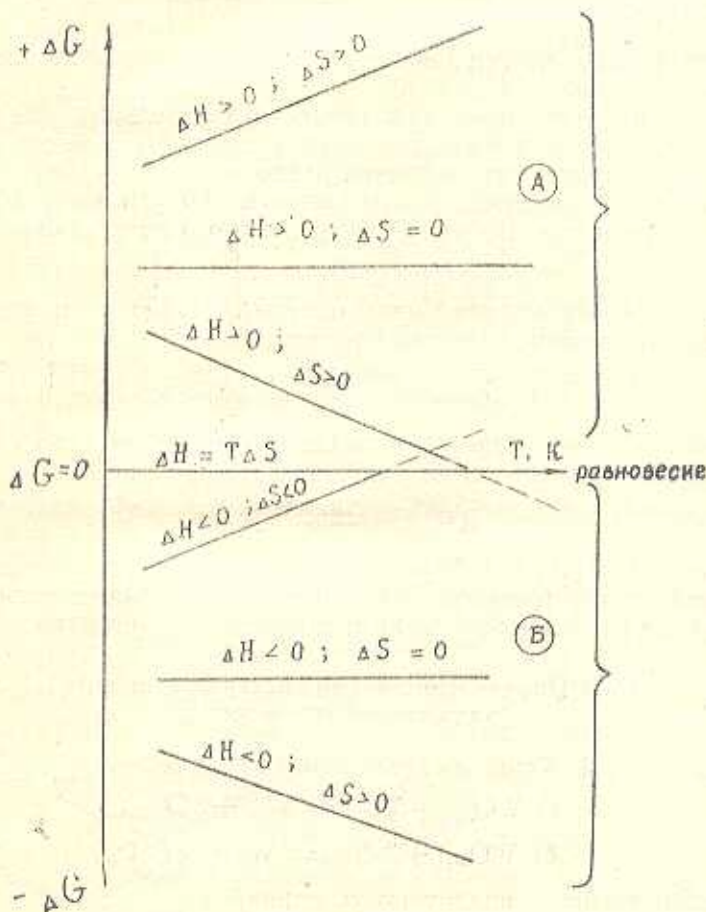


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса от температуры и возможность протекания реакции:

а — зона невозможных процессов; б — зона возможных процессов

Невозможные процессы

$\Delta G > 0$, если

- а) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$;
- б) $\Delta H > 0$, $\Delta S = 0$;
- в) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$;

последний процесс при высоких температурах может стать возможным, если

$$|\Delta H| < |T\Delta S|$$

Возможные процессы

$\Delta G < 0$, если

- а) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$;
- б) $\Delta H < 0$, $\Delta S = 0$;
- в) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$;

последний процесс при высоких температурах может стать возможным, если

$$|\Delta H| > |T\Delta S|$$

Зависимость энергии Гиббса от температуры можно представить в виде графиков (рис. 3).

Чем меньше значение ΔG (более отрицательно), тем сильнее стремление системы к протеканию данного процесса и тем дальше сам процесс от состояния равновесия.

Химическое равновесие наступает при $\Delta G = 0$, когда не происходит изменения изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta H = T\Delta S. \quad (15)$$

Из этого соотношения можно определить условие равновесия, в частности, равновесную температуру:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H \cdot 1000}{\Delta S}. \quad (16)$$

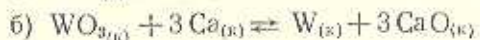
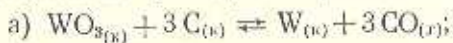
Для любого равновесного изобарно-изотермического процесса можно рассчитать также изменение энтропии по ΔH :

$$\Delta S_{\text{равн}} = \frac{\Delta H \cdot 1000}{T}. \quad (17)$$

Уравнения (16) и (17) необходимы для расчетов равновесных процессов в электрохимии, кинетике, металлургии, а также во многих других отраслях химии и химической технологии.

IV.2. Определение возможности протекания химических процессов

Пример 1. Какая из приведенных реакций —



— возможна при стандартных условиях?

Решение. Для первой реакции:

$$\Delta G_p^\circ = 3 \cdot \Delta G_{\text{CO}}^\circ - \Delta G_{\text{WO}_3}^\circ;$$

$$\Delta G_p^\circ = 3 \cdot (-137) - (-766) = 355 \text{ кДж};$$

$\Delta G_p^\circ > 0$ — реакция невозможна;

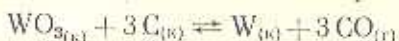
Для второй реакции:

$$\Delta G_p^\circ = 3 \cdot \Delta G_{\text{СаО}}^\circ - \Delta G_{\text{WO}_3}^\circ;$$

$$\Delta G_p^\circ = 3 \cdot (-603) - (-766) = -1043 \text{ кДж};$$

так как $\Delta G_p^\circ \ll 0$, то данная реакция возможна, она самопроизвольно протекает при стандартных условиях и является весьма вероятной, равновесие смещено вправо.

Пример 2. Определить возможность протекания реакции



при температуре 1500 К.

Решение. Вычисляем ΔH_p° и ΔS_p° :

$$\Delta H_p^\circ = 3 \cdot \Delta H_{\text{CO}}^\circ - \Delta H_{\text{WO}_3}^\circ;$$

$$\Delta H_p^\circ = 3(-111) - (-843) = 510 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_p^\circ = (3 \cdot S_{\text{CO}}^\circ + S_{\text{W}}^\circ) - (3 \cdot S_{\text{C}}^\circ + S_{\text{WO}_3}^\circ);$$

$$\Delta S_p^\circ = 3 \cdot 197,5 + 32,6 - (3 \cdot 5,7 + 76,1) = 531,9 \text{ Дж/град.}$$

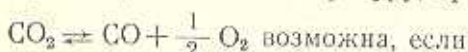
$\Delta H^\circ > 0$ и $\Delta S^\circ > 0$ — реакция невозможна при низких температурах. Находим значение энергии Гиббса при 1500 К:

$$G_{1500}^\circ = \Delta H - \frac{T \Delta S}{1000};$$

$$\Delta G_{1500}^\circ = 510 - \frac{1500 \cdot 531,9}{1000} = 510 - 797,85 = -287,85 \text{ кДж};$$

$\Delta G < 0$ — реакция возможна.

Пример 3. Определить температуру, при которой реакция



$$\Delta H_p^\circ = 283 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta S_p^\circ = 86,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Решение. В обычных условиях реакция невозможна, так как

$$\Delta H_p^\circ > 0 \text{ и } \Delta S_p^\circ > 0. \text{ Проверяем по } \Delta G_p^\circ:$$

$$\Delta G_p^\circ = 283000 - 298 \cdot 86,3 = 257,3 \text{ кДж/моль};$$

$\Delta G_p^\circ > 0$ — в данном направлении в стандартных условиях реакция невозможна.

Определим температуру, при которой данная реакция возможна. Для этого находим равновесную температуру при $\Delta G = 0$:

$$T = \frac{\Delta H_p \cdot 1000}{\Delta S_p} = \frac{283 \cdot 1000}{86,3} \approx 3279 \text{ K.}$$

Равновесная температура равна 3000°C , реакция возможна только выше этой температуры.

Пример 4. Пользуясь графиком зависимости энергии Гиббса от температуры (рис. 4), определить, какими веществами — водородом, кремнием, алюминием или кальцием — можно восстановить Fe_3O_4 до металла при 1000°C ?

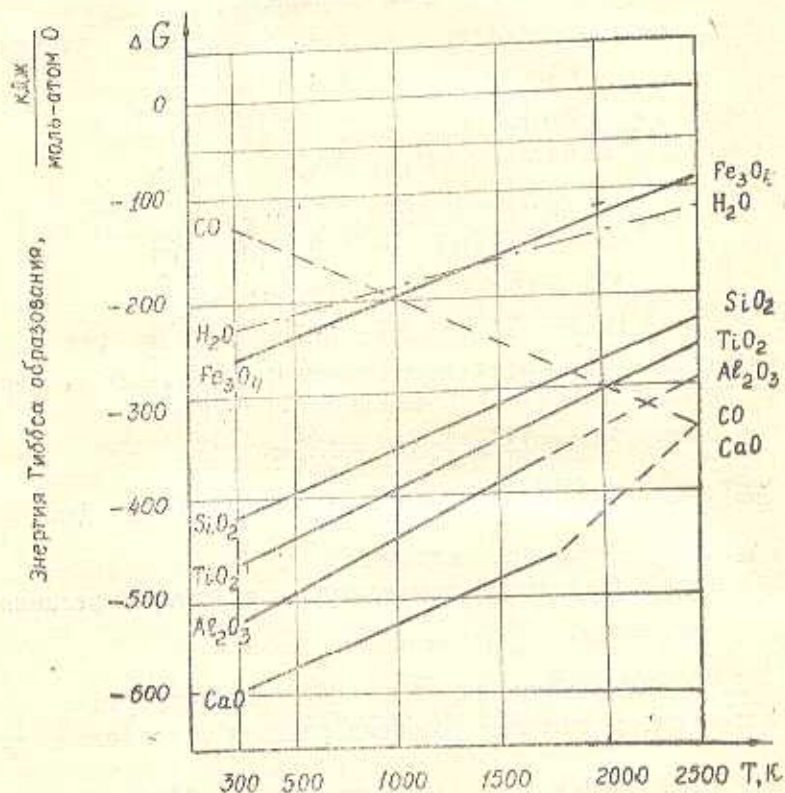


Рис. 4. Энергия Гиббса образования оксидов при различной температуре

Решение. Восстановление Fe_3O_4 возможно любым веществом, оксид которого имеет величину ΔG при данной температуре более отрицательную, чем Fe_3O_4 . Только при этих услови-

ях ΔG реакции восстановления Fe_3O_4 может быть в целом меньше нуля.

Находим из графика величины ΔG при 1273 К для оксидов всех металлов, кремния и воды:

Fe_3O_4	— 180 кДж/моль;
SiO_2	— 335 кДж/моль;
Al_2O_3	— 430 кДж/моль;
CaO	— 510 кДж/моль;
H_2O	— 180 кДж/моль.

Восстановителями могут служить кремний, алюминий, кальций, но не водород.

Пример 5. Пользуясь графиком зависимости энергии Гиббса от температуры (рис. 4), определить примерную температуру восстановления TiO_2 углеродом по уравнению реакции



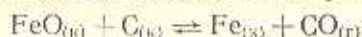
Решение. Примерной температурой восстановления титана из оксида углеродом будет температура, при которой пересекаются кривые зависимости ΔG от температуры для CO и TiO_2 . Выше этой температуры процесс восстановления TiO_2 углеродом возможен. Например, при 2200 К

$$\Delta G_{\text{р}}^{2200} = 2 \cdot \Delta G_{\text{CO}_{(\text{г})}} - \Delta G_{\text{TiO}_{2(\text{к})}};$$

$$\Delta G_{\text{р}}^{2200} = 2 \cdot (-301) - (-284) = -318 \text{ кДж} < 0.$$

Процесс возможен при $T \geq 2200 \text{ К}$.

Пример 6. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции



и указать возможность протекания ее в стандартных условиях.

Решение.

$$\Delta G_{\text{р}}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{прод}}^{\circ} - \sum \Delta G_{\text{исх}}^{\circ};$$

$$\Delta G_{\text{р}}^{\circ} = -137 - (-252) = 115 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G > 0$, то в стандартных условиях реакция невозможна.

IV.3. Расчеты равновесных процессов

Пример 1. Рассчитать изменение энтропии при переходе моль железа из твердого состояния в жидкое при температуре 1530°C, если теплота плавления железа 322 кДж/кг.

Решение. $322 \text{ кДж/кг} = 322 \text{ Дж/г}$. Пересчитаем теплоту плавления на моль железа (56 г/моль):

$$322 \cdot 56 = 18032 \text{ Дж/моль} = 18,03 \text{ кДж/моль}.$$

Согласно уравнению (17)

$$\Delta S_{\text{разл}} = \frac{\Delta H \cdot 1000}{T} = \frac{18032}{1530 + 273} = 10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Пример 7. Вычислить изменение энтропии при переходе 1 кг воды при 100°C в пар, если теплота парообразования составляет 2260 кДж/кг .

Решение. При испарении воды протекает обратимый изобарно-изотермический процесс.

Отсюда

$$\Delta S = \frac{\Delta H \cdot 1000}{T};$$

$$\Delta S = \frac{2260 \cdot 1000}{273 + 100} = \frac{2260000}{373} = 6060 \text{ Дж/кг} \cdot \text{град}.$$

В пересчете на моль воды (18 г/моль)

$$\Delta S = \frac{6060 \cdot 18}{1000} = 109 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Пример 8. Вычислить теплоту парообразования в кДж/моль и в кДж/кг , если изменение энтропии при переходе воды в пар при 100°C составляет $109 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$.

Решение. Из уравнения (17) находим ΔH :

$$\Delta H = \frac{T \Delta S}{1000}.$$

Отсюда

$$\Delta H = \frac{(273 + 100) \cdot 109}{1000} = 40,66 \text{ кДж/моль}.$$

В пересчете на 1 кг

$$\Delta H = \frac{40,66 \cdot 1000}{18} = 2260 \text{ кДж/кг}.$$

V. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИКИ С ДРУГИМИ РАЗДЕЛАМИ ХИМИИ

Законы термодинамики могут быть применены в различных разделах химии благодаря простоте и универсальности метода расчета.

Закон Гесса, например, может быть использован в различных термохимических процессах, связанных с изменением таких величин, как потенциал ионизации, сродство к электрону, энергии кристаллической решетки, теплота гидратации и др.

Термодинамические характеристики позволяют объяснить некоторые важные процессы в химической кинетике, электрохимии, динамике растворов и т. д.

V.1. Термодинамические расчеты в разделе «Кинетика химических реакций»

Степень протекания химических реакций можно характеризовать по константе равновесия. Если ее значение мало, то степень протекания реакции незначительна. Большое значение константы равновесия говорит о том, что реакция протекает с большой степенью превращения.

Константу равновесия легко рассчитать по значению энергии Гиббса. Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия простым соотношением:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K, \quad (18)$$

где $R = 8,314$ Дж/моль · град.

Отсюда

$$\Delta G = -8,314 \cdot 2,3 \cdot T \cdot \lg K = -19,12 \cdot T \cdot \lg K.$$

При $T = 298$ К

$$\Delta G^\circ = -19,12 \cdot 298 \cdot \lg K = -5697,8 \cdot \lg K \text{ (Дж)} = -5,7 \lg K \text{ кДж};$$

$$\Delta G^\circ = -5,7 \lg K \text{ кДж}. \quad (19)$$

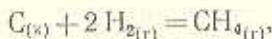
Из уравнения (11) имеем:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Отсюда

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{19,12 T} = -\frac{\Delta H}{19,12 T} + \frac{\Delta S}{19,12}. \quad (20)$$

Пример 1. Рассчитать константу равновесия реакции синтеза метана из углерода и водорода, осуществляемого при 1300°C :



если $\Delta H_p^\circ = -75$ кДж/моль; $\Delta S_p^\circ = -79,9$ Дж/моль · град.

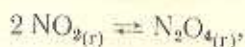
Решение.

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H_p}{19,12 \cdot T} + \frac{\Delta S}{19,12};$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= -\frac{75000}{19,12 \cdot 1573} + \frac{79,9}{19,12} = \\ &= -2,49 - 4,18 = -6,67 = 7,33. \end{aligned}$$

Потенцируя, находим, что $K_p = 2,14 \cdot 10^{-7}$.
 Малое значение константы равновесия говорит о том, что степень протекания реакции невелика.

Пример 2. По изменению энергии Гиббса определить направление процесса димеризации NO_2 , константу равновесия при 0°C и 100°C $T_{\text{равн}}$ в системе



если $\Delta H_p^\circ = -58,2$ кДж/моль; $\Delta S_p^\circ = -176,9$ Дж/моль·град.

Решение. 1. При 0°C (273 K)

$$\Delta G_{273} = -58200 + 273 \cdot 176,9 = 9906 \text{ Дж.}$$

Отсюда

$$\lg K_p = \frac{9906}{19,12 T} = \frac{9906}{19,12 \cdot 273} = -4,9;$$

$$K_p = 79.$$

2. При 100°C ($273 + 100 = 373 \text{ K}$)

$$\Delta G_{373} = -58200 + 373 \cdot 176,9 = 7783,7 \text{ Дж.}$$

$$\lg K_p = \frac{7783,7}{19,12 \cdot 373} = 1,09;$$

$$K_p = 12,3.$$

Уменьшение константы K_p от 79 при 0°C до 12,3 при 100°C говорит о том, что при нагревании происходит смещение равновесия реакции в сторону образования NO_2 , то есть влево. Понижение температуры приводит к смещению равновесия вправо.

При $\Delta G = 0$ определяем условие равновесия, то есть равновесную температуру:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H \cdot 1000}{\Delta S} = \frac{-58200}{-176,9} = 329 \text{ K,}$$

равновесие реакции наступает при 329 K , или 56°C .

Таким образом, по величине и знаку энергии Гиббса можно определить направление процесса в обратимых реакциях, найти константу равновесия, не прибегая к измерению концентраций реагирующих веществ, вычислить равновесную температуру, а также охарактеризовать степень протекания реакции.

В.2. Вычисление константы равновесия при изменении температуры

Температура оказывает существенное влияние на направление реакции и скорость ее протекания. Зная значение констан-

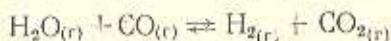
ты равновесия при какой-либо температуре и изменение энтальпии процесса, легко определить константу равновесия при другой температуре по уравнению Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad (21)$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2,3 \cdot 8,314} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{19,12} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (22)$$

Пример 3. Рассчитать константу равновесия реакции



при 4100 К, если $K_{900} = 2,19$, а $\Delta H_p^\circ = -41,8$ кДж.

Решение. Подставим в уравнение Вант-Гоффа

$$\lg K_{1100} = \lg K_1 + \frac{\Delta H^\circ}{19,12} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

значение константы при 900 К (K_1), равное 2,19, и изменение энтропии ΔH_p° :

$$\begin{aligned} \lg K_{1100} &= 2,19 - \frac{41800}{19,12} \left(\frac{1}{900} - \frac{1}{1100} \right) = 0,34 - 2185,9 \times \\ &\times (0,001 - 0,00091) = 0,34 - 0,199 = 0,141; \\ K_p &= K_{1100} = 1,39. \end{aligned}$$

Уменьшение константы равновесия при увеличении температуры до 1100 К говорит о смещении равновесия реакции влево.

Соотношение $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$ (18) является универсальным. Оно применимо к любому равновесию: к диссоциации электролита в растворе, к равновесию между кипящей жидкостью и сухим паром, к равновесию растворенное вещество — насыщенный раствор.

При равновесии между кипящей жидкостью и сухим паром константа равновесия K_p равна давлению пара при данной температуре ($K_p = P_{\text{нас}}$), при равновесии растворенное вещество — насыщенный раствор K_p заменяется концентрацией насыщенного раствора ($K_p = C_{\text{нас}}$).

Уравнение $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$ позволяет найти величину константы равновесия и в электрическом процессе.

VI. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИКИ С ЭЛЕКТРОХИМИЕЙ

Работа гальванического элемента и направление окислительно-восстановительного процесса, протекающего в нем, характеризуются величиной и знаком изобарно-изотермического потенциала ΔG . В свою очередь, величина энергии Гиббса может быть вычислена по значению э.д.с. гальванического элемента.

Э.д.с. и энергия Гиббса связаны между собой простым соотношением:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E, \quad (23)$$

где n — число электронов; отданных или принятых одним атомом или ионом;

F — число Фарадея, равное 96 487 Кл;

E — э.д.с. гальванического элемента, В.

Процесс протекает в системе самопроизвольно, если $\Delta G < 0$. ΔG может быть меньше нуля только в том случае, если э.д.с. будет положительной.

Из уравнений (18) и (23) можно найти

$$\begin{array}{ccc} \boxed{\Delta G = -nFE} & & \boxed{\Delta G = -RT \ln K} \\ \downarrow & & \downarrow \\ \boxed{nFE = RT \ln K} & & \\ \downarrow & & \\ \boxed{\ln K = \frac{nFE}{RT}} & & \\ \downarrow & & \\ \boxed{\lg K = \frac{nFE}{2.3 \cdot RT}} & & (24) \end{array}$$

При $T = 298 \text{ K}$

$$\lg K = n \cdot E \cdot \frac{96487}{2.3 \cdot 8.314 \cdot 298} = 16.9 \cdot n \cdot E. \quad (25)$$

VI.1. Расчет энергии Гиббса по э.д.с. гальванического элемента

Пример 1. Рассчитать ΔG_p реакции, протекающей в гальваническом элементе:



Решение. Рассчитываем э.д.с. гальванического элемента по стандартным электродным потенциалам (в вольтах):

$$E = \varphi_{\text{Hg}_2^+}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$$

$$E = 0,789 - (-0,763) = 1,552 \text{ В};$$

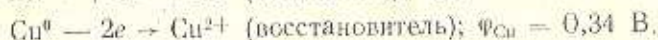
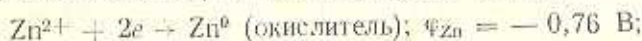
$$\begin{aligned} \Delta G_p &= -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96487 \cdot 1,552 = \\ &= -299496 \text{ Дж} = -299,5 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$\Delta G_p < 0$ — процесс протекает самопроизвольно.

Пример 2. Определить возможность протекания процесса в гальваническом элементе, работающем по схеме



Решение. Предположим, что в данной схеме протекает процесс окисления меди и восстановления цинка:



Находим э.д.с. Она равна разности потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}}$$

$$E = -0,76 - 0,34 = -1,10 \text{ В}.$$

Отсюда

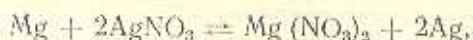
$$\begin{aligned} \Delta G_p &= -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96487 \cdot (-1,1) = 212271,4 \text{ Дж} = \\ &= 212,3 \text{ кДж}, \Delta G_p > 0. \end{aligned}$$

Вывод. В рассматриваемом гальваническом элементе в прямом направлении процесс протекать не может, так как $\Delta G_p > 0$, в этом случае возможен только обратный процесс:



VI.2. Расчет константы равновесия и э.д.с. гальванического элемента

Пример 1. Рассчитать энергию Гиббса и константу равновесия реакции



протекающей в гальваническом элементе.

Решение. Находим э.д.с. (E) Mg—Ag элемента:

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Mg}};$$

$$E = 0,8 - (-2,36) = 3,16 \text{ В.}$$

Определяем $\lg K$ по формуле (25)

$$\lg K = 16,9 \cdot n \cdot E;$$

$$\lg K = 16,9 \cdot 2 \cdot 3,16 = 106,8;$$

$$K_p = 6,3 \cdot 10^{106}.$$

Слишком большое значение константы равновесия говорит о том, что реакция в гальваническом элементе практически необратимо смещена вправо, в сторону прямой реакции.

Этот вывод можно проверить по значению энергии Гиббса.

При $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta G_p^0 = -2,3 \lg K \cdot R \cdot T;$$

$$\begin{aligned} \Delta G_p^0 &= -2,3 \cdot 106,8 \cdot 298 \cdot 8,314 = -608600 \text{ Дж} = \\ &= -608,6 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Полученное значение энергии Гиббса много меньше нуля, что подтверждает вывод, сделанный по константе равновесия.

Из приведенных примеров видно, что величина изобарно-изотермического потенциала (или энергии Гиббса) характеризует реакционную способность вещества, а ее знак — направление любого процесса, в том числе протекающего в гальваническом элементе.

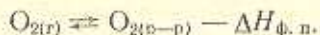
Для осуществления реакции в пущном направлении необходимо подобрать такие условия ее протекания, чтобы изобарный потенциал оказался отрицательным.

VII. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ

VII.1. Изменение энтальпии при растворении

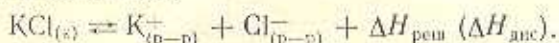
Растворение твердых и газообразных веществ сопровождается изменением их агрегатного состояния.

При растворении газа в жидкости происходит процесс «конденсации» его в растворе, сопровождающийся изменением энтальпии соответствующего фазового перехода $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, имеющей отрицательное значение:



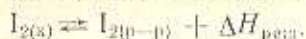
Растворение твердых тел сопровождается разрушением кристаллической решетки, то есть разрывом связей внутри нее.

В кристаллах с ионной решеткой идет распад связей между катионами и анионами:



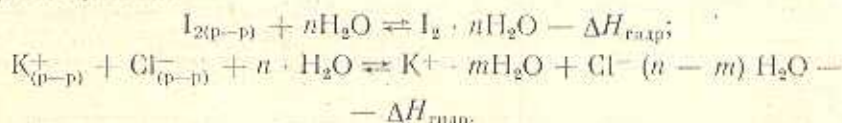
$\Delta H_{\text{реш}}$ в этом случае совпадает с ΔH диссоциации.

При растворении твердых веществ с молекулярным типом решетки идет разрушение межмолекулярных связей:



Оба процесса растворения протекают с затратой энергии, поэтому $\Delta H_{\text{реш}} > 0$.

Одновременно с разрушением кристаллической решетки при растворении протекает процесс гидратации (сольватации) образовавшихся частиц, то есть их взаимодействие с молекулами растворителя:



Процесс гидратации сопровождается значительным выделением энергии, и $\Delta H_{\text{гидр}}$ всегда меньше нуля:

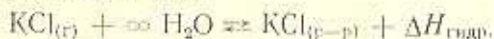
$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{сольв}} < 0.$$

При взаимодействии ионов соли, например KCl, с водой $\Delta H_{\text{гидр}}$ равно сумме изменений энтальпий гидратации катиона и аниона:

$$\Delta H_{\text{гидр}}^{\text{соли}} = \Delta H_{\text{гидр}}^{\text{кат}} + \Delta H_{\text{гидр}}^{\text{анион}}. \quad (26)$$

Теплоту гидратации отдельных ионов определить очень трудно, поэтому находят обычно $\Delta H_{\text{гидр}}$ соли.

Теплота гидратации соли — это изменение энтальпии при переходе одного моля соли из газообразного состояния в бесконечно разбавленный раствор:



Для легкоплавких и летучих солей $\Delta H_{\text{гидр}}$ определяется опытным путем по растворению паров этих солей в растворителе при бесконечном разбавлении раствора.

Для ряда солей $\Delta H_{\text{гидр}}$ можно определить по теплоте растворения или по теплоте гидратообразования.

Теплота растворения — это суммарное изменение энтальпии $\Delta H_{\text{раств}}$, определяемое количеством энергии, выделяющейся или поглощающейся при растворении одного моль вещества в определенном количестве растворителя:

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\text{воз}} = \Delta H_{\text{ф.п}} + \Delta H_{\text{гидр}} \quad (27)$$

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\text{сп}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр}} \quad (28)$$

Суммарный тепловой эффект растворения может быть как положительным, так и отрицательным, а $\Delta H_{\text{гидр}}$ всегда меньше нуля.

Тепловые эффекты процессов растворения могут быть определены для любых температур.

Рассчитанные при $T = 298 \text{ K}$ они являются стандартными и обозначаются $\Delta H_{\text{раств}}$.

Из уравнения (28) можно вычислить $\Delta H_{\text{гидр}}$:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{реш}} \quad (29)$$

но для этого необходимо знать величину $\Delta H_{\text{реш}}$, которую не всегда можно найти, так как процессы разрушения кристаллической решетки и гидратации протекают совместно и трудно разделяемы.

При растворении солей, образующих кристаллогидраты, можно приближенно рассчитать теплоту гидратации по теплоте гидратообразования.

Теплота гидратообразования — это изменение энтальпии при образовании моль гидрата из безводной соли и воды:



Для приведенного процесса $\Delta H_{\text{гидр}}$ примерно равно $-56,9 \text{ кДж/моль}$, то есть теплоте гидратообразования.

VII.2. Энтропия растворения

Аналогично определению теплоты растворения можно найти и изменение энтропии при растворении:

для газов

$$\Delta S_{\text{раств}} = \Delta S_{\text{ф.п}} + \Delta S_{\text{гидр}} \quad (30)$$

для солей

$$\Delta S_{\text{раств}}^{\text{сп}} = \Delta S_{\text{реш}} + \Delta S_{\text{гидр}} \quad (31)$$

В уравнении (31) $\Delta S_{\text{реш}}$ всегда больше нуля, а $\Delta S_{\text{гидр}}$ может быть как положительной, так и отрицательной величиной и поэтому различным образом влияет на энтропию растворения.

Если гидратация сопровождается значительным разрушением структуры растворителя, то энтропия раствора возрастает. Это происходит при гидратации крупных объемистых ионов, таких, как CNS^- , NO_3^- .

Если структура растворителя при гидратации упорядочивается, ΔS падает.

VII.3. Расчет теплот растворения

Пример 1. Используя энтальпийную диаграмму (рис. 5) для определения теплоты растворения LiCl , определить теплоту гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} \text{LiCl}$.

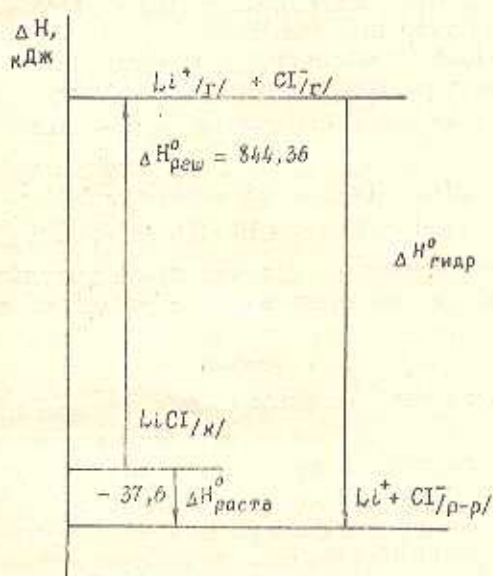


Рис. 5. Диаграмма $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \text{LiCl}$

Решение. По данным диаграммы находим

$$-\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} + \Delta H_{\text{реш}}^{\circ};$$

$$-\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} = -(-37,6) + 844,36 = -881,96 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 2. При растворении в воде 16,1 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ поглощено 3922 Дж теплоты.

Каково изменение энтальпии при растворении кристаллогидрата?

Решение. Изменение энтальпии при растворении — это энергетический эффект, отнесенный к моль растворяемого вещества.

Отсюда

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = \frac{\Delta H \cdot M}{m \cdot 1000};$$

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = \frac{-\Delta H \cdot M}{16,1 \cdot 1000} = \frac{-3922 \cdot 322}{16,1 \cdot 1000} = -78,44;$$

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = -78,44 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3. При растворении 12,6 г HNO_3 в 400 г воды температура растворения повысилась на $3,6^{\circ}\text{C}$. Какова теплота растворения азотной кислоты, если удельную теплоемкость раствора принять равной теплоемкости воды?

Решение. Количество теплоты, выделившейся при растворении,

$$\Delta H^{\circ} = (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HNO}_3}) \cdot c_p \cdot \Delta t;$$

$$\Delta H^{\circ} = (400 + 12,6) \cdot 4,18 \cdot 3,6 = -6209 \text{ Дж.}$$

Теплота растворения — это изменение энтальпии в процессе растворения, рассчитанное на моль вещества, выраженное в кДж/моль:

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = \frac{\Delta H_p \cdot M}{m \cdot 1000} = \frac{6209 \cdot 63}{12,6 \cdot 1000} = -30,9 \text{ кДж/моль.}$$

Решение основывается на расчете вначале изменения теплоемкости в системе, а затем — энтальпии растворения.

Пример 4. При растворении 8,0 г CuSO_4 в 200 мл воды температура повышается на 4°C . Каково изменение энтальпии гидратообразования CuSO_4 , если изменение энтальпии растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 11,5 кДж/моль?

Решение. Суммарная теплота растворения — это изменение теплоемкости в системе в процессе растворения. Его можно рассчитать, исходя из теплоемкости раствора, в данном случае принимаемой за теплоемкость воды (C), равную $4,18 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$:

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\text{сумм}} = \frac{(m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{CuSO}_4}) \cdot C \cdot \Delta t \cdot M_{\text{CuSO}_4}}{m_{\text{CuSO}_4} \cdot 1000};$$

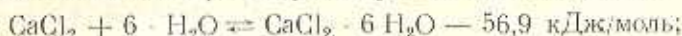
$$\Delta H_{\text{раств}}^{\text{сумм}} = -\frac{(200 + 8) \cdot 4,18 \cdot 4 \cdot 159,6}{8 \cdot 1000} = -69,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{гидр}} &= \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{рем}} = -69,5 - 11,5 = \\ &= -80 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

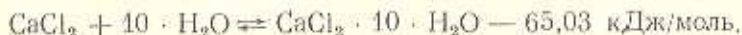
VII.4. Влияние концентрации раствора на $\Delta H_{\text{раств}}$ — изменение энтальпии растворения

Изменение энтальпии процесса растворения какого-либо вещества обычно находится для определенного количества растворителя, так как величина $\Delta H_{\text{раств}}$ зависит как от растворимости вещества, так и от его концентрации в растворе.

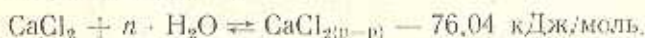
Например, при растворении хлорида кальция в ограниченном количестве воды (число моль растворителя равно шести) изменение энтальпии растворения равно 56,9 кДж/моль:



при увеличении числа моль воды до десяти $\Delta H_{\text{раств}}$ изменяется до — 65,08 кДж/моль:



При увеличении числа моль растворителя до 800 концентрация раствора понижается, что приводит к уменьшению энтальпии до — 76,04 кДж/моль:



Уменьшение $\Delta H_{\text{раств}}$ при разбавлении раствора показывает, что количество выделяемой теплоты увеличивается.

Особенно наглядно зависимость теплоты растворения от степени разбавления раствора можно показать графически на примере растворения в воде серной кислоты (рис. 6).

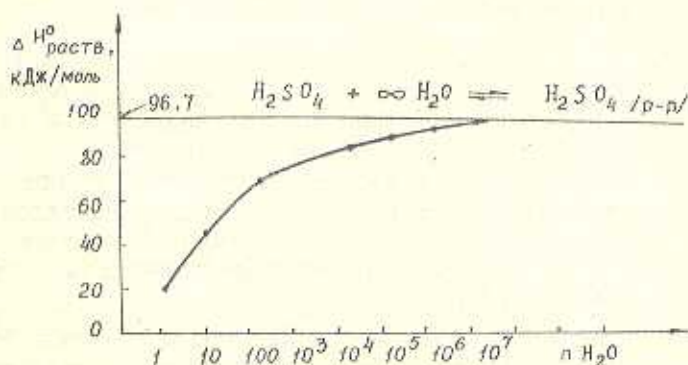


Рис. 6. Зависимость $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ серной кислоты при 25°C от числа моль воды

Пример 1. Рассчитать изменение энтальпии процесса разбавления раствора серной кислоты, содержащей 10 моль воды, в 1000 раз.

Решение. По изменению энтальпии растворения серной кислоты (рис. 6) находим $\Delta H_{\text{раств}}^1$ серной кислоты в 10 моль воды

$$-\Delta H_{\text{раств}}^1 \text{ и в } 10^4 \text{ моль воды} \quad -\Delta H_{\text{раств}}^2;$$

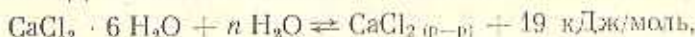
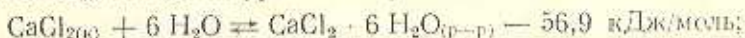
$$\Delta H_{\text{раств}}^1 = -60 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{раств}}^2 = -90 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда изменение энтальпии разбавления H_2SO_4

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{разб}}^0 &= \Delta H_{\text{раств}}^2 - \Delta H_{\text{раств}}^1 = -90 + 60 = \\ &= -30 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Пример 2. Рассчитать изменение энтальпии растворения соли CaCl_2 , исходя из уравнений реакций:



$$(n = 400 \text{ моль})$$

Решение. Изменение энтальпии растворения соли равно сумме изменения энтальпий обеих реакций:

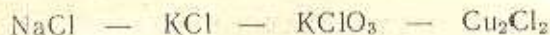
$$\Delta H_{\text{раств}}^0 = -56,9 + 19 = -37,9 \text{ кДж/моль}.$$

VII-5. Влияние температуры и природы компонентов на растворимость веществ и теплоту растворения

Растворение электролита в органической среде более экзотермично, чем в воде. В неводных растворах экзотермичность процесса уменьшается с повышением температуры, в водных — нагревание приводит к более отрицательным значениям $\Delta H_{\text{раств}}$.

Растворимость солей в воде в значительной степени зависит от их природы: почти все соли щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде; галиды серебра, ртути, свинца, таллия, сульфаты щелочноземельных металлов и свинца — труднорастворимы и т. п.

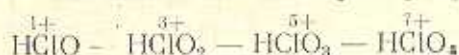
Как показал академик М. Х. Каранетьянц, в ряде случаев для веществ, близких по химической природе, наблюдается определенная зависимость между растворимостью и теплотой растворения. Так, в ряду



растворимость	37,5	34,2	7,3	0,006	г/100 г H ₂ O;
$\Delta H_{\text{раств}}$	5,07	16,23	41,72	53,9	кДж/моль;

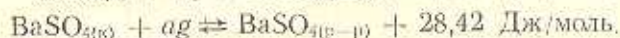
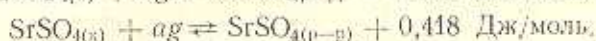
растворимость в воде уменьшается от NaCl к Cu₂Cl₂, а теплота растворения увеличивается.

Изменение степени окисленности хлора в ряду



приводит к росту растворимости от HClO к HClO₄.

Возрастание прочности веществ в ряду CaSO₄ — SrSO₄ — BaSO₄ приводит к уменьшению растворимости:



Изменение энтальпий растворения хлоридов и бромидов щелочных металлов, как установил основоположник советской химической термодинамики М. Х. Карпетьянц [1], находится в определенной линейной зависимости (рис. 7).

Однако для различных по природе веществ в большинстве случаев какой-либо закономерности между растворимостью и теплотой растворения установить не удается.

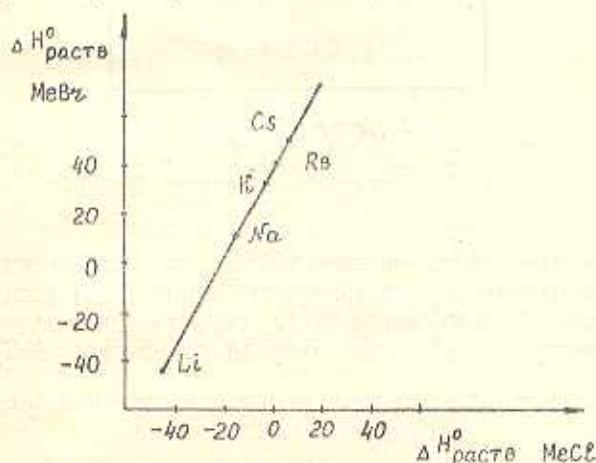


Рис. 7. Взаимосвязь между $\Delta H^{\circ}_{\text{раств}}$ хлоридов и бромидов металлов

VIII. ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ

На диаграмме состояния бинарного сплава с простой эвтектикой (рис. 8) точки ликвидус a , b , c отвечают равновесному состоянию между чистым компонентом и насыщенным им раствором (в расплаве), поэтому можно записать:

$$(T_{пл})_A = \frac{(\Delta H_{пл}^0)_A}{(\Delta S_{пл}^0)_A};$$

$$(T_{пл})_B = \frac{(\Delta H_{пл}^0)_B}{(\Delta S_{пл}^0)_B}.$$

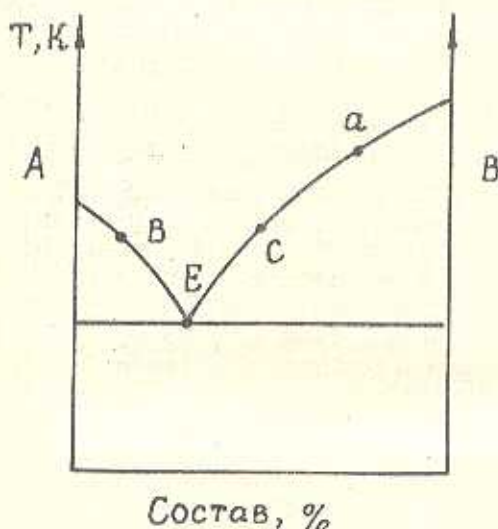


Рис. 8. Диаграмма состояния бинарного сплава с эвтектикой

Решение этих равенств даст точки для линий ликвидус и солидус, по которым можно построить диаграммы состояния бинарных сплавов. Удобнее, однако, строить диаграммы плавокости по зависимости удельной энергии от состава $\Delta G_{уд} = f(C)$.

VIII.1. Анализ изотерм зависимости удельной энергии Гиббса от состава сплава

Изотерма зависимости удельной энергии Гиббса $\Delta G_{уд}$ от состава $\Delta G_{уд} = f(C)$ строится в координатах $\Delta G_{уд}$ — состав (рис. 9).

Для каждого состава рассчитывается $\Delta G_{уд}$ при данной температуре

$$\Delta G_{уд}^T = -R \cdot T \cdot \ln C_{нас} \quad (32)$$

и в виде точки наносится на линию своего состава. Полученные точки соединяются и образуют изотерму.

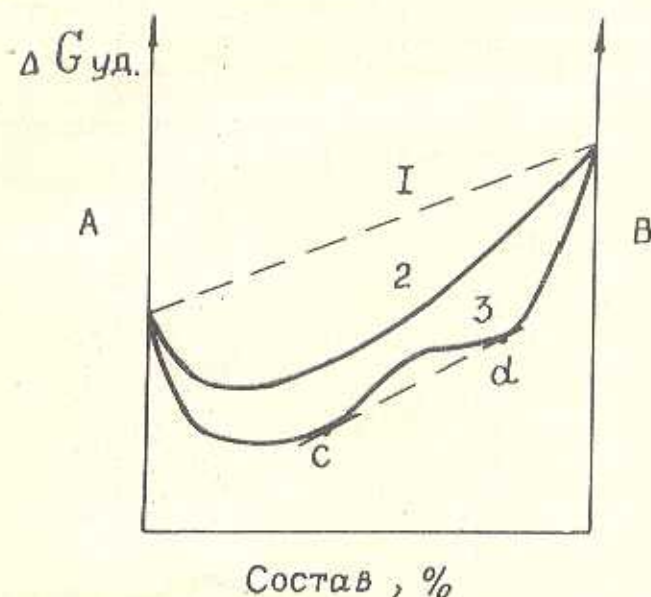


Рис. 9. Зависимость удельной энергии Гиббса от состава $\Delta G_{уд} = f(C)$:

1 — для механической смеси; 2 — для неограниченной растворимости; 3 — для ограниченной растворимости

На рис. 9 представлены три основные изотермы, которые соответствуют трем различным типам бинарных сплавов: с механической смесью компонентов (рис. 9, линия 1); с неограниченной растворимостью (рис. 9, линия 2) и с ограниченной растворимостью (рис. 9 изотерма 3). Участок $c-d$ на линии 3 — область расслоения.

Подготовив необходимое количество изотерм, приступают к построению диаграмм состояния бинарных сплавов. Достоинство термодинамического метода состоит в том, что он позволяет строить диаграммы без снятия экспериментальных кривых охлаждения.

VIII.2. Построение диаграмм состояния по $\Delta G_{уд}^T = f(C)$

Пример 1. Построить диаграмму состояния бинарного сплава с неограниченной растворимостью компонентов по изотермам $\Delta G_{уд}^T = f(C)$.

Решение. 1. Для построения данной диаграммы достаточно иметь 2 изотермы $\Delta G_{уд}^T = f(C)$, рассчитанные для компонентов А и В при температуре

выше температуры кристаллизации $T_{кр}$ наиболее тугоплавкого компонента — кривая твердого раствора (рис. 10, а);

ниже температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента — кривая жидкой фазы (рис. 10, б).

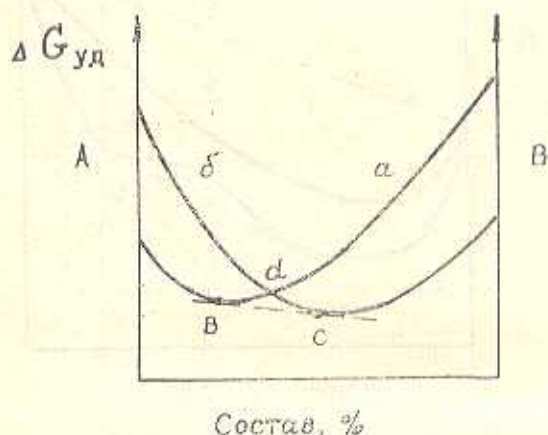


Рис. 10. Изотермы $\Delta G_{уд}^T = f(C)$:

а — кривая твердого раствора; б — кривая жидкой фазы

Точка пересечения кривых d лежит между температурами кристаллизации $T_{кр}$ компонентов А и В. Самые низкие точки (v и c), лежащие на общей касательной к обеим кривым, есть точки начала и конца кристаллизации, по которым строится диаграмма.

2. Построение диаграммы. Откладываем на температурных осях для компонентов А и В их температуры плавления $T_{пл}$ (для чистого вещества), проводим горизонталь, отвечающую температуре T , и проектируем на нее точки v и c (рис. 11).

Соединив точки v и c с точками, отвечающими температурам плавления чистых компонентов, получаем диаграмму состо-

яния бинарного сплава с неограниченной растворимостью компонентов.

Для нахождения диаграмм другого типа необходимо иметь большее количество изотерм, принцип построения диаграмм остается тот же.

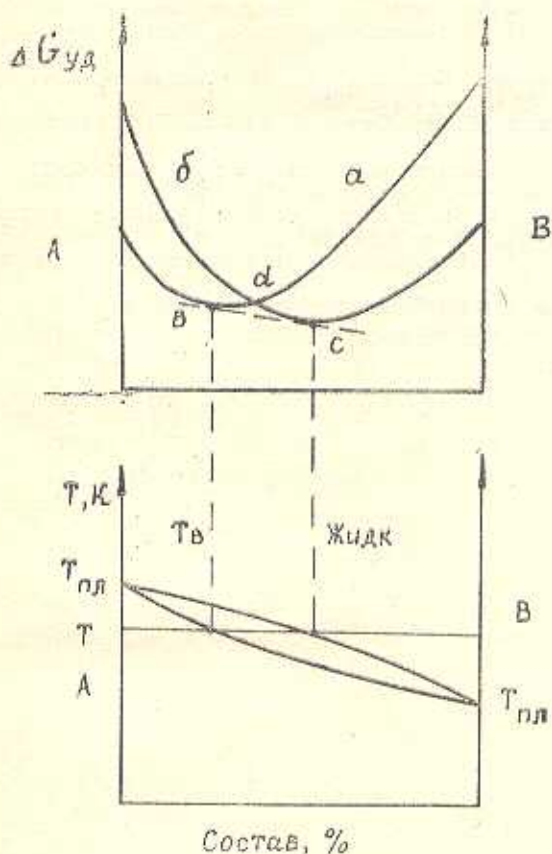


Рис. 11. Построение диаграммы по изотермам

Таким образом, химическая термодинамика позволяет изучать и анализировать все системы, в которых изменение энергии в результате процессов в материальных системах приводит к изменению состава и свойств физических тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карачетьяни М. X. Введение в теорию химических процессов. — М.: Высшая школа, 1975.
2. Глинка И. Л. Общая химия. — Л.: Химия, 1974.
3. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1977.
4. Фрелов В. В. Химия. — М.: Высшая школа, 1979.
5. Павлов Н. Н. Теоретические основы общей химии. — М.: Высшая школа, 1978.
6. Общая химия. Под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Ворченко, Л. С. Гузев, — М.: Изд-во МГУ, 1980.
7. Хомченко Г. П., Севастьянова К. Н. Окислительно-восстановительные реакции. — М.: Просвещение, 1975.
8. Задачи и вопросы по общей химии. Под ред. С. И. Дракина и М. X. Карачетьянца. — М.: Изд-во МХТИ, 1975.
9. Виттинг Л. М., Редницкий Л. А. Задачи и упражнения по общей химии. — М.: Изд-во МГУ, 1977.
10. Абжин Г. Л. Задачи и упражнения по общей химии. — М.: Высшая школа, 1971.
11. Задачник по общей химии для металлургов. Под ред. Б. Г. Коршунова. — М.: Высшая школа, 1977.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Единицы измерения основных термодинамических характеристик

№ п. п.	Характеристика	Обозначение	Единицы измерения	
			в старой системе	в СИ
1	Энтальпия	$\Delta H_{298}^{\circ}, \Delta H^{\circ}$	ккал/моль	кДж/моль
2	Энергия Гиббса	$\Delta G_{298}^{\circ}, \Delta G^{\circ}$	ккал/моль	кДж/моль
3	Энтропия	$S_{298}^{\circ}, S^{\circ}$	э. е.*	Дж/моль·град**

Примечание. * — э. е. — энтропийная единица = 1 ккал/моль·град;

** — Соотношение единиц:

1 ккал = 4,187 Дж;

1 ккал = 4,187 кДж;

1 Э. е. = 4,187 Дж/моль·град

Таблица 2

Единицы измерения тепловых эффектов реакций

№ п. п.	Тепловые эффекты	Обозначение	Единицы измерения	
			в старой системе	в СИ
1	Теплота образования (разложения)	$\Delta H_{\text{обр}} (\Delta H_{\text{разл}})$	ккал/моль	кДж/моль
2	Тепловой эффект реакции (при $P = \text{Const}$)	ΔH_p	ккал	кДж
3	Теплота сгорания	$\Delta H_{\text{сгор}}$	ккал/моль	кДж/моль
4	Теплотворная способность топлива	$\Delta H_{\text{т. с. т}}$	ккал/кг	кДж/кг

Таблица 3

Термодинамические характеристики некоторых веществ
при 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) и 298 К

Вещество	Агрегатное состояние	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·град
Al	к	0	0	28,3
Al ₂ O ₃	к	-1678	-1583	51,0
C	к	0	0	5,7
CH ₄	г	-75	-50,8	186
C ₂ H ₂	г	226,5	209	200,6
CO	г	-111	-137	197,5
CO ₂	г	-394	-395	214
Ca	к	0	0	41,8
CaO	к	-636	-603	39,8
CaCO ₃	к	-1205	-1130	92,7
Cr	к	0	0	23,7
Cr ₂ O ₃	к	-1140	-1060	81,4
Fe	к	0	0	27,3
Fe ₃ C	к	24,9	19,9	101,5
FeO	к	-272	-252	60,8
Fe ₂ O ₃	к	-825	-744	87,9
Fe ₃ O ₄	к	-1120	-1020	145,5
H ₂	г	0	0	130,1
H ₂ O	г	-242	-229	189
H ₂ O	ж	-286	-238	70,2
Mg	к	0	0	32,7
MgO	к	-601	-569	26,9
Ni	к	0	0	29,7
NiO	к	-240	-212	38,1
O ₂	г	0	0	205
Pb	к	0	0	65
PbO	к	-217	-188	66,7
PbS	к	-101	98,7	91,5
S	к	0	0	31,8
SO ₂	г	-359	-305	248
Si	к	0	0	18,8
SiO ₂	к	-905	-851	46,9
Ti	к	0	0	30,7
TiO ₂	к	-1070	-890	50,3
TiCl ₃	ж	-721	-654	140
TiCl ₄	ж	-805	-738	253
W	к	0	0	32,6
WO ₃	к	-843	-766	76,1
Zn	к	0	0	41,7
ZnO	к	-348	-319	43,6
ZnS	к	-206	-201	57,8
NH ₃	г	-46,2	-16,7	192,5
NO ₂	г	33,89	51,83	240,46
N ₂ O ₄	г	9,6	28,23	304
N ₂	г	0	0	194,6
C ₂ H ₆	г	33	—	229,7

СОДЕРЖАНИЕ

Стр

I. Энергетика химических процессов	3
I.1. Понятие энтальпии	3
I.2. Экзо- и эндотермические процессы	5
I.3. Термохимические и термодинамические уравнения	5
II. Основные химико-термодинамические расчеты	6
II.1. Вычисление теплоты сгорания и теплотворной способности топлива	6
II.2. Вычисление теплоты образования химического соединения	9
II.3. Определение изменения энтальпии реакции по стандартным теплотам образования	10
II.4. Вычисление энергии связи	13
III. Термодинамическая вероятность (энтропия)	15
III.1. Понятие энтропии	15
III.2. Вычисление изменения энтропии в химических процессах	16
IV. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)	20
IV.1. Энергия Гиббса и возможность протекания реакций	20
IV.2. Определение возможности протекания химических процессов	22
IV.3. Расчеты равновесных процессов	25
V. Связь термодинамики с другими разделами химии	26
V.1. Термодинамические расчеты в разделе «Кинетика химических процессов»	27
V.2. Вычисление константы равновесия при изменении температуры	28
VI. Связь термодинамики с электрохимией	30
VI.1. Расчет энергии Гиббса по э.д.с. гальванического элемента	31
VI.2. Расчет константы равновесия и э.д.с. гальванического элемента	31
VII. Термодинамика процесса растворения	32
VII.1. Изменение энтальпии при растворении	32
VII.2. Энтропия растворения	34
VII.3. Расчет теплот растворения	35
VII.4. Влияние концентрации раствора на $\Delta H_{\text{раств}}$ — изменение энтальпии растворения	37
VII.5. Влияние температуры и природы компонентов на растворимость веществ и теплоту растворения	38
VIII. Термодинамика сплавов	40
VIII.1. Анализ изотермы зависимости удельной энергии Гиббса от состава сплава	40
VIII.2. Построение диаграмм состояния по $\Delta G_{\text{уд}}^T = f(C)$	42
Литература	44
Приложение	45

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ
И ПОНЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
ДЛЯ РАСЧЕТОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Украинская Людмила Михайловна

Редактор *Е. С. Поздеева*
Корректор *А. В. Анашкина*

Сдано в набор 6.05.82. Подписано в печать 13.12.82.
ЕО 14881. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага обертка белая.
Печать высокая. Гарнитура литературная.
Усл. п. л. 4,1. Уч.-изд. л. 3,8. Тираж 500 экз.
Заказ № 2744. Цена 10 к.
Темплан 1982 г. Поз. 1659.

Политехнический институт. Тольятти, Белорусская, 14.
Обл. тип. им. Мяги. Куйбышев, ул. Венецка, 60.