

ГЛАВА 4

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика представляет собой научную дисциплину, которая изучает 1) переход энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой; 2) энергетические эффекты, сопровождающие химические и физические процессы; 3) возможность и направление самопроизвольного протекания процессов. Наряду с учением о строении вещества термодинамика является теоретической основой современной неорганической химии (*химическая термодинамика*).

4.1. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии. Этот закон выражается равенством

$$Q = \Delta U + A, \quad (2.1)$$

которое означает, что если к системе (веществу или совокупности веществ) подводится теплота Q , то в общем случае она расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A . Под *внутренней энергией* системы U подразумевается общий ее запас (включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию и т. д., т. е. все виды энергии, кроме кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии).

Под работой A имеют в виду работу против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, электрическое или магнитное поле и т. д.). Работу A , совершаемую системой при переходе из состояния 1, характеризуемого объемом V_1 , в состояние 2 (объем V_2), удобно представить в виде суммы

$$A = A' + \int_{V_1}^{V_2} p \, dV, \quad (2.2)$$

где A' - работа против всех сил, действующих на систему, кроме внешнего давления p ;
 V - объем системы.

Если изучаемая система находится только под действием давления, то равенство (2.2) примет вид

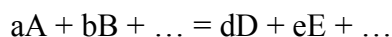
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV. \quad (2.3)$$

В частности, работа, производимая в изобарном процессе ($p = \text{const}$), равна

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V, \quad (2.4)$$

где ΔV — изменение объема системы в процессе.

Для системы, в которой осуществляется химическая реакция, величина ΔV равна разности между суммарными объемами продуктов реакции и исходных веществ. Так, в результате химического процесса, записанного в общем виде (заглавные буквы - вещества, строчные - коэффициенты)



изменение объема системы составит

$$\Delta V = \sum V_{\text{кон}} - \sum V_{\text{исх}} = (dV_D + eV_E + \dots) - (aV_A + bV_B + \dots),$$

где $V_A, V_B, \dots, V_D, V_E$ - мольные объемы веществ A, B, ..., D, E ...; индексы «кон» и «исх» относятся соответственно к продуктам реакции и исходным веществам.

Применительно к изобарному процессу закон сохранения энергии (2.1) запишется так:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (2.5)$$

Сумму внутренней энергии и произведения объема вещества на внешнее давление называют *энтальпией* (эту величину обозначают буквой H):

$$H = U + pV. \quad (2.6)$$

Энтальпия, подобно объему, давлению, температуре и внутренней энергии, является характеристикой состояния системы. Научное и практическое значение имеет изменение энтальпии в ходе процесса, т. е. разность $\Delta H = H_2 - H_1$ (абсолютные значения H неизвестны, так как точно не известна величина внутренней энергий U).

4.2. ТЕРМОХИМИЯ

Химические процессы протекают либо с выделением, либо с поглощением теплоты: первые называются *экзотермическими*, вторые - *эндотермическими*. Количество выделенной (или поглощенной) теплоты называют *тепловым эффектом* процесса. (В дальнейшем ради краткости наряду с термином «тепловой эффект процесса» используется термин «теплота процесса».) Изучением тепловых эффектов химических процессов занимается *термохимия*. Почти все процессы протекают или при постоянном объеме, т. е. в закрытом сосуде, например в автоклаве, или при постоянном давлении, т. е. в открытом сосуде, например в колбе, причем подавляющее большинство процессов проводится при $p = \text{const}$. Изобарный режим (как правило, $p = 101 \text{ кПа}$) наиболее типичен для лабораторных и промышленных процессов. Поэтому обычно рассматривают тепловой эффект при $p, T = \text{const}$, т. е. энтальпию процесса ΔH , характеризующую «теплоспособность системы» в данном процессе (не следует путать ΔH - энтальпию процесса с величиной H - энтальпией системы). В соответствии с (2.6) для изобарного процесса имеем:

$$Q_p = \Delta H = \sum H_{\text{кон}} - \sum H_{\text{исх}}. \quad (2.7)$$

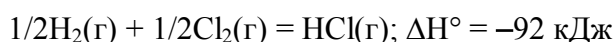
Тепловой эффект изохорных процессов ($V = \text{const}$) равен:

$$Q_V = \Delta U = \sum U_{\text{кон}} - \sum U_{\text{исх}}. \quad (2.8)$$

Из приведенных уравнений видно, что $Q_p \neq Q_v$, таким образом, тепловой эффект реакции зависит от условий ее протекания.

Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре (ΔH процесса), называются *термохимическими*. Тепловой эффект ΔH считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным для экзотермических (рис. 2.1). Значение ΔH реакции (в кДж) записывают после уравнения реакции (через точку с запятой), при этом значение ΔH относят к числу молей веществ, участвующих в реакции, которое указывают стехиометрическими коэффициентами, они бывают не равны 1 и дробными (поэтому слово «моль» в единицах энтальпии кДж/моль опускают). Кроме того, в термохимических уравнениях отмечают состояние веществ: (к) - кристаллическое, (ж) - жидкое, (г) - газообразное, (р) - растворенное (считают, что раствор по свойствам не отличается от предельно разбавленного, если это не так, то указывают концентрацию растворенного вещества). Если специально не оговорено, то энтальпия реакции приводится для стандартной температуры 25°C (298,15 К) и стандартного давления 101 кПа (1 атм), т. е. указывается *стандартная энтальпия* ΔH° . В термохимических уравнениях между системами реагентов и продуктов реакции ставят знак равенства (а не стрелку).

Так, запись



означает, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в 1 моль хлороводорода при 25°C и 101 кПа сопровождается выделением теплоты, равной* 92 кДж.

*В примерах приводятся округленные значения ΔH с точностью до 1 кДж.

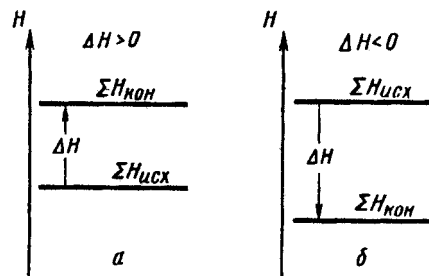


Рис. 2.1. Энтальпийная диаграмма для эндотермического (а) и экзотермического (б) процессов

Изменение энтальпии ΔH может быть найдено не только для химических реакций, но и для других процессов, в частности, для фазовых переходов. *Фаза* - однородная, т. е. имеющая одинаковый состав и свойства во всех своих точках часть системы, отделенная от других частей поверхностями раздела. Например, в растворе с осадком имеются две фазы: твердая - осадок и жидкая - раствор. Понятие фазы не следует смешивать с понятием о веществе. В приведенном примере раствор может состоять из многих веществ, но это одна фаза. *Фазовыми переходами* называют превращения одной фазы в другую. К фазовым переходам относятся такие процессы, как плавление, испарение, возгонка, и обратные процессы - затвердевание, конденсация, сублимация, а также переход кристаллического вещества в другую форму.

На практике для измерения тепловых эффектов применяют калориметры. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд с жидкостью (обычно водой), в котором размещается камера для проведения исследуемой реакции. Вся калориметрическая система окружена оболочкой из плохо проводящего теплоту материала. Если допустить отсутствие теплообмена между калориметром и окружающей средой (для этого изучаемый процесс

нужно проводить как можно быстрее), то выполняется соотношение

$$\Delta H = C\Delta T, \quad (2.9)$$

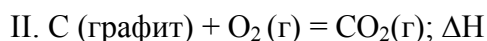
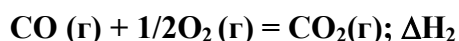
где C - теплоемкость калориметрического сосуда и исследуемого вещества; ΔT - изменение температуры.

Таким образом, тепловой эффект может быть рассчитан по результатам измерения подъема (снижения) температуры в калориметре при известной теплоемкости калориметрической системы.

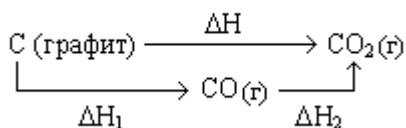
4.3. ЗАКОН ГЕССА

Основной закон термодинамики сформулирован русским ученым Г. И. Гессом (1840 г.): если из данных исходных веществ можно получить различными способами заданные конечные продукты, то независимо от путей получения (например, от вида промежуточных продуктов) суммарный тепловой эффект будет одним и тем же. Таким образом, **тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода исходных веществ к продуктам реакции.**

Закон Гесса справедлив для химических процессов, происходящих при постоянном объеме системы ($V = \text{const}$) или при постоянном давлении ($p = \text{const}$). Предполагается также, что температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова ($T = \text{const}$) и что система не совершает никакой работы, кроме работы против внешнего давления, связанной с изменением объема при $p = \text{const}$). Смысл закона Гесса покажем на примере получения диоксида углерода из графита двумя путями:



Представим эти реакции следующей схемой:



Очевидно

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{или} \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0. \quad (2.10)$$

Это означает, что если все три процесса удовлетворяют требованию $T_{\text{исх}} = T_{\text{кон}}$ и $p_{\text{исх}} = p_{\text{кон}}$, то независимо от того, сгорает графит сразу до CO_2 или сначала образуется CO , а затем CO_2 , тепловой эффект будет одним и тем же. Из (2.10), в частности, следует, что

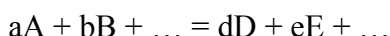
$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2. \quad (2.11)$$

Следовательно, измерив ΔH и ΔH_2 , можно рассчитать величину ΔH_1 , которую опытным путем найти сложно (при сгорании углерода в общем случае получается смесь CO и CO₂ и каким именно образом выделяемая теплота распределяется между CO и CO₂, решить трудно).

Из закона Гесса, который является одним из следствий закона сохранения энергии, вытекает ряд выводов. Наиболее важны из них два: 1) тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования (ΔH_f) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ; 2) тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания (ΔH_c) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

Первое следствие имеет общее значение, второе важно для изучения свойств органических соединений и процессов с их участием.

При алгебраическом суммировании теплот образования (сгорания) следует учитывать стехиометрические коэффициенты в химических уравнениях. Так, для реакции



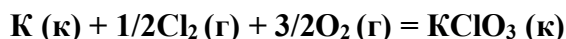
$$\Delta H = [d \Delta H_f(D) + e \Delta H_f(E) + \dots] - [a \Delta H_f(A) + b \Delta H_f(B) + \dots],$$

или

$$\Delta H = [a \Delta H_c(A) + b \Delta H_c(B) + \dots] - [d \Delta H_c(D) + e \Delta H_c(E) + \dots].$$

Для того, чтобы с помощью закона Гесса и его следствий можно было проводить расчет тепловых эффектов процессов, используют строго фиксированные понятия теплоты образования и теплоты сгорания, отнесенные к определенным условиям измерения этих величин.

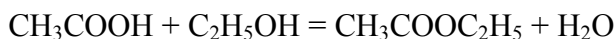
Под *теплотой (энтальпией) образования* понимают тепловой эффект образования 1 моль соединения из простых веществ, обычно находящихся в устойчивом состоянии при 25°C и 101 кПа. Например, графит, ромбическая сера, жидкий бром, белое олово, кристаллический иод представляют собой устойчивые формы соответствующих простых веществ C, S, Br₂, Sn, I₂. Энтальпия образования выбранных простых веществ по определению равна нулю. Так, энтальпией образования KClO₃ будет тепловой эффект реакции:



Далеко не всегда величину ΔH можно определить непосредственно. Так, нельзя провести приведенную реакцию получения KClO₃. Закон же Гесса дает возможность вычислить ΔH этой реакции из энтальпий других процессов [см. выше пример для $\Delta H_f^\circ(CO)$].

Под *теплотой (энтальпией) сгорания* обычно подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до CO₂ (г), H₂O (ж) (продукты окисления остальных элементов определяются конкретно в каждом случае).

Согласно приведенным определениям тепловой эффект реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом (реакция этерификации)



в соответствии с (2.12) и (2.13) равен:

$$\Delta H = [\Delta H_f(CH_3COOC_2H_5) + \Delta H_f(H_2O)] - [\Delta H_f(CH_3COOH) + \Delta H_f(C_2H_5OH)]$$

или

$$\Delta H = \Delta H_c(CH_3COOH) + \Delta H_c(C_2H_5OH) - \Delta H_c(CH_3COOC_2H_5),$$

поскольку $\Delta H_c(H_2O) = 0$

Как уже указывалось, обычно термодинамические величины определяют при *стандартных условиях* - температуре 25°C (298,15 К) и давлении $p = 101$ кПа. Следует различать понятия *стандартные условия* (включающее стандартную температуру 25°C) и *стандартное состояние* вещества при $p = 101$ кПа и любой постоянной температуре. Для растворенных веществ за стандартное состояние принято состояние их в растворе с моляльностью, равной единице; при этом предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Определенные для веществ в стандартном состоянии стандартные энтальпии и другие стандартные термодинамические величины обозначают верхним индексом ($^{\circ}$), нижним индексом указывают температуру, при которой они определены. Например, запись ΔH_{298}° означает, что стандартная энтальпия измерена при 298,15 К (знаки, стоящие после запятой в значении температуры, в индексе часто не указывают), или ΔH_{1000}° - энтальпия определена при 1000 К. *Стандартная энтальпия образования* вещества ΔH_f° - это изменение энтальпии в процессе образования данного вещества в стандартном состоянии из термодинамически устойчивых форм простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях (индекс "f"-сокращение английского слова *formation* - образование).

Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в таблицы; обычно для термодинамических величин приводят определенные при 298,15 К значения*. Составление таких таблиц упрощает расчеты, так как путем комбинации нескольких сот известных величин можно получить значения ΔH° для десятков тысяч реакций, не прибегая к эксперименту.

Если требуется определить тепловой эффект процесса при нестандартных температурах и давлениях, то в первом приближении можно принять, что изменения температуры и давления мало отражаются на величине ΔH . Малую чувствительность ΔH к изменению температуры можно показать на примере реакции



для которой $\Delta H_{500}^{\circ} = 174$ кДж, а $\Delta H_{1500}^{\circ} = 165$ кДж, т. е. при изменении температуры на 1000°C тепловой эффект изменяется всего на 9 кДж.

Энтальпийная диаграмма на рис. 2.2 иллюстрирует влияние температуры на тепловой эффект реакции образования NO (г) из N₂ (г) и O₂ (г). Так как разность энтальпий исходных веществ

*Далее в тексте приводятся значения термодинамических величин, отнесенные к 298,15 К, поэтому для сокращения записи температура не указывается.

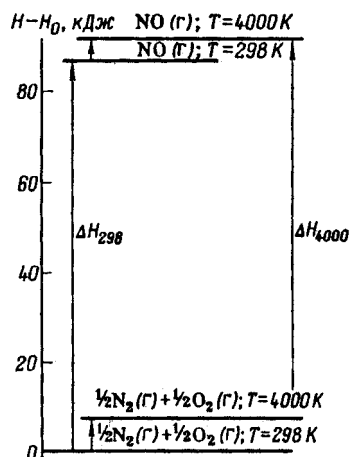


Рис. 2.2. Диаграмма, иллюстрирующая влияние температуры на тепловой эффект реакции $\frac{1}{2} \text{N}_2 (\text{г}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{г}) = \text{NO} (\text{г})$.

ΔH_0 - сумма энтальпий исходных простых веществ при 298 К

N_2 и O_2 при 298 и 4000 К (7 кДж) мало отличается от этой величины для продукта реакции NO (5 кДж), следовательно, расход теплоты на синтез NO при температуре электрической дуги (≈ 4000 К) лишь на 2 кДж меньше теплоты, затрачиваемой на проведение синтеза при комнатной температуре.

Следует, однако, иметь в виду, что при большом перепаде температур нельзя принять приближенное соотношение $\Delta H \approx \text{const}$, для ряда процессов, в частности, для реакций в растворах изменение ΔH с изменением температуры может быть значительным и в узком интервале температур. В общем случае это изменение тем значительнее, чем больше сумма теплоемкостей продуктов реакции отличается от суммы теплоемкостей исходных веществ.

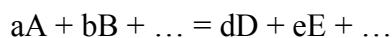
Действительно, при строгом подходе $\Delta H_{T_2} \neq \Delta H_{T_1}$, причем справедливо соотношение, вытекающее из закона Кирхгофа:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_p)_{\text{вх}} dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_p)_{\text{вх}} dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum \Delta C_p dT$$

или, в частности

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (2.14)$$

где ΔC_p - алгебраическая сумма теплоемкостей реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, для реакции

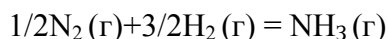


$$C_p = [d(C_p)_D + e(C_p)_E + \dots] - [a(C_p)_A + b(C_p)_B + \dots].$$

Обе суммы в квадратных скобках часто мало отличаются друг от друга, т. е.

$$\Delta C_p \approx 0 \text{ и } \Delta H^{\circ}_{T_2} \approx \Delta H^{\circ}_{T_1} \text{ (} \Delta H^{\circ}_T \approx \Delta H^{\circ}_{298} \text{)}$$

Еще меньшее влияние на ΔH оказывает давление, к тому же на практике возможный интервал давлений обычно сравнительно невелик. Так, для реакции



различие между значениями ΔH при давлениях 101 и 50500 кПа составляет всего $\approx 5\%$.

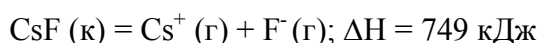
4.4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Химические реакции. Тепловые эффекты химических реакций изменяются в широких пределах. Теплоты образования веществ обычно составляют порядка 80–800 кДж/моль, сравнительно редко снижаясь до 40 и достигая 4000 кДж/моль и более (ΔH°_{298} простых веществ по определению равны нулю). Теплоты сгорания, как правило, больше теплот образования и обычно превышают 400 кДж/моль. Если теплоты сгорания всех веществ отрицательны, то теплоты образования не всегда имеют отрицательное значение. Известны вещества, образование которых связано с поглощением теплоты.

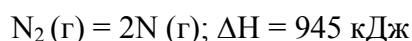
В табл. 2.1 приведены значения стандартных теплот образования. Используя данные таких таблиц, можно проводить различные энергетические расчеты. Так, разность теплот

образования $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ отвечает теплоте парообразования воды $\Delta H^\circ_{298} = 44,01$ кДж/моль.

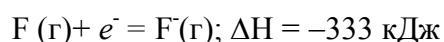
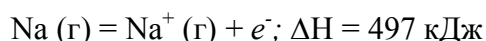
К химическим реакциям можно отнести и процесс распада ионных кристаллов на газообразные ионы, например



Тепловой эффект таких процессов называется *энергией кристаллической решетки*. Практический интерес представляют и реакции диссоциации молекул (радикалов) на атомы или ионы:



К простейшим химическим процессам можно отнести и отрыв электрона от атома и его присоединение к атому, например



Энтальпии этих процессов отвечают соответственно первой энергии ионизации (натрия I_{Na}) и сродству к электрону (фтора E_{F}).

Таблица 2.1. Стандартные теплоты образований некоторых веществ и ионов при 298,15 К

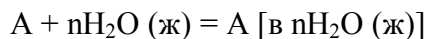
Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{f}}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{f}}$, кДж/моль
AgBr (к)	-100,7	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-241,82
$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{к})$	-506,0	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-285,83
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}, \alpha)$	-1675	$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	-21
$\text{AsCl}_3(\text{ж})$	-315	$\text{HgO}(\text{к}, \text{красный})$	-90,9
$\text{BaSO}_4(\text{к})$	-1458	$\text{Li}^+(\text{г})$	687
C (алмаз)	1,83	$\text{LiCl}(\text{к})$	-408,3
C (графит)	0	$\text{N}(\text{г})$	472,7
$\text{CH}_4(\text{г})$	-74,8	$\text{NO}(\text{г})$	90,2
$\text{CO}(\text{г})$	-110,5	$\text{Na}(\text{г})$	107,7
$\text{CO}_2(\text{г})$	-393,5	$\text{Na}^+(\text{г})$	611
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	226,0	$\text{NaBr}(\text{к})$	-361,4
$\text{CaSO}_4(\text{к})$	-1433	$\text{NaCl}(\text{к})$	-411,1
$\text{CdO}(\text{к})$	-259	$\text{NaF}(\text{к})$	-577
$\text{Cl}(\text{г})$	121,3	$\text{NaI}(\text{к})$	-290,6
$\text{Cl}(\text{г})$	-229,4	$\text{O}(\text{г})$	249,2
$\text{Cs}^+(\text{г})$	460,0	$\text{O}_3(\text{г})$	142
$\text{CsF}(\text{к})$	-555	$\text{OH}^-(\text{г})$	-134,5
$\text{CuSO}_4(\text{р})$	-843,0	$\text{SO}_2(\text{г})$	-296,9
$\text{F}(\text{г})$	79,5	$\text{SrSO}_4(\text{к})$	-1468
$\text{F}^-(\text{г})$	-253,5	$\text{TiN}(\text{к})$	-339
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$	-822,2	$\text{XeF}_4(\text{к})$	-251
$\text{H}(\text{г})$	218,0	$\text{ZnO}(\text{к})$	-350,6
$\text{H}^+(\text{г})$	1536,0	$\text{ZnSO}_4(\text{р})$	-1065
$\text{HCl}(\text{г})$	-92,3		

Таблица 2.2 Стандартные теплоты фазовых переходов некоторых веществ при 298,15 К

Вещество	ΔH° , кДж/моль	Вещество	ΔH° , кДж/моль
Парообразование	$(\Delta H^\circ_{\text{пар}})$	Сублимация	$(\Delta H^\circ_{\text{субл}})$
Ag	251 (2440 К)	BiCl ₃	-116
AsF ₃	35	I ₂	-62
		Tl	-181
	32	Переход из	аморфного состояния
Br ₂	31 (331 К)	в кристаллическое	$(\Delta H^\circ_{\text{кр}})$
	44,0	B ₂ O ₃	-25
H ₂ O	40,9 (373 К)	H ₂ SeO ₄ ·H ₂ O	-20
Плавление	$(\Delta H^\circ_{\text{пл}})$	Sb	-11
AlBr ₃	11 (370,6 К)	Te	-11
BF ₃	2,0 (145 К)	Полиморфное	превращение $(\Delta H^\circ_{\text{пол}})$
SO ₃	23	Al ₂ O ₃	-6
		(куб → монокл.)	
		C (графит → алмаз)	1,8
		Sn (серое → белое)	-2,1

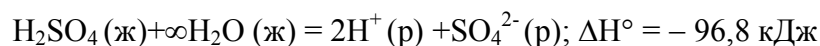
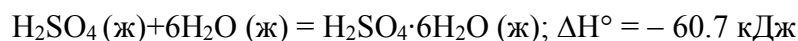
2. Фазовые переходы. Тепловые эффекты процессов перехода из одного агрегатного состояния в другое обычно значительно меньше таковых для химических реакций. В частности, теплоты парообразования (при 101 кПа) имеют значения порядка 40 кДж/моль (реже 100 кДж/моль и более), теплоты плавления, перехода из аморфного состояния в кристаллическое и превращения одной модификации в другую - порядка 4 – 20 кДж/моль. Значения теплот фазовых переходов для ряда веществ приведены в табл. 2.2. Теплоты парообразования велики для тугоплавких (высококипящих) веществ. Так, для вольфрама ($p = 101$ кПа) $\Delta H_{\text{пар}} \approx 770$ кДж/моль.

Таблица 2.3. Теплоты растворения некоторых веществ в воде при 25°C



Вещество	n, моль	ΔH_p , кДж/моль	Вещество	n, моль	ΔH_p , кДж/моль
CH ₃ OH (ж)	∞	-1,5	HF (г)	∞	-60,7
CO ₂ (г)	1600	-19,7	H ₃ BO ₃ (к)	∞	-21,8
CaCl ₂ (к)	100	-74,8	NH ₃ (г)	100	-34,1
CaCl ₂ ·6H ₂ O (к)	400	19,1	NH ₄ Cl (к)	∞	14,8
FeCl ₃ (к)	1000	-132,4	NaCl (к)	200	5,1
HBr (г)	∞	-85,1	NaOH (к)	200	-42,3
HCl (г)	∞	-74,8	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (к)	400	78,5

3. Процессы в растворах. Стандартные теплоты растворения веществ в воде и других растворителях сравнительно невелики и обычно составляют значение порядка 40 кДж/моль. Теплота растворения менее чувствительна к природе веществ, чем теплоты химических процессов. В табл. 2.3 приведены значения теплот растворения ΔH_p некоторых веществ. Указанные значения отвечают процессу растворения 1 моль вещества в определенном количестве растворителя (n моль). Величина ΔH_p зависит от концентрации вещества в растворе. Так, для концентрированного и разбавленного растворов серной кислоты имеем соответственно:



Влияние концентрации на теплоту растворения серной кислоты иллюстрирует рис. 2.3.

Теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием не зависит от их природы, так как взаимодействие кислоты и основания в этом случае сводится к процессу



Иная закономерность наблюдается для нейтрализации слабых кислот или (и) слабых оснований. В этом случае теплота нейтрализации меньше, так как ионизация кислоты (основания) требует затраты энергии.

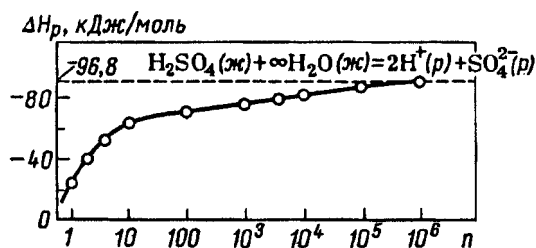


Рис. 2.3. Зависимость теплоты растворения $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ в $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ при 25°C от числа молей воды n

Термохимические расчеты для реакций, протекающих в растворах, целесообразно проводить исходя не из теплот образования молекул, а из теплот образования ионов. Однако измерить теплоты образования отдельных ионов невозможно, так как ионам одного знака всегда сопутствуют ионы противоположного знака. Поэтому при определении теплот образования ионов условились ввести начало отсчета, приняв ΔH_f° одного из ионов за нуль. Нулевой считают стандартную теплоту образования иона $\text{H}^+(\text{p})$. Используя эту величину и зная суммы ΔH_f° для положительных и отрицательных ионов, находят ΔH_f° отдельных ионов в растворе. Для некоторых ионов значения стандартной теплоты образования приведены в табл. 2.4.

Например, взаимодействие KBr и AgNO_3 в водном растворе можно отнести к процессу



и тем самым считать, что тепловой эффект реакции не зависит от природы аниона соли серебра и катиона бромида. Это допущение справедливо при условии, что оба реагента в растворе полностью диссоциированы; последнее обеспечивается при достаточном разбавлении раствора (символ «р» и означает весьма большое разбавление).

4. Некоторые закономерности в изменении теплот образования. В ряду сходных веществ величины ΔH°_f меняются закономерно, поэтому закономерно изменяются и тепловые эффекты аналогичных процессов.

Представление о закономерном изменении теплот образования и сгорания можно получить, проследив изменение этих теплот, например, в гомологических рядах органических соединений, в частности CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , ..., или в ряду соединений, сгруппированных по какому-либо другому признаку. Так, теплота ΔH°_f (ΔH°_c) для высших членов гомологического ряда растет линейно с увеличением молекулярной массы соединения.

Таблица 2.4. Стандартные теплоты образования некоторых ионов в водном растворе при 298,15 К

Ион	ΔH°_f , кДж/моль	Ион	ΔH°_f , кДж/моль
Ag^+	106	Li^+	-278
Br^-	-122	Mg^{2+}	-462
CO_3^{2-}	-677	Na^+	-240
Cl^-	-167	NO_3^-	-207
Cu^{2+}	66	OH^-	-230
F^-	-334	SO_4^{2-}	-909
H^+	0	Zn^{2+}	-147
K^+	-252		

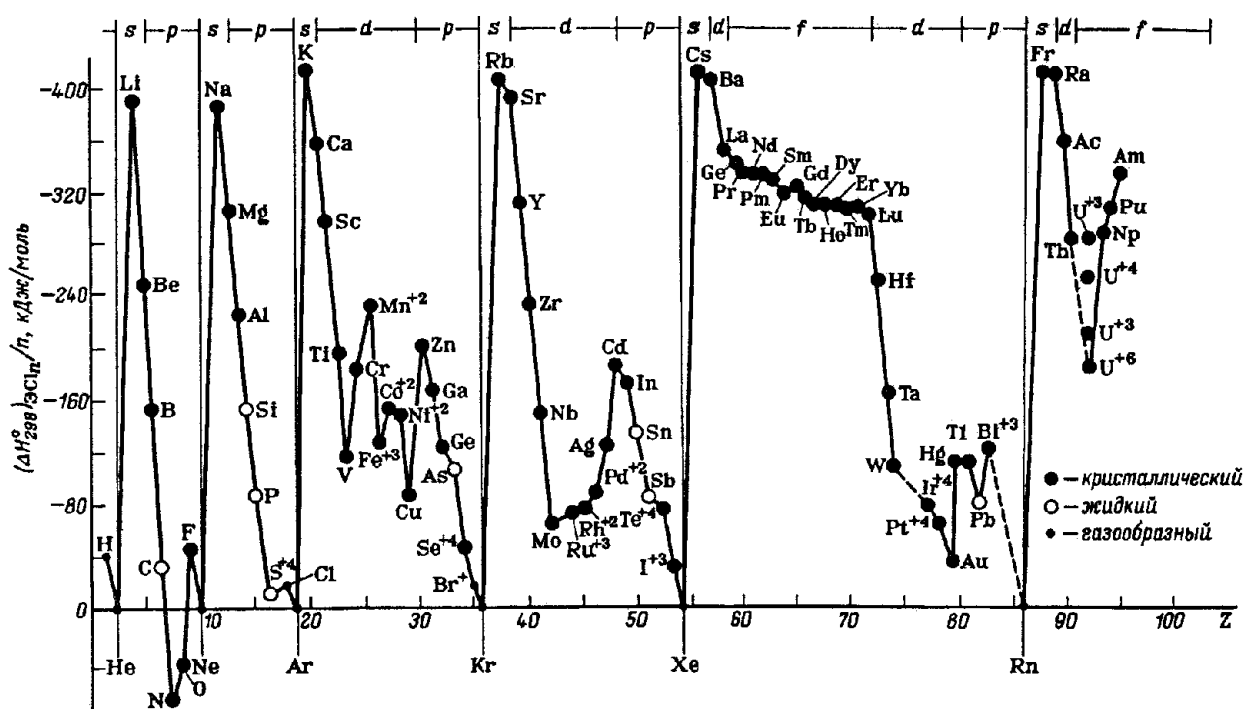


Рис 2.4 Зависимость стандартной теплоты образования хлоридов от порядкового номера элемента Z

Для неорганических соединений также прослеживаются определенные закономерности изменения ΔH°_f , например, рост ΔH°_f в ряду $\text{BeF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{CaF}_2$.

Наиболее полное представление об изменении ΔH°_f можно получить при рассмотрении однотипных соединений элементов всей периодической системы. Зависимость, представленная на рис. 2.4, как бы распадается на несколько областей: зона высоких пиков

(хлориды s-элементов), область сглаженных и меньших максимумов (хлориды p- и d-элементов) и область сравнительно небольшого изменения значений ΔH°_f (хлориды f-элементов). Наиболее высокие пики соответствуют хлоридам щелочных металлов, несколько меньшие пики у $ZnCl_2$ и $CdCl_2$.

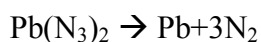
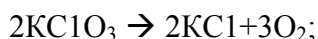
Данную зависимость нельзя считать строгой и исчерпывающей. Для многих соединений значения ΔH°_f неизвестны или определены лишь для газообразного и жидкого состояний. Кроме того, неизвестны значения ΔH°_f для ряда соединений, в которых элемент находится в степени окисления, отвечающей номеру группы периодической системы или близкой к нему. Увеличение степени окисления приводит к уменьшению отнесенной к эквиваленту ΔH°_f (это видно на примере UCl_n). Наконец, надо учитывать и различия в характере связи, координации и т. д. Тем не менее, зависимость на рис. 2.4 дает общее представление о периодичности свойств и свидетельствует об определенных закономерностях в изменении ΔH°_f хлоридов. В частности, если соединить точки, относящиеся к хлоридам элементов III группы, то можно убедиться в более закономерном изменении значений ΔH°_f в ряду $BCl_3 - AlCl_3 - ScCl_3 - YCl_3 - LaCl_3 - AcCl_3$ по сравнению с рядом $BCl_3 - AlCl_3 - GaCl_3 - InCl_3 - TlCl_3$. Этот пример показывает проявление в III группе *вторичной периодичности*. Подобного рода зависимости можно построить и для других веществ (бромиды, оксиды, сульфиды и т. д.).

4.5. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Среди химических реакций наряду с процессами, которые, начиная протекать в одном направлении, затем идут в обоих направлениях (за счет взаимодействия продуктов реакции), т. е. являются двусторонними, встречаются и такие, которые протекают практически односторонне, до полного превращения исходных веществ. Первые процессы, к которым относятся подавляющее большинство реакций, принято называть *химически обратимыми*, вторые — *химически необратимыми*.

Теоретически для необратимых процессов можно подобрать условия, при которых они протекают обратимо, т. е. в принципе все реакции можно считать обратимыми, однако химику обычно приходится проводить процессы, в которых преобладает реакция, идущая в одном направлении. Необратимыми реакциями считают те, продукты которых удаляются из сферы реакции (выпадение осадка, выделение газа, образование при ионных реакциях практически недиссоциирующих продуктов) или же когда за счет огромного избытка исходных веществ противоположный процесс практически подавляется. Таким образом, естественное или искусственное исключение возможности протекания обратной реакции позволяет довести процесс практически до конца.

Примерами реакций, протекающих весьма полно, могут служить такие процессы, как взаимодействие растворенных хлорида бария и сульфата натрия, бромида меди с аммиаком, нейтрализация хлороводородной кислоты раствором гидроксида натрия. Это все примеры *практически* необратимых процессов, так как и $BaSO_4$ несколько растворим, и комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, образующийся во второй реакции, не абсолютно устойчив, и H_2O немного диссоциирует. Примерами совершенно необратимых процессов могут служить разложение бертолетовой соли и азиды свинца



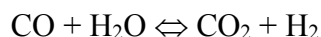
В обычных условиях нельзя получить бертолетову соль непосредственно из хлорида калия и кислорода, невозможен также синтез азиды свинца из свинца и азота.

В обратимом процессе через некоторое время устанавливается химическое равновесие. *Равновесным состоянием* называется такое термодинамическое состояние системы, когда при постоянных внешних условиях параметры системы (состав, давление и др.) не изменяются во времени, причем стабильность характеристик системы не обусловлена протеканием какого-либо процесса с участием внешней среды*. Истинное равновесие является динамическим — постоянство свойств системы обусловлено не отсутствием процессов на молекулярном уровне, а одинаковой скоростью прямого и обратного процессов.

Истинное (устойчивое) равновесие характеризуется следующими признаками: а) при отсутствии внешних воздействий состояние системы остается неизменным во времени; б) при наличии внешних воздействий, сколь бы малы они ни были, система реагирует на эти изменения, переходя в другое состояние равновесия. Если внешнее воздействие прекращается, система вновь возвращается в исходное состояние. При истинном равновесии между действием (изменение температуры, давления и т. п.) и его результатом существует однозначная количественная связь; в) состояние системы будет одинаковым независимо от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

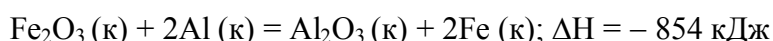
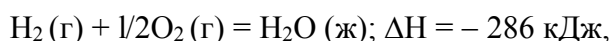
* Часто приходится встречаться с неизменными во времени системами, в которых происходит обмен веществом или энергией с окружающей средой. Примером является бассейн с проточной водой. Тогда имеет место не равновесие, а *стационарное состояние*.

Примером системы, находящейся в истинном химическом равновесии, может служить эквимольная смесь газов CO_2 , H_2 , CO и H_2O , находящаяся над катализатором при 810°C . Эквимольное соотношение между реагентами сохраняется сколь угодно долго. Повышение температуры вызывает смещение равновесия реакции влево, а охлаждение приводит к сдвигу равновесия вправо:



(Смещения оказываются тем значительнее, чем больше отличается температура от 810°C .) При восстановлении первоначальной температуры система возвращается в исходное состояние.

От истинного равновесия следует отличать *кажущееся равновесие*, которое называют также *заторможенным равновесием* или *метастабильным состоянием*. В сущности это состояние нельзя назвать равновесным, так как оно только по одному признаку тождественно истинному равновесию - по неизменности состояния во времени. Так, могут существовать сколь угодно долго (в отсутствие возмущающих факторов) гремучая смесь (H_2 с O_2) и термит (смесь Fe_2O_3 с Al) в условиях, когда эти пары веществ реакционноспособны. Но достаточно в гремучую смесь ввести платинированный асбест, а термит поджечь, как начнется энергичное взаимодействие. Происходят односторонние процессы, сопровождающиеся выделением большого количества теплоты:



В окружающем нас мире кажущиеся равновесия встречаются очень часто. Например, горючие вещества (древесина, нефть и др.) находятся в контакте с воздухом и не горят, закаленная сталь также находится в состоянии кажущегося равновесия. В то же время в природе и технике имеется много систем, состояние которых близко к истинному равновесию (насыщенные растворы, система пар-жидкость при перегонке и др.).

4.6. ЭНТРОПИЯ

Состояние любой совокупности частиц (вещества, системы) можно охарактеризовать двояко: 1) по значениям непосредственно измеряемых свойств вещества, таких, как температура и объем, это характеристики *макросостояния* вещества; 2) по мгновенным характеристикам частиц вещества, а именно, по занимаемым частицами уровням энергии, это характеристики *микросостояния* вещества. Поскольку тела состоят обычно из огромного числа частиц, имеющих множество доступных уровней энергии, то данному макросостоянию отвечает колоссальное число различных микросостояний.

Число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию вещества, называется *термодинамической вероятностью* его состояния W . Таким образом, величина W - это число способов, которыми молекулы, составляющие систему, можно распределить по доступным для них уровням энергии при заданных объеме системы V и ее внутренней энергии U . Число доступных уровней энергии, следовательно, и W , растет с повышением температуры и увеличением объема. Таким образом, величина W есть число различных способов реализации данного состояния вещества.

С термодинамической вероятностью состояния связана функция состояния системы, называемая *энтропией* S . Эта величина определяется формулой Больцмана:

$$S = (R/N_A) \ln W, \quad (2.15)$$

где R - универсальная газовая постоянная; N_A - постоянная Авогадро.

Энтропию измеряют в Дж/К, обычно ее относят к 1 моль вещества, в этом случае единицами измерения будут Дж/(моль·К).

В отличие от энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально. Порядок значения энтропии S определяется величиной W , которая колоссальна. Даже для совокупности из 10 частиц W имеет порядок 10^4 . Обычно приходится иметь дело с объектами, содержащими 10^{23} частиц и более. Если согласно (2.15) провести логарифмирование W , то получаются сравнительно небольшие значения энтропии-порядка десятков или сотен Дж/(моль·К).

1. Энтропия - мера неупорядоченности. Пусть какое-либо твердое вещество, например кристалл CsF, находится при фиксированных значениях температуры и давления. Ионы Cs^+ и F^- , расположенные в узлах кристаллической решетки, совершают колебания около равновесных положений. Представим себе, что можно так быстро «сфотографировать» этот кристалл, что будут зафиксированы уровни энергии колеблющихся ионов. Тогда число неодинаковых фотоснимков будет равняться термодинамической вероятности состояния кристалла. По мере снижения температуры энергия колебаний ионов уменьшается, сокращается и число несопадающих фотоснимков, величина W снижается и при низкой температуре, например 10 К, величина W станет совсем незначительной. Наконец, при условии $T = 0$ К можно обнаружить, что ионы «вмерзли» в узлы решетки, т. е. вариации состояния кристалла исключены и $W = 1$. В соответствии с уравнением (2.15) это значит, что при $T = 0$ К и энтропия $S = 0$. Мысленно осуществив обратный процесс нагревания вещества, приходим к выводу, что повышение температуры вызовет возрастание энтропии.

Для веществ, структура которых не характеризуется дальним порядком (аморфные тела, твердые растворы), очевидно, энтропия при абсолютном нуле $S_{T=0} > 0$. Энтропию, отличную от нуля при $T = 0$, называемую *нулевой энтропией*, имеют кристаллические H_2 , CO , H_2O , N_2O и некоторые другие вещества, что вызвано различными причинами. Так, для CO это объясняется неупорядоченностью кристаллической решетки, обусловленной случайным расположением концов соседних молекул. Возможны два варианта расположения молекул CO в кристаллической решетке:

Если бы оба варианта были равновероятны, то в соответствии с уравнением (2.15), $S_{T=0} = R \ln 2 = 5,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. В действительности $S_{T=0} = 4,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Расхождение обусловлено тем, что молекулы в решетке несколько чаще располагаются первым способом. Незначительность этого расхождения свидетельствует о близости свойств углеродного и кислородного концов молекул CO - результат сходства электронного окружения атомов С и О в молекуле CO (см. разд. 2.5).

Изложенное означает, что энтропия является мерой неупорядоченности состояния системы. Энтропия растет не только с повышением температуры, но при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, например при плавлении (и возгонке) твердого вещества, при кипении жидкости. Ростом энтропии сопровождаются и процессы расширения газа, растворения кристаллов, химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема, например диссоциация соединения, когда вследствие роста числа частиц их неупорядоченность возрастает. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности системы, такие как охлаждение, отвердевание, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема, например полимеризация, сопровождаются уменьшением энтропии. Возрастание энтропии вещества при повышении температуры иллюстрирует рис. 2.5. Влияние давления на энтропию можно показать на следующем примере: при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 101 \text{ кПа}$ энтропия аммиака составляет $212 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 30300 \text{ кПа}$ эта величина равна $146 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, т. е. с увеличением давления энтропия снижается, но незначительно.

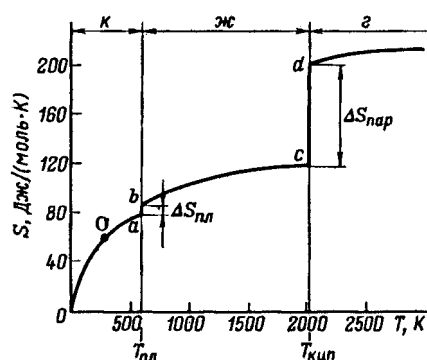


Рис. 2.5. Зависимость энтропии свинца от температуры:

$\Delta S_{\text{пл}}$ - изменение энтропии при плавлении, $8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $\Delta S_{\text{пар}}$ - изменение энтропии при парообразовании, $88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $T_{\text{пл}}$ - температура плавления, $600,5 \text{ К}$; $T_{\text{кип}}$ - температура кипения, 2013 К

2. Изменение энтропии в процессе. В соответствии с (2.15) при переходе вещества из исходного состояния в конечное мольное изменение энтропии выражается уравнением

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}} = R \ln (W_{\text{кон}} / W_{\text{исх}}). \quad (2.16)$$

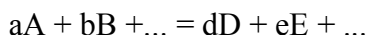
Рассмотрим в качестве примера процесс плавления кристаллов. Частицы, образующие кристаллы, расположены вполне определенным образом (в узлах кристаллической решетки), а в жидкости они располагаются менее упорядоченно (ближний порядок). Это означает, что $W_{\text{ж}} > W_{\text{к}}$. Поэтому при плавлении кристаллов происходит увеличение энтропии на величину

$$S_{\text{ж}} - S_{\text{к}} = R \ln (W_{\text{ж}} / W_{\text{к}}).$$

Таким образом, изменение энтропии при плавлении $\Delta S_{\text{пл}}$ положительно. Аналогично при испарении, т. е. переходе из жидкого состояния в газообразное, $W_{\text{г}} > W_{\text{ж}}$. Поэтому изменение энтропии при парообразовании $\Delta S_{\text{пар}}$ - также положительная величина. Так как $W_{\text{г}}$ отличается от $W_{\text{ж}}$ больше, чем $W_{\text{ж}}$ от $W_{\text{к}}$, то $\Delta S_{\text{пар}} \gg \Delta S_{\text{пл}}$ (см. рис. 2.5).

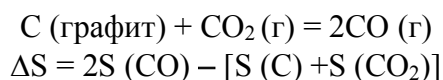
Плавление и парообразование являются процессами фазовых превращений. Фазовые переходы характеризуются тем, что обе фазы могут сосуществовать, т. е. находиться в равновесии. Это значит, что путем сколь угодно малого изменения температуры и (или) давления можно вызвать смещение равновесия. Так, подвод небольшого количества теплоты к системе, состоящей из кипящей воды и сухого насыщенного пара, приводит к смещению равновесия при парообразовании в одну сторону, а небольшое сжатие системы - в противоположную.

Изменение энтропии в результате протекания химических реакций так же, как и в фазовых переходах, вычисляют как разность между энтропией конечного и начального состояний системы. Так, для процесса



$$\Delta S = [dS(D) + eS(E) + \dots] - [aS(A) + bS(B) + \dots], \quad (2.17)$$

причем энтропии всех веществ берутся для условий протекания реакции. Таким образом, расчет ΔS осуществляется с помощью приема, аналогичного вычислению ΔH по закону Гесса. При расчете ΔS следует иметь в виду, что для простых веществ $S \neq 0$ (в отличие от ΔH°_f). Например, * для процесса



В частности, при $T = 1500 \text{ К}$ и $p = 101 \text{ кПа}$

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 249 - (33 + 292) = 173 \text{ Дж/К.}$$

3. Стандартные энтропии. Чтобы можно было сопоставлять энтропии веществ и определять изменения энтропии в различных процессах, в том числе в химических реакциях, их, как и тепловые эффекты, принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения S рассматривают при $p = 101 \text{ кПа}$ (1 атм), при этом газы считают идеальными, а для растворенных веществ (и ионов в растворах) принимают стандартное состояние, отвечающее концентрации, равной 1 моль/кг H_2O , предполагая, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Энтропия при этих условиях называется *стандартной энтропией* и обозначается S° . Наряду со значениями S°_{298} пользуются и величинами S°_T , однако высокотемпературные значения энтропии известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Для реакции образования CO из графита и CO_2 в соответствии с уравнением (2.17) находим

$$\Delta S^\circ_{298} = 2 \cdot 198 - (6 + 214) = 176 \text{ Дж/К.}$$

Полученное значение мало отличается от $\Delta S_{1500} = 173 \text{ Дж/К}$. Обобщая этот пример на другие химические реакции, можно сделать важный вывод: хотя $S(S^\circ)$ каждого вещества возрастает с повышением температуры (и в данном интервале температур тем значительно, чем больше теплоемкость вещества), но $\Delta S(\Delta S^\circ)$ с изменением температуры меняется мало (в рассмотренном примере изменение температуры на 1200°C приводит к изменению ΔS лишь на 3 Дж/К).

4. Некоторые закономерности в изменении энтропии веществ. Введение стандартных энтропий и унификация их значений по температуре, т. е. использование величин S°_{298} , позволяет установить многие закономерности в изменении энтропии. Вот некоторые из них.

Усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии. Так, для элементарных веществ кислорода O, O₂ и O₃ величина S[°]₂₉₈ равна, соответственно 161, 205 и 239 Дж/(моль·К).

*В примерах значения S и ΔS приводятся обычно округленными до 1 Дж/(моль·К).

Это объясняется тем, что если у атомного кислорода возможно только поступательное движение частиц, то у молекул кислорода - и поступательное, и вращательное, и колебательное движение, а у угловых молекул озона набор вращательных и колебательных движений увеличивается. Это означает, что W (O₃) > W (O₂) > W (O), поэтому и S (O₃) > S (O₂) > S(O)

Аналогичная закономерность изменения S[°]₂₉₈ обнаруживается в ряду SO₃, SO₂ и SO (монооксид серы), а именно, 257, 248 и 222 Дж/(моль·К).

Возрастание энтропии с усложнением молекул характерно также для жидких и кристаллических веществ. Так, S[°]₂₉₈ хлоридов ванадия WCl₂ (к), WCl₄ (к), WCl₆ (к), составляет соответственно 130, 207, 254 Дж/(моль·К).

Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия. Например, S[°]₂₉₈ у свинца, вольфрама и алмаза равна 65, 33 и 2 Дж/(моль·К). Показательный пример - тетрабромид углерода CBr₄ и особо твердый карбид бора B₄C, величина S[°]₂₉₈ у первого 230 Дж/(моль·К), второго 27 Дж/(моль·К).

Энтропия веществ в аморфном и стеклообразном состояниях больше, чем в кристаллическом. Так, S[°]₂₉₈ для кристаллической и стеклообразной соли Na₂B₄O₇ равна 190 и 202 Дж/(моль·К). Для кристаллического оксида Al(OH)₃ стандартная энтропия равна 70 Дж/(моль·К), а для аморфного составляет 83 Дж/(моль·К).

Энтропия чувствительна и к степени дисперсности вещества. Например, для кристаллов Ni(OH)₂ с размером частиц 10⁻⁴, 10⁻⁵ и 10⁻⁶ см S[°]₂₉₈ равна соответственно 79,9, 80,3 и 81,6 Дж/(моль·К).

У соединений со сходной природой и структурой также проявляется определенная закономерность изменения их энтропий. Например, в подгруппе галогенов наблюдается возрастание энтропии:

	F ₂ (г)	Cl ₂ (г)	Br ₂ (г)	I ₂ (г)
S [°] ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	203	223	245	261

В пределах подгруппы элементов в периодической системе энтропия простых веществ растет, однако не потому, что она является однозначной функцией массы. В последнем легко убедиться, рассмотрев ход изменения энтропии элементов третьего периода (рис.2.6). Так, хотя в ряду Na – Ar атомная масса увеличивается, однако S[°]₂₉₈ претерпевает сложное изменение. Переход от мягкого натрия к твердому кремнию сопровождается уменьшением энтропии, затем она несколько возрастает и в конце периода достигает весьма большого значения - сказывается газообразность хлора и аргона. В ряду Li – Be – B – C (атомная масса увеличивается) S[°]₂₉₈ снижается - сказывается увеличение твердости веществ.

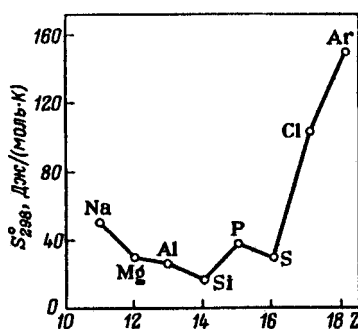


Рис. 2.6. Изменение стандартной энтропии элементарных веществ в третьем периоде

Другой пример неоднозначной зависимости энтропии простых веществ от атомной массы: S°_{298} рубидия почти вдвое больше, чем серебра [76 и 43 Дж/(моль·К) соответственно], хотя атомная масса рубидия на 20% меньше, чем серебра.

Энтропия простых веществ и соединений элементов является периодическим свойством. Зависимость энтропии от порядкового номера элементов для однотипных соединений, например хлоридов, выражается графиком, аналогичным представленному на рис. 2.4.

5. Энтропийный и энтальпийный факторы процесса. Если изменение энтальпии системы $\Delta H < 0$ отражает в основном взаимодействие атомов в молекуле, стремление к объединению частиц в более крупные агрегаты, то изменение энтропии $\Delta S > 0$ отражает противоположную тенденцию - стремление к беспорядочному расположению частиц, к их дезагрегации. Переход системы в состояние с минимальной энергией осуществляется тогда, когда $\Delta S = 0$, если же $\Delta H = 0$, то система самопроизвольно переходит в наиболее неупорядоченное состояние.

С одной стороны, вследствие стремления системы к состоянию с минимальной энергией частицы проявляют тенденцию к сближению, взаимодействуя друг с другом, они дают прочные агрегаты, заняв при этом минимальный объем. С другой стороны, тепловое движение вызывает разброс частиц, распространяя их на возможно больший объем (в частности, процесс растворения приводит к выравниванию концентраций). Каждая из этих противоположных тенденций, количественно выражаемых величинами ΔH и ΔS , зависит от природы вещества и условий протекания процесса (температура, давление, соотношение между реагентами и т. д.).

Для количественного сопоставления указанных тенденций нужно выразить характеризующие их величины в одинаковых единицах измерения [напомним, что ΔH измеряется в кДж/моль, а ΔS - в кДж/(моль·К)]. Такое преобразование можно осуществить двояко - либо разделить ΔH на T , либо умножить ΔS на T . Второй способ предпочтителен, поскольку оба сомножителя в величине $T\Delta S$ выражают стремление системы к беспорядку. Произведение $T\Delta S$ (кДж/моль) является *энтропийным фактором* процесса, ΔH - *энтальпийным фактором*. В состоянии равновесия, когда обе тенденции проявляются в равной мере, т. е. энтальпийный ΔH и энтропийный $T\Delta S$ факторы компенсируют друг друга, справедливо равенство

$$\Delta H = T\Delta S. \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) универсально. Оно относится и к равновесию между кипящей жидкостью и ее насыщенным паром, и к равновесию между плавящимися кристаллами и отвердевающей жидкостью, и к другим фазовым превращениям индивидуальных веществ. Это равенство справедливо и для фазовых превращений с участием растворов, в частности, оно характеризует равновесие между насыщенным раствором и кристаллами растворенного вещества. Применительно к химическому процессу это равенство отвечает равновесию между исходными веществами и продуктами взаимодействия.

Таким образом, уравнение (2.18), являясь условием равновесия, характеризует такое состояние данной системы, когда скорости протекающих в ней противоположных процессов (например, испарения и конденсации, прямой и обратной химической реакции) становятся равными.

С помощью равенства (2.18) возможен расчет изменения энтропии в равновесном процессе из непосредственно измеряемых величин (температуры и теплового эффекта):

$$\Delta S = \Delta H/T. \quad (2.18 \text{ a})$$

Так, отрезок ab на рис. 2.5 равен отношению теплоты плавления к температуре плавления свинца (энтропия плавления), а отрезок cd - отношению его теплоты парообразования к температуре кипения (энтропия испарения).

Тепловой эффект фазового перехода ΔH можно определить экспериментально с помощью калориметра и по формуле (2.18a) найти изменение энтропии ΔS в процессе фазового перехода. Энтропию твердых веществ, не претерпевающих фазовых переходов, определяют экспериментально из температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении C_p :

Интегрируя C_p/T в интервале от T_1 до T_2 , находим изменение энтропии в этом интервале для различных веществ, в том числе газообразных, не претерпевающих превращений.

4.7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

1. Критерий протекания процесса. Для установления возможности протекания реакции недостаточно обладать «химической интуицией», необходим количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. С помощью такого критерия можно решить ряд важных вопросов: а) насколько далеко идет процесс; б) нельзя ли добиться увеличения степени превращения (и как это сделать); в) если данное вещество не реакционноспособно, то можно ли создать условия, при которых оно может взаимодействовать с другими

$$S_T = \int_0^T (C_p/T) dT. \quad (2.18 \text{ б})$$

веществами; г) как влияют на течение процесса температура, давление, разбавление инертным газом, варьирование концентрации реагентов; д) можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении и т. д. В механике большое значение имеет принцип стремления потенциальной энергии к минимуму. Так, тенденция тела к перемещению сверху вниз определяется разностью уровней в его начальном и конечном положениях независимо от траектории падения и движение прекращается, когда гравитационный потенциал достигает минимума. Произведение массы тела на изменение гравитационного потенциала равно работе падения тела, которая от пути перемещения не зависит.

Химические процессы также характеризуются определенным потенциалом. Подобно механическому (гравитационному) потенциалу он уменьшается в самопроизвольно протекающих процессах. При исчерпании движущей силы химического взаимодействия этот потенциал достигает минимума. Потенциал, являющийся движущей силой химических процессов, протекающих при $p, T = \text{const}$, принято называть изобарно-изотермическим потенциалом, или кратко, изобарным потенциалом. Его обозначают буквой G в честь американского ученого Гиббса, который ввел в термодинамику это понятие. В его же честь эту величину принято называть также энергией Гиббса (далее в тексте используется этот термин).

Убыль энергии Гиббса ΔG не зависит от пути процесса, от его «химической траектории», и равна максимальной работе $A_{\text{макс}}$, которую можно получить с помощью реакции при переходе от данного состояния к равновесному (за вычетом работы против внешнего давления):

$$\Delta G = A_{\text{макс}}. \quad (2.19)$$

Условием принципиальной осуществимости процесса, т. е. возможности самопроизвольного (без затраты работы) протекания реакции в прямом направлении является неравенство

$$\Delta C_{p,T} < 0. \quad (2.20)$$

Чем больше химическое сродство реагентов, т. е. чем более отдалена совокупность данных веществ от состояния равновесия (для химически обратимых процессов), тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше убыль энергии Гиббса ΔG реакционной системы.

Если рассматриваемая реакция осуществима в прямом направлении, то при данных p, T (и концентрациях веществ для реакций в растворах) в обратном направлении она протекать не может, так как в этом случае

$$\Delta G_{p,T} > 0. \quad (2.21)$$

Неравенство (2.21) является критерием принципиальной невозможности процесса.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшее изменение энергии Гиббса происходить не будет, т. е.

$$\Delta G_{p,T} = 0 \quad (dG_{p,T} = 0). \quad (2.22)$$

Итак, критерием протекания процесса - мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса, т. е. $-\Delta G$. Таким образом, для совокупности веществ при данных температуре и давлении (концентрации) мерой химического сродства будет величина ΔG . Это движущая сила процесса: чем ΔG меньше нуля, тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособна.

Рис. 2.7 а иллюстрирует изменение энергии Гиббса в обратимых реакциях. Представленная зависимость отвечает такому режиму процесса (температура и давление), при котором реакция в принципе осуществима. Из рис. 2.7 а видно, что взаимодействие исходных веществ (их потенциал отвечает точке A) и взаимодействие продуктов реакции (точка B), а также реакция в смеси любого состава (например, смеси D или E), отличающейся по составу от равновесной (точка C), сопровождаются убылью энергии Гиббса. Положение равновесия не зависит от того, с какой стороны начинает протекать процесс.

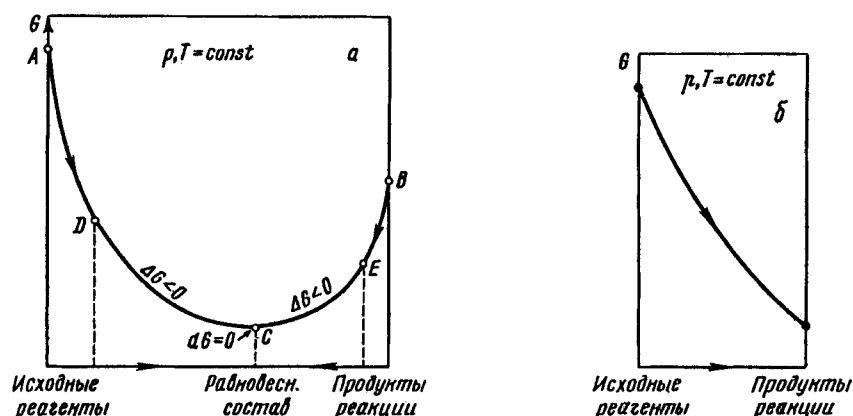
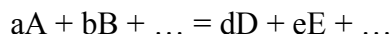


Рис. 2.7. Зависимость энергии Гиббса от состава химической системы в обратимой реакции (а) и в одностороннем процессе (б)

Подобно энтальпии энергию Гиббса определить невозможно, однако можно точно измерить изменение ΔG в результате протекания процесса. Обычно пользуются аналогичной ΔH_f величиной ΔG_f - энергией Гиббса образования соединений из простых веществ.

Для вычисления значения ΔG реакции применим метод расчета, аналогичный способу вычисления ΔH и ΔS реакции. Так, для процесса



при данных p , T по аналогии с (2.12) и (2.17) имеем

$$\Delta G = [d\Delta G_f(D) + e\Delta G_f(E) + \dots] - [a\Delta G_f(A) + b\Delta G_f(B) + \dots], \quad (2.23)$$

причем, как и для ΔH_f значения ΔG_f простых веществ равны нулю. Применив (2.23) к процессу перехода вещества из аморфного состояния в кристаллическое, получим $\Delta G < 0$ (в частности, для $\text{SiO}_2 \approx -25$ кДж/моль). Такой результат отвечает большей реакционной способности вещества в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическим.

Для односторонних (химически необратимых) процессов зависимость энергии Гиббса от состава характеризуется графиком, представленным на рис. 2.7 б. Такая зависимость справедлива, например, для процессов распада бертолетовой соли и азиды свинца. Прогноз возможности или невозможности протекания процесса по величине ΔG совершенно не зависит от механизма реакции, от того химического пути, по которому фактически протекает процесс, ибо величина ΔG равна разности значений энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ, т. е. подобно ΔH (и ΔS) не зависит от пути процесса. Это означает, что никакой информации о нетермодинамических характеристиках самого процесса и, в частности, о его скорости, которая весьма чувствительна именно к пути реакции, извлечь из ΔG невозможно. Эти вопросы надо решать другими методами.

Следует подчеркнуть, что принципиальная возможность процесса далеко не всегда соответствует его практической реализуемости, нередко реакцию, для которой $\Delta G < 0$, провести не удастся. Известны также примеры, когда данное вещество, будучи теоретически нестабильным ($\Delta G_f > 0$), тем не менее практически не распадается [NO_2 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, NO и др.]. Это обусловлено ничтожной скоростью их разложения. Про такие вещества говорят, что они неустойчивы термодинамически, но устойчивы кинетически.

Величина ΔG связана с ΔH и ΔS соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.24)$$

которому отвечает уравнение, являющееся определением функции G

$$G = H - TS. \quad (2.25)$$

Действительно, применив (2.25) для всех веществ, участвующих в данном процессе, при p , $T = \text{const}$ получаем (2.24).

Уравнение (2.24), записанное в виде

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

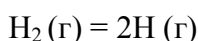
показывает, что энергетический эффект процесса можно рассматривать как сумму двух слагаемых, одно из которых ΔG соответствует той части теплоты, которую можно превратить в работу («свободная» энергия), а второе слагаемое $T\Delta S$ - это теплота, расходуемая на изменение энергии частиц, участвующих в данном процессе («связанная» энергия). «Связанная» энергия показывает, какое количество энергии будет бесполезно рассеяно в самом совершенном двигателе. Таким образом, энтропия представляет количество «связанной» энергии, отнесенное к единице абсолютной температуры

$$S = (H - G)/T.$$

Это еще одно определение понятия энтропии.

2. Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направление процесса.

Возможности протекания процессов благоприятствует сочетание условий $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. При этом следует иметь в виду, что энтальпийный фактор ΔH обычно мало зависит от температуры, а энтропийный фактор $T\Delta S$ растет с повышением температуры. Так, при низкой температуре водород не диссоциирует, т. е. равновесие реакции



практически нацело смещено в одну сторону, однако согласно уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx 436 - 0,0987T$$

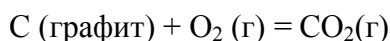
при $T > 4400$ К повышение или понижение температуры заметно смещает равновесие в соответствующем направлении. Данный пример показывает важность учета энтропийного фактора.

Рассмотрим некоторые закономерности, характерные для энтропии ΔS процессов.

Порядок величины ΔS многих процессов можно ориентировочно оценить по изменению объема системы ΔV в результате процесса. Величину ΔV легко определить по изменению числа молей газообразных реагентов Δn_g , так как в первом приближении объемом не газообразных реагентов (по сравнению с объемом газообразных реагентов) можно пренебречь. Поэтому для реакций в конденсированных системах, например для процесса



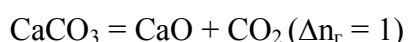
можно считать $\Delta S \approx 0$ [действительно, для этой реакции ΔS°_{1500} очень мало, оно равно -4 Дж/(моль·К)]. Тот же результат получится и в случаях, когда $\Delta n_g = 0$, например, для реакции



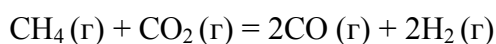
$$\Delta S^\circ_{1500} = 1 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Иная закономерность характерна для процесса растворения. Хотя суммарный объем растворяемого вещества (твердого или жидкого) и растворителя почти не отличается от объема раствора, т. е. $\Delta V \approx 0$, однако для процесса растворения $\Delta S \neq 0$. Действительно, растворение твердого вещества означает распределение его молекул (ионов) в объеме, который в десятки, сотни, а то и в тысячи раз больше его собственного объема, поэтому процесс растворения в соответствии с уравнением (2.16) может сопровождаться значительным изменением энтропии (подробнее см. разд. 6.2.1).

Если исходные реагенты не газообразны, а продукты реакции содержат газы, то $\Delta V > 0$ и $\Delta S > 0$. Примером служат реакции термического разложения различных твердых веществ (карбонатов, сульфатов и др.). Действительно, для реакции



$\Delta S^\circ_{298} = 161$ Дж/моль·К). В процессах, при которых $\Delta V \gg 0$, очевидно и $\Delta S \gg 0$. Это утверждение относится, например, к реакции



для которой $\Delta S^\circ_{1300} = 285$ Дж/(моль·К).

Наоборот, если $\Delta V < 0$, то, как правило, и $\Delta S < 0$. В качестве примера укажем процесс, для которого изменение числа моль газов $\Delta n_r = -1$ и $\Delta S^\circ_{800} = -106$ Дж/(моль·К).



Однако было бы неправильным полагать, что для любой реакции изменение энтропии определяется только изменением объема химической системы. Это справедливо лишь тогда, когда реагенты близки по структуре, и поэтому не может сказаться чувствительность энтропии к особенностям строения вещества. Например, при превращении бутана в изобутан (процесс изомеризации) $\Delta V = 0$ ($\Delta n_r = 0$), однако $\Delta S \neq 0$. Возрастание «упорядоченности» строения (изобутан - более симметричная молекула, чем *n*-бутан) приводит к тому, что для данного процесса $\Delta S < 0$.

3. Влияние температуры на направление процесса. Влияние температуры на направление процесса можно выяснить, анализируя соотношение (2.24). Как уже отмечалось выше, в первом приближении можно пренебречь влиянием температуры на ΔH и ΔS - энтальпийный и энтропийный факторы процесса. Это означает, что степень изменения величин ΔH и ΔS мала по сравнению с изменением температуры, т. е. соотношение (2.24) можно считать уравнением прямой, наклон которой определяется знаком величины ΔS . Знак наклона этой прямой показывает уменьшение или увеличение ΔG при изменении температуры.

Важно и то, что при неизменности агрегатного состояния реагентов уравнение (2.24) может оказаться справедливым для сравнительно широкого интервала температур. Это объясняется тем, что, во-первых, даже если нельзя пренебречь изменением ΔH и ΔS в результате изменения температуры, эффекты влияния обоих факторов - энтальпийного и энтропийного - могут компенсировать друг друга [знаки $d(\Delta H)/dT$ и $d(\Delta S)/dT$ часто противоположны]; во-вторых, первая из этих величин меньше второй в $\approx T$ раз и это приводит к тому, что изменение ΔH и ΔS с изменением температуры мало отражается на величине ΔG (гораздо меньше, чем изменение T).

В соответствии с (2.24) роль энтропийного фактора тем значительнее, чем больше абсолютное значение ΔS . Это иллюстрирует рис. 2.8. Из него следует, в частности, что ΔS_3 и ΔS_5 положительны, причем $\Delta S_5 > \Delta S_3$, величины ΔS_2 и ΔS_6 отрицательны, причем $|\Delta S_6| > |\Delta S_2|$, а $\Delta S_1 \approx 0$ и $\Delta S_4 = 0$. Кроме того, при достаточно высоких температурах в реакциях (1), (2) и (6) должны образоваться вещества, записанные в левой части равенства, в реакциях (3) и (5) - вещества, записанные в правой части равенства; реакция (4) при любых доступных температурах должна протекать слева направо.

Примерная линейность зависимости ΔG от температуры ограничена точками фазового превращения. Например, если один из реагентов при некоторой температуре из твердого состояния переходит в жидкое, то при этой температуре к ΔS химической реакции прибавится ΔS фазового перехода, что приведет к изменению угла наклона прямой (2.24) в этой температурной точке (увеличению или уменьшению в зависимости от того, произойдет ли фазовое превращение с одним из продуктов реакции или с одним из исходных веществ), т. е. прямолинейная зависимость ΔG от T претерпевает излом.

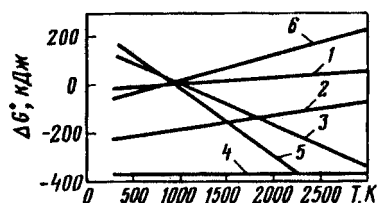
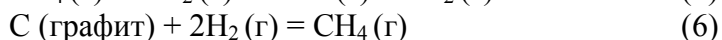
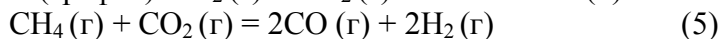
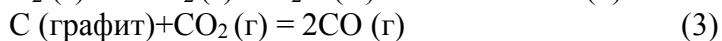
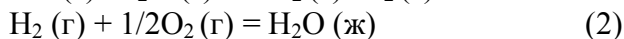
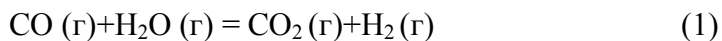


Рис. 2.8. Зависимость ΔG° от температуры для реакций:



ΔG° - значение ΔG реакции при парциальных давлениях компонентов реакционной смеси, равных 101 кПа

Используя уравнение (2.24), можно решить еще один важный вопрос. В прошлом веке считали, что мерой химического сродства является тепловой эффект реакции (*принцип Бертелло*), Этот критерий (ΔH) удобен, так как тепловой эффект легко измерить, и, на первый взгляд, правдоподобен. В самом деле, чем больше выделится теплоты в ходе реакции, тем, казалось бы, «охотнее» вещества вступают во взаимодействие, тем прочнее образующиеся продукты и полнее протекает процесс. Действительно, большинство реакций, самопроизвольно протекающих при комнатной температуре, экзотермичны. Однако при высоких температурах возможны многие самопроизвольные процессы, сопровождающиеся, вопреки принципу Бертелло, не выделением, а поглощением теплоты. Так, реакция (5) при $T=1300$ К протекает слева направо (см. рис. 2.8), хотя для нее при этой температуре тепловой эффект и положителен, и велик, $\Delta H = 259$ кДж.

Таким образом, самопроизвольно протекающие эндотермические реакции и химическая обратимость многих процессов - это факты, свидетельствующие о том, что в общем случае тепловой эффект реакции не является мерой химического сродства.

Соотношение (2.24) объясняет это кажущееся противоречие: не вся энергия процесса ΔH может быть превращена в работу ($-\Delta G$), часть ее («связанная» энергия $T\Delta S$) не используется. Повышение температуры препятствует силам межатомного (межмолекулярного) притяжения, способствующим упорядочению системы, и усиливает хаотическое движение, т. е. дезагрегацию частиц. Поэтому при очень низких температурах преобладает тенденция к соединению частиц, при высоких - к распаду агрегатов. Действительно, если процессы ассоциации молекул и синтеза веществ, как правило, требуют низкотемпературного режима, то реакции разложения обычно протекают при высоких температурах. Соотношение между «порядком» и «беспорядком» в системе и определяет направление реакции.

Значение второго члена правой части уравнения (2.24) при прочих равных условиях тем меньше, чем ниже температура, поэтому очевидно, что при достаточно низких температурах фактором $T\Delta S$ можно пренебречь, т. е. можно судить о направлении процесса непосредственно по его тепловому эффекту. Это и означает, что принцип Бертелло применим только к процессам, идущим при низких температурах. Для процессов, протекающих при высоких температурах, фактор $T\Delta S$ может стать настолько значительным, что ΔG и ΔH станут отличаться не только по абсолютной величине, но и по знаку. В этих случаях возникает противоречие принципу Бертелло: а) для экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), когда $T \gg 0$ и $\Delta S \ll 0$ и поэтому $T\Delta S \ll 0$ и $\Delta G > 0$; б) для эндотермического процесса ($\Delta H > 0$) при $T \gg 0$ и $\Delta S \gg 0$, когда $\Delta G < 0$.

При достаточно высоких температурах все химические соединения разлагаются, хотя процессы их распада эндотермичны ($\Delta H > 0$); уже из этого примера видна роль энтропийного фактора.

4. Стандартные изменения энергии Гиббса. Величина ΔS , а поэтому и ΔG , сильно зависит от концентрации реагирующих веществ. Ввиду этого для оценки влияния температуры на данный процесс и для возможности сравнения термодинамических характеристик различных реакций необходимо исходить из сопоставимых (стандартных) состояний химических систем. В качестве последних обычно принимают состояния реагирующей (неравновесной).