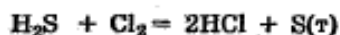


**Пример 1.** Вычислите изменение энтропии  $\Delta S^\circ$  в реакциях:



**Решение.** Для удобства под формулой каждого вещества напишем значение  $S^\circ$ , умноженное на стехиометрический коэффициент уравнения реакции:

Для реакции а):

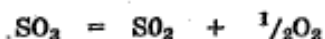


$$S^\circ (\text{з.е.}) \quad 205,6 \quad 223 \quad 186,7 \cdot 2 \quad 31,9$$

Из суммы энтропий продуктов вычтем сумму энтропий исходных веществ:

$$\Delta S^\circ = (186,7 \cdot 2 + 31,9) - (205,6 + 223) = -23,3 \text{ з.е.}$$

Подобным образом для реакции б)



$$S^\circ (\text{з.е.}) \quad 256,2 \quad 248,1 \quad 205 \cdot 0,5$$

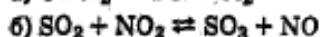
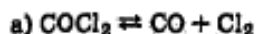
$$\Delta S^\circ = (248,1 + 205 \cdot 0,5) - 256,2 = 94,4 \text{ з.е.}$$

Зависимость между стандартной свободной энергией Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакции, изменением теплосодержания ( $\Delta H^\circ$ ) и энтропии ( $\Delta S^\circ$ ) определяется выражением

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (5.4)$$

Рассчитать  $\Delta G^\circ$  можно двумя способами. В таблицах Приложения приведены свободные энергии образования веществ при стандартных условиях. По этим величинам можно рассчитать изменение свободной энергии реакции при стандартных условиях, вычитая из суммы стандартных свободных энергий образования конечных веществ сумму стандартных энергий образования исходных веществ.

**Пример 2.** Пользуясь значениями  $\Delta G^\circ$  образования отдельных соединений, вычислите  $\Delta G^\circ$  реакций:



Определите, в каком направлении будут протекать реакции, если все вещества взяты в стандартном состоянии (в данном случае все вещества — газы, при 101,3 кПа и 25 °С).

Решение.

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta G^\circ &= (\Delta G_{\text{CO}}^\circ + \Delta G_{\text{Cl}_2}^\circ) - \Delta G_{\text{COCl}_2}^\circ = \\ &= (-137,2 + 0) + 210,4 = 73,2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

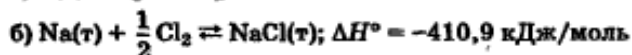
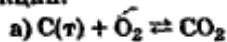
$\Delta G^\circ > 0$ ; следовательно, из CO и Cl<sub>2</sub> будет образовываться COCl<sub>2</sub>.

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta G^\circ &= (\Delta G_{\text{SO}_2}^\circ + \Delta G_{\text{NO}}^\circ) - (\Delta G_{\text{SO}_2}^\circ + \Delta G_{\text{NO}_2}^\circ) = \\ &= (-370,4 + 86,6) - (-300,4 + 51,8) = -35,2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Здесь  $\Delta G^\circ < 0$ , что свидетельствует о том, что из SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> будут образовываться SO<sub>2</sub> и NO.

Величину  $\Delta G^\circ$  можно рассчитать и по приведенным в справочных таблицах энтальпиям образования и энтропиям веществ. При этом, применяя формулу (5.4) и исходя из упрощающего предположения, что  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  не зависят от температуры (а они, если в температурном интервале нет переходов из одного агрегатного состояния в другое, изменяются не очень сильно), можно рассчитать  $\Delta G^\circ$  при различных температурах ( $\Delta G^\circ_T$ )\*.

Пример 3. Пользуясь значениями  $\Delta H^\circ$  и  $S^\circ$ , вычислите  $\Delta G^\circ$  реакций:



Сравните с данными табл. 7 Приложения.

Решение. а) Из выражения (5.4) вытекает, что  $\Delta G^\circ$  отличается от  $\Delta H^\circ$  на величину  $T\Delta S^\circ$ , а в стандартных условиях — на величину  $298 \Delta S^\circ$ :

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S_{\text{CO}_2}^\circ - (S_{\text{C}}^\circ + S_{\text{O}_2}^\circ) = 213,6 - (5,73 + 205,0) = \\ &= 2,87 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}, \end{aligned}$$

$$\text{откуда } \Delta G^\circ = -393,5 - 298 \cdot 2,87 \cdot 10^{-3} = -394,3 \text{ кДж/моль.}$$

То же для реакции б);

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S_{\text{NaCl}}^\circ - (S_{\text{Na}}^\circ + 0,5 S_{\text{Cl}_2}^\circ) = 72,36 - (51,4 + 0,5 \cdot 223) = \\ &= -90,54 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = -410,9 - 298 \cdot (-90,54 \cdot 10^{-3}) = -383,9 \text{ кДж/моль.}$$

Характеризовать химические реакции с помощью  $\Delta G^\circ$  можно двумя способами. Во-первых, по знаку  $\Delta G^\circ$  можно судить о том, будут ли вещества, записанные в левой части уравнения реакции, переходить в вещества, записанные в правой части ( $\Delta G^\circ < 0$ ), или наоборот ( $\Delta G^\circ > 0$ ) в тех случаях, если все участники реакции взяты в стандартных состояниях. Но для неорганической химии такая постановка вопроса необычна. Во-вторых, по величине  $\Delta G^\circ$  можно рассчитать константу равновесия  $K$  из соотношения

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K; \quad K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

Описывая реакции с помощью  $\Delta G^\circ$ , мы описываем равновесные системы.

Пример 4. Рассчитайте константы равновесия для реакций:

а)  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$  (при 25 °С),

б)  $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$  (при 100 °С).

Решение.

а)  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}, \text{ кДж/моль} \quad -110,5 \cdot 2 \quad 0 \quad -393,5 \cdot 2$$

$$S^\circ, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad 197,4 \cdot 2 \quad 205 \quad 213,6 \cdot 2$$

$$\Delta H^\circ = -393,5 \cdot 2 - (-110,5 \cdot 2) = -566 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^\circ = 213,6 \cdot 2 - (197,4 \cdot 2 + 205) = -172,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -566 \text{ 000} + 172,6 \cdot 298 =$$

$$= -514 \text{ 600 Дж/моль,}$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{514 \text{ 600}}{8,31 \cdot 298}} = 1,7 \cdot 10^{90}.$$

б)  $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$

$$? \Delta H^\circ_{\text{обр}}, \quad \text{кДж/моль} \quad -223 \quad -110,5 \quad 0.$$

$$S^\circ, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad 289,2 \quad 197,4 \quad 213$$

$$\Delta H^\circ = -110,5 - (-223) = 112,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^\circ = 223 + 197,4 - 289,2 = 131,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta G^\circ = 112 \text{ 500} - 131,2 \cdot 373 = 63 \text{ 600 Дж/моль,}$$

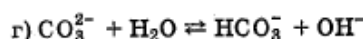
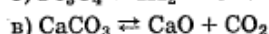
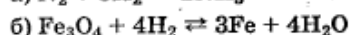
$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-63 \text{ 600}}{8,31 \cdot 373}} = 1,2 \cdot 10^{-9}.$$

Отрицательной, большой по абсолютной величине свободной энергии соответствует большая константа равновесия.

Большой положительной величине  $\Delta G^\circ$  соответствует малая константа равновесия.

Константы равновесия могут быть выражены через давления или концентрации\*, причем в выражении константы равновесия в числителе записывают давления или концентрации продуктов реакции, а в знаменателе — исходных веществ — все в степенях стехиометрических коэффициентов. Те компоненты реакции (твердые и иногда чистые жидкие вещества), концентрации которых не могут изменяться, в выражения констант равновесия не включают. Если константа равновесия рассчитана из величины  $\Delta G^\circ$ , то газообразные вещества в выражении константы равновесия должны быть представлены в виде давлений (атм).

**Пример 5.** Напишите выражение констант равновесия для следующих химических реакций:



**Решение.** В соответствии с вышесказанным константы равновесия выражаются следующим образом:

$$\text{а) } K = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}; \quad \text{б) } K = \frac{P_{H_2O}^4}{P_{H_2}^4}; \quad \text{в) } K = P_{CO_2};$$

$$\text{г) } K = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

Формулы молекул или ионов, заключенные в квадратные скобки, обозначают равновесные концентрации. Переход от концентрации газа к давлению (атм) можно произвести по формуле Клапейрона—Менделеева (2.2):

$$pV = nRT; \quad p = \frac{n}{V} RT,$$

где  $n/V$  — концентрация, моль/м<sup>3</sup>;  $n/(1000V) = c$  — концентрация, моль/л; тогда

$$p = 1000 cRT \text{ (Па)}, \quad p = c \frac{RT}{101,3} \text{ (атм)}.$$

Обозначим  $RT/101,3 = p_T$  (заметим, что при  $T = 273 \text{ К}$  ( $0^\circ \text{C}$ )  $p_T = 22,5 \text{ атм}$ , а при  $T = 298 \text{ К}$  ( $25^\circ \text{C}$ )  $p_T = 24,5 \text{ атм}$  — такие давления будут оказывать газы при концентрации 1 моль/л), тогда

$$p = cp_T. \quad (5.5)$$

**Пример 6.** Константу равновесия для реакции а) примера 5 выразите через равновесные концентрации:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

**Решение.** В константе равновесия, выраженной через давления, заменим давления на концентрации с помощью соотношения (5.5):

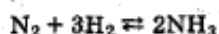
$$K = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{(p_T \cdot [NH_3])^2}{p_T \cdot [N_2] \cdot p_T^3 \cdot [H_2]^3} = \frac{1}{p_T^2} \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3},$$

$$K_c = K p_T^2.$$

С помощью констант равновесия можно рассчитывать равновесные концентрации в системах. Выражение константы равновесия содержит несколько равновесных концентраций. Поэтому математически задача может быть решена только с помощью составления такого числа дополнительных уравнений, чтобы число неизвестных не превышало числа уравнений. Дополнительные уравнения составляют на основании уравнений реакций. Однако более просто, а в отношении параллельных реакций и единственно возможно, состав-

лять дополнительные уравнения на основании законов сохранения. Так, *химическая реакция* — это такая реакция, в которой не изменяется число атомов каждого элемента.

**Пример 7.** Составьте уравнения, отражающие законы сохранения атомов, для реакции



**Решение.** Пусть система задана через начальные исходные концентрации азота  $c_{\text{N}_2}$ , водорода  $c_{\text{H}_2}$ . Введенный в систему азот будет находиться в форме непрореагировавшего молекулярного азота  $\text{N}_2$  и аммиака. Составим уравнение относительно числа атомов азота в единицах моль/л. Введено  $c_{\text{N}_2}$  моль/л азота, в нем содержится  $2c_{\text{N}_2}$  моль/л атомов азота. В системе установится равновесная концентрация непрореагировавшего азота  $[\text{N}_2]$  моль/л, которая будет содержать  $2[\text{N}_2]$  моль/л атомов азота. Образуется  $[\text{NH}_3]$  моль/л аммиака, в котором будет содержаться  $[\text{NH}_3]$  моль/л атомов азота. Следовательно, можно составить равенство

$$2c_{\text{N}_2} = 2[\text{N}_2] + [\text{NH}_3]$$

Аналогично составляется уравнение по числу атомов водорода (моль/л):

$$2c_{\text{H}_2} = 2[\text{H}_2] + 3[\text{NH}_3]$$

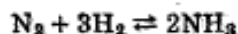
Полученные два уравнения наряду с выражением константы

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

образуют систему трех уравнений с тремя неизвестными.

**Пример 8.** Рассчитайте равновесные концентрации в системе  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ , если исходные концентрации  $c_{\text{N}_2} = 1$  моль/л,  $c_{\text{H}_2} = 0,1$  моль/л, температура  $25^\circ\text{C}$ .

**Решение.** Рассчитаем  $\Delta G^\circ$  и  $K_c$ .



$$\Delta G_{\text{обр}}^\circ, \text{кДж/моль} \quad 0 \quad 0 \quad -16,6 \cdot 2$$

$$\Delta G^\circ = -33,2 \text{ кДж/моль}$$

$$K = e^{\frac{33\,200}{8,31 \cdot 298}} = 6,6 \cdot 10^5 = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3},$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = K \left[ \frac{RT}{101,3} \right]^2 =$$

$$= 6,6 \cdot 10^5 \left[ \frac{8,31 \cdot 298}{101,3} \right]^2 = 4 \cdot 10^8. \quad (5.6)$$

Для облегчения вычислений при решении задач такого типа удобно в качестве искомой неизвестной величины выбрать самую малую — ее легче вычислить, а пренебрегая ею в качестве слагаемой и вычитаемой, можно получить более простые уравнения. Судя по величине  $K_c$  ( $K_c \gg 1$ ), малая величина находится в знаменателе, а сопоставляя  $c_{\text{N}_2} = 1$  моль/л и  $c_{\text{H}_2} = 0,1$  моль/л и уравнение реакции, приходим к выводу, что самой малой равновесной концентрацией будет  $[\text{H}_2]$ .

Из баланса по числу атомов водорода находим

$$2c_{\text{H}_2} = 2[\text{H}_2] + 3[\text{NH}_3]; \quad [\text{NH}_3] = \frac{2(c_{\text{H}_2} - [\text{H}_2])}{3}. \quad (5.7)$$

Из баланса по числу атомов азота находим

$$2c_{\text{N}_2} = 2[\text{N}_2] + [\text{NH}_3];$$

$$[\text{N}_2] = c_{\text{N}_2} - \frac{c_{\text{H}_2} - [\text{H}_2]}{3} = \frac{3c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2} + [\text{H}_2]}{3} \quad (5.8)$$

1) Подставим найденные величины в выражение  $K_c$ :

$$4 \cdot 10^8 = \frac{2^2(c_{\text{H}_2} - [\text{H}_2])^2 \cdot 3}{3^2(3c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2} + [\text{H}_2])[ \text{H}_2 ]^3}. \quad (5.9)$$

Поскольку  $[\text{H}_2]$  — малая величина, это выражение можно упростить:

$$4 \cdot 10^8 \approx \frac{4c_{\text{H}_2}^2}{3(3c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2})[\text{H}_2]^3},$$

$$[\text{H}_2] = \sqrt[3]{\frac{4c_{\text{H}_2}^2}{3(3c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2})4 \cdot 10^8}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 0,1^2}{3(3 - 0,1)4 \cdot 10^8}} =$$

$$= 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$[\text{H}_2]$  действительно мала по сравнению с  $c_{\text{H}_2}$  и тем более с  $c_{\text{N}_2}$ :

$$[\text{NH}_3] = \frac{2(0,1 - 2,26 \cdot 10^{-4})}{3} = 0,067 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{3 \cdot 1 - 0,1 + 2,26 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,967 \text{ моль/л.}$$

Следует иметь в виду, что этот расчет является теоретическим, так как при комнатной температуре из водорода и азота аммиак не образуется. Эффективный при комнатной температуре катализатор синтеза аммиака еще не найден.

Пример 9. Рассчитайте равновесные концентрации в системе  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  при температуре 450 °С, если исходные концентрации равны: а)  $c_{\text{N}_2} = 1$  моль/л,  $c_{\text{H}_2} = 1$  моль/л; б)  $c_{\text{N}_2} = 10$  моль/л;  $c_{\text{H}_2} = 10$  моль/л.

Решение. Принимая, что  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  реакции не зависят от температуры, рассчитаем  $\Delta G_{723 \text{ К}}^\circ$ :

	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	0    0    -46,2 · 2
$S^\circ$ , Дж/(моль · К)	192   131 · 3    192 · 2
$\Delta H_p^\circ$	= -92 400 Дж/моль,
$\Delta S^\circ$	= 192 · 2 - 131 · 3 - 192 = -201 Дж/(моль · К),
$\Delta G^\circ$	= -92 400 + 201 · 723 = 52 900 Дж/моль,

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = e^{\frac{-52\,900}{8,31 \cdot 723}} = 1,5 \cdot 10^{-4},$$

$$K_c = 1,5 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{RT}{101,3} \right]^2 = 1,5 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{8,31 \cdot 723}{101,3} \right]^2 = 0,53.$$

При величине константы, близкой к 1, решение задачи без программируемой вычислительной техники чрезмерно трудоемко.

Решаем задачу с помощью Mathcad'a.

а) Перепишем уравнение (5.9),  $K_c = 0,53$ , подставив вместо  $c_{N_2}$  и  $c_{N_2}$  величины, равные 1:

$$0,53 = \frac{2^2 \cdot (1-x)^2}{3 \cdot (3 \cdot 1 - 1 + x) \cdot x^3} \quad (5.9 \text{ а})$$

И составим уравнение для решения с помощью Mathcad'a:

$$f(x) = 0,53 - \frac{4 \cdot (1-x)^2}{3(3 \cdot 1 - 1 + x) \cdot x^3} \quad (5.9 \text{ б})$$

(С техникой решения уравнения следует познакомиться либо по руководству к Mathcad'у, либо на кафедре информатики.)

Из решения уравнения (5.9 б) получаем  $[H_2] = 0,568$  моль/л. Откуда  $[NH_3] = 0,288$  моль/л,  $[N_2] = 0,856$  моль/л.

б) В формуле (5.9 б) вместо исходных концентраций, равных 1 (моль/л), подставляем 10 (моль/л). Получаем новое решение  $[H_2] = 1,95$  моль/л;  $[NH_3] = 5,36$  моль/л;  $[N_2] = 7,32$  моль/л.

Из вышеизложенного видно, что в общем случае применение свободной энергии Гиббса для описания химических реакций представляет довольно трудоемкую задачу. Ориентировочно можно считать, что реакция идет количественно, если  $K \geq 10^3$ , и практически не идет, если  $K < 10^{-3}$ . При стандартной температуре  $K > 10^3$  соответствует  $\Delta G^\circ < -20$  кДж/моль и  $K < 10^{-3}$ , если  $\Delta G^\circ > 20$  кДж/моль.