

О. С. ЗАЙЦЕВ

**химическая**

**термодинамика**

**к курсу общей химии**

О. С. ЗАЙЦЕВ

# **Химическая термодинамика**

*к курсу общей химии*

---

Под редакцией

проф. Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА

*Издательство Московского университета*  
**1973**

Современная общая и неорганическая химия быстро превращается из описательной науки в количественную. Почти полное отсутствие знаний по высшей математике у студентов первого курса крайне затрудняет введение в программу новых важнейших разделов химии, в том числе и термодинамики. В книге без применения высшей математики в простой форме изложены элементарные основы химической термодинамики.

Пособие предназначено для студентов первого курса нехимических специальностей вузов, однако оно может заинтересовать самый широкий круг читателей, так как знакомит с практическими навыками термодинамических расчетов. Доступность изложения позволяет также рекомендовать книгу преподавателям химии средних школ.

Рецензенты:

проф. Е. М. Соколовская, проф. Г. Д. Вовченко

*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Московского университета*

## *Предисловие редактора*

*Учебное пособие О. С. Зайцева «Химическая термодинамика к курсу общей химии» — фактически первая попытка активно ввести термодинамику в курс общей химии для студентов первого курса. Пособие следует признать удачным, в нем доступно, логично и последовательно изложен материал.*

*Автор отошел от традиционного способа изложения химической термодинамики, основанного на использовании цикла Карно. Кинетический вывод фундаментальных термодинамических соотношений, предлагаемый в книге, хотя и не является достаточно строгим, но совершенно оправдан наглядностью и доступностью понимания. Хотя пособие и предназначено для студентов нехимических специальностей, оно может иметь значительно более широкий круг читателей, начиная от старшеклассника и кончая научными сотрудниками, желающими научиться пользоваться термодинамической литературой для физико-химических и химико-технологических расчетов.*

*К достоинствам учебного пособия относится четкое и наглядное объяснение физического смысла энтальпии и энтропии, критериев самопроизвольности химического процесса, а также многочисленные примеры и упражнения, иллюстрирующие ценность информации, содержащейся в термодинамических справочниках и таблицах.*

**Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ**





## От автора

Очень важно заранее знать, пойдет данная реакция или нет, какие для этого необходимы температуры и давления, каков состав равновесной смеси и, следовательно, выход продуктов, какова устойчивость вещества при различных условиях. Не менее важны сведения о количестве тепла, которое потребуется для нагревания вещества до определенной температуры, или сколько его выделится при охлаждении, как изменится растворимость с температурой и каков тепловой эффект процесса растворения, чему равна электродвижущая сила гальванического элемента, направление процесса коррозии, почему одновременно могут проходить два противоположных процесса — фотосинтез и горение. И огромное число других важных и частных вопросов позволяет решить *химическая термодинамика*.

Термодинамика — наука о превращениях энергии. Химическая термодинамика применяет законы термодинамики к свойствам и поведению веществ в химических реакциях. Превращения энергии (а также изменение степени порядка в системе) сопровождают все изменения, происходящие в мире, поэтому область применения термодинамики охватывает огромное количество явлений, происходящих и вне и внутри нас.

С термодинамикой, не подозревая этого, знакомятся уже в школе: на уроках физики изучают превращения различных видов энергии и узнают, что ни материя, ни энергия не исчезают. Каждый знает, что теплота сама не может перейти от одного тела к другому с той же температурой или более теплоте и повысить его температуру. Из-за невозможности самопроизвольного осуществления такого процесса в термодинамике доказывается невозможность самопроизвольного протекания и других процессов, в том числе и химических реакций.

На уроках химии изучают ряд напряжений металлов и направление процессов растворения металлов и их коррозии; школьники пишут термохимические уравнения, узнают об эндотермических и экзотермических реакциях — это начало химической термодинамики. Элементы химической термодинамики есть во всех курсах общей химии: закон Гесса, принцип Ле-Шателье; ряд напряжений количественно осмысливается как последовательность изменения электродных потенциалов, студенты могут предсказать направление реакций окисления — восстановления и вычислить электродвижущую силу элемента.

Сложилась методически странная ситуация — студент умеет пользоваться таблицей окислительно-восстановительных потенциалов и формулой Нернста и делать необходимые выводы и расчеты, но не знает об изобарных потенциалах и не может ничего сказать о возможности протекания реакций не в водных растворах у электродов, хотя пользоваться

изобарными потенциалами для предсказания направления реакции несравненно легче, чем восстановительными. В последнем случае сказалось также удивительное разнообразие в изложении материала об окислительно-восстановительных реакциях и их потенциалах, не говоря уже о том, что до сих пор не принята единая система знаков потенциалов, записи электродных процессов и т. п. Поэтому автор старался просто (насколько это удалось, ему неизвестно) и, может быть, слишком подробно изложить этот материал, считая, что электродные потенциалы должны рассматриваться в тесной связи с изобарными потенциалами.

В пособии, к сожалению, не рассмотрены некоторые разделы химической термодинамики, обычно входящие в курс общей химии: правило фаз, диаграммы состояния, поведение растворов, активности и ряд др. Однако это можно легко изучить по любому учебнику физической химии.

Современная общая и неорганическая химия стала не описательной, а количественной наукой. Измерение физических характеристик веществ и их изменений в ходе химических превращений — основа научного исследования в любой области знаний, но требует владения в определенном объеме математикой. Математический аппарат термодинамики сложен, и это отпугивает от нее как студентов, так и преподавателей, открывающих книгу по химической термодинамике. Тем не менее химическая термодинамика должна намного больше вводиться в курс общей химии, даже в том случае, если затем студенты подробно знакомятся с ней в курсах физической химии и физики.

Студент должен понять практическую важность термодинамических знаний. Поэтому большое место уделено решению конкретных задач. Может показаться, что автор излишне подробно приводит ход многих расчетов. Читатель должен сам их повторить, не заглядывая в текст, и, если он совершит ошибку, то легко ее обнаружит. В книге применяются методы графического интегрирования и наименьших квадратов, которые очень важны для обработки результатов измерений в любых областях науки, а пользоваться ими умеет далеко не каждый выпускник естественной специальности института.

В конце некоторых глав имеются задачи. Одни из них решаются простой подстановкой чисел в формулы и решение преследует цель запоминания формулы, другие — более сложны и предназначены для самостоятельной работы с использованием материала текста. В приложении дана большая таблица термодинамических характеристик некоторых веществ. Пользуясь ей, преподаватель может сам составить задачу для выяснения возможности прохождения практически любой реакции, встречающейся в курсах общей химии. То же самое касается и таблицы восстановительных потенциалов, также проводимой в приложении.

Настоящее пособие — это не учебник по химической термодинамике. Оно возникло в связи с необходимостью осветить некоторые вопросы химической термодинамики в курсе лекций по общей химии для студентов нехимических специальностей первого курса, не успевших достаточно изучить высшую математику и не знакомых с курсом общей

химии. Предлагаемый материал не давался в виде отдельных лекций, а был распределен по возможности равномерно в курсе по общей химии с элементами физической химии для студентов 1-го курса геологического факультета МГУ. Несколько глав написаны на основе лекций по физической химии, прочитанных для студентов 4-го курса химического отделения Бахр-Дарского Политехнического института (Эфиопия). Автор также частично использовал материал нескольких лекций по химической термодинамике, прочитанных в Московском институте усовершенствования учителей, где перед ним была строго поставлена задача найти способы понятного и доступного для учеников старших классов изложения химической термодинамики. Слушатели прежде всего просили логического построения основ химической термодинамики без привлечения высшей математики. Поэтому пришлось отказаться от использования цикла Карно — исходного пункта построения основ химической термодинамики в большинстве учебников. Автор понимает, как опасно в пособии по термодинамике не пользоваться законами термодинамики, но оправдывает это тем, что почти одновременно эти законы изучаются в курсе физики. Главной целью автора было научить студентов использовать справочный материал для необходимых расчетов по выяснению направления реакций. А ведь даже для химика цикл Карно и все выводы из него очень далеки от его ежедневных научных потребностей. Тем не менее автор стремился, чтобы самые главные формулы химической термодинамики были выведены, и именно это заставило его воспользоваться кинетическим выводом формулы, связывающей константу равновесия с изменением потенциала реакции, энтальпии, энтропии и температуры. Поэтому пришлось уделить много места вопросам химической кинетики — константе скорости, энергии и энтропии активации.

Автор думает, что эту книгу может понять всякий, закончивший среднюю школу и желающий ознакомиться с химической термодинамикой, но не способный это сделать по учебникам физической химии. Такого читателя автор предупреждает, что материал расположен так, что, не поняв или пропустив даже малую часть его, впоследствии не удастся разобраться в новых вещах. Читателю рекомендуется работать с карандашом в руке и обязательно проверять выводы всех формул, повторять самостоятельно все расчеты и решать задачи.

Главы 24—27 могут считаться дополнительными и рассчитаны на более сильных студентов.

Автор благодарен всем сотрудникам кафедры общей химии, прослушавшим наиболее трудные и спорные места книги и сделавшим много ценных замечаний. Автор выражает благодарность проф. Е. М. Соколовской, предложившей написать настоящее пособие, проф. Ю. Д. Третьякову за редактирование книги, проф. М. Х. Карапетяну, чьи советы и рекомендации были учтены при работе над книгой.

В работе могут быть ошибки как случайного, так и научно-методического характера. Пожелания автор просит направлять на его имя по адресу: Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, химический факультет, кафедра общей химии.



## ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ

---

Изучение поведения газа в зависимости от давления, температуры и концентрации приводит к известным заключениям: объем газа обратно пропорционален давлению  $V \propto 1/p$ , прямо пропорционален абсолютной температуре  $V \propto T$  и количеству содержащихся в нем молекул. Символ  $\propto$  в формулах обозначает пропорциональную зависимость;  $V$ ,  $p$ ,  $T$  — соответственно объем, давление и температуру;  $n$  — число молей газа в данном объеме  $V$  при данных  $p$  и  $T$ .

Величина, пропорциональная каждой из нескольких отдельных величин, пропорциональна и их произведению

$$V \propto \frac{1}{p} \cdot T \cdot n.$$

Введя коэффициент пропорциональности  $R$ , получаем

$$V = R \cdot \frac{1}{p} \cdot T \cdot n,$$

или

$$pV = nRT. \quad (1)$$

Это уравнение называется уравнением Менделеева — Клапейрона. Для нахождения значения коэффициента  $R$

$$R = \frac{pV}{nT}$$

вспомним, что при  $p = 760$  мм рт. ст. (1 атм) и  $T = 273^\circ\text{K}$  ( $0^\circ\text{C}$ ) 1 моль идеального газа занимает объем 22,4 л ( $n=1$ ,  $V=22,4$  л). Подставим численные значения в уравнение (1)

$$R = \frac{p_0 V_0}{n T_0} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л}}{1 \cdot 273^\circ\text{K}} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{град} \cdot \text{моль}}. \quad (2)$$

В этом случае  $R$  называется универсальной газовой постоянной.

Если давление выразить в *динах* на *см*, а объем в *см<sup>3</sup>*, то  $p = 76 \cdot 13,596 \cdot 981$  *дин/см<sup>2</sup>* (где 13,596 — масса 1 *см<sup>3</sup>* ртути, а 981 *см/сек<sup>2</sup>* — ускорение силы тяжести) и

$$\begin{aligned} R &= \frac{76 \text{ см} \cdot 13,596 \text{ г/см}^3 \cdot 981 \text{ см/сек}^2 \cdot 22\,400 \text{ см}^3}{1 \cdot 273,16^\circ\text{K}} = \\ &= 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг/град} \cdot \text{моль}. \end{aligned} \quad (3)$$

Так как  $4,185 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 1 \text{ кал}$ , то

$$R = \frac{8,314 \cdot 10^7}{4,185 \cdot 10^7} = 1,99 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}. \quad (4)$$

$10^7 \text{ эрг}$  составляют  $1 \text{ дж}$ , учитывая это, получаем новое значение газовой постоянной

$$R = 8,314 \text{ дж/град} \cdot \text{моль}, \quad (5)$$

используемое, в частности, при вычислениях электродных потенциалов.

Выясним физический смысл газовой постоянной. Нагреем при  $p = \text{пост}$   $1 \text{ моль}$  идеального газа, первоначально имевшего температуру  $T$  на  $1^\circ$ , т. е. до температуры  $(T+1)$ . Уравнение (1) для конечного и начального состояний газа будет иметь вид

$$pV_2 = nR(T+1),$$

$$pV_1 = nRT.$$

Объем  $V_1$  соответствует температуре  $T$ , а объем  $V_2$  — температуре на  $1^\circ$  выше, т. е.  $T+1$ .

Вычтем из первого уравнения второе

$$pV_2 - pV_1 = nR(T+1) - nRT.$$

При  $n=1$  получаем

$$p(V_2 - V_1) = p\Delta V = R. \quad (6)$$

Символ  $\Delta$  (дельта) обозначает разность, которая получается вычитанием из какой-либо величины, характеризующей конечное состояние, величины, характеризующей начальное состояние.

Произведение  $p\Delta V$ , а следовательно, и  $R$  — работа расширения  $1 \text{ моля}$  идеального газа при повышении температуры на  $1^\circ$  при условии, что давление остается постоянным. Это ясно из рис. 1, изображающего поршень с поперечным сечением  $S$ , переместившийся в цилиндре на высоту  $\Delta h$  против действия силы  $F$  (против внешнего давления).

В простейшем случае, если направления силы и перемещения совпадают, работа является произведением силы на путь

$$A = F \cdot \Delta h.$$

Пусть  $p$  — внешнее давление, которое преодолевает поршень, тогда  $F = p \cdot S$ . Выполненная поршнем работа выражается через произведение

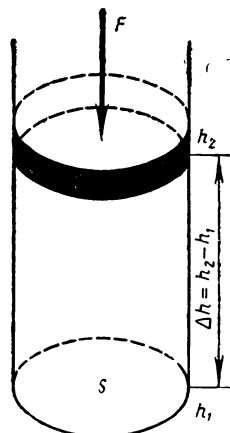


Рис. 1

$$A = p \cdot S \cdot \Delta h,$$

в котором  $S \cdot \Delta h$  — изменение объема  $\Delta V$ . Получаем искомую формулу

$$A = p \cdot \Delta V. \quad (7)$$

Следовательно, газовая постоянная представляет работу расширения 1 моля идеального газа при постоянном давлении при повышении температуры на  $1^\circ$ .

Во всех предыдущих рассуждениях объем газа считался равным грамм-молекулярному объему, т. е. газовая постоянная отнеслась к числу Авогадро молекул  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ .

Газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле, называется постоянной Больцмана и обозначается символом  $k$ .

$$\begin{aligned} k &= \frac{R}{N} = \frac{8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}} = \\ &= 1,380 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град} \cdot \text{молекула}. \end{aligned} \quad (8)$$

И газовая постоянная и постоянная Больцмана очень широко используются в физико-химических расчетах.

Л и т е р а т у р а: 3, 8, 10, 14 (см. список в конце книги).

З а д а ч и: 1. Вычислите значение газовой постоянной, пользуясь следующими данными. При температуре  $14,6^\circ\text{C}$  и давлении 785 мм рт. ст. 1,32 г закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$  занимают объем 0,686 л.

2. 7 г окиси углерода  $\text{CO}$  при  $7^\circ\text{C}$  и 780 мм рт. ст. занимают объем 5,6 л. Вычислите значение  $R$ .

3. В баллоне емкостью 50 л находится при  $15^\circ\text{C}$  34 г водорода под давлением 8 атм. Вычислите значение  $R$ .

4. Осмотическое давление  $\pi$  водного раствора, содержащего 4 г сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  в 200 мл раствора, равно 1,31 атм при  $0^\circ\text{C}$ . Покажите, что для растворов константа  $R$  в уравнении  $\pi = cRT$  имеет ту же численную величину, что и для газов ( $c$  — концентрация в моль/л,  $c = n/V$ ).

## КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗА И ТЕМПЕРАТУРА

---

Рассмотрим куб с длиной ребра  $l=1$  см, в котором содержится  $n$  молекул одноатомного газа. Масса молекулы равна  $m$  граммов. Средняя скорость движения молекул равна  $u$  см/сек. Для дальнейших расчетов необходимо допустить, что размеры молекул настолько малы, что ими можно пренебречь по сравнению с размерами самого куба, и также, что столкновения молекул между собой и стенками куба абсолютно упруги, т. е. кинетическая энергия молекул не изменяется при столкновении их друг с другом или со стенкой куба. Давление газа, находящегося в кубе, есть сила, производимая всеми молекулами на единицу поверхности стенки

$$p = \frac{f}{S}.$$

Поверхность грани равна  $l^2$ , поэтому давление, производимое на одну грань, составляет

$$p = \frac{f}{l^2}.$$

Сила равна произведению массы на ускорение:  $f=ma$ . Ускорение  $a$  представляет собой изменение скорости в единицу времени. Изменение скорости молекулы при ударе о стенку есть разница между той скоростью, с которой молекула движется по направлению к стенке  $(+u)$ , и той скоростью, с которой она отскакивает от стенки  $(-u)$ , т. е. изменение скорости молекулы при ударе со стенкой составляет

$$u - (-u) = 2u.$$

Поэтому  $a = \frac{2u}{t}$  и

$$p = \frac{f}{l^2} = \frac{m \cdot a}{l^2} = \frac{m \left( \frac{2u}{t} \right)}{l^2} = \frac{2mu}{tl^2}. \quad (9)$$

Для каждой молекулы время  $t$  между столкновениями с одной и той же стенкой равно расстоянию, проходимому молекулой



от одной стенки к другой и обратно, деленному на скорость молекулы:

$$t = \frac{2l}{u}.$$

Подставляя время  $t$  в предыдущую формулу и заменяя  $l^3$  через объем  $v$ , получаем

$$p = \frac{2mu}{tl^2} = \frac{2mu \cdot u}{2l \cdot l^2} = \frac{mu^2}{l^3} = \frac{mu^2}{v}. \quad (10)$$

В кубе содержится  $n$  молекул. Предположим, что молекулы движутся только по трем направлениям (перпендикулярно трем граням). Для беспорядочного движения большого количества бесконечно малых частиц, сталкивающихся как абсолютно упругие шары, такое предположение вполне оправдано. В среднем только одна треть молекул движется по одному направлению, вторая треть — по другому, последняя — по третьему, т. е. каждая треть молекул перемещается туда и обратно между противоположными гранями куба. В этом случае число молекул, производящих удары на единицу поверхности грани в единицу времени, будет равно  $\frac{1}{3}n$ , а суммарное давление составит

$$p = \frac{1}{3} n \cdot \frac{mu^2}{v}. \quad (11)$$

Ранее мы пользовались кубом с гранью длиной в 1 см, где в объеме  $v=1 \text{ см}^3$  содержалось  $n$  молекул. Увеличим объем в 22 400 раз, тогда объем станет грамм-молекулярным  $V$ , а число молекул в этом объеме превратится в число Авогадро и формула (11) примет вид

$$p \cdot V = \frac{1}{3} Nmu^2. \quad (12)$$

Объединяя уравнения (1) для 1 моля газа и уравнение (12), получаем

$$RT = \frac{1}{3} Nmu^2. \quad (13)$$

Умножим и разделим правую часть уравнения (13) на 2

$$RT = \frac{2}{3} N \frac{mu^2}{2}. \quad (14)$$

Множитель  $\frac{mu^2}{2}$  — кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы. Обозначим ее символом

$$\epsilon = \frac{mu^2}{2}. \quad (15)$$

Тогда уравнение (14) приобретает вид

$$RT = \frac{2}{3} N\varepsilon. \quad (16)$$

Произведение  $N\varepsilon$  — кинетическая энергия  $E$  1 моля молекул, поэтому

$$RT = \frac{2}{3} E,$$

или

$$E = \frac{3}{2} RT. \quad (17)$$

Уравнение (17) означает, что температура идеального газа пропорциональна лишь кинетической энергии его молекул и есть мера кинетической энергии идеального газа.

Л и т е р а т у р а: 3, 14.

З а д а ч и: 5. Пользуясь формулой (13), выведите соотношение, позволяющее судить об изменении скорости молекул при повышении температуры на некоторое число градусов.

6. Во сколько раз возрастает скорость молекул газа при увеличении температуры в 2 раза?

7. Как изменится скорость молекул газа при увеличении температуры на  $10^\circ$ ?

8. Как изменится скорость молекул газа при увеличении температуры на  $100^\circ$ ?

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкостью вещества называется отношение количества теплоты, получаемого веществом при нагревании или отдаваемого при охлаждении, к соответствующему изменению температуры вещества. Если теплоемкость относится к 1 г вещества, то она носит название удельной, если к 1 г-атому или 1 г-молю вещества, то теплоемкость называется соответственно атомной или молярной. Умножением удельной теплоемкости на атомный или молекулярный вес получают атомную или молярную теплоемкости.

В зависимости от условий опытов различают изохорную  $C_V$  и изобарную  $C_p$  теплоемкости. Первая получается, если опыт проводится при постоянном объеме, когда вся теплота при нагревании вещества расходуется на увеличение внутренней энергии тела. При измерении изобарной теплоемкости опыт проводится при постоянном давлении, и поэтому часть теплоты идет на повышение внутренней энергии вещества  $C_V$ , а другая часть теплоты идет на работу расширения  $A$  против внешнего давления

$$C_p = C_V + A. \quad (18)$$

Для твердых тел и жидкостей изменение объема при изменении температуры незначительно и  $C_p \simeq C_V$ .

Для газов работа расширения  $A$  должна быть учтена. Раньше было показано, что при нагревании 1 моля газа при постоянном давлении на 1° производится работа, численно равная газовой постоянной (уравнение (6)). Следовательно,

$$C_p = C_V + R = C_V + 1,99 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (19)$$

Кинетическая энергия 1 моля одноатомного газа согласно (17) равна

$$E = \frac{3}{2} RT.$$

При изменении температуры одноатомного газа на 1° при постоянном объеме изменение энергии составляет

$$\Delta E = E_{T+1} - E_T = \frac{3}{2} R(T + 1) - \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} R. \quad (20)$$

Это изменение энергии  $\Delta E$ , очевидно, представляет изохорную теплоемкость газа

$$C_V = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 1,99 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \simeq 3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (21)$$

Изобарная же теплоемкость одноатомного газа

$$C_p = C_V + R \simeq 3 + 2 = 5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (22)$$

Изобарные и изохорные теплоемкости для гелия, неона, аргона и других одноатомных газов прекрасно совпадают с вычисленными по формулам (21) и (22).

Поступательное движение атома в пространстве в любом произвольном направлении может быть разложено по трем взаимно перпендикулярным направлениям или, что то же самое, по трем координатным осям. В этом случае говорят, что атом имеет три степени свободы поступательного движения. Если бы молекула двигалась только по одной координатной оси, т. е. если бы она обладала одной степенью свободы, то кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы равнялась  $\frac{1}{2} kT$ , а 1 г-моль ( $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул) —  $\frac{1}{2} RT$ .

Если бы молекулы газа двигались по плоской поверхности, т. е. их движение могло быть описано изменением координат по двум осям, то молекула обладала бы двумя степенями свободы и кинетическая энергия 1 г-моля газа составляла бы  $\frac{2}{2} RT = RT$ . При движении в пространстве между тремя координатными осями молекулы обладают уже тремя степенями свободы и кинетическая энергия 1 моля газа равна  $\frac{3}{2} RT$ . Таким образом, на каждую степень свободы движения молекулы приходится  $\frac{1}{2} kT$ , а в пересчете на 1 моль газа  $\frac{1}{2} RT$ . Эта величина, как условно принято считать, не зависит от вида движения молекулы. Если молекула имеет более трех степеней свободы движения, т. е. кроме поступательного движения совершает, например, вращательное движение в одном направлении, то на это вращательное движение приходится энергия, равная  $\frac{1}{2} RT$  на 1 моль газа.

Двухатомные молекулы имеют 5 степеней свободы: три степени свободы поступательного движения и две степени свободы вращательного движения (рис. 2). Вращательное движение двухатомных молекул осуществляется только вокруг осей, перпендикулярных линии, соединяющей атомы. Вращение вокруг линии (оси), соединяющей атомы, требует очень малого количества энергии, которое не учитывается.

Таким образом, молекулы двухатомного газа имеют 5 степеней свободы, поэтому

$$C_V = 5 \cdot \frac{1}{2} R = 4,97 \simeq 5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \quad (23)$$

$$C_p = C_V + R = 6,95 \simeq 7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (24)$$

Однако теплоемкости многих двухатомных газов, полученные опытным путем, отличаются от только что вычисленных. Их тепло-



емкости зависят от температуры. Это объясняется тем, что при повышении температуры энергия расходуется также на внутримолекулярные колебания. Теплоемкости некоторых двухатомных газов даны в табл. 1.

Таблица 1

Газ	$C_p, 298, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$
$\text{H}_2$	6,89
$\text{CO}$	6,96
$\text{N}_2$	6,96
$\text{O}_2$	7,02
$\text{F}_2$	7,49
$\text{Cl}_2$	8,11
$\text{Br}_2$	8,62
$\text{I}_2$	8,81
$\text{HF}$	6,96
$\text{HCl}$	6,96
$\text{HBr}$	6,96
$\text{HI}$	6,97

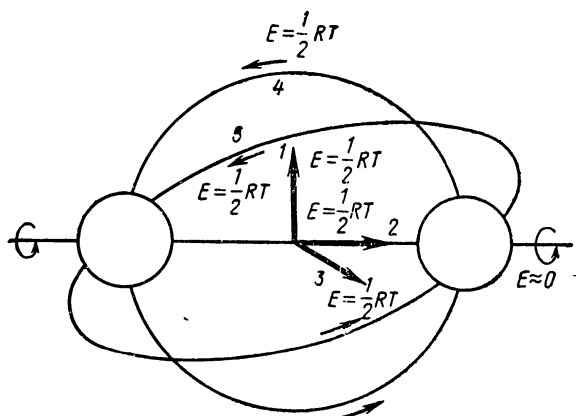


Рис. 2

Легко видеть, что по мере увеличения молекулярного веса газа возрастают отклонения теплоемкости от расчетной величины. Это объясняется увеличением вклада вращательной энергии молекулы вдоль оси, соединяющей атомы.

У трехатомных газов появляется третья степень вращательного движения молекулы и

$$C_V = 6 \cdot \frac{1}{2} R = 3R \approx 6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \quad (25)$$

$$C_p = 3R + R = 4R \approx 8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (26)$$

В табл. 2 приведены теплоемкости некоторых трехатомных молекул.

Таблица 2

Газ	$C_p, 298, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$
$\text{CO}_2$	8,88
$\text{O}_3$	9,38
$\text{NO}_2$	8,88
$\text{N}_2\text{O}$	9,23
$\text{Cl}_2\text{O}$	10,85
$\text{ClO}_2$	10,03

Таблица 3

Газ	$C_p, 298, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$
$\text{C}_2\text{H}_2$	10,5
$\text{C}_2\text{H}_4$	10,4
$\text{C}_2\text{H}_6$	12,6
$\text{C}_3\text{H}_8$	19,5
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	34,2

Теплоемкости трехатомных и более сложных молекул (табл. 3) значительно отличаются от расчетных и, кроме того, сильно зависят от температуры.

Читатель, вероятно, обратил внимание на индекс «0» при обозначении теплоемкости в табл. 1—3. Тут следует сказать, что термодинамические характеристики веществ и реакций зависят от условий проведения реакций и измерений. Справочные значения этих величин относят к так называемому стандартному состоянию вещества, в качестве которого принимают его парциальное давление, равным 1 атм, и концентрацию, равной 1 г-мол/л. Температура, равная 298,16°K, называется также стандартной (для сокращения пишут просто 298°). Все величины, относящиеся к стандартным условиям, отмечают индексом «0» и называют стандартными. Например, стандартная изобарная теплоемкость  $C_p^0$ , стандартная энтальпия образования  $\Delta H_{обр}^0$ , стандартная энтропия  $S^0$ , стандартный изобарный потенциал  $\Delta G^0$ , стандартный электродный потенциал  $E^0$  и т. п.

Зависимость теплоемкости от температуры  $C=f(T)$  выражают различными уравнениями, из которых наиболее часто используют соотношения типа

$$C = a + bT + cT^2 \quad (27)$$

или

$$C = a + bT - cT^{-2} . \quad (28)$$

Например, для газообразной воды  $C_p$  в интервале 298 — 2500°K описывается уравнением

$$C_p = 7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,08 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} .$$

Подстановкой температуры в уравнение легко определить теплоемкость при любой интересующей нас температуре. Например, при 25°С (298°K)

$$\begin{aligned} C_{p,298} &= 7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot 298 + 0,08 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{298^2} = \\ &= 8,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \end{aligned}$$

При 100°С (373°K)

$$\begin{aligned} C_{p,373} &= 7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot 373 + 0,08 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{373^2} = \\ &= 8,70 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \end{aligned}$$

Увеличение теплоемкости с ростом температуры связано с тем, что при высоких температурах теплота, требуемая на нагревание 1 моля газа на 1°, расходуется как на усиление поступательного и вращательного движения молекул, так и на возрастающее с температурой колебательное движение.

В кристалле простого вещества атомы располагаются в узлах кристаллической решетки, поэтому они не обладают вращатель-

ным и, разумеется, поступательными движениями, а могут совершать только колебательные движения, которые можно представить разложением по трем взаимно перпендикулярным направлениям, трем координатным осям. В отличие от газовой молекулы атом, смещаясь со своего положения, возвращается снова туда, перемещаясь в противоположном направлении (рис. 3).

Поэтому, несмотря на то что атом имеет только 3 степени свободы колебательного движения, каждая степень дважды входит в расчет. Поэтому

$$C_V = \frac{R}{2} \cdot 3 \cdot 2 = 3R = 6 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}. \quad (29)$$

Итак, теплоемкость кристалла простого вещества должна быть равна  $6 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . Это правило соблюдается только при достаточно высоких температурах.

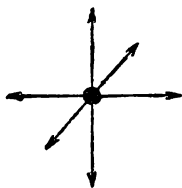


Рис. 3

В 1819 г. Дюлонг и Пти нашли, что если атомный вес элемента умножить на его удельную теплоемкость, то получится число, приблизительно одинаковое для многих элементов и равное 6,3. Эта величина есть не что иное, как атомная теплоемкость. Теоретически она должна равняться  $6 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , число же 6,3 является средним из атомных теплоемкостей элементов, которые не всегда равны  $6 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , так как при комнатных температурах у части элементов колебательные движения еще заморожены и не проявляются в полной мере, у других же, наоборот, возникают дополнительные движения в кристаллической решетке.

Из правила Дюлонга и Пти следует, что, определив удельную теплоемкость элемента и разделив число 6,3 на нее, мы получим величину, близкую к атомному весу элемента:

$$\text{Ат. вес} = \frac{6,3}{\text{уд. теплоемкость}}. \quad (30)$$

Чтобы установить точный атомный вес элемента, нужно знать его эквивалент, который определяется значительно точнее экспериментальным путем. Атомный вес элемента равен его эквиваленту, умноженному на валентность. Валентность есть целое число и, разделив приблизительный атомный вес, определенный из удельной теплоемкости по правилу Дюлонга и Пти, и округлив полученное частное до целого числа, найдем валентность элемента. Умножив эквивалент на валентность, получим точную величину атомного веса.

Описанный прием позволил Д. И. Менделееву найти положение индия в периодической системе. Тогда считалось, что атомный вес индия равен 75,4, а эквивалент — 37,7. Следовательно, атомный вес индия мог быть равен произведению эквивалента на неболь-

щее целое число (валентность): 37,7; 75,4; 113,1 или 150,8. Удельная теплоемкость индия равна 0,055 *кал/г·град*, откуда приблизительный атомный вес индия равен

$$\text{Ат. вес In} = \frac{6,3}{0,055} = 114,5.$$

Откуда валентность индия равна

$$\frac{114,5}{37,7} = 3,$$

и точный атомный вес равен  $37,7 \cdot 3 = 113$ . Это позволило Менделееву поместить индий на свободное место с порядковым номером 49 в периодической системе (современное значение атомного веса индия равно 114,8).

Для грубого подсчета теплоемкости можно пользоваться правилом аддитивности, по которому молярная теплоемкость твердого вещества равна атомной теплоемкости элемента, умноженной на число атомов в молекуле,

$$C_V = 3R \cdot n = 6n \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \quad (31)$$

где  $n$  — число атомов в формуле соединения. Например, теплоемкость соединения из трех атомов равна  $6 \cdot 3 = 18 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Л и т е р а т у р а: 3, 8, 10, 14.

**Задачи: 9.** Определите удельную теплоемкость азота при постоянном давлении и при постоянном объеме.

**10.** Сколько нужно затратить тепла на нагревание 1 моля азота от 20 до 30°C при постоянном давлении?

**11.** Сколько нужно затратить тепла на нагревание 2,24 л гелия от 0 до 100°C при постоянном давлении?

**12.** Какое количество тепла нужно сообщить 100 г водяного пара, чтобы нагреть его от 100 до 150°C при постоянном давлении?

**13.** Сколько тепла потребуется, чтобы нагреть 5 г газообразного хлора на 10°C при постоянном объеме?

**14.** В каком состоянии находятся атомы парообразной ртути, если на нагревание 20 г паров ртути от 20 до 30°C потребовалось при постоянном давлении 5 *кал* тепла.

**15.** Расположите следующие металлы в порядке возрастания их удельных теплоемкостей: Ag, Zn, Al, Cr, Ni, Cu, Fe, Mg, Sn, Pb.

**16.** Определите удельную теплоемкость хрома.

**17.** Найдите количество тепла, необходимое для нагревания 5 г меди от 30 до 50°C.

**18.** Какое количество тепла выделится при остывании 50 г алюминия от 30 до 8°C?



19. Окись никеля содержит 70,97% никеля. Определите точный атомный вес никеля, если его удельная теплоемкость равна 0,11 кал/г·град.

20. При взаимодействии с кислотой 0,61 г металла вытесняют 560 мл водорода при нормальных условиях. Удельная теплоемкость металла равна 0,26 кал/г·град. Вычислите атомный вес металла.

21. Вычислите атомный вес металла, если его удельная теплоемкость равна 0,85 кал/г·град и 0,174 г его соединяются с 301 мл хлора (750 мм рт. ст., 17°C).

22. Окисел металла содержит 78,7% металла и 21,3% кислорода. Вычислите атомный вес металла, если его удельная теплоемкость равна 0,05 кал/г·град.

23. Чему равны теплоемкости хлоридов и бромидов натрия и калия? (Литературные данные: NaCl — 12,07; KCl — 12,26; NaBr — 12,29; KBr — 12,45 кал/моль·град).

24. Оцените теплоемкость хлорида магния (точнее значение 17,06 кал/моль·град).

## ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ И ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

Рассмотрим нагревание газа в простейшем случае, когда его теплоемкость не зависит от температуры. Пусть  $C_V = 5 \text{ кал/моль} \cdot ^\circ\text{C}$  и  $C_p = 7 \text{ кал/моль} \cdot ^\circ\text{C}$  (двухатомный газ).

Произведем нагревание газа при постоянном объеме от температуры  $T_1$  до  $T_2$ . Для нагревания газа на  $1^\circ$  от температуры  $T_1$  до  $(T_1+1)$  нужно израсходовать  $5 \text{ кал/моль}$ , от температуры  $(T_1+1)$  до  $(T_1+2)$  еще  $5 \text{ кал/моль}$  тепла и т. д. Для нагревания на  $10^\circ$  необходимо  $50 \text{ кал/моль}$  тепла, т. е.  $C_V \cdot 10 \text{ кал}$ . Для нагревания до любой температуры  $T_2$  требуется затратить  $C_V \cdot (T_2 - T_1) \text{ кал/моль}$  тепла.

При нагревании газа при *постоянном объеме* его *внутренняя энергия*  $U$  изменяется от  $U_1$  до  $U_2$ , т. е.

$$U_2 - U_1 = \Delta U = C_V (T_2 - T_1). \quad (32)$$

Внутренняя энергия характеризует общий запас энергии системы, включающий энергию всех видов движения атомов (поступательное, вращательное, колебательное), электронов и ядер, энергию, заключающуюся в ядрах атомов, и другие виды энергии, за исключением кинетической энергии всего тела и потенциальной энергии в поле тяготения. Мы не можем вычислить абсолютное значение внутренней энергии вещества, но можем измерить изменение энергии  $\Delta U$ , происходящее в процессе нагревания или охлаждения, либо в химической реакции.

Из формулы (32) получаем

$$\bar{C}_V = \frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1}. \quad (33)$$

Теплоемкость, определяемая из отношения изменения внутренней энергии  $1 \text{ моля}$  вещества  $\Delta U = U_2 - U_1$  к изменению температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$ , называется *средней изохорной теплоемкостью*:

$$\bar{C}_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (34)$$

При бесконечно малом изменении температуры внутренняя энергия изменяется на бесконечно малую величину и теплоемкость, определяемая отношением этих бесконечно малых величин, называется *истинной теплоемкостью*:

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (35)$$

Истинные теплоемкости связаны со средними соотношением

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C}_V = \lim_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0} \frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1}. \quad (36)$$

В формулах (35) и (36)  $d$  обозначает бесконечно малое изменение какой-либо величины, а  $\lim$  представляет собой сокращение слова, переводимого «предел». Таким образом, истинная теплоемкость — предел, к которому стремится отношение  $\frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1}$  при приближении  $T_2$  к  $T_1$  (или, что то же, при стремлении разности  $T_2 - T_1$  к нулю:  $T_2 - T_1 \rightarrow 0$ ).

При нагревании газа при постоянном объеме работа не совершается, и вся поглощаемая газом теплота идет на повышение его температуры и соответственно внутренней энергии.

Произведем нагревание газа при *постоянном давлении*. В этом случае для нагревания на  $10^\circ$  будет израсходовано 70 кал/моль тепла ( $C_p \cdot 10$ ), а для нагревания от  $T_1$  до  $T_2$  потребуется  $C_p(T_2 - T_1)$  кал/моль. При такого рода нагревании *энтальпия* газа изменяется от  $H_1$  до  $H_2$ , т. е.

$$H_2 - H_1 = \Delta H = \bar{C}_p(T_2 - T_1). \quad (37)$$

Если газ нагревается при постоянном давлении, то для сохранения постоянным давления газ должен расширяться, на что расходуется часть поглощаемой им теплоты. Поэтому изменение энтальпии включает в себя изменение внутренней энергии и то количество энергии, которое расходуется на расширение газа.

Из формулы (37) получаем

$$\bar{C}_p = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1}. \quad (38)$$

Теплоемкость, определяемая из отношения изменения энтальпии 1 моля вещества  $\Delta H = H_2 - H_1$  к изменению температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$ , называется средней изобарной теплоемкостью:

$$\bar{C}_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}. \quad (39)$$

Истинная изобарная теплоемкость

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (40)$$

связана со средней соотношением

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C}_p = \lim_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0} \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1}. \quad (41)$$

Графически изменение внутренней энергии и энтальпии изображено на рис. 4. (Предполагается, что теплоемкости не зависят от температуры.)

Площадь  $T_1AA_1(T_1+1)$  есть изменение внутренней энергии газа при нагревании на  $1^\circ$ , т. е. согласно уравнению (32) его изохорная теплоемкость. Площадь  $T_1BB_1(T_1+1)$  есть изменение энтальпии газа при нагревании на  $1^\circ$ , т. е. в соответствии с уравнением (37) его изобарная теплоемкость. Так как  $C_p = C_v + R$ , а  $R$  — работа расширения газа при постоянном давлении, то

$$\Delta H = \Delta U + \text{работа} = \Delta U + p \cdot \Delta V. \quad (42)$$

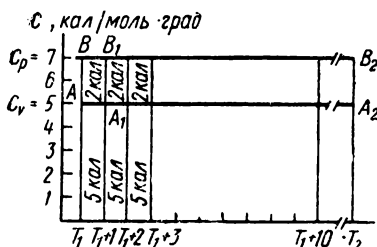


Рис. 4

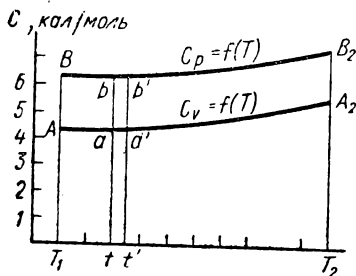


Рис. 5

Площадь  $T_1AA_2T_2$  соответствует изменению внутренней энергии газа при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$ , а площадь  $T_1BB_2T_2$  — изменению энтальпии. Разность  $\Delta H - \Delta U$  будет представлена площадью  $ABB_2A_2$ , численно равной  $R(T_2 - T_1) = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$ , т. е. работе расширения газа при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном давлении.

Если теплоемкость зависит от температуры, то изменение энтальпии при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$  можно получить, просуммировав изменения энтальпии в узких температурных интервалах, и чем уже интервалы, тем точнее результат суммирования. Самое точное значение получится при суммировании изменений энтальпии (или внутренней энергии) в бесконечно малых интервалах температур (рис. 5).

Элементарная площадь  $taa't'$  есть изменение внутренней энергии при нагревании газа на  $dT$  градусов. Площадь  $tbb't'$  есть изменение энтальпии при нагревании газа на то же количество  $dT$  градусов. Площадь  $abb'a'$  — работа расширения.

Площадь  $T_1AA_2T_2$  равна

$$\Delta U^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT. \quad (43)$$

Площадь  $T_1BB_2T_2$  равна

$$\Delta H^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (44)$$

Знак  $\int$  (интеграл) означает операцию суммирования элементарных площадей от температуры  $T_1$  до  $T_2$ .

Если  $AA_2$  или  $BB_2$  (рис. 5) построены по экспериментально найденным точкам, то, подсчитав площадь под ними, находят изменения внутренней энергии или энтальпии при нагревании вещества от  $T_1$  до  $T_2$ . Широко используется при вычислениях метод графического интегрирования, о котором будет идти речь ниже.

Если зависимость теплоемкости от температуры описывается уравнением

$$C_p^0 = a + bT + cT^{-2}, \quad (45)$$

то, подставляя его в формулу (44), получим

$$\Delta H^0 = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT. \quad (46)$$

В этом случае изменение энтальпии от температуры  $T_1$  до  $T_2$  можно рассчитать, построив кривую теплоемкости. В уравнение (45) подставляют температуры  $T_1$ ,  $T_2$  и несколько промежуточных температур, затем по вычисленным величинам  $C_p$  для этих температур вычерчивают кривую теплоемкости. Площадь под этой кривой будет искомым значением изменения энтальпии.

В высшей математике имеются способы непосредственного вычисления площади под кривой, если известно ее уравнение. Такая операция называется интегрированием. Интегрирование правой части уравнения в формуле (46) приводит к выражению

$$\Delta H^0 = H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0 = a + \frac{bT^2}{2} - cT^{-1} + d,$$

где коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  те же, что и в уравнении (45), а  $d$  — постоянная, называемая постоянной интегрирования. Она может быть вычислена, если известно хотя бы одно значение  $\Delta H^0$ .

На практике особенно для высоких температур определить теплоемкость бывает трудно, а порой и невозможно. Изменение же энтальпии при нагревании вещества от 298°K до какой-либо высокой температуры определить значительно проще.

Например, изменение энтальпии закиси кобальта  $\text{CoO}$  при нагревании от 298°K до любой температуры, включая 1800°K, описывается уравнением

$$\begin{aligned} H_T^0 - H_{298}^0 = & -3400 + 11,54 \cdot T + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \\ & - 0,40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ (кал/моль, } 298 - 1800 \text{ }^\circ\text{K}). \end{aligned} \quad (47)$$

Операцией, противоположной интегрированию (дифференцирование), можно найти зависимость теплоемкости от температуры. Так, для закиси кобальта

$$C_p^0 = 11,54 + 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot T + \\ + 0,40 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (кал/моль} \cdot \text{град, } 298 - 1800 \text{ }^\circ\text{K}). \quad (48)$$

Л и т е р а т у р а: 3, 10.

**Задачи: 25.** Пользуясь уравнением (47), вычислите изменение энтальпии заиси кобальта при нагревании от 298 до 400°K ( $H_{400}^0 - H_{298}^0$ ).

**26.** Вычислите  $H_{600}^0 - H_{298}^0$  заиси кобальта.

**27.** Найдите изменение энтальпии при нагревании заиси кобальта от 400 до 600°K ( $H_{600}^0 - H_{400}^0$ )

$$\Delta H^0 = (H_{600}^0 - H_{298}^0) - (H_{400}^0 - H_{298}^0) = H_{600}^0 - H_{400}^0.$$

**28.** По формуле (38) вычислите среднюю теплоемкость заиси кобальта в интервале температур 400—600°K.

**29.** Пользуясь уравнением (48), вычислите теплоемкость заиси кобальта при 400°K.

**30.** Вычислите теплоемкость заиси кобальта при 600°K.

**31.** Вычислите, пользуясь решениями задач 29 и 30, среднюю теплоемкость заиси кобальта в интервале 400—600°K по формуле

$$\bar{C}_{p_{500}} = \frac{C_{p_{400}} + C_{p_{600}}}{2}.$$

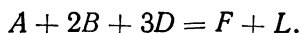
Сравните результат с ответом задачи 28.

## КОНСТАНТА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

---

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации любого вещества, принимающего участие в реакции, за единицу времени.

Предположим, что поставлен эксперимент по измерению зависимости скорости от концентрации реагирующих веществ в такой *воображаемой* реакции:



Если написанная реакция *правильно изображает действительный ход процесса*, то результаты эксперимента покажут следующее. Если концентрации веществ  $B$  и  $D$  сохраняются постоянными, то при увеличении концентрации  $A$  в 2 раза скорость возрастает в 2 раза, при увеличении концентрации  $A$  в 3 раза скорость возрастает в 3 раза и т. д., отсюда следует, что скорость реакции пропорциональна концентрации  $A$ . Это можно записать так:

$$v \propto C_A,$$

где  $v$  — скорость,  $C_A$  — концентрация  $A$ ,  $\propto$  — символ пропорциональности.

Если концентрации  $A$  и  $D$  сохранять постоянными, а концентрацию  $B$  изменять, то обнаруживается, что при увеличении концентрации  $B$  в 2 раза скорость возрастает в 4 раза, при увеличении концентрации  $B$  в 3 раза скорость увеличивается в 9 раз и т. д., причем всегда скорость увеличивается пропорционально концентрации  $B$  в квадрате. Это записывается уравнением

$$v \propto C_B^2.$$

При постоянных концентрациях  $A$  и  $B$  увеличение концентрации  $D$  в 2 раза сопровождается возрастанием скорости реакции в 8 раз, при увеличении концентрации  $D$  в 3 раза скорость возрастает в 27 раз и т. д. В данной серии опытов скорость изменяется пропорционально концентрации  $D$ , возведенной в куб,

$$v \propto C_D^3.$$

Итак, приходим к выводу, что

$$v \propto C_A,$$

$$v \propto C_B^2,$$

$$v \propto C_D^3.$$

Следовательно,

$$v \propto C_A \cdot C_B^2 \cdot C_D^3.$$

Чтобы заменить символ  $\propto$  знаком равенства, нужно умножить полученное произведение на коэффициент пропорциональности

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B^2 \cdot C_D^3.$$

Последнее уравнение является математическим выражением закона действующих масс, который можно сформулировать так: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов, если написанное уравнение соответствует механизму проходящей реакции.

В химической кинетике коэффициент пропорциональности  $k$  называется константой скорости химической реакции. Она численно равна скорости реакции при равенстве всех концентраций или их произведения единице.

Л и т е р а т у р а : 2, 3, 4, 8, 10.



## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Правило Ван-Гоффа, утверждающее, что при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции (константа скорости) увеличивается в 2—4 раза, весьма грубое.

Значительно более точно зависимость константы скорости  $k$  от температуры  $T$  описывается уравнением Аррениуса

$$\ln k = B - \frac{A}{T}, \quad (49)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные.

Для того чтобы определить их значения, нужно знать минимум два значения константы скорости при любых произвольно выбранных температурах.

Пусть при температуре  $T_1$  константа скорости реакции равна  $k_1$ , а при температуре  $T_2$  она равна  $k_2$ . Составляем систему из двух уравнений с двумя неизвестными  $A$  и  $B$

$$\begin{cases} \ln k_1 = B - \frac{A}{T_1} \\ \ln k_2 = B - \frac{A}{T_2} \end{cases}$$

Вычитая первое уравнение из второго, получаем

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{A}{T_2} + \frac{A}{T_1}.$$

Далее

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-AT_1 + AT_2}{T_1 \cdot T_2} = \frac{AT_2 - AT_1}{T_1 \cdot T_2} = \frac{A(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2},$$

откуда

$$A = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (50)$$

Подставляя  $A$  в любое из двух уравнений при известных  $k$  и  $T$ , вычисляем постоянную  $B$ . Подстановкой  $A$  и  $B$  в уравнение (49) получаем уравнение зависимости константы скорости от температуры. Ниже увидим, как тесно связана постоянная  $A$  с так называемой энергией активации.

В задаче 5 требовалось найти соотношение, по которому можно было бы судить об изменении скорости поступательного движе-

ния молекулы при изменении температуры. Напишем уравнение (13) для двух температур  $T_1$  и  $T_2$

$$RT_1 = \frac{1}{3} Nmu_1^2,$$

$$RT_2 = \frac{1}{3} Nmu_2^2.$$

Разделив почленно второе уравнение на первое, получаем

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{u_2^2}{u_1^2},$$

откуда

$$\frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \quad (51)$$

В задаче 7 требовалось определить, как изменится скорость движения молекул при повышении температуры на  $10^\circ$ . Пусть температура возросла с  $20$  до  $30^\circ\text{C}$ . По формуле (51) имеем

$$\frac{u_{303}}{u_{293}} = \sqrt{\frac{303}{293}} = \sqrt{1,034} = 1,017.$$

Итак, при повышении температуры на  $10^\circ$  скорость движения молекул возрастает очень незначительно, тогда как скорость реакции возрастает в 2—4 раза. Следовательно, нельзя объяснить увеличение скорости реакции с температурой повышением скорости движения молекул.

Химическое взаимодействие совершается при столкновении двух или более частиц. Но не любая встреча или соударение частиц ведет к химическому превращению. Согласно теории Аррениуса соударения будут эффективны только тогда, когда встречающиеся молекулы обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией молекул в рассматриваемой системе при данной температуре. Молекулы, несущие в себе эту избыточную энергию, называются активными, а сам избыток энергии — энергией активации. Химическое взаимодействие наиболее вероятно при столкновении молекул, имеющих больший запас энергии. Только эти «активные» молекулы более реакционноспособны по сравнению с остальными. Разность между наименьшим избыточным запасом энергии, необходимым для взаимодействия, и средней энергией молекул и будет энергией активации. Чем больше в системе активных молекул, тем выше скорость реакции. Чем выше энергия активации, тем, разумеется, меньшее число молекул будет обладать этим избыточным запасом энергии и тем ниже будет скорость реакции.

При любой температуре имеется некоторое количество молекул, обладающих запасом энергии, необходимым для реакции. С повышением температуры на  $10^\circ$  число таких молекул возрастает в среднем в 2—4 раза.

На рис. 6 графически показано распределение молекул по их энергиям (распределение Максвелла—Больцмана). По горизонтали отложена энергия, по вертикали — доля молекул  $n$ , имеющих определенную энергию.

Максимум на кривой находится в области, соответствующей наиболее вероятной для данной температуры энергии молекул, их естественно больше всего. Есть молекулы, обладающие энергией ниже средней, они располагаются в левой части кривой. Часть молекул имеет энергию выше средней, они располагаются справа от максимума.

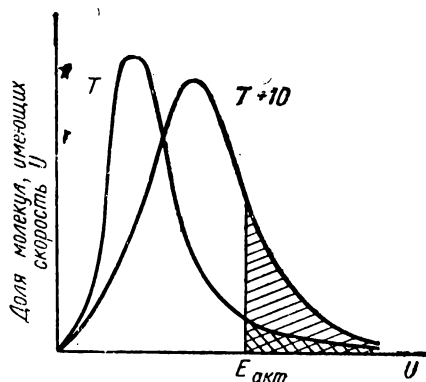


Рис. 6

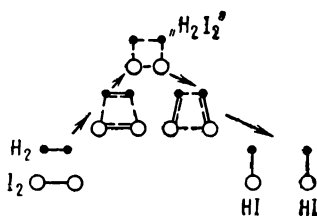
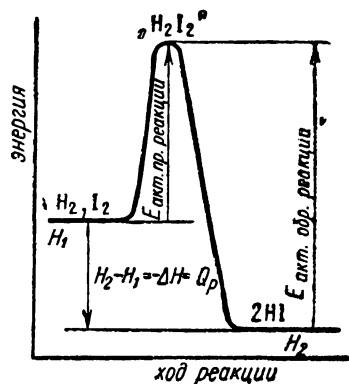


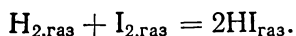
Рис. 7

Очень небольшая часть молекул, имеющих энергию, достаточную для химического взаимодействия, располагается в крайней правой части кривой. На графике доля молекул, имеющих энергию, равную энергии активации и выше, заштрихована. Эта область, с одной стороны, ограничена энергией активации  $E_{\text{акт}}$ , а с другой — теоретически не имеет предела, так как могут существовать молекулы с бесконечно большой энергией, но таковых бесконечно мало, потому что кривая экспоненциально приближается к горизонтальной оси.

На рис. 6 масштаб не соблюден. Заштрихованная область — количество активных молекул — ничтожно мала. Именно эти молекулы обладают энергией, большей, чем энергия активации, и именно они реакционноспособны.

Самое важное для нас то, что при повышении температуры на  $10^\circ$  количество молекул, обладающих энергией, равной или выше  $E_{\text{акт}}$ , возрастает в 2—4 раза. Это происходит из-за смещения кривой вправо, причем одновременно максимум на кривой понижается и расширяется, а правая ветвь кривой поднимается. Это приводит к сильному росту количества активных молекул. На рис. 6 заштрихованные площади соответствуют количествам активных молекул при температурах  $T$  и на  $10^\circ$  выше, т. е.  $T+10^\circ$ .

Рассмотрим реакцию синтеза йодистого водорода из простых веществ



Для этой цели воспользуемся энергетической диаграммой реакции (рис. 7). По оси ординат будем откладывать общий запас энергии в системе  $\text{H}_2\text{—I}_2\text{—HI}$ , а по оси абсцисс — сложную функцию расстояния между атомами I и H, или, как говорят, ход реакции.

При сближении молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  энергия в системе возрастает из-за взаимного отталкивания электронных оболочек атомов молекул. Все системы стремятся всегда перейти в состояние с наименьшей энергией. Поэтому и молекулы  $\text{I}_2$  и  $\text{H}_2$ , если они не имеют достаточной энергии, разойдутся в стороны. Но может случиться, что молекулы или одна из них обладает некоторым избытком энергии. Тогда электронные оболочки одной молекулы попадут в сферу влияния электронных оболочек другой молекулы и на некоторое время произойдет объединение электронных орбит всех четырех атомов с образованием неустойчивого комплекса « $\text{H}_2\text{I}_2$ ». Комплекс будет неустойчив из-за того, что его состояние будет отвечать высокому запасу энергии. Он может снова распасться на исходные молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ , но энергетически ему более выгодно распасться на две молекулы  $\text{HI}$ , так как две молекулы имеют меньший запас энергии по сравнению с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ . Внизу на рис. 7 чисто условно изображен «внешний вид» молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  и комплекса « $\text{H}_2\text{I}_2$ ».

Если энергетическая диаграмма реакции построена для постоянного давления, то принято исходный суммарный запас энергии молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  обозначать через  $H_1$ , а конечный запас энергии продуктов реакции — двух молекул  $\text{HI}$  — через  $H_2$ . На изображаемой диаграмме  $H_2 < H_1$ . В термодинамике принято вычитать из величин, характеризующих конечное состояние системы, величины, характеризующие исходное состояние.

Разность  $H_2 - H_1$  называется изменением энтальпии при образовании двух молекул  $\text{HI}$  из водорода и йода и обозначается  $\Delta H$ .  $\Delta H$  для рассматриваемого процесса — величина отрицательная, так как  $H_1 > H_2$ ,

$$H_2 - H_1 = -\Delta H.$$

Из диаграммы рис. 7 ясно, что изменение энергосодержания в ходе реакции соответствует положительному тепловому эффекту  $Q_p$ . Тепловой эффект реакции считается положительным, если в реакции тепло выделяется. Изменение энтальпии в этом случае будет отрицательной величиной. Таким образом, численно изменение энтальпии в реакции равно тепловому эффекту при постоянном давлении, но взятому с обратным знаком:

$$-\Delta H = Q_p. \quad (52)$$

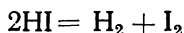
Иногда  $Q_p$  называют изобарным тепловым эффектом.

При построении энергетической диаграммы для системы, имеющей постоянный объем, запас энергии исходных веществ принято обозначать через  $U_1$ , а продуктов — через  $U_2$ . Разность  $U_2 - U_1 = \Delta U$  называется изменением внутренней энергии в реакции. Изменение внутренней энергии равно изохорному тепловому эффекту, но со знаком минус

$$-\Delta U = Q_v. \quad (53)$$

Из диаграммы видно, что ни  $\Delta H$ , ни  $\Delta U$  (и соответственно  $Q_p$  и  $Q_v$ ) не зависят от энергии активации, т. е. от пути перехода от исходного состояния к конечному.

Реакция, обратная рассматриваемой,



будет сопровождаться увеличением энтальпии (внутренней энергии) или протекать с поглощением тепла

$$\Delta H > 0, \quad Q_p < 0;$$

$$\Delta U > 0, \quad Q_v < 0.$$

Энергетическая диаграмма обратной реакции представлена на рис. 8.

Константа скорости реакции  $k$  связана с энергией активации  $E_{\text{акт}}$  уравнением

$$k = C \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \quad (54)$$

где  $C$  — постоянная;  $e$  — основание натурального логарифма.

Прологарифмируем уравнение (54)

$$\begin{aligned}\ln k &= \ln C + \ln e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \\ \ln k &= \ln C - \frac{E_{\text{акт}}}{RT}.\end{aligned}\quad (55)$$

Сравним уравнение (55) с уравнением Аррениуса (49)

$$\ln k = B - \frac{A}{T}.$$

Видно, что

$$B = \ln C$$

и

$$-\frac{A}{T} = -\frac{E_{\text{акт}}}{RT},$$

откуда

$$E_{\text{акт}} = A \cdot R. \quad (56)$$

Таким образом, энергия активации равна постоянной  $A$  в уравнении Аррениуса, помноженной на газовую постоянную.

Раньше (уравнение (50)) из двух констант для двух температур мы нашли значение постоянной  $A$ . Окончательно имеем

$$E_{\text{акт}} = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (57)$$

Переходя к десятичным логарифмам (коэффициент перевода 2,303) и подставляя численное значение газовой постоянной, получим энергию активации в *кал/моль*

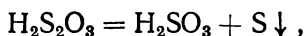
$$E_{\text{акт}} = 1,99 \cdot 2,303 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = 4,576 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (58)$$

Л и т е р а т у р а: 1, 2, 3, 4, 8, 10.

**Задачи:** 32. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 30°C, если энергия активации равна 30 000 *кал/моль*?

33. Во сколько раз возрастет скорость той же реакции при повышении температуры от 20 до 120°C?

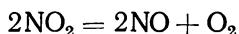
34. В одном из опытов по изучению скорости разложения тиосерной кислоты было найдено, что одна и та же плотность суспензии серы, образующейся по реакции



достигается при 20°C за 110 *сек* и при 30°C за 56 *сек*. Определите энергию активации разложения тиосерной кислоты и вычислите время, которое потребуется для достижения той же плотности серной суспензии при 40°C. (Учтите, что константа скорости и время прохождения реакции связаны обратно пропорциональной зависимостью).

35. Константа скорости некоторой реакции при 20°C равна  $3 \cdot 10^{-2}$ , а при 50°C  $4 \cdot 10^{-1}$ . Определите энергию активации и рассчитайте скорость реакции при 30°C.

36. Константа скорости разложения двуокиси азота



при 600°K равна  $8,4 \cdot 10^1$  л/моль·сек, а при 640°K равна  $4,1 \cdot 10^2$  л/моль·сек. Вычислите энергию активации и найдите температурную зависимость константы скорости. Определите константу скорости при 620°K (интерполяция) и при 580 и 660°K (экстраполяция).

37. Вязкость жидкой серы при 119°C равна 0,115 пуаз (*пз*), при 126°C 0,103 *пз* и при 133°C 0,088 *пз*. Определите энергию активации вязкого течения серы и вычислите вязкость при 100 и 140°C (экстраполяция) и при 130°C (интерполяция).

38. При 17°C сердце лягушки совершает 30 сокращений в 1 *мин*, а при 27°C — 60 сокращений в 1 *мин*. Вычислите энергию активации сокращения сердечной мышцы лягушки. Какова частота сокращений сердца лягушки при 15°, 20, 25 и 30°C?

## ЭНТРОПИЯ АКТИВАЦИИ

---

Не только энергия активации (высота энергетического барьера) влияет на скорость реакции. Большую роль играют размеры, форма, места расположения реакционноспособных атомов или групп атомов в молекуле. Далеко не всякое столкновение молекул с энергией, равной или большей  $E_{\text{акт}}$ , ведет к химическому взаимодействию.

Рассмотрим столкновение двух атомов водорода. Электронная плотность в атомах Н распределена равномерно по шаровой поверхности и поэтому безразлично, какими местами столкнутся реагирующие атомы водорода. Перекрывание орбиталей произойдет в любом месте (рис. 9).

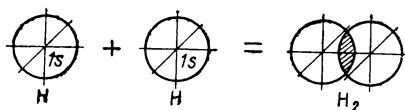


Рис. 9

Если же сближаются атомы водорода и галогена, то не безразлично место их соприкосновения. Электронная плотность валентных орбиталей галогена распределена в пространстве сложным

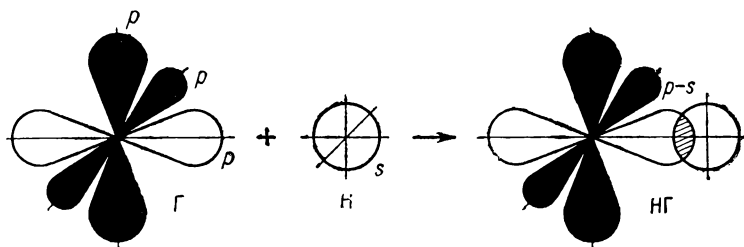


Рис. 10

образом. На рис. 10 зачернены две  $p$ -орбитали атома галогена, имеющие по 2 спаренных электрона. Одна  $p$ -орбиталь, имеющая 1 электрон, не зачернена. Только она может перекрываться с шаровой сферой электронной плотности атома Н, образуя химическую связь.



Если же атом Н подходит к двум остальным орбиталям, перекрывания орбиталей не происходит и реакция не имеет места.

Еще сложнее ситуация при сближении молекул водорода и галогена. Требование надлежащей ориентации делается еще жестче.

Вероятность<sup>1</sup> необходимой для взаимодействия ориентации молекул при их столкновении может быть вычислена по формуле

$$W = \frac{\text{Число способов ориентации, приводящих к взаимодействию}}{\text{Общее число возможных способов ориентации}}. \quad (59)$$

Натуральный логарифм величины  $W$ , помноженный на постоянную Больцмана, называется энтропией активации

$$S'_{\text{акт}} = k \ln W. \quad (60)$$

Помножив  $S'_{\text{акт}}$  на число Авогадро, получаем энтропию активации для 1 моля

$$S_{\text{акт}} = S'_{\text{акт}} \cdot N = N \cdot k \ln W = R \ln W. \quad (61)$$

Таким образом, вероятность необходимой ориентации есть величина

$$W = e^{S_{\text{акт}}/R}. \quad (62)$$

Чем больше вероятность необходимой для реакции ориентации, тем выше скорость реакции и соответственно константа скорости. Последняя, таким образом, пропорциональна  $e^{S_{\text{акт}}/R}$ :

$$k \propto e^{S_{\text{акт}}/R}.$$

Согласно уравнению (54) константа скорости пропорциональна также  $e^{-E_{\text{акт}}/RT}$ .

$$k \propto e^{-E_{\text{акт}}/RT}.$$

Следовательно, константа скорости пропорциональна произведению

$$k \propto e^{-E_{\text{акт}}/RT} \cdot e^{S_{\text{акт}}/R}.$$

Введя коэффициент пропорциональности  $Z$ , получаем

$$k = Z \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT} \cdot e^{S_{\text{акт}}/R}. \quad (63)$$

Множитель  $e^{S_{\text{акт}}/R}$  называется стерическим множителем. В него не входит температура, так как температура не влияет на ориентацию молекул.

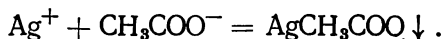
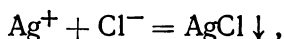
---

<sup>1</sup> Здесь и ниже для простоты не делается различия между математической и термодинамической вероятностями.

Выражение (63) для константы скорости будет ниже использовано для вывода некоторых очень важных зависимостей.

В заключение отметим, что катализаторы уменьшают энергию активации и увеличивают энтропию активации, т. е. способствуют ориентации молекул в пространстве, удобной для химического взаимодействия.

**Задачи:** 39. Качественно сравните энтропии активации реакций



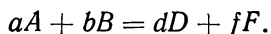
40. Сливаются растворы солей одинаковой нормальности:  
а)  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCl}$ ; б)  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . В каком случае раньше будет заметно образование осадка?

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

---

Известно (см. гл. 5), что в каждый данный момент времени скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Так как реагирующие вещества непрерывно расходуются, то скорость реакции также непрерывно понижается.

Пусть протекает реакция



В начальный момент времени, когда концентрации  $A$  и  $B$  максимальны, скорость максимальна. С течением времени концентрации  $A$  и  $B$  падают и скорость реакции также падает, но в любой момент она может быть вычислена по формуле

$$v_{\text{пр}} = \kappa_{\text{пр}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \quad (64)$$

Скорость взаимодействия исходных веществ назовем скоростью прямой реакции  $v_{\text{пр}}$ , а ее константу — константой скорости прямой реакции  $\kappa_{\text{пр}}$ .

Реакция между  $A$  и  $B$  приводит к образованию веществ  $D$  и  $F$ , молекулы которых при случайном столкновении могут вновь дать вещества  $A$  и  $B$ . Чем выше концентрации  $D$  и  $F$ , тем вероятнее их взаимодействие и переход в вещества  $A$  и  $B$ . Скорость этого процесса назовем скоростью обратной реакции  $v_{\text{обр}}$ , которая описывается уравнением

$$v_{\text{обр}} = \kappa_{\text{обр}} \cdot C_D^d \cdot C_F^f. \quad (65)$$

В начальный момент времени  $v_{\text{обр}}=0$ , так как в системе нет веществ  $D$  и  $F$ . С течением времени  $v_{\text{обр}}$  возрастает.

По мере протекания реакции  $v_{\text{пр}}$  уменьшается, а  $v_{\text{обр}}$  возрастает. Наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакций делаются равными

$$\begin{aligned} v_{\text{пр}} &= v_{\text{обр}}, \\ \kappa_{\text{пр}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b &= \kappa_{\text{обр}} \cdot C_D^d \cdot C_F^f. \end{aligned} \quad (66)$$

Такое состояние называется состоянием равновесия или просто равновесием.

Концентрации веществ в состоянии равновесия принято обозначать не символом  $C$ , а формулой реагента, помещенной в квад-

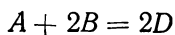
ратные скобки, поэтому предыдущее равенство правильное записать так:

$$\kappa_{\text{пр}} [A]^a \cdot [B]^b = \kappa_{\text{обр}} [D]^d \cdot [F]^f. \quad (67)$$

При равновесии процессы не прекращаются, одновременно идет и прямой и обратный процесс, но внешне из-за постоянства концентраций кажется, что в системе все процессы остановились.

Если  $v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$  или  $\kappa_{\text{пр}} > \kappa_{\text{обр}}$ , то при равновесии концентрации продуктов реакции будут выше концентраций исходных веществ и равновесие, как принято говорить, будет смещено вправо. При  $v_{\text{обр}} > v_{\text{пр}}$  или  $\kappa_{\text{обр}} > \kappa_{\text{пр}}$  равновесие смещено влево, т. е. в сторону исходных веществ. В первом случае, если анализом не удастся обнаружить вещества  $A$  и  $B$ , считается, что реакция полностью прошла; во втором случае, если не удастся обнаружить вещества  $D$  и  $F$ , считается, что  $A$  и  $B$  не реагируют друг с другом.

Увеличением или уменьшением концентрации участвующих в реакции веществ можно изменять скорости прямой и обратной реакций и смещать равновесие в ту или иную сторону. Например, в реакционной равновесной системе



увеличим концентрацию  $B$  в 3 раза. До ее изменения скорость прямой реакции была равна

$$v_{\text{пр}}^{\text{I}} = \kappa_{\text{пр}} [A] \cdot [B]^2.$$

После увеличения концентрации  $B$  в 3 раза

$$v_{\text{пр}}^{\text{II}} = \kappa_{\text{пр}} [A] \cdot [3B]^2.$$

Отношение

$$\frac{v_{\text{пр}}^{\text{II}}}{v_{\text{пр}}^{\text{I}}} = \frac{\kappa_{\text{пр}}^{\text{II}} [A] \cdot [3B]^2}{\kappa_{\text{пр}}^{\text{I}} [A] \cdot [B]^2} = 3^2 = 9$$

показывает, что скорость прямой реакции возросла в 9 раз, что должно привести к увеличению концентрации продукта реакции  $D$ . Если увеличить концентрацию  $D$  в 2 раза, то скорость обратной реакции повысится в 4 раза (в степени стехиометрического коэффициента) и равновесие сместится в сторону образования веществ  $A$  и  $B$ . Уменьшение концентрации вещества  $A$  приводит к смещению равновесия влево. Уменьшение концентрации вещества  $D$  приводит к смещению равновесия вправо.

Чтобы каждый раз не делать расчетов об изменении скоростей, следует пользоваться принципом Ле-Шателье, который позволяет предсказывать направление смещения равновесия при изменении концентраций, давления, температуры и других факторов, влияющих на равновесие.

Принцип Ле-Шателье гласит, что если на систему, находящуюся в равновесии, производится воздействие, равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет воздействие.

Литература: 2, 3, 4, 8, 9.

Задачи: 41. Как изменяются скорости реакций в равновесной системе, состоящей из азота, водорода и аммиака при увеличении концентрации каждого из них по отдельности в 2 раза?

В какие стороны смещается равновесие той реакции, которую вы составили?

42. Как изменяются скорости реакций в равновесной газовой системе, состоящей из окиси углерода, хлора и фосгена  $\text{COCl}_2$ , если давление в системе увеличить в 3 раза? (Увеличение давления в  $n$  раз приводит к увеличению концентрации всех веществ в то же число раз.) Составьте уравнение реакции и сделайте вывод о направлении смещения равновесия.

43. В каком направлении произойдет смещение равновесия в системе, состоящей из газообразных водорода и воды и кристаллических железа и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при увеличении концентрации водорода; при уменьшении концентрации паров воды?

44. В равновесную систему, состоящую из газообразных хлора, хлористого водорода, кислорода и воды добавлен инертный газ. В какую сторону смещается равновесие?

## КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

---

Равенство (67) можно преобразовать

$$\frac{\kappa_{\text{пр}}}{\kappa_{\text{обр}}} = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (68)$$

где отношение  $\kappa_{\text{пр}}/\kappa_{\text{обр}}$  — величина постоянная, обозначаемая символом  $K$  и называемая константой химического равновесия

$$K = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (69)$$

Физический смысл этого уравнения можно выразить так: для одной и той же температуры отношение произведений равновесных концентраций (в степени их стехиометрических коэффициентов) веществ в правой и левой частях уравнения химического процесса представляет постоянную величину. Это так называемый закон действующих масс (вторая формулировка).

Независимость константы равновесия от концентраций веществ, участвующих в равновесии, приводит к тем же выводам о смещении равновесия, которые получаем по принципу Ле-Шателье. Например, рассмотрим систему, состоящую из кислорода двуокиси и трехокиси серы. Безразлично, как писать уравнение — справа или слева от знака равенства, помещать продукты или исходные вещества. В равновесии нет ни продуктов, ни исходных веществ, все вещества одновременно находятся в равновесной системе. В равновесной системе продуктами или исходными веществами вещества называются только по их месту в написанном уравнении реакции. Составим уравнение реакции



или наоборот



Константы равновесия реакций

$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2][\text{SO}_2]^2},$$

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{O}_2][\text{SO}_2]^2}{[\text{SO}_3]^2}.$$

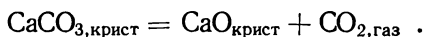
При увеличении концентрации кислорода для сохранения постоянными констант  $K_{\text{I}}$  или  $K_{\text{II}}$  концентрация  $\text{SO}_2$  должна умень-

шиться, а  $\text{SO}_3$  возрасти, т. е. равновесие в любом случае смещается в сторону образования  $\text{SO}_3$ .

При увеличении давления в системе в  $n$  раз произведение  $[\text{O}_2] \cdot [\text{SO}_2]^2$  возрастет в  $n \cdot n^2 = n^3$  раз, а произведение  $[\text{SO}_2]^2$  только в  $n^2$  раз. Для сохранения постоянными констант  $K_I$  и  $K_{II}$  произведение  $[\text{O}_2] \cdot [\text{SO}_2]^2$  должно уменьшиться, а  $[\text{SO}_3]^2$  возрасти, т. е. равновесие сместится в сторону образования  $\text{SO}_3$ . Равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет внешнее воздействие. При увеличении давления начинает идти реакция образования  $\text{SO}_3$ , так как эта реакция идет с уменьшением объема (из трех объемов газообразных веществ  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  получаются два объема  $\text{SO}_3$ ) и, следовательно, именно эта реакция ослабляет внешнее воздействие на систему, ослабляет эффект увеличения давления.

Константы равновесия гетерогенных реакций, т. е. реакций, в которых одновременно принимают участие несколько различных фаз, например газ — жидкость, жидкость — твердое тело, твердое тело — газ, вычисляются сложнее. Если в равновесии участвуют жидкие и газообразные фазы, то в константу равновесия входят только концентрации газообразных фаз, если твердые и газообразные, то только газообразные, если жидкие и твердые, то в константу равновесия входят концентрации веществ, входящих в состав жидкой фазы<sup>1</sup>. Рассмотрим несколько примеров.

Равновесие диссоциации карбоната кальция описывается уравнением



Равновесие возможно, если имеется общая поверхность соприкосновения  $\Pi$  между твердыми  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ . Скорость прямой реакции зависит от величины поверхности  $\text{CaCO}_3$

$$V_{\text{пр}} = \kappa_{\text{пр}} \cdot \Pi_{\text{CaCO}_3} .$$

Скорость обратной реакции зависит от величины поверхности  $\text{CaO}$  и концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой фазе

$$V_{\text{обр}} = \kappa_{\text{обр}} \cdot \Pi_{\text{CaCO}_3} \cdot [\text{CO}_2] .$$

При равновесии

$$\Pi_{\text{CaCO}_3} = \Pi_{\text{CaO}} = \Pi ,$$

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}} ,$$

$$\kappa_{\text{пр}} \cdot \Pi = \kappa_{\text{обр}} \cdot \Pi \cdot [\text{CO}_2] ,$$

---

<sup>1</sup> Это верно только в случае, если разные фазы не образуют между собой растворов, т. е. состав каждой фазы не зависит от состава равновесных с ней фаз.

откуда

$$K = \frac{\kappa_{\text{пр}}}{\kappa_{\text{обр}}} = [\text{CO}_2].$$

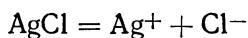
Аналогичным способом легко показать, что в насыщенном растворе малорастворимой и полностью распадающейся на ионы соли  $M_m A_a$  равновесие

$$M_m A_{a, \text{крист}} = m M_{\text{раствор}}^{+a} + a A_{\text{раствор}}^{-m}$$

характеризуется константой, называемой произведением растворимости

$$\text{ПР} = [M^{+a}]^m \cdot [A^{-m}]^a.$$

В насыщенном растворе хлористого серебра  $\text{AgCl}$  устанавливается равновесие



и одновременно протекают два процесса. Первый — переход ионов хлора и серебра с поверхности кристалла в раствор. Скорость процесса зависит от величины поверхности кристаллов

$$v_1 = \kappa_1 \cdot \text{П}.$$

Второй процесс заключается в осаждении ионов серебра и хлора на поверхность кристалла. Скорость его зависит как от величины поверхности  $\text{П}$ , так и от концентраций ионов, находящихся в растворе:

$$v_2 = \kappa_2 \cdot \text{П} \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+].$$

В состоянии равновесия  $v_2 = v_1$  и

$$\kappa_1 \cdot \text{П} = \kappa_2 \cdot \text{П} \cdot [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+],$$

откуда

$$[\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+] = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = K = \text{ПР}.$$

При уменьшении концентраций ионов хлора и серебра вместе или по отдельности для сохранения постоянным значения произведения растворимости  $\text{ПР}$  в раствор должны перейти новые порции ионов, т. е. должно начаться растворение осадка, которое прекратится как только будет достигнуто соотношение ионов хлора и серебра, отвечающее равенству их произведения величине  $\text{ПР}$ . Если увеличивать концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Ag}^+$ , то для сохранения постоянства произведения  $[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+]$  одновременно должно происходить осаждение ионов на поверхность кристалла, т. е. образование осадка. Увеличение или уменьшение концентраций ионов в полном согласии с принципом Ле-Шателье приводит к



смещению равновесия в сторону, ослабляющую воздействие: при увеличении концентрации иона начинается процесс, уменьшающий его концентрацию (образование осадка), и наоборот.

Прежде чем рассматривать более сложный случай — равновесие между жидкой и газообразной фазами, покажем, что константа равновесия реакции, которую можно разбить на ряд последовательных реакций, равна произведению констант равновесия этих реакций.

Пусть реакция



характеризуется константой равновесия

$$K = \frac{[F]}{[A]}.$$

Предположим, что реакция может быть представлена следующими последовательными реакциями:



константы которых соответственно равны

$$K_I = \frac{[B]}{[A]},$$

$$K_{II} = \frac{[D]}{[B]},$$

$$K_{III} = \frac{[F]}{[D]}.$$

Перемножим  $K_I$ ,  $K_{II}$  и  $K_{III}$

$$K_I \cdot K_{II} \cdot K_{III} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[D]}{[B]} \cdot \frac{[F]}{[D]} = \frac{[F]}{[A]},$$

но  $[F]/[A]$  есть константа равновесия  $K$  реакции



Следовательно,

$$K = K_I \cdot K_{II} \cdot K_{III},$$

что и требовалось доказать.

Теперь остановимся на равновесии процесса взаимодействия водорода с жидкой серой. Равновесие



можно рассматривать как сумму двух более простых

$$S_{\text{жидк}} = S_{\text{газ}}, \quad (\text{I})$$

$$\text{H}_{2,\text{газ}} + S_{\text{газ}} = \text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}. \quad (\text{II})$$

Константа равновесия второго процесса, в котором участвуют только газообразные вещества, равна

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}]}{[\text{H}_{2,\text{газ}}][\text{S}_{\text{газ}}]}.$$

Для первого процесса рассмотрим в отдельности скорости прямого и обратного процессов. Скорость прямого процесса есть скорость испарения жидкой серы. При постоянной температуре скорость испарения зависит от величины поверхности  $\Pi$ : чем больше поверхность, тем большее число атомов или молекул жидкости отрывается от нее и переходит в газовую фазу за единицу времени

$$v_{\text{I,пр}} = \kappa_{\text{I,пр}} \cdot \Pi.$$

Скорость обратного процесса — конденсации, зависит от величины поверхности, доступной для осаждения молекул, и от концентрации этих молекул в газовой фазе. Чем больше эта величина, тем выше скорость конденсации

$$v_{\text{I,обр}} = \kappa_{\text{I,обр}} \cdot [\text{S}_{\text{газ}}] \cdot \Pi.$$

При равновесии

$$v_{\text{I,пр}} = v_{\text{I,обр}}$$

и

$$\kappa_{\text{I,пр}} \cdot \Pi = \kappa_{\text{I,обр}} \cdot [\text{S}_{\text{газ}}] \cdot \Pi,$$

откуда

$$K_{\text{I}} = \frac{\kappa_{\text{I,пр}}}{\kappa_{\text{I,обр}}} = [\text{S}_{\text{газ}}].$$

Перемножим  $K_{\text{I}}$  и  $K_{\text{II}}$

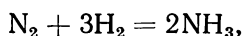
$$K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}} = \frac{[\text{S}_{\text{газ}}] \cdot [\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}]}{[\text{H}_{2,\text{газ}}] \cdot [\text{S}_{\text{газ}}]} = \frac{[\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}]}{[\text{H}_{2,\text{газ}}]}.$$

Но это произведение и есть константа равновесия взаимодействия водорода с жидкой серой. Таким образом, концентрация жидкой серы не входит в константу равновесия.

Для газовых реакций удобнее пользоваться не мольными концентрациями, а парциальными давлениями веществ.

Константа равновесия, выражаемая через концентрации, обозначается символом  $K_c$ , а константа равновесия, выражаемая через парциальные давления веществ — символом  $K_p$ .

На примере реакции синтеза аммиака найдем связь между  $K_c$  и  $K_p$



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

Концентрация любого вещества равна числу молей  $n$  в газовой равновесной смеси, деленному на объем системы  $V$

$$C = \frac{n}{V}. \quad (70)$$

Из уравнения (1) получаем

$$n = \frac{pV}{RT}. \quad (71)$$

Комбинируя уравнения (70) и (71), определяем связь между молярной концентрацией и парциальным давлением

$$C = \frac{pV}{RTV} = \frac{p}{RT}. \quad (72)$$

Таким образом, концентрация вещества равна его парциальному давлению, деленному на  $RT$ .

Используя соотношение (72), выразим  $K_c$  через парциальные давления

$$K_c = \frac{\left[ \frac{p_{\text{NH}_3}}{RT} \right]^2}{\left[ \frac{p_{\text{N}_2}}{RT} \right]^3 \cdot \left[ \frac{p_{\text{H}_2}}{RT} \right]} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}} \cdot (RT)^{3+1-2} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}} (RT)^2.$$

Обратите внимание, как получается степень для  $(RT)$ . Это разность числа молей веществ, стоящих в левой и правой частях уравнения:

$$K_c = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}} \cdot (RT)^{(n_{\text{исходных в-в}} - n_{\text{продуктов}})}.$$

Но в термодинамике, как известно, принято из величины, характеризующей конечное состояние системы, вычитать величину, характеризующую начальное состояние, поэтому и здесь из суммы стехиометрических коэффициентов веществ, стоящих в правой части уравнения (продукты), следует для удобства запоминания вычесть сумму стехиометрических коэффициентов веществ, стоя-

щих в левой части уравнения (исходные вещества), но эту разность взять со знаком минус

$$K_c = K_p (RT)^{-(n_{\text{продуктов}} - n_{\text{исходных в-в}})}$$

или

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (73)$$

где  $\Delta n$  — разность коэффициентов при формулах веществ в правой и левой частях уравнения.

В реакциях, протекающих без изменения объема,  $K_p = K_c$ .

Часто константу химического равновесия, которую невозможно получить экспериментально, удается рассчитать косвенно. Сущность расчета заключается в том, что данную реакцию представляют в виде нескольких других реакций и алгебраическим сложением или вычитанием реакций находят уравнение интересующей реакции, а умножением или делением констант находят ее константу равновесия.

Константу равновесия реакции



$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

можно вычислить, зная константы равновесия двух других реакций:



$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]},$$



$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{O}_2][\text{H}_2]^2}.$$

Разделив  $K_{\text{II}}$  на  $K_{\text{III}}$ , получаем

$$\frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{III}}} = \frac{[\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{[\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = (K_{\text{I}})^2,$$

откуда  $K_{\text{I}} = \sqrt{\frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{III}}}}.$

Таким способом можно найти неизвестную константу равновесия из известных констант равновесия других реакций.

Л и т е р а т у р а: 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 13.

Задачи: 45. Исходя из равенства скоростей прямой и обратной реакций, выведите выражения констант равновесия в гомогенных системах

- а)  $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ ;
- б)  $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2$ ;
- в)  $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ ;
- г)  $\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{HCl}$ ;
- д)  $\text{N}_2\text{O}_5, \text{N}_2\text{O}_4, \text{O}_2$ ;
- е)  $\text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{O}_2$ .

46. Выведите выражения констант равновесия гетерогенных систем

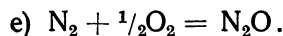
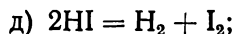
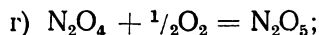
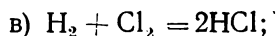
- а)  $C_{\text{крист}}, \text{CO}_{\text{газ}}, \text{CO}_2, \text{газ}$ ;
- б)  $\text{Fe}_{\text{крист}}, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{крист}, \text{H}_2, \text{газ}, \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ ;
- в)  $C_{\text{крист}}, \text{H}_2, \text{газ}, \text{CH}_4, \text{газ}$ ;
- г)  $\text{Fe}_{\text{крист}}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{крист}, \text{CO}_{\text{газ}}, \text{CO}_2, \text{газ}$ ;
- д)  $S_{\text{жидк}}, \text{O}_2, \text{газ}, \text{SO}_2, \text{газ}$ ;
- е)  $C_{\text{крист}}, \text{O}_2, \text{газ}, \text{CO}_2, \text{газ}$ ;
- ж)  $\text{Fe}_{\text{крист}}, \text{FeO}_{\text{крист}}, \text{O}_2, \text{газ}$ .

47. Запишите выражения для произведения растворимости следующих солей:

- а)  $\text{MnS}$ ;
- б)  $\text{PbCl}_2$ ;
- в)  $\text{Ag}_2\text{S}$ ;
- г)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- д)  $\text{As}_2\text{S}_3$ ;
- е)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;
- ж)  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

48. Как отличаются численные значения  $K_c$  и  $K_p$  при  $300^\circ\text{K}$  следующих газовых реакций? (Каким значением газовой постоянной следует пользоваться?)

- а)  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ;
- б)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ;



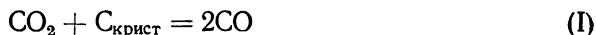
49. Выразите константу равновесия  $K_p$  реакции



через константы равновесия реакций



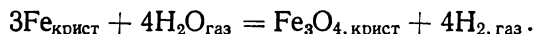
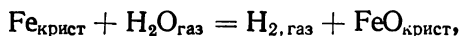
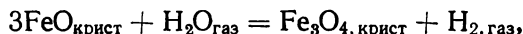
50. Выразите константу равновесия  $K_p$  реакции



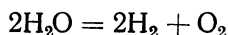
через константы равновесия реакций



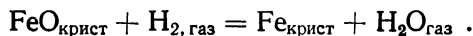
51. Найдите зависимость между константами равновесия реакций



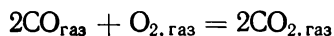
52. При  $1000^\circ\text{K}$  константа равновесия реакции  $K_p$



равна  $7,62 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$  Давление кислорода над закисью железа  $\text{FeO}$  при этой температуре равно  $2,5 \cdot 10^{-21} \text{ атм.}$  Вычислите константу равновесия реакции



53. Зависимость логарифма константы равновесия для реакции



от температуры описывается уравнением

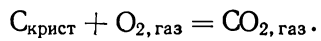
$$\lg \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{29\,090}{T} - 8,81,$$

а для реакции



$$\lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = \frac{8723}{T} - 9,00.$$

Найдите зависимость от температуры логарифма константы равновесия реакции

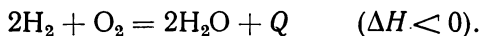


## ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРОЦЕССОВ

---

Изменение давления, концентрации веществ и температуры приводит к смещению равновесия в ту или иную сторону. Направление смещения определяется уже известным нам принципом Ле-Шателье: при воздействии на систему, находящуюся в равновесии, равновесие смещается в сторону той из двух противоположных реакций (прямой или обратной), которая ослабляет эффект внешнего воздействия. Остановимся теперь на влиянии температуры.

Реакция между кислородом и водородом сопровождается выделением тепла (уменьшением энтальпии)



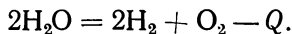
Пусть все три вещества при температуре  $T_1$  находятся в равновесии, описываемом константой  $K_1$ :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_1^2}{[\text{H}_2]_1^2 \cdot [\text{O}_2]_1}.$$

Затем температура повышена до  $T_2$  и достигнуто новое состояние равновесия с константой  $K_2$ :

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_2^2}{[\text{H}_2]_2^2 \cdot [\text{O}_2]_2}.$$

Спрашивается, как отличаются константы  $K_1$  и  $K_2$ ? Из принципа Ле-Шателье следует, что при повышении температуры равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет повышение температуры, а такой реакцией является процесс, идущий с поглощением тепла. Для данной системы это будет реакция диссоциации воды:



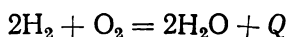
При повышении температуры равновесие смещается в сторону образования  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , т. е. с ростом температуры скорость взаимодействия  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  замедляется, а скорость диссоциации воды возрастает, и это приводит к росту концентраций  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  в равновесной газовой смеси.

Легко понять, что обратное утверждение будет ложным, так как, если бы в реакции, идущей с выделением тепла, равновесие смещалось вправо при повышении температуры, то выделившееся по реакции от повышения температуры тепло способствовало бы



дальнейшему повышению температуры, что привело бы к еще большему выделению тепла и так далее, и мы имели бы источник бесконечно большого количества тепла.

В реакции



повышение температуры будет уменьшать константу равновесия, следовательно,

$$[\text{H}_2\text{O}]_1 > [\text{H}_2\text{O}]_2, [\text{H}_2]_1 < [\text{H}_2]_2, [\text{O}_2]_1 < [\text{O}_2]_2.$$

Отсюда вытекает общее правило: повышение температуры вызывает уменьшение константы равновесия реакции, идущей с выделением тепла (с уменьшением энтальпии) и увеличение константы равновесия реакции, сопровождающейся поглощением тепла (увеличение энтальпии).

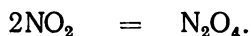
Направление смещения химического равновесия и изменение константы (увеличение или уменьшение ее) определяется знаком теплового эффекта или знаком изменения энтальпии (табл. 4).

Таблица 4

Реакция	Тепловой эффект	Изменение энтальпии	Смещение равновесия		Изменение константы равновесия	
			повышение температуры	понижение температуры	повышение температуры	понижение температуры
Эндотермическая	$-Q$	$\Delta H > 0$	$\rightarrow$	$\leftarrow$	увеличение	уменьшение
Экзотермическая	$+Q$	$\Delta H < 0$	$\leftarrow$	$\rightarrow$	уменьшение	увеличение

Степень смещения равновесия определяется величиной теплового эффекта, или величиной изменения энтальпии. Чем больше эти величины, тем значительнее влияние температуры на константу равновесия. Зная направление смещения равновесия при изменении температуры, можно сделать вывод о характере реакции (экзотермическая, эндотермическая) и определить знак теплового эффекта и изменения энтальпии.

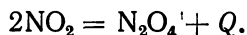
Переход двуокиси азота в четырехокись сопровождается изменением окраски из красно-бурой в бесцветную



красно-бурая      бесцветная

При понижении температуры окраска ослабляется, при повышении температуры, наоборот, делается интенсивнее. Значит, при понижении температуры равновесие смещается в сторону образования бесцветного  $\text{N}_2\text{O}_4$ , при повышении — красно-бурого  $\text{NO}_2$ . Если при понижении температуры равновесие смещается вправо,

то прямая реакция сопровождается выделением тепла (уменьшением энтальпии), и реакцию можно записать



По степени изменения состояния равновесия при изменении температуры можно судить о тепловом эффекте реакции. Если известны две константы равновесия ( $K_1$  и  $K_2$ ) при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то изменение энтальпии при протекании реакции вычисляют по следующей формуле:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (74)$$

или

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^0}{4,576} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (75)$$

Ниже будет дан вывод этого уравнения. Уравнение приближенное, так как при его использовании считают, что изменение энтальпии не зависит от температуры. Изменение энтальпии соответствует средней температуре  $\frac{T_1 + T_2}{2}$ .

Уравнения (74) и (75) очень широко используют в физико-химических расчетах для нахождения тепловых эффектов. В табл. 5

Таблица 5

Наименование константы	Название теплового эффекта
Константа равновесия химического процесса $\text{A} + \text{B} = \text{AB} \quad K = \frac{[\text{AB}]}{[\text{A}][\text{B}]}$	Теплота (энтальпия) реакции
Давление насыщенного пара жидкости, например: $\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \quad K = p_{\text{H}_2\text{O}}$	Теплота (энтальпия) испарения и конденсации
Давление насыщенного пара над твердым веществом, например: $\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \quad K = p_{\text{H}_2\text{O}}$	Теплота (энтальпия) сублимации (возгонки) и конденсации
Константа диссоциации $\text{AB} = \text{A}^+ + \text{B}^- \quad K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$	Теплота (энтальпия) диссоциации
Произведение растворимости $\text{MA}_{\text{крист}} = \text{M}^+ + \text{A}^-$ $K = \text{ПР} = [\text{M}^+][\text{A}^-]$	Теплота (энтальпия) растворения труднорастворимого сильного электролита
Растворимость кристаллы = раствор	Теплота (энтальпия) растворения

показано, какие тепловые эффекты можно рассчитать, зная константы равновесия при двух произвольно выбранных температурах.

В качестве примера рассчитаем теплоту испарения воды.

При комнатной температуре ( $20^{\circ}\text{C}=293^{\circ}\text{K}$ ) давление пара над водой составляет  $17,5 \text{ мм рт. ст.}$  ( $\frac{17,5}{760} = 0,023 \text{ атм}$ ). Вода кипит при  $100^{\circ}\text{C}$  ( $373^{\circ}\text{K}$ ) при атмосферном давлении  $1 \text{ атм}$ . Подставляем данные в формулу (75)

$$\lg \frac{1}{0,023} = -\frac{\Delta H^0}{4,576} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{293} \right),$$

откуда

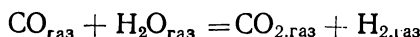
$$\Delta H_{\text{исп}}^0 = 10\,241 \text{ кал}$$

и

$$Q_p = -10\,241 \text{ кал.}$$

Зная константу равновесия реакции при определенной температуре и тепловой эффект, легко вычислить константу равновесия при другой температуре.

Для реакции



константа равновесия

$$K = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 15,24 \text{ (600}^{\circ}\text{K)}.$$

Вычислим константу равновесия при  $700^{\circ}\text{K}$ , если  $\Delta H^0 = -7300 \text{ кал}$

$$\lg \frac{K_{700}}{15,24} = \frac{7300}{4,576} \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{600} \right)$$

$$K_{700} = 6,36.$$

Видно, что с повышением температуры константа равновесия уменьшается, т. е. происходит уменьшение равновесных концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  и увеличение концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. с ростом температуры равновесие смещается влево, что согласуется с положительным тепловым эффектом реакции и  $\Delta H < 0$ .

В заключение остановимся на изобарных и изохорных тепловых эффектах. Тепловой эффект, измеренный при постоянном давлении, называется изобарным  $Q_p$ , а измеренный при постоянном объеме, называется изохорным  $Q_v$ . Они связаны с изменением энтальпии и внутренней энергии соотношениями (52) и (53)

$$\Delta H = -Q_p,$$

$$\Delta U = -Q_v$$

(см. рис. 7 и 8).

Ранее в формуле (42) было показано, что

$$\Delta H = \Delta U + \text{работа} = \Delta U + p\Delta V.$$

Подставляя уравнения (52) и (53) в формулу (42), получаем

$$-Q_p = -Q_v + p\Delta V,$$

или

$$Q_v - Q_p = p\Delta V, \quad (76)$$

где  $\Delta V$  — изменение объема, происходящее при реакции. Воспользовавшись уравнением Менделеева — Клапейрона (1), получаем

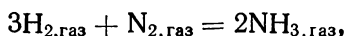
$$p\Delta V = \Delta nRT$$

и окончательно

$$Q_v - Q_p = \Delta nRT, \quad (77)$$

где  $\Delta n$  — разность между числом молей газообразных продуктов реакции и числом молей газообразных исходных веществ,  $T$  — температура опыта.

Вычислим, как сильно отличается между собой изохорный и изобарный тепловые эффекты реакции синтеза аммиака при 300°K:

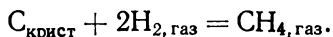


$$\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2,$$

$$Q_v - Q_p = (-2) \cdot 2 \cdot 300 = -1200 \text{ кал},$$

$$Q_p = Q_v + 1200 \text{ кал}.$$

Рассмотрим другой пример также для 300°K



В реакции принимает участие твердый углерод, объем которого незначителен по сравнению с объемами  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , поэтому  $\Delta n = 1 - 2 = -1$  и

$$Q_v - Q_p = (-1) \cdot 2 \cdot 300 = -600 \text{ кал}.$$

Заметим, что разница между  $Q_p$  и  $Q_v$  равна нулю при 0°K и возрастает с ростом температуры. Для 1000°K в последнем процессе

$$Q_v - Q_p = -2 \cdot 1000 = -2000 \text{ кал}.$$

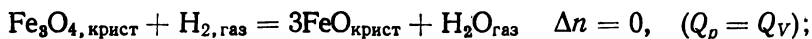
Знак  $\Delta n$  влияет на соотношение между  $Q_p$  и  $Q_v$ . При  $\Delta n < 0$ , когда в реакции происходит уменьшение числа молекул газообразных веществ, изобарный тепловой эффект больше изохорного

$$Q_v - Q_p < 0 \text{ или } Q_p > Q_v.$$

При  $\Delta n > 0$ , когда в реакции происходит увеличение числа молекул газообразных веществ, изобарный тепловой эффект меньше изохорного

$$Q_V - Q_p > 0 \quad \text{или} \quad Q_p < Q_V.$$

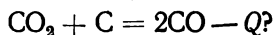
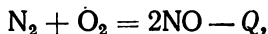
Ниже дано еще несколько примеров подсчета значения  $\Delta n$ :



Так как изохорный и изобарный эффекты связаны очень простым соотношением и знание одного позволяет быстро вычислить значение другого, в сводках термодинамических величин обычно даются только изобарные тепловые эффекты или же изменения энтальпии.

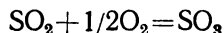
Л и т е р а т у р а: 2, 3, 4, 8, 10.

Задачи: 54. В какую сторону сместятся следующие равновесия при повышении температуры:



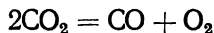
55. При повышении температуры равновесное давление кислорода над окисью кобальта  $\text{CoO}$  возрастает. С поглощением или с выделением тепла проходит диссоциация окиси кобальта?

56. С ростом температуры равновесие реакции



смещается влево. Сделайте вывод о знаке теплового эффекта.

57. При  $1000^\circ\text{K}$  константа равновесия  $K_p$  реакции



равна  $10^{-20,4}$ . Вычислите константу равновесия при  $2000^\circ\text{K}$ , если  $\Delta H_{1500}^{0,1} = 134\,200 \text{ кал}$ .

58. Константа диссоциации угольной кислоты по первой стадии при  $10^\circ\text{C}$  равна  $3,43 \cdot 10^{-7}$  и при  $30^\circ\text{C}$  равна  $4,71 \cdot 10^{-7}$ . Вычислите теплоту диссоциации по первой стадии, а также константы диссоциации при  $20$  и  $35^\circ\text{C}$ .

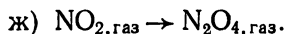
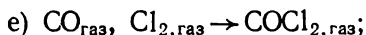
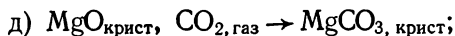
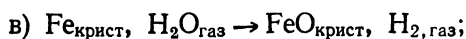
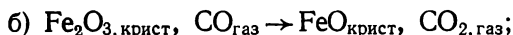
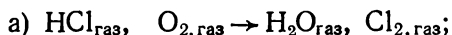
59. Растворимость борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в воде при  $13^\circ\text{C}$  равна  $38,5 \text{ г}$  на  $1 \text{ л}$  раствора и  $49,1 \text{ г}$  на  $20^\circ\text{C}$ . Вычислите теплоту растворения  $1 \text{ моля}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

60. Растворимость нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $0^\circ\text{C}$  составляет 118 г, при  $25^\circ$  — 214 г в 100 г воды. Вычислите теплоту растворения соли.

61. Произведение растворимости хлорида серебра при  $25^\circ\text{C}$  равно  $1,55 \cdot 10^{-10}$  и  $13,2 \cdot 10^{-10}$  при  $50^\circ\text{C}$ . Вычислите теплоту растворения.

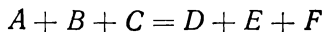
62. Ионное произведение воды при  $10^\circ\text{C}$  равно  $0,36 \cdot 10^{-14}$  и  $1,89 \cdot 10^{-14}$  при  $30^\circ\text{C}$ . Вычислите теплоту диссоциации воды и ионное произведение при  $20^\circ\text{C}$ .

63. Определите соотношение между изобарным и изохорным тепловыми эффектами при 100 и  $1000^\circ\text{C}$  в следующих реакциях:



## ЗАКОН ГЕССА

Тепловые эффекты реакций можно вычислять на основе закона Гесса, согласно которому тепловой эффект реакции не зависит от пути реакции при сохранении постоянными начальных и конечных условий опыта (температура, давление). Пусть вещества  $A, B, C$  превращаются в вещества  $D, E, F$ . Тепловой эффект реакции



равен  $Q_1$ . Если превращение осуществляется другими путями (рис. 11), то

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7 + Q_8.$$

Термохимические уравнения можно складывать и вычитать как алгебраические уравнения. При расчетах тепловых эффектов особенно важны два вида тепловых эффектов: теплота образования и теплота сгорания.

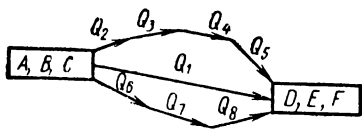
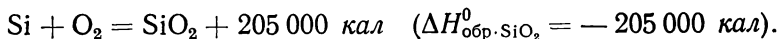


Рис. 11

Теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования химического соединения из составляющих его простых веществ, устойчивых при данных условиях. Например, теплота образования  $\text{SiO}_2$  равна 205 000 кал. Это значит, что при соединении 1 г-атома кремния и 1 моля кислорода выделяется указанное количество тепла



Теплота образования окиси кальция



Теплоты образования обычно относят к 1 молю образующегося соединения. Значения тепловых эффектов, как правило, даются при температуре 25°C (298°K) и давлении 1 атм. Теплоты образования, отнесенные к этим условиям, называют стандартными теплотами образования из простых веществ. Соответствующие энтальпии называют стандартными энтальпиями образования и обозначают  $\Delta H_{\text{обр.}}^0$ .

Тепловой эффект реакции равен разности теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ. Все теплоты следует брать с коэффициентами, равными стехиометри-

ческим коэффициентам в уравнении реакции. Теплоты (энтальпии) образования простых веществ принимаются равными нулю.

Теплота реакции взаимодействия  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  по уравнению



составляет 21 000 кал. Используя уже приведенные значения теплот образования  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ , вычислим теплоту образования  $\text{CaSiO}_3$ . Тепловой эффект реакции равен разности между теплотой образования  $\text{CaSiO}_3$  и суммой теплот образования исходных веществ  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ :

$$Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{CaSiO}_3} - (Q_{\text{SiO}_2} + Q_{\text{CaO}}),$$

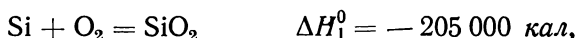
$$21\,000 = Q_{\text{CaSiO}_3} - 205\,000 - 152\,000,$$

откуда  $Q_{\text{CaSiO}_3} = 21\,000 + 205\,000 + 152\,000 = 378\,000$  кал.

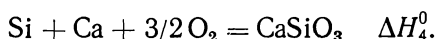
Вычисленная теплота соответствует теплоте образования силиката кальция из элементов



Аналогичный расчет можно провести, пользуясь не тепловыми эффектами, а изменениями энтальпий. Запишем условие задачи



Изменение энтальпии в процессе образования силиката кальция из элементов  $\Delta H_4^0$  неизвестно



Вычисляем  $\Delta H_4^0$

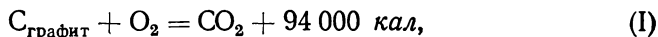
$$\Delta H_3^0 = \Delta H_4^0 - \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0,$$

$$-21\,000 = \Delta H_4^0 + 205\,000 + 152\,000 \quad \Delta H_4^0 = -378\,000 \text{ кал.}$$

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции взаимодействия соединения с кислородом с образованием высших стабильных окислов ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}}$ ,  $\text{CO}_{2,\text{газ}}$ ,  $\text{SiO}_{2,\text{крист}}$ ).

Теплота реакции равна разности между теплотами сгорания продуктов реакции и теплотами сгорания исходных веществ, но эта разность должна быть взята с обратным знаком.

Зная теплоты сгорания алмаза и графита, легко вычислить неподдающуюся экспериментальному определению теплоту превращения графита в алмаз

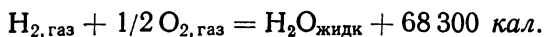
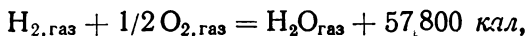




Вычитаем из первого уравнения второе

$$C_{\text{графит}} = C_{\text{алмаз}} - 500 \text{ кал.}$$

Таким способом можно определить теплоту любого полиморфного превращения. Используя тот же прием, вычислим теплоту фазового превращения, например теплоту превращения воды в пар (теплота испарения). Тепловой эффект реакции взаимодействия водорода и кислорода при образовании жидкой воды равен 68 300 кал, а при образовании водяного пара 57 000 кал



Вычтем из первого уравнения второе

$$0 = \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}} + 57\,800 - 68\,300,$$

или

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} - 10\,500 \text{ кал},$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 10\,500 \text{ кал.}$$

Таким образом, теплота испарения 1 моля воды составляет —10 500 кал (изменение энтальпии при испарении воды = 10 500 кал) (рис. 12).

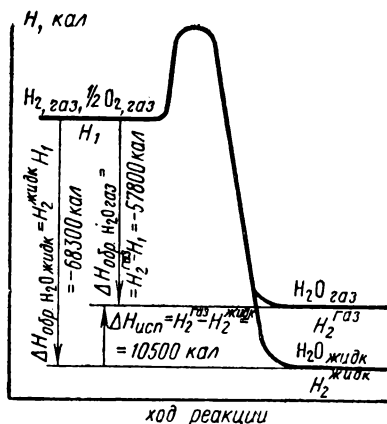


Рис. 12

Энтальпия жидкости ниже энтальпии пара, поэтому изменение энтальпии при испарении является положительной величиной, и для испарения жидкости требуется затрата тепла.

При всех вычислениях по закону Гесса следует пользоваться только одним видом тепловых эффектов — или изобарным, или изохорным.

Закон Гесса был сформулирован на основании экспериментальных результатов, но он может быть доказан термодинамически, поэтому, пользуясь законом Гесса, можно вычислять не только энтальпии (тепловые

эффекты) реакций, но и изменения других термодинамических характеристик в ходе реакции.

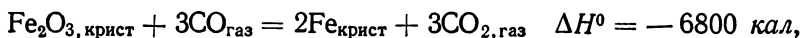
В приложении 1 дана таблица термодинамических характеристик некоторых веществ. По стандартным энтальпиям образования веществ можно, пользуясь законом Гесса, вычислить тепловые эффекты и  $\Delta H$  огромного числа реакций. При решении нижеприво-

димых задач, если это необходимо, следует обращаться к таблице термодинамических характеристик приложения 1.

Л и т е р а т у р а: 2, 3, 4, 5, 8, 10.

З а д а ч и: 64. При сжигании 1 *г-моля* глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  до газообразных  $CO_2$  и  $H_2O$  выделяется 67 300 *кал*. Напишите термохимическое уравнение реакции (в уравнение входит тепловой эффект). Чему равно изменение энтальпии при сгорании 1-*моля* глюкозы? Напишите уравнение реакции способом, принятым в термодинамике. Воспользовавшись  $\Delta H_{обр}^0$  углекислого газа и воды (приложение 1), вычислите  $\Delta H_{обр}^0$  глюкозы.

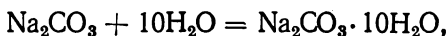
65. Вычислите энтальпию образования  $Fe_2O_3$ , если изменение энтальпии в реакции



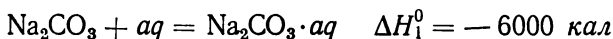
а энтальпии образования  $CO_{2, \text{газ}}$  и  $CO_{\text{газ}}$  равны  $\Delta H_{CO_2}^0 = -94\,100$ ,  $\Delta H_{CO}^0 = -26\,420 \text{ кал/моль}$ .

66. Энтальпии растворения в воде  $CuSO_4$  и  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  составляют соответственно  $-15\,800$  и  $+2800 \text{ кал}$ . Вычислите энтальпию гидратации  $CuSO_4$ .

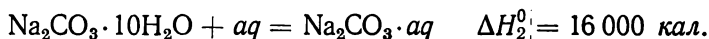
67. Определите энтальпию гидратации соды по реакции



если при растворении безводной соды



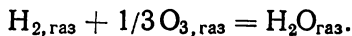
и при растворении кристаллогидрата



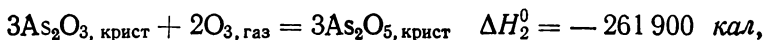
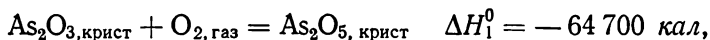
68. Для реакции



Используя  $\Delta H_{обр}^0$   $H_2O_{\text{газ}}$  (приложение 1), вычислите изменение энтальпии в реакции

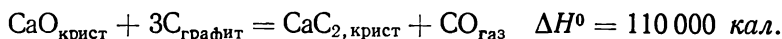


69. Исходя из данных для реакций окисления мышьяковистого ангидрида кислородом и озоном



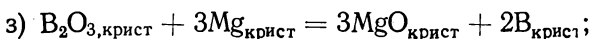
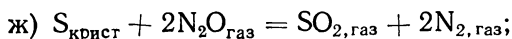
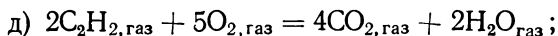
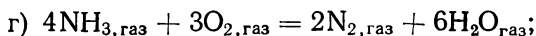
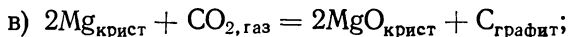
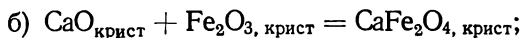
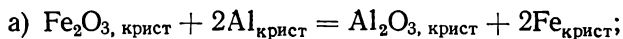
вычислите изменение энтальпии при переходе 1 *моля* кислорода в озон.

## 70 В реакции



Вычислите энтальпию образования карбида кальция (недостающие данные см. в приложении 1).

71. Вычислите стандартные изменения энтальпий в реакциях



## ЗАКОН КИРХГОФА

В термодинамических таблицах содержатся стандартные энтальпии (изобарные тепловые эффекты, изобарные теплоты) образования химических соединений из простых веществ при 25°C. Пользуясь ими, по закону Гесса легко вычислить энтальпию реакции при той же температуре. Зная связь между изобарными и изохорными тепловыми эффектами, легко вычислить последние (изменение внутренней энергии,  $V = \text{пост.}$ ) также для 25°C.

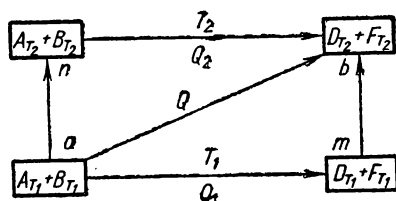
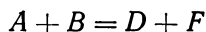


Рис. 13

При температурах, отличных от 25°C, тепловые эффекты в общем случае будут иными. При этом для различных реакций влияние температуры на тепловой эффект неодинаково. Только в одном случае, когда суммы теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции равны, температура не влияет на тепловой эффект реакции. Чем сильнее отличаются теплоемкости исходных веществ от теплоемкостей продуктов, тем сильнее сказывается влияние температуры на тепловой эффект реакции.

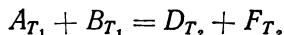
Как же поступить, если требуется определить тепловой эффект для любой другой температуры?

Пусть для реакции

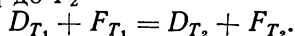


тепловой эффект при температуре  $T_1$  равен  $Q_1$ , а при температуре  $T_2$  равен  $Q_2$  и  $T_2 > T_1$  (рис. 13).

Процесс



может быть проведен двумя различными путями. Первый, когда процесс совершается при температуре  $T_1$ :  $A_{T_1} + B_{T_1} = D_{T_1} + F_{T_1}$ . Тепловой эффект этого процесса равен  $Q_1$ . Затем продукты реакции нагреваются от  $T_1$  до  $T_2$



Количество поглощенной теплоты равно теплоемкости веществ  $D$  и  $F$ , умноженной на разность температур:

$$Q' = -(C_D + C_F) \cdot (T_2 - T_1).$$

В сумме получаем

$$Q_1 - (C_D + C_F) \cdot (T_2 - T_1).$$

Второй путь проведения реакции таков. Нагреем вещества  $A$  и  $B$  до температуры  $T_2$

$$A_{T_1} + B_{T_1} = A_{T_2} + B_{T_2},$$

при этом поглотится количество теплоты, равное

$$Q'' = (C_A + C_B) \cdot (T_2 - T_1).$$

Затем при температуре  $T_2$  проведем химическую реакцию с тепловым эффектом  $Q_2$ . Общий тепловой эффект составит

$$Q_2 - (C_A + C_B) \cdot (T_2 - T_1).$$

Так как по закону Гесса тепловой эффект реакции не зависит от пути перехода, то тепловые эффекты, полученные по двум путям реакции, должны быть равны

$$Q_1 - (C_D + C_F) \cdot (T_2 - T_1) = Q_2 - (C_A + C_B) \cdot (T_2 - T_1)$$

или

$$Q_2 = Q_1 - (T_2 - T_1) \cdot (C_D + C_F - C_A - C_B).$$

Но  $(C_D + C_F - C_A - C_B)$  — разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, поэтому

$$Q_{T_2} = Q_{T_1} - \Delta C (T_2 - T_1). \quad (78)$$

Зависимость изменения энтальпии от температуры описывается соотношением

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta C_p^0 (T_2 - T_1) \quad (p = \text{пост}). \quad (79)$$

Аналогично для внутренней энергии

$$\Delta U_{T_2}^0 = \Delta U_{T_1}^0 + \Delta C_v^0 (T_2 - T_1) \quad (v = \text{пост}). \quad (80)$$

Это и есть закон Кирхгофа, который можно сформулировать, так: изменение энтальпии в реакции при температуре  $T_2$  равно изменению ее при температуре  $T_1$  плюс разность мольных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, умноженная на изменение температуры.

Здесь принимается, что теплоемкости не изменяются с температурой. Формулы (79) и (80) можно использовать только для узкого интервала температур  $(T_2 \div T_1)$ . Для широкого же интервала температур и при сильной зависимости теплоемкости от температуры следует из суммы уравнений зависимости теплоемкости от

температуры (уравнения (27) или (28)) продуктов реакции вычесть сумму уравнений зависимости теплоемкости исходных веществ и взять интеграл по температуре

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} (\Sigma C_{p, \text{продуктов}}^0 - \Sigma C_{p, \text{исходн}}^0) dT. \quad (81)$$

Если сумма теплоемкостей продуктов реакции равна сумме теплоемкостей исходных веществ, то тепловой эффект (или изменение энтальпии) от температуры не зависит.

При подсчете суммы теплоемкостей теплоемкость каждого вещества должна быть умножена на стехиометрический коэффициент этого вещества в рассматриваемой реакции.

Практически изменение энтальпии в реакции рассчитывают в следующем порядке. Из таблиц термодинамических величин находят энтальпии образования всех веществ, участвующих в рассматриваемой реакции. Из сумм энтальпий продуктов вычитают сумму энтальпий исходных веществ и получают стандартное (при 25°C) изменение энтальпии в данной реакции. Формула (81) превращается в формулу

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Sigma C_{p, \text{продуктов}}^0 - \Sigma C_{p, \text{исходн}}^0) dT. \quad (82)$$

Из таблиц выписывают уравнения зависимостей теплоемкостей от температуры для всех веществ реакции. Предположим, что эти уравнения имеют вид (27)

$$C_p^0 = a + bT + cT^2.$$

Суммируют коэффициенты  $a$  для продуктов реакции (если есть стехиометрический коэффициент, то коэффициент соответствующего участника реакции умножается на него).

Обозначим эту сумму через  $\Sigma a$  продуктов. Из нее вычитается такая же сумма коэффициентов  $a$  в уравнениях теплоемкостей исходных веществ.

Обозначим полученную разность через  $\Delta a$

$$\Delta a = \Sigma a_{\text{продуктов}} - \Sigma a_{\text{исходн}}.$$

Аналогичные операции проводятся с коэффициентами  $b$  и  $c$ , что в результате дает  $\Delta b$  и  $\Delta c$ .

Разность  $(\Sigma C_{p, \text{продуктов}}^0 - \Sigma C_{p, \text{исходн}}^0)$  в уравнении (82) в итоге приобретает вид

$$\Sigma C_{p, \text{продуктов}}^0 - \Sigma C_{p, \text{исходн}}^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2.$$

## Интегрирование уравнения

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT \quad (83)$$

приводит к выражению

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \\ + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3), \end{aligned} \quad (84)$$

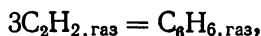
пользуясь которым, определяют изменение энтальпии в реакции при любой температуре  $T$ .

При использовании других зависимостей теплоемкости от температуры конечный результат будет иным и для его нахождения следует обращаться к соответствующим формулам интегрирования.

Если при температуре  $T_n$  происходит фазовое превращение у одного из участников химического процесса, то энтальпия фазового перехода  $\Delta H_n$  должна быть учтена, а интегрирование проводится в пределах от 298 до  $T_n$  и от  $T_n$  до требуемой температуры  $T$ .

Л и т е р а т у р а: 3, 7, 8, 10, 11.

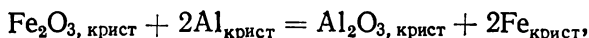
З а д а ч и: 72. Вычислите изменение энтальпии при  $80^\circ\text{C}$  в реакции



воспользовавшись  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  ацетилена и бензола (приложение 1) и учитывая, что молярные изобарные теплоемкости ацетилена и бензола в интервале  $25\text{—}80^\circ\text{C}$  постоянны и равны соответственно 10,4 и 32,0 кал/моль·град (см. уравнение (79)).

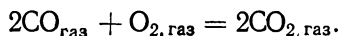
73. Вычислите энтальпию образования окиси железа из простых веществ при  $400^\circ\text{C}$ , если стандартные изобарные теплоемкости при  $25^\circ\text{C}$  кристаллических окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и железа и газообразного кислорода равны соответственно 24,8; 6,0; 7,0 кал/моль·град.

74. Вычислите энтальпию реакции при  $500^\circ\text{C}$

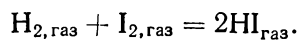
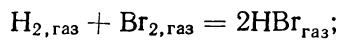
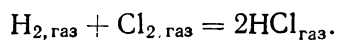
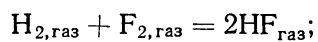


если  $C_{p,298}^0$  равны для  $\text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{крист}}$  24,8, для  $\text{Al}_2\text{O}_{3,\text{крист}}$  18,9, для  $\text{Al}_{\text{крист}}$  5,8 и для  $\text{Fe}_{\text{крист}}$  6,0 кал/моль·град.

75. Вычислите для  $400^\circ\text{C}$  энтальпию реакции ( $C_p^0$  см. в табл. 1 и 2)



76. Вычислите для 600°C изменение энтальпии в реакциях  
( $C_p^0$  см. в табл. 1)



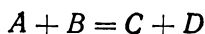


## ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ

Ранее в уравнениях (68), (69) было показано, что константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций. Константа скорости реакции определяется выражением (63)

$$\kappa = Z \cdot e^{S/R} \cdot e^{-E/RT},$$

где  $Z$  — постоянная,  $S$  — энтропия активации,  $E$  — энергия активации. Подставим значения констант скоростей прямой и обратной реакций в формулу константы равновесия для реакции



$$K' = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{\kappa_{\text{пр}}}{\kappa_{\text{обр}}} = \frac{Z_{\text{пр}} \cdot e^{S_{\text{пр}}/R} \cdot e^{-E_{\text{пр}}/RT}}{Z_{\text{обр}} \cdot e^{S_{\text{обр}}/R} \cdot e^{-E_{\text{обр}}/RT}}. \quad (85)$$

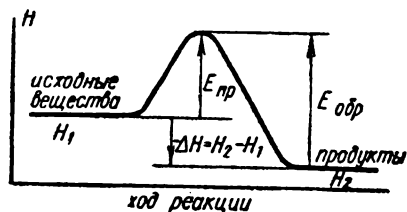


Рис. 14

Отношение  $Z_{\text{пр}}/Z_{\text{обр}}$  — величина постоянная. Перенесем ее в левую часть и будем считать  $K' \cdot \frac{Z_{\text{обр}}}{Z_{\text{пр}}}$  константой равновесия  $K$

$$K = \frac{e^{S_{\text{пр}}/R} \cdot e^{-E_{\text{пр}}/RT}}{e^{S_{\text{обр}}/R} \cdot e^{-E_{\text{обр}}/RT}}. \quad (86)$$

Проведем преобразования

$$K = e^{\frac{S_{\text{пр}}}{R} - \frac{S_{\text{обр}}}{R}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{пр}}}{RT} + \frac{E_{\text{обр}}}{RT}} = e^{\frac{S_{\text{пр}} - S_{\text{обр}}}{R}} \cdot e^{\frac{E_{\text{обр}} - E_{\text{пр}}}{RT}} = e^{\frac{-(S_{\text{обр}} - S_{\text{пр}})}{R}} \cdot e^{\frac{E_{\text{обр}} - E_{\text{пр}}}{RT}}.$$

Пользуясь энергетической диаграммой реакции (рис. 7 и 8), определим связь между изменением энтальпии и энергиями активации прямой и обратной реакций. Из рис. 14 видно, что разность  $E_{\text{обр}} - E_{\text{пр}}$  равна  $-\Delta H$ .

Поэтому

$$K = e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} = e^{\frac{\Delta S - \Delta H}{RT}}, \quad (87)$$

где  $\Delta S$  — разность энтропий активации прямой и обратной реакций ( $S_{\text{пр}} > S_{\text{обр}}$ ).

Возьмем натуральный логарифм правой и левой частей уравнения

$$\ln K = \ln e^{\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}} = \frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}, \quad (88)$$

откуда

$$RT \ln K = T\Delta S - \Delta H \quad (89)$$

или

$$-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S. \quad (90)$$

Обозначим  $\Delta H - T\Delta S$  через  $\Delta G$ . Функция  $\Delta H - T\Delta S$  называется изменением изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_p. \quad (91)$$

При замене натурального логарифма на десятичный ( $\ln a = 2,303 \lg a$ ) и подстановке численного значения газовой постоянной  $R = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  получаем удобную для использования формулу

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -4,576 T \lg K_p. \quad (92)$$

Приведенный расчет показывает, что константа равновесия не зависит от энергии активации. От нее зависит лишь время достижения состояния равновесия. Поэтому катализаторы не влияют на константу равновесия, а, снижая энергию активации и повышая энтропию активации, ускоряют достижение равновесия. Константа равновесия зависит от температуры, от изменения энтальпии (теплового эффекта) в реакции и от изменения энтропии. Об энтропии и ее изменении в химических и физических процессах будет рассказано в гл. 13.

Из уравнения (92) следует: чем больше константа равновесия, т. е. чем больше в равновесной смеси содержится веществ, стоящих в правой части уравнения реакции (продукты), тем большей отрицательной величиной будет  $\Delta G$ . Если константа равновесия меньше единицы, то  $\Delta G$  будет положительной величиной. Чем меньше  $K$ , т. е. чем меньше в равновесной смеси продуктов реакции и больше веществ, стоящих в левой части уравнения, тем большей величиной будет  $\Delta G$ . Знак  $\Delta G$  указывает направление смещения равновесия, величина  $\Delta G$  связана со степенью смещения равновесия.

При выводе формулы изменения изобарно-изотермического потенциала предполагалось, что эксперимент проводится при постоянном давлении и энергетические уровни исходных веществ и продуктов обозначались через  $H_1$  и  $H_2$ , а изменение  $\Delta H$  называлось изменением энтальпии. Константа равновесия выражалась через парциальные давления компонентов. Если эксперимент проводится при постоянном объеме, энергетические состояния исход-

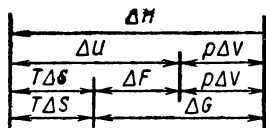


Рис. 15

ных веществ и продуктов обычно принято обозначать через  $U_1$  и  $U_2$ , а изменение  $\Delta U$  называется изменением внутренней энергии, при этом изменение потенциала системы обозначают обычно через  $\Delta F$  и называют изменением изохорно-изотермического потенциала:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -4,576 T \lg K_c \quad (V = \text{пост}). \quad (93)$$

Константа равновесия  $K_c$  выражается через концентрации.

Изменения энтальпии и внутренней энергии связаны формулой (42)

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Легко показать, что изобарно-изотермический потенциал и изохорно-изотермический потенциал связаны соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta F + p\Delta V = \Delta F + \Delta nRT. \quad (94)$$

Для запоминания соотношений между основными термодинамическими функциями, выраженными уравнениями (42), (91), (93) и (94), и можно воспользоваться диаграммой, приводимой на рис. 15.

Ниже будет показано, что  $\Delta G$  — работа химического процесса при постоянном давлении, но взятая со знаком минус.  $\Delta F$  — работа химического процесса при постоянном объеме, также взятая со знаком минус,

$$\Delta G = -A_p \quad (p = \text{пост}), \quad (95)$$

$$\Delta F = -A_v \quad (V = \text{пост}). \quad (96)$$

Гиббс предложил характеризовать возможность самопроизвольного (спонтанного) протекания реакции способностью системы производить полезную работу при постоянной температуре и при постоянном объеме или давлении.

Если  $\Delta G$  или  $\Delta F$  отрицательные величины, то реакция возможна и она протекает с совершением работы, если  $\Delta G$  или  $\Delta F$  положительные величины, самопроизвольная реакция невозможна, для ее проведения нужно затратить работу. При равенстве  $\Delta G$

или  $\Delta F$  нулю реакция находится в равновесии. Ниже будем пользоваться только изобарно-изотермическим потенциалом.

Прежде чем перейти к подробному анализу выведенных соотношений и практическому их использованию, нужно, наконец, дать понятие об энтропии и ее изменении.

Л и т е р а т у р а: 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13.

З а д а ч а: 77. Пользуясь диаграммой рис. 15, выведите все возможные соотношения между  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$ .

## ЭНТРОПИЯ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ

---

Энтропия — это логарифмическое выражение вероятности существования веществ или различных их форм

$$S_i = R \ln W_i, \quad (97)$$

где  $S$  — энтропия;  $R$  — газовая постоянная;  $W$  — вероятность существования вещества или какой-либо его формы.

Рассмотрим систему из двух не взаимодействующих газов, например: гелия и аргона, разделенных перегородкой, но находящихся под одним и тем же давлением (рис. 16).

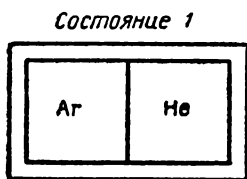


Рис. 16

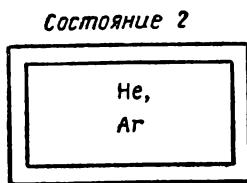


Рис. 17

Назовем это состояние состоянием 1, обозначим вероятность его существования  $W_1$  и энтропию  $S_1$ , тогда

$$S_1 = R \ln W_1.$$

Удалим перегородку так, чтобы не изменить энергетический запас системы. Несмотря на одинаковые давления газов справа и слева от места расположения перегородки, начинается процесс смешения газов, и через некоторое время молекулы гелия и аргона будут равномерно распределены по всему объему системы (рис. 17).

Новое (конечное) состояние системы назовем состоянием 2 и обозначим вероятность его существования  $W_2$  и энтропию  $S_2$ . Тогда

$$S_2 = R \ln W_2.$$

Чтобы оценить изменение энтропии при переходе (рис. 16, 17)

(состояние 1)  $\rightarrow$  (состояние 2),

нужно, как обычно, из величины какого-либо свойства, характеризующего конечное состояние, вычесть величину того же свойства, характеризующего начальное состояние

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln W_2 - R \ln W_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (98)$$

Процесс распределения разнородных газовых молекул по всему объему системы — процесс самопроизвольный. Обратный процесс разделения газа по обе стороны воображаемой перегородки самопроизвольно невозможен (если, конечно, в системе содержится не слишком малое количество атомов) или возможен, но с затратой работы. Поэтому вероятность  $W_2 > W_1$  и  $S_2 - S_1 > 0$ , т. е. в самопроизвольных процессах, проходящих без изменения энергетического состояния, энтропия увеличивается ( $\Delta S > 0$ ).

Энтропия является мерой беспорядка системы. Система в состоянии 1, когда газы разделены, обладает большим порядком по сравнению с состоянием 2, когда атомы газовой смеси беспорядочно распределены по всей системе. Соответственно беспорядок в состоянии 1 меньше беспорядка в состоянии 2.

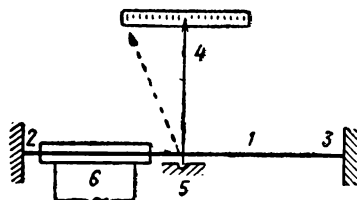


Рис. 18

Система из состояния 2 (равномерное беспорядочное распределение атомов) не может самопроизвольно перейти в состояние 1, характеризующееся большим порядком. Состояния с большим беспорядком (с большей энтропией) более вероятны. Самопроизвольно могут протекать процессы в сторону наступления более вероятного состояния, когда энтропия увеличивается, порядок уменьшается, а беспорядок увеличивается. Последнее утверждение справедливо лишь для систем, в которых не происходит каких-либо энергетических изменений ( $\Delta H = 0$ ).

Большинство протекающих в природе процессов сопровождается одновременными изменениями и энтальпии и энтропии.

Проведем следующий простой опыт. Возьмем кусок резины. Резко и сильно растянем ее и немедленно прикоснемся ею к коже над верхней губой (очень чувствительное к изменению температуры место). Сразу почувствуется, что резина довольно сильно разогрелась. Следовательно,

$$(\text{сжатое состояние}) \rightarrow (\text{растянутое состояние}) + Q.$$

Покажем обратимость этого процесса, пользуясь принципом Ле-Шателье. Повышение температуры должно сместить процесс в сторону сжатого состояния, т. е. должен начаться процесс, идущий с поглощением тепла

$$(\text{растянутое состояние}) \rightarrow (\text{сжатое состояние}) - Q.$$

Прибор, устройство которого показано на рис. 18, позволяет это доказать.

Резиновая полоска 1 закреплена концами в точках 2 и 3. Посредине к ней прикреплена легкая стрелка 4, опирающаяся основанием в неподвижную точку 5. Одна половина полоски находится в стеклянной трубке, на которую намотана нагревательная спираль 6. При включении тока стрелка смещается в положение, отмеченное пунктиром. После охлаждения стрелка возвращается в первоначальное положение. При нагревании резина сжимается, значит, выделяющееся при растяжении тепло вызвано не трением между волокнами полимера.

Итак, процесс обратим

$$(\text{сжатое состояние}) = (\text{растянутое состояние}) + Q.$$

В сжатом состоянии молекулы каучука в большей степени, чем в растянутом состоянии, переплетены, более беспорядочно расположены друг относительно друга. При растягивании резины молекулы полимера вытягиваются вдоль одной линии, порядок в их расположении возрастает

$$(\text{состояние 1 с большим беспорядком}) \rightarrow (\text{состояние 2 с меньшим беспорядком}) + Q.$$

Состоянию с большим беспорядком соответствует большая энтропия и наоборот

$$\begin{aligned} &(\text{состояние 1 с большей энтропией } S_1) = \\ &= (\text{состояние 2 с меньшей энтропией } S_2) + Q. \end{aligned}$$

Изменение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2 есть величина отрицательная

$$S_2 - S_1 = -\Delta S,$$

так как  $S_1 > S_2$ . Итак, в процессах, сопровождающихся увеличением порядка или уменьшением энтропии, происходит выделение тепла.

Хорошо известно, что при конденсации пара тепло выделяется

$$\text{пар} = \text{жидкость} + Q.$$

При кристаллизации также имеет место выделение тепла

$$\text{жидкость} = \text{кристалл} + Q.$$

Таблица 6

H <sub>2</sub> O, состояние	$S_{298}^0$ , кал/моль·град
Газ . . . . .	45,1
Жидкость . . . . .	16,0
Кристалл . . . . .	10,5

В процессе превращения пара в жидкость, а жидкости в кристалл порядок в расположении частиц вещества возрастает, а энтропия соответственно уменьшается.

В табл. 6 приведены энтропии воды для различных ее состояний

при стандартных условиях.

Наоборот, для превращения кристалла в жидкость и далее в газ нужно затратить некоторое количество тепла точно так же, как для перевода резины из растянутого в сжатое состояние, в состояние с бóльшим беспорядком в расположении молекул.

Трудно вообразить, чтобы полоска резины самопроизвольно растянулась и самопроизвольно перешла в состояние с бóльшим

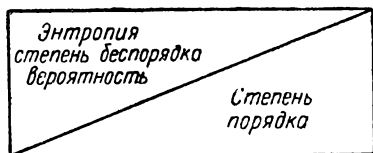


Рис. 19

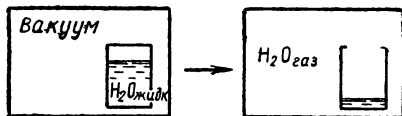


Рис. 20

порядком. Такое событие крайне мало вероятно. Состояния с бóльшим порядком менее вероятны по сравнению с состояниями с меньшим порядком. Более вероятны состояния вещества с бóльшей энтропией. Кристалл льда при  $298^\circ \text{K}$  не может существовать и превращается в жидкую воду (энтропия возрастает:  $\Delta S = S_{\text{жидк}} - S_{\text{крист}} = 16,0 - 10,5 = 5,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ). Постепенно и жидкость переходит в пар и молекулы воды равномерно рассеиваются во всем доступном пространстве. При этом энтропия возрастает

$$\Delta S = S_{\text{газ}} - S_{\text{жидк}} = 45,1 - 16,0 = 29,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Итак, состояния с бóльшей энтропией более вероятны.

Связь между энтропией, порядком, беспорядком и вероятностью наглядно иллюстрируется диаграммой на рис. 19.

Рассмотрим изолированную систему: ампула с водой помещена в эвакуированный откаченный сосуд с теплонепроницаемыми стенками (рис. 20).

Ампула разбивается и вода испаряется (самопроизвольно) до тех пор, пока давление пара воды не станет равновесным для данной температуры. При  $20^\circ \text{C}$  давление пара воды составляет  $17,5 \text{ мм рт. ст.}$  Система переходит в состояние, при котором молекулы воды занимают бóльший объем, беспорядок в системе возрастает и энтропия также возрастает.

Будем считать, что в данном случае мера беспорядка системы пропорциональна объему, занимаемому веществом. Если в ампулу было налито  $18 \text{ г}$  воды, то при  $20^\circ$  объем жидкой воды составит  $18 \text{ мл}$ . Примем, что объем системы равен тому объему, который нужен для полного испарения  $18 \text{ г}$  воды с образованием насыщенного пара. Этот объем равен

$$\frac{22\,400 \cdot 760 \cdot 293}{17,5 \cdot 273} = 1\,044\,000 \text{ мл}.$$



Изменение энтропии при испарении 1 моля воды составит

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{беспорядок в конечном состоянии}}{\text{беспорядок в начальном состоянии}} = \\ = 2 \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{1\,044\,000}{18} = 26,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

По данным табл. 6 получаем величину

$$\Delta S_{\text{исп}} = 45,1 - 16,0 = 29,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Согласие вполне удовлетворительное.

Сахар, брошенный в стакан воды, самопроизвольно растворяется, молекулы его равномерно распределяются по всему объему жидкости и энтропия возрастает, так как расположение частиц в кристалле сахара значительно упорядоченнее, чем в жидкости.

Энтропия возрастает во всех процессах, сопровождающихся усилением беспорядочного движения молекул: при сублимации, испарении, плавлении, диссоциации и т. п.

В фазовых переходах, в которых из более плотного состояния получается менее плотное, энтропия возрастает, и изменение энтропии в таком процессе будет величиной положительной.

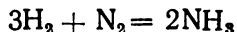
Повышение температуры приводит к усилению движения молекул, к появлению новых форм движения молекул (колебательное, вращательное и др.), к увеличению объема, уменьшению плотности и т. п., а это, в свою очередь, приводит к росту энтропии.

Оценить изменение энтропии в химическом процессе можно по изменению объема при протекании реакции. В реакции между твердыми веществами изменение энтропии невелико, но если происходит образование газообразных продуктов, то это приводит к возрастанию энтропии. В процессе диссоциации карбоната



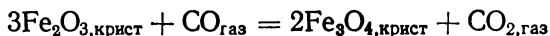
энтропия увеличивается, так как объем 1 моля углекислого газа во много раз больше очень незначительного изменения объемов при переходе  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{CaO}$ .

В реакции



из 4 объемов исходных веществ получают 2 объема аммиака и в данном процессе энтропия уменьшается.

В реакции



изменение объема  $\Delta V \approx 0$ , в то же время в этой реакции нельзя предсказать знак изменения энтропии, так как с первого взгляда невозможно определить увеличивается или уменьшается порядок при реакции. Только точные эксперименты позволяют сделать такой вывод.

Литература: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 17, 18, 33.

## НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

---

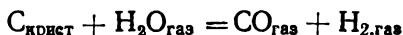
Около ста лет назад Томсен и Бертло выдвинули принцип, теперь носящий их имена. Томсен утверждал, что «любой химический процесс должен сопровождаться выделением тепла». Формулировка Бертло несколько сложнее: «каждое химическое изменение, проведенное без участия какого-либо внешнего источника энергии, стремится произвести вещества с выделением максимального количества тепла».

Принцип Бертло — Томсена возник из-за попытки найти аналогию в поведении между химическими и механическими системами. Но химическая форма движения гораздо сложнее механической, и такое сравнение недопустимо. Скоро обнаружилось много исключений из правила.

Каждый знает, что шар, находящийся на верху наклонной плоскости, стремится скатиться вниз от положения с высокой потенциальной энергией к положению с более низкой потенциальной энергией. Обратно шар будет двигаться только при затрате работы. Бертло и Томсен предполагали, что реакции будут идти, как и шар катиться, только вниз, в направлении уменьшения энергосохранения, т. е. с выделением энергии в виде тепла.

Известно много процессов, при которых тепло поглощается. Например, растворение. Если растворяемое вещество не реагирует с растворителем с выделением тепла, то всегда при растворении наблюдается понижение температуры раствора.

Важный технологический процесс получения смеси окиси углерода и водорода



также сопровождается поглощением тепла.

Видно, что сведений об энергетических изменениях в системе недостаточно для предсказания направления реакции. Процесс смешения двух газов протекает самопроизвольно и без изменения энергии. Обратный же процесс — процесс разделения газовой смеси на составляющие ее компоненты — сам по себе не пойдет и требует затраты работы. Энергия не является движущей силой смешения газов.

Конечное состояние газов после смешения более беспорядочно по сравнению с начальным. Трудно себе представить, чтобы два газа, не разделенные перегородкой, не смешались. Такое состояние мало вероятно. Состояние равномерного распределения молекул газов по всему объему более вероятно. Движущей силой смешения

будет тенденция перейти в более вероятное, более беспорядочное состояние.

Это правило имеет общий характер: система, которая переходит из одного состояния в другое без изменения энергии, принимает то состояние, которое имеет большую вероятность, больший беспорядок и большую энтропию.

Если начальное состояние характеризуется энтропией  $S_1$ , а конечное —  $S_2$  и если при переходе из начального в конечное состояние беспорядок увеличивается, то  $S_2 > S_1$  и  $S_2 - S_1 = \Delta S > 0$ , т. е. самопроизвольно протекают процессы, для которых  $\Delta S > 0$ . Это касается лишь процессов, не сопровождающихся энергетическими изменениями.

В природе для самопроизвольно протекающих процессов известны две движущие силы: стремление перейти в состояние с наименьшей энергией, выделить тепло при таком переходе и стремление перейти в наиболее вероятное состояние, в состояние с большим беспорядком и максимумом энтропии. Если в процессе нет энергетических изменений, то фактор, определяющий направление процесса, — энтропия, и процесс пойдет в сторону ее увеличения. Если в процессе порядок не изменится ( $\Delta S = 0$ ), то направление процесса определяется изменением энергосодержания, и процесс пойдет в сторону уменьшения запаса энергии ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ ).

В химических процессах в общем случае одновременно изменяются и энергия системы и ее энтропия, и процесс протекает в направлении, при котором общая, суммарная, движущая сила реакции будет уменьшаться. Запишем сказанное так.

*Общая движущая сила процесса = (запас энергии в конечном состоянии — запас энергии в начальном состоянии) — (степень беспорядка в конечном состоянии — степень беспорядка в начальном состоянии).*

Если процесс проводится при постоянном давлении, то общая движущая сила процесса называется изменением изобарно-изотермического потенциала и обозначается  $\Delta G$ .

Изменение беспорядка в системе можно выразить через изменение энтропии, но для того, чтобы в рассмотренном равенстве все величины имели размерность энергии, энтропию следует умножить на температуру.

Тогда получаем

$$\begin{aligned} G_2 - G_1 &= \Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1) = \\ &= \Delta H - T(S_2 - S_1) = \Delta H - T\Delta S. \end{aligned} \quad (99)$$

Знак минус перед членом  $T\Delta S$  ставится, чтобы для самопроизвольного процесса, в котором энтропия возрастает, а энтальпия не изменяется ( $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H = 0$ ), сделать  $\Delta G$  отрицательной величиной.

Теперь стремление системы перейти в состояние с минимальным изобарно-изотермическим потенциалом может быть сравнено с шаром, катящимся в сторону состояния с наименьшей потенциальной энергией.

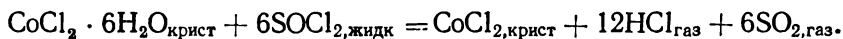
Если в системе не происходит ни энергетических изменений ( $\Delta H=0$ ), ни изменений в степени беспорядка ( $\Delta S=0$ ), тогда  $\Delta G=0$ , и система находится в состоянии равновесия.

Если в процессе энтропия не изменяется ( $\Delta S=0$ ), то фактором, определяющим направление реакции, будет изменение энергии (энтальпии). Уменьшение энтальпии  $\Delta H<0$  соответствует уменьшению изобарного потенциала  $\Delta G<0$ , в этом случае самопроизвольно протекает реакция с выделением тепла ( $Q_p>0$  при  $\Delta H<0$ , так как  $Q_p=-\Delta H$ ).

Если же энергия системы постоянна и изменения энтальпии в процессе не происходит ( $\Delta H=0$ ), то система самопроизвольно может перейти только в состояние с большей энтропией ( $\Delta S>0$ ), но из-за знака минус перед членом  $T\Delta S$  изменение изобарного потенциала будет отрицательной величиной:  $\Delta G<0$ .

Знак  $\Delta G$  определяет направление процесса. При  $\Delta G<0$  процесс может протекать в прямом направлении, при  $\Delta G>0$  возможна только обратная реакция.

Проведем опыт. Прильем хлористый тионил к кристаллическому шестиводному хлористому кобальту. Начинается энергичная реакция, в результате которой реакционная смесь сильно охлаждается, ее цвет изменяется: красные кристаллы становятся синими. Протекает реакция



Большие объемы газообразных продуктов реакции приводят к сильному возрастанию энтропии. Хотя тепловой эффект отрицателен и изменение энтальпии положительно ( $\Delta H>0$ ),  $\Delta G$  — отрицательная величина и процесс протекает самопроизвольно.

Если в реакции участвуют только твердые вещества, то обычно изменение энтропии невелико и часто им можно пренебречь. Поэтому направление твердофазных реакций определяется практически изменением энтальпии. Действительно, большинство твердофазных реакций, если они проходят, — это реакции с выделением тепла, т. е. при их прохождении энтальпия уменьшается.

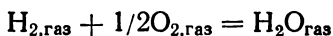
Для характеристики процессов, идущих при постоянном объеме, используется изохорно-изотермический потенциал  $\Delta F$  и изменение внутренней энергии  $\Delta U$ :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (100)$$

Самопроизвольная реакция возможна только при  $\Delta F<0$ . Для случая с  $\Delta F$  рассуждения точно те же, что и для  $\Delta G$ , поэтому ниже будем рассматривать только  $\Delta G$  как главную движущую силу реакции.

Численные величины  $\Delta G$  зависят от концентраций реагирующих веществ. Для сравнения реакций и для выяснения влияния температуры на потенциал реакции нужно пользоваться сопоставимыми концентрациями. Принято для характеристики химических процессов пользоваться стандартным состоянием, при котором исходные концентрации или парциальные давления всех веществ рассматриваемой системы равны по единице (1 атм, 1 моль/л). В этом случае при протекании химической реакции изобарно-изотермический потенциал системы изменяется на  $\Delta G^0$ , а изохорно-изотермический соответственно на  $\Delta F^0$  калорий. Величины  $\Delta G^0$  и  $\Delta F^0$  называются сокращенно стандартным изобарным потенциалом и стандартным изохорным потенциалом. Обычно в справочниках даются только изобарные потенциалы и при стандартной температуре  $\Delta G_{298}^0$ . Изохорные потенциалы  $\Delta F_{298}^0$  находят по формуле (94).

Рассмотрим несколько примеров. Для реакции



изменение изобарного потенциала при взаимодействии 1 моля газообразного водорода и 0,5 моля газообразного кислорода с образованием 1 моля газообразной воды при 298° К и  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$  вычисляется так. Из суммы изобарно-изотермических потенциалов образования продуктов реакции вычитается сумма изобарно-изотермических потенциалов образования исходных веществ

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{реакции}}^0 &= \Sigma \Delta G_{\text{продуктов}}^0 - \Sigma \Delta G_{\text{исходных}}^0 = \\ &= \Delta G_{\text{обр}, \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^0 - \Delta G_{\text{обр}, \text{H}_{2,\text{газ}}}^0 + 1/2 \Delta G_{\text{обр}, \text{O}_{2,\text{газ}}}^0.\end{aligned}$$

Изобарно-изотермические потенциалы простых веществ принято считать равными нулю. Поэтому

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = \Delta G_{\text{обр}, \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^0,$$

откуда

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = -54\,640 \text{ кал/моль}.$$

Следовательно, если при 298° К берется в очень большом количестве смесь водорода, кислорода и паров воды с равными 1 атм парциальными давлениями  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$ , то в процессе реакции для достижения равновесного состава произойдет уменьшение изобарно-изотермического потенциала на 54 640 кал в расчете на 1 моль воды.

Чтобы узнать состав равновесной смеси, воспользуемся формулой (91)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -4,576T \lg K_p,$$

$$-54\,640 = -4,576 \cdot 298 \cdot \lg K_p,$$

$$\lg K_p = \frac{54\,640}{4,576 \cdot 298} \approx 40,$$

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 10^{40}.$$

Смесь  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с давлениями, равными единице, после взаимодействия превращается в газовую смесь, в которой  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  связаны соотношением

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{40} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2},$$

т. е. при  $298^\circ \text{K}$  практически нацело протекает взаимодействие водорода и кислорода. Большим отрицательным значениям измене-

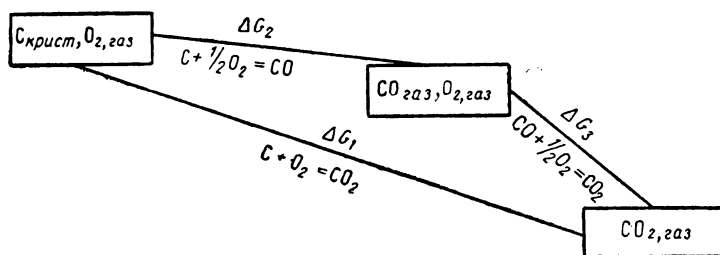
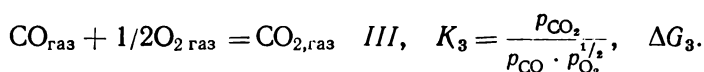
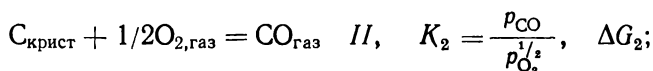
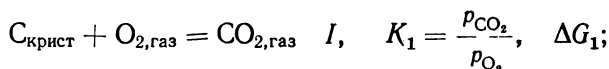


Рис. 21

ния изобарно-изотермического потенциала реакции соответствуют высокие константы равновесия, прохождение процесса вправо, в сторону образования продуктов реакции.

С изобарными потенциалами и энтропиями формально можно проводить те же самые вычисления, что и с энтальпиями по закону Гесса. Докажем это на примере реакции, изображенной схематически на рис. 21. Взаимодействие углерода с кислородом может проходить сразу до образования углекислого газа *I*, а также по ступеням: сперва до окиси углерода *II* и, наконец, сжиганием окиси до двуокиси *III*:



Константу  $K_1$  можно преобразовать

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{CO}}} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{CO}}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_2 \cdot K_3.$$

Итак,  $K_1 = K_2 \cdot K_3$ .

Изобарно-изотермический потенциал реакции  $I$  равен

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= -4,576T \lg K_1 = -4,576T \lg (K_2 \cdot K_3) = \\ &= -4,576T \lg K_2 - 4,576T \lg K_3 = \Delta G_2 + \Delta G_3.\end{aligned}$$

Таким образом,  $\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3$ , что и требовалось доказать.

Выше (гл. 10) была дана формула (74) для определения теплового эффекта реакции или изменения энтальпии по двум константам равновесия  $K_1$  и  $K_2$  для двух произвольных температур  $T_1$  и  $T_2$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Эту формулу легко получить из уравнения

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Составим систему двух уравнений с двумя известными константами и температурами ( $K_1, K_2, T_1, T_2$ ):

$$\begin{cases} -RT_1 \ln K_1 = \Delta H^0 - T_1\Delta S^0 \\ -RT_2 \ln K_2 = \Delta H^0 - T_2\Delta S^0. \end{cases}$$

В системе двух уравнений  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  неизвестные. Исключая  $\Delta S^0$ , находим искомую формулу (74):

$$\begin{aligned}T_2\Delta S^0 &= \Delta H^0 + RT_2 \ln K_2, \\ \Delta S^0 &= \frac{\Delta H^0 + RT_2 \ln K_2}{T_2}, \\ -RT_1 \ln K_1 &= \Delta H^0 - \frac{T_1(\Delta H^0 + RT_2 \ln K_2)}{T_2}, \\ -RT_1T_2 \ln K_2 &= \Delta H^0T_2 - \Delta H^0T_1 - RT_1T_2 \ln K_2, \\ RT_1T_2 \ln K_2 - RT_1T_2 \ln K_1 &= -\Delta H^0(T_1 - T_2), \\ \ln K_2 - \ln K_1 &= -\frac{\Delta H^0(T_1 - T_2)}{RT_1T_2}, \\ \ln \frac{K_2}{K_1} &= -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).\end{aligned}\tag{74}$$

Формула (74) очень широко используется в самых различных расчетах: по двум константам при двух температурах вычисляется изменение энтальпии в реакции; по энтальпии реакции можно

вычислить отношение констант  $K_2/K_1$  для температур  $T_2$  и  $T_1$  ( $T_2 > T_1$ ); по одной константе и соответствующей ей температуре и величине изменения энтальпии вычисляется константа при другой температуре.

Предположим, известны константы  $K_1$  и  $K_2$  для температур  $T_1$  и  $T_2$ . Тогда изобарные потенциалы реакций для этих температур равны

$$\Delta G_1^0 = -RT_1 \ln K_1,$$

$$\Delta G_2^0 = -RT_2 \ln K_2,$$

откуда

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_1^0}{RT_1},$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta G_2^0}{RT_2}.$$

Подставим логарифмы констант в формулу (74)

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta G_2^0}{RT_2} + \frac{\Delta G_1^0}{RT_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

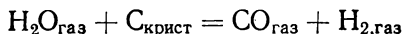
или

$$\frac{\Delta G_2^0}{T_2} - \frac{\Delta G_1^0}{T_1} = \Delta H^0 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (101)$$

Формула (101) используется для подсчета энтальпии реакции по двум изобарным потенциалам при двух температурах или для подсчета  $\Delta G^0$  при какой-либо температуре, если известны  $\Delta G^0$  для одной температуры и энтальпия реакции. Напомним, что  $\Delta H^0$  является средним значением энтальпии реакции в интервале температур  $T_1$  и  $T_2$ .

Л и т е р а т у р а: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13.

З а д а ч и: 78. Для реакции



известны  $\Delta G_{600}^0 = 12180$  и  $\Delta G_{700}^0 = 8940$  кал/моль. Вычислите среднее значение энтальпии в интервале температур 600—700° К.

79. Для той же реакции известны  $\Delta H_{298}^0 = 31380$  кал/моль и  $\Delta G_{298}^0 = 21770$  кал/моль. Вычислите  $\Delta G_{600}^0$ .



## СТЕПЕНЬ ПРОХОЖДЕНИЯ РЕАКЦИИ

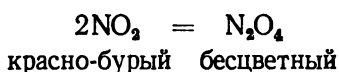
Значительно чаще возникает потребность определить возможность реакции и константу равновесия не при 298° К, а при какой-либо иной температуре. Это важно для расчета выхода продуктов.

Формула [92] представляет линейную зависимость  $\Delta G^0$  от температуры, если считать, что  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от нее не зависят:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

где  $\Delta G_T^0$  — изменение изобарно-изотермического потенциала в реакции; ( $\Delta G_T^0 = \Sigma \Delta G_T^0$  образования продуктов реакции —  $\Sigma G_T^0$  образования исходных веществ);  $\Delta H^0$  — изменение энтальпии в реакции ( $\Delta H^0 = \Sigma \Delta H^0$  образования продуктов реакции —  $\Sigma \Delta H^0$  образования исходных веществ);  $\Delta S^0$  — изменение энтропии в реакции ( $\Delta S^0 = \Sigma S^0$  продуктов реакции —  $\Sigma S^0$  исходных веществ).

В качестве примера рассмотрим газовое равновесие между двуокисью азота и ее димером



$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2}.$$

По изменению цвета судят о смещении равновесия в ту или иную сторону.

В табл. 7 приведены термодинамические характеристики рассматриваемых окислов.

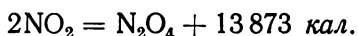
Таблица 7

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$S_{298}^0$ , ккал/моль·град
$\text{NO}_2$ , газ	8091	57,46
$\text{N}_2\text{O}_4$ , газ	2309	72,73

При 298° К изменение энтальпии в реакции равно

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакции}}^0 &= \Delta H_{\text{обр. N}_2\text{O}_4}^0 - 2\Delta H_{\text{обр. NO}_2}^0 = \\ &= 2309 - 2 \cdot 8091 = -13873 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции равен 13873 кал. Термохимически реакцию можно выразить уравнением



По знаку теплового эффекта, пользуясь принципом Ле-Шателье, предскажем направление смещения равновесия при изменении температуры. При повышении температуры равновесие смещается в сторону процесса, ослабляющего производимое воздействие, т. е. в сторону реакции, идущей с поглощением тепла. Реакция образования  $\text{NO}_2$  из  $\text{N}_2\text{O}_4$  идет с поглощением тепла, и в эту сторону смещается равновесие при повышении температуры. Это легко наблюдать: при повышении температуры газовая смесь становится все более красно-бурой.

При понижении температуры равновесие смещается в сторону образования бесцветного димера  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Подтвердим качественные выводы расчетами. Изменение энтропии в данной реакции

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{реакции}}^0 &= S_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 - 2S_{\text{NO}_2}^0 = 72,73 - 2 \cdot 57,46 = \\ &= -42,19 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}\end{aligned}$$

Энтропия продуктов реакции  $\text{N}_2\text{O}_4$  меньше энтропии исходных веществ  $2\text{NO}_2$ . Продукт реакции характеризуется меньшей степенью беспорядка по сравнению с исходным веществом. Если в качестве движущей силы реакции рассматривать только изменение степени беспорядка, не учитывая энергетического вклада, то реакция самопроизвольно должна была бы протекать в сторону образования двуокиси азота как вещества, имеющего большую степень беспорядка. Если же рассматривать только энергетические изменения как движущую силу реакции, то реакция должна самопроизвольно протекать в сторону образования веществ, обладающих меньшим запасом энергии, т. е. в сторону образования димера.

Зависимость изобарно-изотермического потенциала реакции от температуры описывается уравнением

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -13873 + 42,19 \cdot T.$$

Для комнатной температуры 25°C (298°K)

$$\Delta G_{298}^0 = -13873 + 298 \cdot 42,19 = -1300 \text{ кал.}$$

При комнатной температуре смесь  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ , имеющая равные 1 атм парциальные давления газов, превращается в равновесную газовую смесь с уменьшением изобарно-изотермического потенциала на 1300 кал. При 298°K смесь с  $p_{\text{NO}_2} = p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 \text{ атм}$  самопроизвольно превращается в смесь с большим содержанием димера, характеризующуюся некоторой константой равновесия. Рассчитаем константу равновесия при 298°K

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -4,576T \lg K_p = -4,576 \cdot 298 \cdot \lg K_p,$$

$$\lg K_p = -\frac{1300}{4,576 \cdot 298} = 0,95,$$

$$K_p = 10^{0,95} = 8,9.$$

Итак, из исходной смеси с  $p_{N_2O_4} = p_{NO_2} = 1 \text{ атм}$  самопроизвольно при  $298^\circ \text{К}$  получается смесь со следующим соотношением компонентов:

$$p_{N_2O_4} = 8,9 \cdot p_{NO_2}^2,$$

т. е. в полученной газовой смеси  $N_2O_4$  больше, чем  $NO_2$  — равновесие в значительной степени смещено вправо.

Охладим исходную газовую смесь ( $p_{N_2O_4} = p_{NO_2} = 1 \text{ атм}$ ) до  $0^\circ \text{С}$ , поместив стеклянный баллончик в тающий лед. Сразу же заметно ослабление окраски, вызванное смещением равновесия в сторону образования бесцветного димера  $N_2O_4$ . Для  $0^\circ \text{С}$  ( $273^\circ \text{К}$ )

$$\Delta G_{273}^0 = -13873 + 42,19 \cdot 273 = -2355 \text{ кал.}$$

При понижении температуры изменение изобарно-изотермического потенциала становится все более отрицательной величиной. Вероятность самопроизвольного протекания реакции вправо возрастает.

Для  $273^\circ \text{К}$  константа равновесия

$$\lg K_p = -\frac{-2355}{4,576 \cdot 273} = +1,88$$

$$K_p = 10^{1,88} = 75,8.$$

Из смеси с  $p_{N_2O_4} = p_{NO_2} = 1 \text{ атм}$  получается смесь с соотношениями компонентов

$$p_{N_2O_4} = 75,8 \cdot p_{NO_2}^2.$$

При  $0^\circ \text{С}$  выход димера еще более возрос по сравнению с  $25^\circ \text{С}$ . Если бы была поставлена задача получить  $N_2O_4$  из  $NO_2$ , то следовало бы пользоваться наиболее низкими температурами (если только скорость реакции не слишком сильно замедляется).

Поместим баллон с исходной реакционной смесью в кипящую воду ( $100^\circ \text{С}$ ,  $373^\circ \text{К}$ ). Замечается резкое усиление окраски из-за смещения равновесия в сторону образования красно-бурого  $NO_2$ . Для  $373^\circ \text{К}$

$$\Delta G_{373}^0 = -13873 + 42,19 \cdot 373 = +1864 \text{ кал.}$$

При этой температуре изобарно-изотермический потенциал реакции становится уже положительной величиной — член  $T\Delta S$  превосходит член  $\Delta H$ . Равновесие смещается в сторону веществ с

бóльшей степенью беспорядка. Положительная величина изменения изобарно-изотермического потенциала реакции делает маловероятным протекание реакции вправо. Константа равновесия для 373°K уменьшается:

$$\lg K_p = - \frac{1864}{4,576 \cdot 373} = -1,09$$

$$K_p = 10^{-1,09} = 0,081.$$

Из исходной газовой смеси с  $p_{\text{NO}_2} = p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 \text{ атм}$  при 100°С получается смесь с соотношением компонентов

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,081 \cdot p_{\text{NO}_2}^2.$$

По сравнению с ранее рассмотренными температурами в равновесной газовой смеси содержание  $\text{N}_2\text{O}_4$  значительно меньше.

Интересно найти ответ на вопрос, при какой температуре состав исходной газовой смеси с  $p_{\text{NO}_2} = p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 \text{ атм}$  не изменяется, т. е. равен составу равновесной газовой смеси?

Этому условию отвечает константа равновесия, равная единице:

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = 1.$$

Тогда

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln 1 = 0,$$

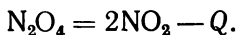
и поэтому

$$\begin{aligned} \Delta H^0 - T\Delta S^0 &= 0 \\ -13873 + 42,19T &= 0 \\ T &= \frac{13873}{42,19} = 329 \text{ °K } (56 \text{ °C}). \end{aligned}$$

При 56°С исходная газовая смесь является одновременно равновесной смесью и не замечается процесса взаимодействия компонентов. При 56°С движущая сила реакции равна нулю, так как при этой температуре энтальпийный и энтропийный члены равны

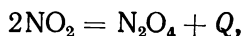
$$\Delta H^0 = T\Delta S^0.$$

При более высокой температуре  $T\Delta S^0 > \Delta H^0$ , и реакция протекает только из-за увеличения беспорядка в системе в сторону образования  $\text{NO}_2$



Этот процесс проходит с поглощением тепла и не может быть объяснен принципом Бертло — Томсена.

При температуре ниже  $56^{\circ}\text{C}$   $\Delta H^0 > T\Delta S^0$  реакция протекает в сторону уменьшения энтальпии:



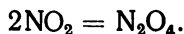
самопроизвольность ее подчиняется принципу Берто — Томсена. Чем ниже температура, тем правильнее становится принцип Берто — Томсена. Можно сделать вывод: при низких температурах вероятны реакции, идущие с выделением тепла (с уменьшением энтальпии), при высоких температурах вероятны реакции, в которых энтропия возрастает (возрастает степень беспорядка).

Результаты расчетов собраны в табл. 8.

Таблица 8

$t, ^{\circ}\text{C}$	$T, ^{\circ}\text{K}$	$\Delta H^0,$ кал/моль	$\Delta S^0,$ кал/моль·град	$-T\Delta S^0$	$\Delta G^0,$ кал/моль
0	273	—13 873	—42,19	11 518	—2355
25	298	—13 873	—42,19	12 573	—1300
56	329	—13 873	—42,19	13 873	0
100	373	—13 873	—42,19	15 737	+1864

Часто требуется знать состав равновесной газовой смеси. Приведем несложный расчет для равновесия



Пусть общее давление газовой смеси составляет 1 атм, тогда

$$p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,$$

и

$$p_{\text{NO}_2} = 1 - p_{\text{N}_2\text{O}_4}.$$

Константа равновесия примет вид

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(1 - p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2}.$$

Решим уравнение относительно  $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$

$$K_p (1 - p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2 = p_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$K_p (1 - 2p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}^2) - p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4}^2 \cdot K_p - p_{\text{N}_2\text{O}_4} (2K_p + 1) + K_p = 0$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(2K_p + 1) \pm \sqrt{(2K_p + 1)^2 - 4K_p \cdot K_p}}{2K_p} = \frac{2K_p + 1 \pm \sqrt{4K_p + 1}}{2K_p}.$$

Подставим в полученное выражение значения констант, вычисленные для четырех интересующих нас температур. Результаты расчета сведены в табл. 9.

Таблица 9

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta G^0,$ кал/моль	$K_p$	$p_{\text{N}_2\text{O}_4},$ атм	$p_{\text{NO}_2},$ атм
0	-2355	75,8	0,89	0,11
25	-1300	8,9	0,71	0,29
56	0	1,0	0,38	0,62
100	+1864	0,081	0,07	0,93

Таблица 10

Вещество, состояние	$\Delta H_{298}^0,$ кал/моль	$S_{298}^0,$ кал/моль·град
$\text{CaCO}_3, \text{ крист}$	-288 400	22,2
$\text{CaO}_{\text{крист}}$	-151 900	9,5
$\text{CO}_2, \text{ газ}$	-94 100	51,1

Обратите внимание, что при повышении температуры на  $100^\circ$  константа изменяется почти в 1000 раз, а парциальные давления компонентов только в 10 раз.

Рассмотрим равновесие с участием твердых фаз, например диссоциацию карбоната кальция:



для которого

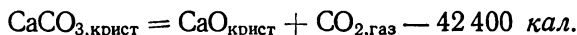
$$K_p = p_{\text{CO}_2}.$$

Термодинамические характеристики веществ, участвующих в равновесии, собраны в табл. 10.

Вычислим изменение энтальпии в реакции

$$\Delta H_{\text{реакции},298}^0 = (-151\,900 - 94\,100) - (-288\,400) = 42\,400 \text{ кал.}$$

Процесс диссоциации идет с поглощением тепла



Согласно принципу Бертолле — Томсона такой процесс невозможен.

Рассчитаем изменение энтропии

$$\Delta S_{\text{реакции},298}^0 = 51,5 + 9,5 - 22,2 = 38,4 \text{ кал/моль·град.}$$

Процесс протекает с увеличением энтропии и фактор беспорядка должен способствовать протеканию процесса вправо.

Зависимость  $\Delta G^0$  от температуры имеет вид

$$\Delta G_T^0 = 42\,400 - 38,4T.$$

Вычислим  $K_p = p_{\text{CO}_2}$  для комнатной температуры

$$\Delta G_{298}^0 = 42\,400 - 38,4 \cdot 298 = 30\,957 \text{ кал,}$$

$$\lg K_p = -\frac{30\,957}{4,576 \cdot 298} = -22,7,$$

$$K_p = p_{\text{CO}_2} = 10^{-22,7} \text{ атм.}$$

При комнатной температуре давление  $\text{CO}_2$  над  $\text{CaCO}_3$  ничтожно мало. Вероятность протекания реакции в сторону диссоциации карбоната кальция крайне мала. Наоборот, при комнатной температуре  $\text{CaO}$  самопроизвольно реагирует с  $\text{CO}_2$ . При  $1500^\circ \text{C} = 1773^\circ \text{K}$

$$\Delta G_{1773}^0 = 42\,400 - 38,4 \cdot 1773 = -25\,680 \text{ кал.}$$

Отрицательная величина  $\Delta G$  указывает на большую вероятность протекания реакции вправо. Для  $1500^\circ \text{C}$

$$\lg K_p = \lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{25\,680}{4,576 \cdot 1773} = 3,17,$$

$$p_{\text{CO}_2} = 10^{3,17} \text{ атм.}$$

При  $1500^\circ \text{C}$  давление  $\text{CO}_2$  над  $\text{CaCO}_3$  составляет больше 1000 атм, равновесие смещено вправо, в сторону образования  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Определим температуру, при которой  $\text{CaCO}_3$ , помещенный в атмосферу с  $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$ , не претерпевает никаких изменений, т. е. находится в равновесии с  $\text{CO}_2$ :

$$p_{\text{CO}_2} = K_p = 1,$$

$$\Delta G^0 = -4,576T \lg K_p = 0,$$

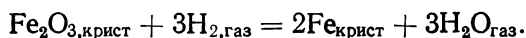
$$42\,400 - 38,4T = 0,$$

$$T_{\Delta G=0} = \frac{42\,400}{38,4} = 1104^\circ \text{K} \quad (831^\circ \text{C}).$$

Итак, в атмосфере  $\text{CO}_2$  ( $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$ )  $\text{CaCO}_3$  диссоциирует при температуре выше  $831^\circ \text{C}$ . При более низких температурах  $\text{CaO}$ , помещенный в углекислый газ, взаимодействует с ним и образует  $\text{CaCO}_3$ . На воздухе, где давление  $\text{CO}_2$  значительно ниже, температура начала распада  $\text{CaCO}_3$  также понижается. Читателю предлагается вычислить температуру, при которой

$$p_{\text{CO}_2} \text{ над } \text{CaCO}_3 = p_{\text{CO}_2} \text{ в воздухе} = 0,03 \text{ атм.}$$

Интересна и другая, более сложная реакция, идущая с участием твердых и газообразных фаз



Термодинамические характеристики участников реакции собраны в табл. 11.

Т а б л и ц а 11

Вещество, состояние	$\Delta H_{298}^0$ , кал/моль	$S_{298}^0$ , кал/моль·град
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , крист	—196 300	20,9
$\text{H}_2$ , газ	0	31,2
$\text{Fe}$ крист	0	6,5
$\text{H}_2\text{O}$ газ	—57 800	45,1

Для реакции

$$\Delta H_{\text{реакции},298}^0 = -3 \cdot 57\,800 + 196\,300 = +22\,900 \text{ кал},$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реакции},298}^0 &= (2 \cdot 6,5 + 3 \cdot 45,1) - (20,9 + 3 \cdot 31,2) = \\ &= 33,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \end{aligned}$$

$$\Delta G^0 = 22\,900 - 33,8 \cdot T.$$

При комнатной температуре

$$\Delta G_{298}^0 = 22\,900 - 33,8 \cdot 298 = 12\,828 \text{ кал}.$$

Большая положительная величина  $\Delta G^0$  указывает на невозможность восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом до металлического железа. Наоборот, противоположный процесс  $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$  характеризуется  $\Delta G^0 = -12\,828 \text{ кал}$ , это показывает, что такая реакция возможна. Действительно, такая и схожие с ней реакции самопроизвольно протекают и то, что  $\Delta G^0$  этих реакций отрицательно, является причиной крайне нежелательного процесса — коррозии.

Рассчитаем температуру, при которой  $\Delta G^0 = 0$

$$T_{\Delta G=0} = \frac{22\,900}{33,8} = 678^\circ \text{K}.$$

При этой температуре обе реакции: восстановление и окисление железа (коррозия) — равновероятны. При температуре ниже  $678^\circ \text{K}$  железо окисляется водой и самопроизвольно проходит реакция коррозии. При температуре выше  $678^\circ \text{K}$ , наоборот, водород восстанавливает  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Иногда температуру, вычисляемую по формуле

$$T_{\Delta G=0} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}, \quad (102)$$

называют температурой начала реакции. Она позволяет судить о начале развития реакции в желаемом направлении.

При этой температуре окислительные и восстановительные способности веществ изменяются. В рассмотренном процессе при  $T < 678^\circ \text{K}$  железо — более сильный восстановитель по сравнению с водородом, при  $T > 678^\circ \text{K}$  восстановительная способность водорода начинает превышать таковую для железа.



В заключение рассмотрим еще раз уравнения (92) или (99) для определения направления реакции.

1. При  $\Delta H^0 < 0$  и  $\Delta S^0 > 0$  — экзотермическая реакция с увеличением энтропии вероятна при всех температурах.

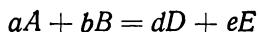
2. При  $\Delta H^0 > 0$  и  $\Delta S^0 < 0$  — эндотермическая реакция с уменьшением энтропии невозможна ни при каких температурах.

3. При  $\Delta H^0 < 0$  и  $\Delta S^0 < 0$  и при  $\Delta H^0 > 0$  и  $\Delta S^0 > 0$  знак  $\Delta G$  зависит от соотношения величин энтропийного и энтальпийного членов.

Реакция возможна при  $(\Delta H^0 - T\Delta S^0) < 0$ , т. е.  $\Delta H^0 < T\Delta S^0$ .

Реакция невозможна при  $(\Delta H^0 - T\Delta S^0) > 0$ , т. е.  $\Delta H^0 > T\Delta S^0$ .

Выше мы использовали только стандартную величину изменения изобарно-изотермического потенциала и именно эту величину связывали с константой равновесия. Константа равновесия не зависит от концентраций в каких бы произвольных соотношениях не брались или исходные вещества, или конечные, или их смеси. При данной температуре всегда устанавливается одна и та же константа. Изменение же изобарно-изотермического потенциала в реакции зависит от относительных количеств веществ, взятых для осуществления химического процесса. Величина изменения изобарно-изотермического потенциала реакции



с любыми количествами участвующих веществ (в нестандартных условиях) вычисляется по формуле

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} - RT \ln K_p, \quad (103)$$

где  $p_D, p_E, p_A, p_B$  — неравновесные, любые, произвольно выбранные парциальные давления компонентов;  $K_p$  — константа равновесия.

Для реакции, проводимой в условиях постоянства объема, изохорно-изотермический потенциал вычисляют по формуле

$$\Delta F = RT \ln \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} - RT \ln K_c, \quad (104)$$

где  $C_D, C_E, C_A, C_B$  — неравновесные, произвольные концентрации веществ;  $K_c$  — константа равновесия.

Если реакция проводится в таких условиях, когда  $p_D = p_E = p_B = 1$  атм или  $C_D = C_E = C_A = C_B = 1$  моль/л, то получают известные формулы изменения потенциалов в стандартных условиях

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c.$$

Подставляя эти формулы в уравнения (111) и (112), получим их в новой форме

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b}, \quad (105)$$

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}. \quad (106)$$

О возможности реакции не в стандартных условиях, а с любыми количествами участников реакции, судят на основании уже известных нам правил. При  $\Delta G < 0$  процесс идет в прямом направлении, так как

$$\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} < K_p.$$

Это значит, что в системе имеется избыток исходных веществ и недостаток продуктов, поэтому исходные вещества (стоящие в левой части уравнения реакции) реагируют между собой. В ходе реакции увеличиваются количества продуктов (вещества, стоящие в правой части уравнения). Реакция протекает до тех пор, пока

$$\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p.$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала в таком процессе и есть  $\Delta G$ .

При  $\Delta G = 0$  взятая смесь равновесная и состав ее не изменяется

$$\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p.$$

При  $\Delta G > 0$  прямой процесс невозможен. В этом случае

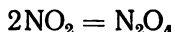
$$\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} > K_p,$$

и в системе имеется избыток продуктов реакции и недостаток исходных веществ. Реакция может идти только в обратном направлении, когда продукты реакции, взаимодействуя между собой, дают исходные вещества. Реакция продолжается до тех пор, пока концентрации всех участников процесса не будут удовлетворять равенству

$$\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p.$$

Совершенно аналогичные рассуждения используются и для реакций, протекающих при постоянном объеме ( $\Delta F$ ,  $K_c$ ).

Разберем сказанное на примере. Для реакции



при 25° С константа равновесия равна 8,9. Определим направление реакции при общем давлении 1 атм и при следующих начальных парциальных давлениях веществ:

а)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,90 \text{ атм}$ ,  $p_{\text{NO}_2} = 0,10 \text{ атм}$ ;

б)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,71 \text{ атм}$ ,  $p_{\text{NO}_2} = 0,29 \text{ атм}$ ;

в)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,10 \text{ атм}$ ,  $p_{\text{NO}_2} = 0,90 \text{ атм}$ .

Решение:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - RT \ln K_p = 4,576 \cdot 298 \cdot \lg \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - 4,576 \cdot 298 \cdot \lg 8,9 = 4,576 \cdot 298 \left( \lg \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - \lg 8,9 \right).$$

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta G &= 4,576 \cdot 298 \left( \lg \frac{0,90}{0,1 \cdot 0,1} - \lg 8,9 \right) = \\ &= 4,576 \cdot 298 (\lg 90 - \lg 8,9) = 4,576 \cdot 298 (1,9542 - 0,9494) = \\ &= 4,576 \cdot 298 \cdot 1,0048 = 1370 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Здесь  $\Delta G$  — положительная величина. В начальной газовой смеси был избыток  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Процесс превращения  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$  в данной газовой смеси невозможен. Идет обратный процесс распада молекул  $\text{N}_2\text{O}_4$

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta G &= 4,576 \cdot 298 \cdot \left( \lg \frac{0,71}{0,29 \cdot 0,29} - \lg 8,9 \right) = \\ &= 4,576 \cdot 298 (\lg 8,9 - \lg 8,9) = 0 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Исходная газовая смесь является равновесной

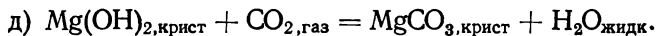
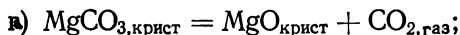
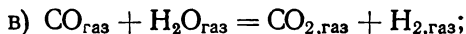
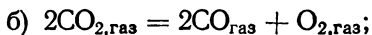
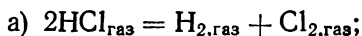
$$\begin{aligned} \text{в) } \Delta G &= 4,576 \cdot 298 \cdot \lg \left( \frac{0,1}{0,90 \cdot 0,90} - \lg 8,9 \right) = \\ &= 4,576 \cdot 298 (\lg 0,11 - \lg 8,9) = 4,576 \cdot 298 (-0,9586 - 0,9494) = \\ &= -4,576 \cdot 298 \cdot 1,9080 = -2600 \text{ кал.} \end{aligned}$$

В данном случае  $\Delta G < 0$ , в исходной газовой смеси имеется избыток двуокиси азота, которая димеризуется в  $\text{N}_2\text{O}_4$ , реакция проходит в прямом направлении.

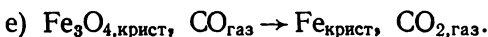
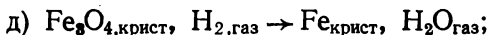
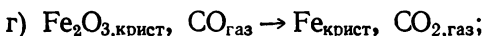
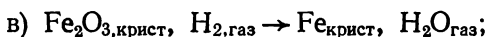
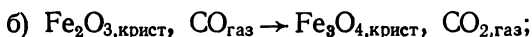
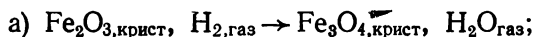
Л и т е р а т у р а : 3, 4, 8, 10, 11, 13.

**Задачи.** (Для решения задач пользуйтесь, когда это необходимо, таблицей термодинамических характеристик веществ, приведенной в приложении 1):

80. Вычислите  $\Delta G_{298}^0$  для следующих реакций:



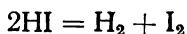
81. Вычислите  $\Delta G_{298}^0$  при прохождении реакций в следующих системах:



82. Докажите, что сгорание пальмитиновой кислоты — самопроизвольный процесс, если изменение изобарного потенциала при образовании пальмитиновой кислоты  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$  равно 80 000 кал, углекислого газа — 94 450 кал, паров воды — 56 690 кал.

83. При сгорании 1 моля глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  до газообразных  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при 298° К изменение изобарного потенциала составляет 676 616 кал, а изменение энтальпии — 67 300 кал. Вычислите изменение энтропии. Как изменяется степень порядка в системе, в которой происходит сгорание глюкозы?

84. Константа равновесия реакции



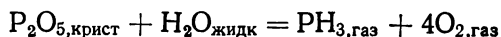
при 360° С равна 0,0162, а при 445° С — 0,0240. Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации йодистого водорода.

85. Давление водяного пара над  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при 30° С равно 10,9 мм рт. ст., а при 26° С — 8,07 мм рт. ст. Найдите термодинамические характеристики процесса



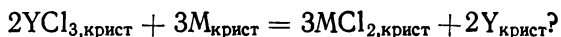
86. Можно ли осуществить синтез этилового спирта из углерода, кислорода и водорода при комнатной температуре?

87. Определите возможность реакции



при стандартных условиях.

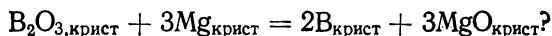
88. Можно ли пользоваться металлическими магнием или кальцием для получения металлического иттрия, восстанавливая галогенид иттрия металлом



Расчет провести для 298° К и сделать вывод о направлении реакции при повышенной температуре.

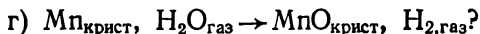
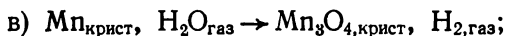
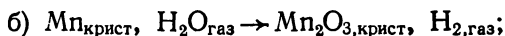
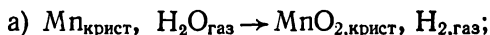
89. Можно ли получить метан действием воды на карбид алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ?

90. Возможна ли при комнатной температуре реакция

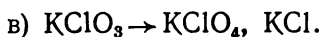


91. Возможна ли реакция восстановления двуокиси марганца углеродом до металлического марганца с образованием окиси углерода при стандартных условиях?

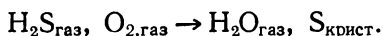
92. Возможны ли реакции при стандартных условиях в следующих системах:



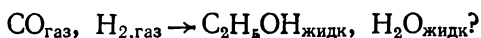
93. Определите возможность взаимодействия при 298° К в системах



94. Устойчива ли при стандартных условиях смесь сероводорода и кислорода ( $p_{\text{H}_2\text{S}} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$ )? В расчете предположите, что взаимодействие, если оно возможно, идет по схеме

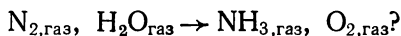


95. Можно ли при стандартных условиях осуществить процесс по схеме



96. Определите возможность превращения, при стандартных условиях ацетилена в бензол.

97. Можно ли осуществить при стандартных условиях процесс получения аммиака по схеме

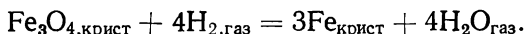


Каково влияние температуры?

98. Определите возможность взаимодействия кислорода и азота при стандартных условиях. Составьте реакции взаимодействия с образованием различных окислов азота. Каково влияние температуры? Обсудите причины устойчивости земной атмосферы.

99. Обсудите возможность взаимодействия при комнатных температурах углерода и кислорода.

100. Вычислите константу равновесия реакции.



Почему важен полученный результат?

101. Произведение растворимости  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при  $25^\circ\text{C}$  равно

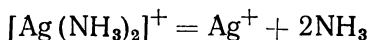
$$\text{ПР} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1,9 \cdot 10^{-33}.$$

Вычислите  $\Delta G^0$  и сделайте вывод о процессе, который возможен в системе  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

102. Константа нестойкости иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  при  $25^\circ\text{C}$  равна

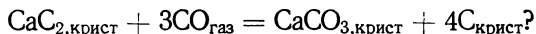
$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Вычислите  $\Delta G^0$  процесса

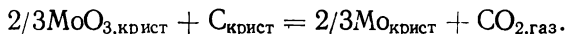


и сделайте вывод о реакции, которая самопроизвольно может протекать в растворе, содержащем эти ионы.

103. При каких температурах возможна реакция



104. Определите, при какой температуре может начаться реакция восстановления трехокси молибдена углеродом



105. До каких температур в атмосфере кислорода устойчивы следующие окислы марганца: а)  $\text{MnO}_2$ ; б)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; в)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; г)  $\text{MnO}$ ?

106. До каких температур на воздухе устойчивы те же окислы марганца?

107. При какой температуре начинается диссоциация пятихлористого фосфора по уравнению



108. Расположите карбонаты магния, кальция и бария в порядке возрастания их термодинамической устойчивости. Определите температуры, при которых давление диссоциации каждого карбоната равно 1 *атм*.

109. Определите температуру, при которой давление диссоциации  $\text{CaCO}_3$  равно 10 *атм*.

110. Константа равновесия  $K_p$  реакции



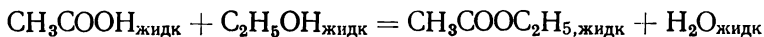
при 25°С равна  $10^{-16}$  (*атм*);  $\Delta H_{298}^0$  реакции = 42 300 *кал/моль*. Найдите температуру, при которой давление диссоциации достигает 1 *атм*.

111. Давление диссоциации  $\text{PbO}$  при 600°К равно  $9,4 \cdot 10^{-31}$  *атм*, а при 800°К  $2,3 \cdot 10^{-21}$  *атм*.

Определите температуру, при которой  $\text{PbO}$  будет разлагаться на воздухе.

112. Что является более сильным окислителем — хлор или кислород в системе, состоящей из газообразных  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ? Ответ дайте для комнатной температуры и 1000°К, а также вычислите температуру, при которой в данной системе окислительные свойства хлора и кислорода одинаковы.

113. Константа  $K_c$  равновесия реакции



при 25°С равна 4. В каком направлении пойдет реакция, если смешать 50 г уксусной кислоты, 27 г спирта, 37 г эфира и 54 г воды?

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В зависимости от расстояния между частицами вещество может находиться в одном из трех состояний: твердом, жидком и газообразном. Переход из одного состояния в другое называется фазовым. Сюда же относят некоторые процессы, когда в веществе при постоянном химическом составе скачком меняются его свойства, в том числе и превращение одной модификации в другую.

За стандартное состояние вещества принимают состояние его самой устойчивой модификации при давлении в 1 атм (и температуре 298°K).

Олово имеет две аллотропные модификации: серое олово, устойчивое при температурах ниже 286°K, и белое, устойчивое при более высоких температурах. Изменение энтальпии образования белого олова поэтому принято равным нулю, а для серого олова из-

менение энтальпии равно  $\Delta H_{298}^0 = 500 \text{ кал/г-атом}$ .  $\Delta H_{298}^0$  серого олова есть изменение энтальпии при образовании серого олова из белого (при переходе белого олова в серое).

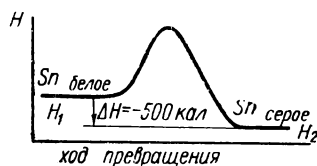


Рис. 22

$$\text{Sn}_{\text{белое}} \quad \Delta H^0 = 0,$$

$$\text{Sn}_{\text{серое}} \quad \Delta H^0 = -500 \text{ кал},$$

$$\text{Sn}_{\text{белое}} = \text{Sn}_{\text{серое}} + 500 \text{ кал}.$$

Изменение энтальпии в этом переходе составляет

$$\Delta H_{\text{Sn серое}}^0 - \Delta H_{\text{Sn белое}}^0 = \Delta H_{\text{перехода}}^0 = -500 \text{ кал}.$$

Обратите внимание, что белое олово находится на более высоком энергетическом состоянии (рис. 22).

Однако при 298°K устойчива именно белая модификация. Здесь мы снова сталкиваемся с тем, что далеко не всегда энергетические соображения могут быть критерием устойчивости вещества, по ним часто нельзя бывает предсказывать направления перехода. Белое олово устойчивее серого, так как энтропия белого олова выше энтропии серого.  $S_{298}^0$  белого олова составляет 12,3 кал/атом·град, а  $S_{298}^0$  серого олова — 10,7 кал/атом·град.

Энтропийный фактор перекрывает энтальпийный, и самопроизвольный переход при 298°K совершается в направлении образо-



вания белой модификации с большей энтропией (бóльшая степень беспорядка), несмотря на то, что в этом процессе теплота поглощается.

Теплоты полиморфных переходов могут быть определены из результатов термохимических опытов. Разность между теплотами сгорания графита и углерода дает  $\Delta H^0$  их перехода. Непосредственное же измерение теплоты перехода алмаза в графит или наоборот пока не осуществимо (гл. 11).

Вычислим изменение изобарного потенциала при превращении

$$C_{\text{графит}} = C_{\text{алмаз}}$$

$$\Delta H^0_{\text{превр}} = \Delta H^0_{\text{обр, C алмаз}} - \Delta H^0_{\text{обр, C графит}} = 454 - 0 = 454 \text{ кал},$$

$$\Delta S^0_{\text{превр}} = S^0_{\text{C алмаз}} - S^0_{\text{C графит}} = 0,583 - 1,361 = -0,778 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = 454 + 0,778 T.$$

При температуре 298° К

$$\Delta G^0_{298} = 454 + 0,778 \cdot 298 = 686 \text{ кал}.$$

При комнатной температуре и при любой другой процесс перехода графита в алмаз характеризуется положительным значением изменения изобарного потенциала. При всех температурах при давлении 1 атм переход графита в алмаз невозможен.

Теплоты фазовых превращений и происходящие при этом изменения энтропии при температуре фазового превращения могут быть найдены также из специальных справочных таблиц. При этом  $\Delta H$  и  $\Delta S$  переходов обычно даются для температур фазового перехода. Например, в табл. 12 сведены изменения энтальпии и энтропии при испарении воды, сублимации и плавлении воды для температур 0 и 100° С.

Изменение энтропии при фазовых переходах связано с энтальпией перехода и температурой соотношением

$$\Delta S^0_{\text{перехода}} = \frac{\Delta H^0_{\text{перехода}}}{T_{\text{перехода}}}. \quad (107)$$

Проверьте это по табл. 12.

Т а б л и ц а 12

Тип перехода	Температура, °К	$\Delta H^0$ , кал/моль	$\Delta S^0$ , кал/моль·град
Кристалл → жидкость . . . . .	273,2	1 436	5,26
Кристалл → пар . . . . .	273,2	12 203	44,67
Жидкость → пар . . . . .	273,2	10 767	39,42
Жидкость → пар . . . . .	373,2	9 717	26,04

Формула (107) выводится из формулы

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

Пусть при  $0^\circ\text{C}$  смешиваются лед с температурой  $0^\circ\text{C}$  и вода с температурой  $0^\circ\text{C}$ . В этом случае изобарный потенциал воды равен потенциалу льда, в системе не происходит никаких изменений, и поэтому

$$\Delta G^0 = 0,$$

$$\Delta H^0 = T \Delta S^0$$

и

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} = - \frac{Q_{\text{перехода}}}{T_{\text{перехода}}}. \quad (108)$$

У большинства жидкостей изменение энтропии при испарении в точке кипения равно  $20-22 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  (правило Трутона)

$$\frac{\Delta H_{\text{кип}}^0}{T_{\text{кип}}} = 20 - 22, \quad (109)$$

где  $\Delta H_{\text{кип}}^0$  — изменение энтальпии при испарении жидкости при температуре кипения.

Это говорит о том, что изменение упорядоченности при переходе из жидкого состояния в газообразное у большинства веществ примерно одинаковое. Правило соблюдается только тогда, когда состав жидкости отвечает составу пара.

Для ассоциированных жидкостей, т. е. жидкостей, у которых молекулы объединяются в группы по несколько молекул, величина  $\Delta H_{\text{кип}}/T_{\text{кип}}$  выше, чем требуется по правилу Трутона в связи с тем, что для ассоциированных жидкостей в теплоту испарения включается теплота, требующаяся для распада ассоциатов. Известны случаи, но более редкие, когда при испарении происходит объединение молекул в газовой фазе, что приводит к понижению энтропии испарения.

Изменения энтальпии при сублимации, плавлении и испарении в тройной точке (одновременно в равновесии находятся кристаллы, жидкость и пар) связаны соотношением

$$\Delta H_{\text{плав}}^0 + \Delta H_{\text{исп}}^0 = \Delta H_{\text{возг}}^0, \quad (110)$$

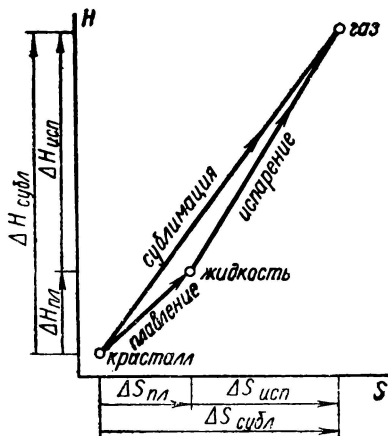


Рис. 23

что следует из закона Гесса (рис. 23). Это объясняется тем, что необходимо одно и то же количество тепла для перевода кристалла в газообразное состояние как непосредственно возгонкой, так и через плавление кристалла с последующим испарением жидкости. Из любых двух известных теплот фазовых переходов легко определяется третья, неизвестная теплота фазового перехода.

Разделив все  $\Delta H^0$  в уравнении (110) на температуру перехода

$$\frac{\Delta H_{\text{плав}}^0}{T} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}^0}{T} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}^0}{T}, \quad (111)$$

получаем

$$\Delta S_{\text{плав}}^0 + \Delta S_{\text{исп}}^0 = \Delta S_{\text{возг}}^0. \quad (112)$$

Проверьте соотношение (112), пользуясь данными табл. 12.

Л и т е р а т у р а : 3, 6, 8, 11.

**З а д а ч и:** 114. Какое количество тепла выделится при превращении 1 кг белого фосфора в красный?

115. Определите изменение энтропии при плавлении 1 г атома меди, если изменение энтальпии при плавлении 1 г меди составляет 41,6 кал/г и температура плавления меди равна 1083°С.

116. Фтористый водород, хлористый водород, бромистый водород и йодистый водород кипят соответственно при +19,5; —84,9, —66,8 и —35,4°С. Теплоты испарения при температуре кипения равны 1850, 3850, 4210 и 4720 кал. Сделайте вывод о составе жидкой и газообразной фаз.

117. Селен кипит при 685°С, изменение энтальпии при испарении при температуре кипения составляет 7000 кал. Теллур кипит при 990°С,  $\Delta H_{\text{исп}} = 12\,200$  кал. Сделайте вывод о составе жидкой и газообразной фаз селена и теллура.

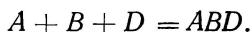
118.  $\text{N}_2\text{O}$  кипит при —88,5°С. Изменение энтальпии при испарении жидкости при этой температуре составляет —3958 кал/моль. Сделайте вывод о характере взаимодействия молекул жидкости.

119.  $\text{NO}$  кипит при —151,65°С. Теплота испарения при этой температуре равна 3292 кал/моль. Сделайте вывод о характере взаимодействия молекул жидкости.

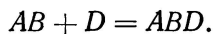
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

---

Разберем самый простой метод определения термодинамических характеристик вещества. Предположим, что поставлена задача определения  $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$  в реакции образования соединения  $ABD$  из элементов



Далее предположим, что непосредственно соединение  $ABD$  из элементов получить нельзя, оно получается по реакции



Тогда сперва следует поставить эксперимент по определению константы равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{p_{ABD}}{p_{AB} \cdot p_D},$$

по крайней мере, для двух температур, но чем больше будет определено констант при различных температурах, тем точнее будут результаты.

Для каждой температуры вычисляют изменение изобарно-изотермического потенциала по формуле

$$\Delta G_{T_1}^0 = -RT_1 \ln K_{p_{T_1}},$$

$$\Delta G_{T_2}^0 = -RT_2 \ln K_{p_{T_2}},$$

$$\Delta G_{T_3}^0 = -RT_3 \ln K_{p_{T_3}} \quad \text{и т. д.}$$

Затем находят зависимость  $\Delta G^0$  от температуры. Предварительно на графике с осями координат  $\Delta G^0$  и  $T$  наносят точки  $(\Delta G^0, T)$  и соединяют между собой. Во многих случаях будет получена прямая линия. Если это действительно так, то графически или методом подбора коэффициентов находят уравнение прямой

$$\Delta G^0 = a + bT.$$

Пользуясь методом подбора коэффициентов, составляется система уравнений

$$\Delta G_{T_1}^0 = a + bT_1,$$

$$\Delta G_{T_1}^0 = a + bT_2,$$

$$\Delta G_{T_2}^0 = a + bT_3 \text{ и т. д.}$$

Так как в системе только два неизвестных  $a$  и  $b$ , то они могут быть найдены решением двух любых уравнений. Для получения наилучших результатов следует выбрать несколько пар уравнений и решить их относительно  $a$  и  $b$ , а затем взять среднее по всем решениям для  $a$  и  $b$ . В результате получается уравнение зависимости  $\Delta G^0$  от температуры:

$$\Delta G^0 = a + bT.$$

Несколько более трудоемко, но зато несравненно точнее способ нахождения коэффициентов по методу наименьших квадратов. Коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении

$$y = a + bx \quad (y = \Delta G^0, x = T) \quad (113)$$

вычисляются по формулам

$$a = \frac{\Sigma x \cdot \Sigma (xy) - \Sigma x^2 \cdot \Sigma y}{[\Sigma x]^2 - n \cdot \Sigma x^2}, \quad (114)$$

$$b = \frac{\Sigma x \cdot \Sigma y - n \Sigma (xy)}{[\Sigma x]^2 - n \Sigma x^2}. \quad (115)$$

Знак  $\Sigma$  означает операцию суммирования. Например,  $\Sigma x$  означает, что берется сумма всех значений  $x$  во всех уравнениях;  $\Sigma x^2$  — сумма квадратов  $x$ ;  $\Sigma (xy)$  — сумма произведений  $xy$ . Число  $n$  есть число всех составленных уравнений или число слагаемых под знаком  $\Sigma$ .

Получив уравнение

$$\Delta G^0 = a + bT,$$

сравним его с уравнением

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

Коэффициенту  $a$  можно приписать изменение энтальпии в реакции, а коэффициенту  $b$  изменение энтропии

$$\begin{aligned} a &= \Delta H^0, \\ b &= -\Delta S^0. \end{aligned}$$

Итак, получены термодинамические характеристики взаимодействия веществ  $AB$  и  $D$ , требовалось же определить термодинамические характеристики процесса образования  $ABD$  из элементов. Если для вещества  $AB$  термодинамические характеристики могут быть найдены из справочников, то термодинамические характеристики  $ABD$  вычисляются по закону Гесса. Если же для  $AB$  они

неизвестны, то следует поставить эксперимент по изучению равновесия

$$A + B = AB.$$

По нескольким константам равновесия

$$K_p = \frac{p_{AB}}{p_A \cdot p_B}$$

для нескольких температур вычисляются указанным выше приемом термодинамические характеристики вещества  $AB$ .

При расчетах по методу наименьших квадратов промежуточные результаты обычно состоят из большого числа цифр. Округлять их нельзя. Поэтому при вычислениях по методу наименьших квадратов целесообразно для экономии времени пользоваться счетной машиной. Нами рассмотрена самая простая схема определения термодинамических величин, не учитывающая зависимости  $\Delta H$  от температуры. Для оценки  $\Delta G_{298}^0$  следует в формулу (92) подставить температуру 298° К

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H^0 - 298 \cdot \Delta S^0. \quad (116)$$

В качестве примера рассмотрим несколько более сложный вопрос: определение термодинамических характеристик процессов плавления, испарения и возгонки по давлению пара над твердой и жидкой фазами.

Существует несколько методов определения давления пара, в том числе и прямой, манометрический. Часто пользуются динамическим методом. Над веществом при строго определенной температуре продувается инертный газ с такой скоростью, чтобы газ насытился парами вещества. Смесь пара и газа поступает в поглотитель, где пар поглощается, а чистый газ-носитель поступает в прибор для измерения его объема. По увеличению веса поглотителя до и после опыта и по объему пропущенного газа легко вычисляется давление пара над твердой и жидкой фазой. Опыты проводятся для нескольких температур.

Таблица 13

Давление насыщенного водяного пара, находящегося в равновесии со льдом

№ точки на рис. 24	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{мм рт.ст.}$	$p, \text{атм}$
1	-40,0	233,2	0,093	$1,224 \cdot 10^{-4}$
2	-30,0	243,2	0,280	$3,684 \cdot 10^{-4}$
3	-20,0	253,2	0,772	$1,016 \cdot 10^{-3}$
4	-10,0	263,2	1,946	$2,561 \cdot 10^{-3}$

Таблица 14

Давление насыщенного водяного пара, находящегося в равновесии с жидкой водой

№ точки на рис. 24	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{мм рт.ст.}$	$p, \text{атм}$
5	20	293,2	17,535	$2,307 \cdot 10^{-2}$
6	40	313,2	55,324	$7,279 \cdot 10^{-2}$
7	60	333,2	149,38	$1,966 \cdot 10^{-1}$
8	80	353,2	355,1	$4,672 \cdot 10^{-1}$

В табл. 13 и 14 даны давления пара воды над льдом и жидкой водой при различных температурах.

Вода выбрана специально. Некоторые термодинамические данные для воды нами уже вычислены и приведены точные значения

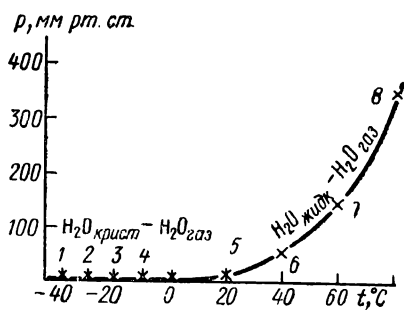


Рис. 24

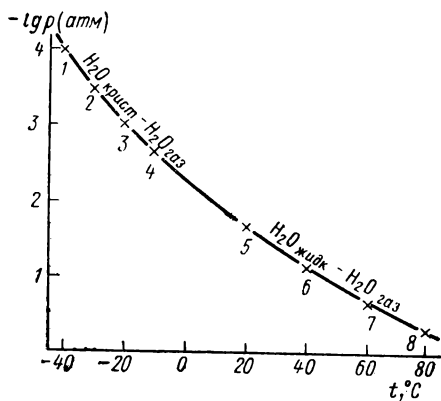


Рис. 25

из литературных источников, это позволит сравнить результаты вычислений разными способами.

Важнейшая задача обработки экспериментальных результатов—нахождение уравнения, связывающего давление пара (или другую константу) с температурой.

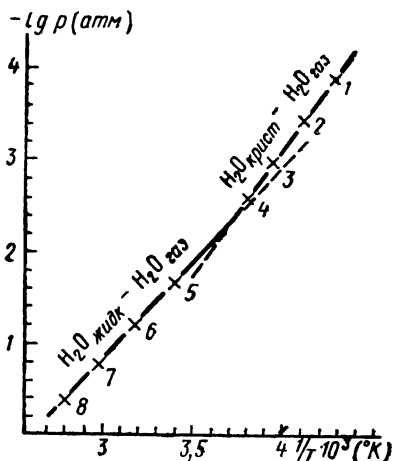


Рис. 26

Представим графически результаты, содержащиеся в табл. 13 и 14 (рис. 24). Зависимость давления пара над жидкостью не является прямолинейной (рис. 24). Судить о характере зависимости давления пара над льдом невозможно, так как кривая почти сливается с осью температуры. Можно, конечно, растянуть ось давления пара, но тогда все точки не поместятся на одном графике.

Удобнее откладывать на оси ординат не давление, а десятичный логарифм давления.

На рис. 25 представлена зависимость логарифма давления пара (давление в мм рт. ст. переведено в атмосферы) от температуры. И на этот раз прямолинейная зависимость не получена, более того, на кривой нельзя найти точку пересечения двух кривых: давления

пара над жидкой и твердой фазами. Можно долго подбирать различные виды зависимостей для получения прямой линии. В большинстве случаев вполне удовлетворительные результаты получаются, когда на оси ординат откладывается логарифм константы, а на оси абсцисс обратная абсолютная температура (рис. 26).

Логарифм давления пара над каждой фазой и обратная температура связаны друг с другом прямолинейно. Выведем уравнение этих зависимостей. Пусть в уравнении прямой  $y = a + bx$

$$x = \frac{1}{T},$$

$$y = \lg p,$$

т. е. найдем уравнение

$$\lg p = a + b \frac{1}{T}. \quad (117)$$

Воспользуемся методом наименьших квадратов.

Порядок обработки данных для давления пара над льдом представлен в табл. 15.

Таблица 15

$x = \frac{1}{T} (^{\circ}\text{K})$	$y = \lg p (\text{атм})$	$x^2$	$xy$
$4,2882 \cdot 10^{-3}$	$-3,9122$	$18,38866 \cdot 10^{-6}$	$-16,77630 \cdot 10^{-3}$
$4,1118 \cdot 10^{-3}$	$-3,4337$	$16,90690 \cdot 10^{-6}$	$-14,11869 \cdot 10^{-3}$
$3,9494 \cdot 10^{-3}$	$-2,9931$	$15,59776 \cdot 10^{-6}$	$-11,82095 \cdot 10^{-3}$
$3,7994 \cdot 10^{-3}$	$-2,5919$	$14,43544 \cdot 10^{-6}$	$-9,84653 \cdot 10^{-3}$
$\Sigma x = 16,1488 \cdot 10^{-3}$	$\Sigma y = -12,9306$	$\Sigma (x^2) = 65,32876 \cdot 10^{-6}$	$\Sigma (xy) = -52,56247 \cdot 10^{-3}$

Коэффициент  $a$  вычисляется по формуле (114):

$$a = \frac{-16,1488 \cdot 10^{-3} \cdot 52,56247 \cdot 10^{-3} + 65,32876 \cdot 10^{-6} \cdot 12,9306}{(16,1488 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 65,32876 \cdot 10^{-6}} = 7,68.$$

Коэффициент  $b$  вычисляется по формуле (115):

$$b = \frac{-16,1488 \cdot 10^{-3} \cdot 12,9306 + 4 \cdot 52,56247 \cdot 10^{-3}}{(16,1488 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 65,32876 \cdot 10^{-6}} = -2,70 \cdot 10^3.$$

Уравнение  $y = a + bx$  приобретает вид для зависимости давления пара над льдом

$$\lg p (\text{атм}) = 7,68 - 2,70 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}. \quad (\text{I})$$



Точно так же находится уравнение зависимости давления пара над жидкой фазой

$$\lg p \text{ (атм)} = 6,06 - 2,26 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}. \quad (\text{II})$$

Переходим к наиболее интересной части расчетов. Вспомним, что константа равновесия процесса связана с изменением энтальпии и энтропии в процессе так (уравнение (92)):

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = -4,576 \cdot T \cdot \lg K$$

или

$$\lg K = -\frac{\Delta H^0}{4,576 \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{4,576}. \quad (118)$$

Давление пара является константой гетерогенных процессов

$$\text{кристалл} = \text{газ} \quad (\text{I})$$

и

$$\text{жидкость} = \text{газ}, \quad (\text{II})$$

в которую концентрации фаз, имеющих большую степень упорядоченности, не входят

$$K = p_{\text{газ}}. \quad (119)$$

Поэтому

$$\lg p = \frac{\Delta S^0}{4,576} - \frac{\Delta H^0}{4,576 \cdot T}. \quad (120)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (117)

$$\lg p = a + b \cdot \frac{1}{T},$$

находим коэффициент  $b$

$$b = -\frac{\Delta H^0}{4,576},$$

откуда

$$\Delta H^0 = -b \cdot 4,576.$$

Изменение энтальпии при испарении воды с поверхности льда ( $\Delta H^0$  сублимации) получаем из уравнения I

$$\Delta H_{\text{субл}}^0 = +2,70 \cdot 10^3 \cdot 4,576 = 12\,400 \text{ кал.}$$

Изменение энтальпии при испарении воды с поверхности жидкой воды ( $\Delta H$  испарения) получаем из уравнения II

$$\Delta H_{\text{исп}}^0 = +2,26 \cdot 10^3 \cdot 4,576 = 10\,300 \text{ кал.}$$

Величины  $\Delta H^0$  сублимации и  $\Delta H^0$  испарения средние для интервала использованных в расчетах температур, поэтому они несколько отличаются от табличных данных, отнесенных к строго определенным температурам (табл. 12).

Предположим, температура плавления неизвестна. При температуре плавления  $T_{пл}$  сосуществуют три равновесные фазы: жидкость, лед и пар, причем давление пара над льдом при  $T_{пл}$  равно давлению пара над жидкостью. Объединяя уравнения I и II, вычисляем  $T_{пл}$

$$7,68 - 2,70 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} = 6,06 - 2,26 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T},$$

$$T_{пл} = 272^\circ \text{ К.}$$

То, что полученная температура не точно равна  $273,2^\circ \text{ К}$ , объясняется тем, что мы обрабатывали экспериментальные точки для довольно широкого интервала температур и для каждой фазы пользовались только четырьмя точками, а не большим их числом. Однако для дальнейших расчетов в качестве  $T_{пл}$  будем использовать полученную нами  $T_{пл}$  с целью сохранить общий порядок расчетов для вещества с неизвестными термодинамическими характеристиками.

Изменение энтальпии при плавлении вычисляем по закону Гесса, пользуясь  $\Delta H^0_{исп}$  и  $\Delta H^0_{субл}$  (уравнение (110)):

$$\Delta H^0_{пл} = \Delta H^0_{субл} - \Delta H^0_{исп} = 12\,400 - 10\,300 = 2100 \text{ кал/моль.}$$

Изменение энтропии в процессах плавления, испарения и сублимации при  $T_{пл}$  вычисляется по формуле (108):

$$\Delta S^0_{пл} = \frac{\Delta H^0_{пл}}{T_{пл}} = \frac{2100}{272} = 7,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta S^0_{исп} = \frac{\Delta H^0_{исп}}{T_{пл}} = \frac{10\,300}{272} = 37,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta S^0_{субл} = \frac{\Delta H^0_{субл}}{T_{пл}} = \frac{12\,400}{272} = 45,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Предположим, что температура кипения  $T_{кип}$  нам неизвестна. При кипении давление пара равно атмосферному давлению ( $P=1 \text{ атм}$ ).

Из уравнения II вычисляем  $T_{кип}$

$$\lg 1 = 0 = 6,06 - 2,26 \cdot 10^3 \frac{1}{T_{кип}},$$

$$T_{кип} = \frac{2,26 \cdot 10^3}{6,06} = 373^\circ \text{ К.}$$

Предполагая, что  $\Delta H_{\text{исп}}^0$  остается постоянной в интервале 273—373° К, вычислим изменение энтропии в процессе испарения при  $T_{\text{кип}}$

$$\Delta S_{\text{исп}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^0}{T_{\text{кип}}} = \frac{10\,300}{373} = 27,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Из рассмотренного простейшего примера видно, как из легкодоступных данных по давлению пара можно получить много сведений о термодинамических характеристиках фазовых переходов. Данные по давлению пара над растворами дают еще больше — из них можно получить сведения о природе растворителя и растворенного вещества и о характере их взаимодействия.

Л и т е р а т у р а: 3, 7, 8, 10, 11.

**Задачи:** 120. При 25° С давление паров воды составляет 23,8 мм рт. ст. Зная  $T_{\text{кип}}$  воды при атмосферном давлении, вычислите средние значения энтальпии испарения и энтропии испарения при 25° С и  $T_{\text{кип}}$ .

121. При 40° С давление пара хлороформа равно 369 мм рт. ст. при 50° С — 535 мм рт. ст. Вычислите энтальпию испарения,  $T_{\text{кип}}$  хлороформа и энтропию испарения при  $T_{\text{кип}}$ .

122. Давление пара этилового эфира при 10° С равно 287 мм рт. ст., а при 30° С — 634 мм рт. ст. Вычислите  $T_{\text{кип}}$ , энтальпию испарения и энтропию испарения при  $T_{\text{кип}}$ .

123. При 2100° К давление пара жидкого алюминия составляет 30 мм рт. ст., при 2235° К — 100 мм рт. ст. Определите  $T_{\text{кип}}$ , энтальпию испарения и энтропию испарения при  $T_{\text{кип}}$ .

124. Упругость пара (давление пара) жидкой закиси железа равна 0,000190; 0,000242 и 0,000703 мм рт. ст. соответственно при 1580, 1630 и 1680° С. Рассчитайте  $T_{\text{кип}}$  закиси железа, энтальпию испарения и энтропию испарения при  $T_{\text{кип}}$ .

125. Определите молекулярный вес пара уксусной кислоты, если при 90° С давление пара над жидкой уксусной кислотой равно 0,386 атм и при 130° С — 1,37 атм. Удельная теплота испарения, измеренная при  $T_{\text{кип}} = 117,4^\circ \text{С}$ , равна 97 кал/г. (Вычислите молярную теплоту испарения. Делением ее на удельную теплоту испарения найдите молекулярный вес пара и сравните его с молекулярным весом по формуле  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .) Сделайте вывод о характере взаимодействия молекул уксусной кислоты в паре.

## НАПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Погрузим металлическую пластинку, например медную, в воду. Из слоя металла, находящегося на границе с водой, ионы меди начнут переходить в воду. Такой переход обусловлен стремлением системы перейти в состояние наибольшего беспорядка. Переход ионов совершался бы до тех пор, пока все атомы металла и молекулы воды не распределились равномерно в занимаемой ими системе, однако, переходя в воду в

виде иона, металл оставляет свои электроны на пластинке, и пластинка приобретает отрицательный заряд. Вследствие этого возникает электростатическое притяжение между отрицательно заряженной пластинкой и перешедшими в раствор положительными ионами, что препятствует дальнейшему растворению металла. Через какой-то промежуток времени устанавливается состояние динамического равновесия, при котором скорость перехода ионов в раствор равна скорости их осаждения. Схематически описанное явление представлено рис. 27, где ионы металла для простоты изображены негидратированными.

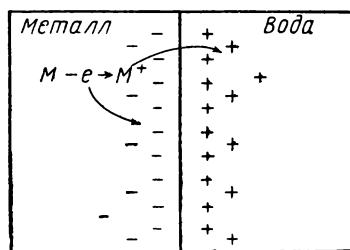
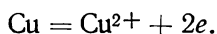


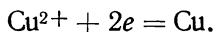
Рис. 27

Способность посылать ионы в раствор различна у различных металлов. Она зависит от количества энергии, необходимой для отрыва иона из кристаллической решетки металла и количества энергии, выделяющейся при гидратации иона.

Рассмотренный процесс можно выразить уравнением

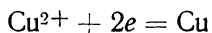


Однако при обсуждении равновесий электродных процессов принято записывать процесс так, чтобы прибавляемые электроны были перед знаком равенства:

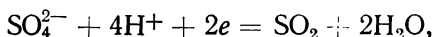


Соблюдение такого способа написания реакций крайне важно и, как будет показано ниже, только пользуясь реакциями, написанными в таком виде, можно предсказывать направление протекания окислительно-восстановительных реакций. Поэтому ниже будем записывать электродные равновесия только так.

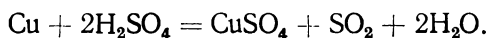
## Равновесие



полностью подчиняется принципу Ле-Шателье. При уменьшении концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  равновесие смещается влево и происходит растворение меди. При отводе электронов с медной пластинки равновесие также смещается влево. Например, при прибавлении серной кислоты электроны удаляются с пластинки в результате реакции



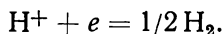
и в итоге протекает хорошо всем известная реакция растворения меди в кислоте



При увеличении концентрации ионов меди в растворе равновесие смещается вправо, в результате чего происходит осаждение части ионов на пластинке в виде металлической меди. Вправо процесс может идти также и при увеличении концентрации электронов на пластинке. Присоединение пластинки к источнику электронов (генератор или батарея) приводит к осаждению меди на поверхности металла (процесс электролиза).

Состояние равновесия, таким образом, тесно связано с зарядом пластинки или, как говорят, с ее потенциалом  $E$ . Определить абсолютное значение потенциала, как и абсолютное значение термодинамического потенциала, невозможно. Их можно только сравнивать. В качестве электрода сравнения всегда применяется так называемый водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю.

Газообразный водород не проводит электрического тока, но, адсорбируясь на платиновой поверхности, образует электрод, аналогичный металлическому. Для увеличения адсорбции платиновую пластинку покрывают слоем губчатой платины (платиновой чернью) и опускают в раствор кислоты с концентрацией (активностью) ионов водорода, равной единице, а снизу пузырьками пропускают водород так, чтобы происходило непрерывное соприкосновение поверхности электрода с раствором и с водородом. Платина насыщается водородом и при этом, подобно металлическому электроду, ионы водорода переходят в раствор и устанавливается равновесие



Заряд пластинки зависит от парциального давления водорода и от концентрации ионов водорода в растворе. Потенциал водородного электрода, погруженного в раствор с концентрацией (активностью) ионов  $\text{H}^+$ , равной единице, и омываемого газообразным водородом при давлении в 1 атм и при  $t=25^\circ\text{C}$  (стандартные

условия), принят равным нулю, а сравниваемый с ним потенциал металла, находящегося при тех же условиях в растворе, содержащем ионы металла с активностью, равной единице, называется стандартным потенциалом.

Опустим цинковую пластинку в раствор, содержащий ионы  $Zn^{+2}$  с концентрацией 1 г-ион/л, и соединим ее проводником через измерительный прибор (вольтметр) с платиновой пластинкой водородного электрода (рис. 28). Вольтметр покажет, что между электродами имеется разность потенциалов, равная  $-0,76$  в. Это значит, что на металлическом цинке концентрация электронов вы-

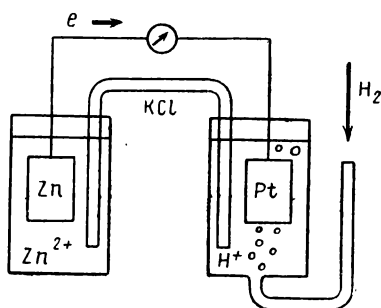


Рис. 28

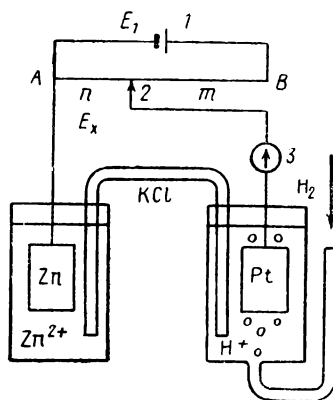
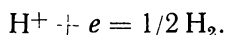
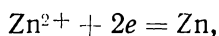
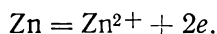


Рис. 29

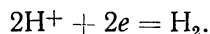
ше, чем на платине. В разомкнутой цепи ток через вольтметр не проходит, разности потенциалов нельзя измерить, и на обоих электродах устанавливаются равновесия



Замкнем цепь. Вольтметр покажет разность потенциалов  $-0,76$  в только в момент включения, так как сразу же начинаются реакции на электродах. Концентрация электронов на цинковом электроде выше и электроны переходят по проводнику на платину водородного электрода, в результате чего цинк растворяется по реакции



На платине водородного электрода, который принимает электроны, осуществляется реакция



В данном случае измеряется электродвижущая сила (э. д. с.) гальванического элемента, но, если в цепи находится водородный электрод, то такую э. д. с. обычно просто называют стандартным электродным потенциалом металла  $E^0$  ( $25^\circ\text{C}$ , 1 атм,  $[M^{+n}] = 1 \text{ г-ион/л}$ ).

При этом способе измерения потенциал будет равновесным только до момента включения вольтметра, так как при измерении прохождение тока через измерительный прибор приводит к падению потенциала (для установления равновесия требуется определенное время), а также начинают проходить электродные реакции, в результате которых концентрация цинка в растворе у цинкового электрода увеличивается, а концентрация ионов  $H^+$  у платинового электрода уменьшается.

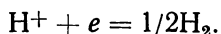
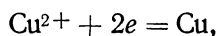
Существует и другой метод измерения потенциала, при котором ток в цепи не протекает и потенциалы на электродах сохраняются постоянными. Этот метод, называемый компенсационным, и заключается в том, что от внешнего источника тока на электроды подается напряжение, равное разности потенциалов между электродами, но противоположное по знаку. Ток в системе отсутствует и на электродах устанавливается состояние, максимально приближающееся к равновесному. Измерение потенциала сводится, таким образом, к измерению величины компенсирующего напряжения. Прибор для измерения потенциала, или э. д. с., таким методом называется потенциометром (рис. 29).

Проволока  $AB$  присоединена к источнику тока  $I$  с известной э. д. с.  $E_1$ . Вдоль проволоки может перемещаться подвижный контакт 2, соединенный через гальванометр 3 с одним из электродов гальванического элемента. Другой электрод присоединен к проволоке в точке  $A$ . Перемещая контакт 2 вдоль проволоки  $AB$ , можно подобрать такое его положение, при котором ток через гальванометр 3 и, следовательно, через гальванический элемент, не протекает (направление тока источника  $I$  обратно направлению тока гальванического элемента!). Зная длины двух отрезков проволоки  $n$  и  $m$ , на которые проволока делится положением контакта 2 при компенсации токов источника тока и гальванического элемента, а также напряжение  $E_1$ , неизвестная э. д. с.  $E_x$  гальванического элемента вычисляется по формуле

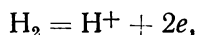
$$E_x = \frac{n}{n+m} E_1. \quad (121)$$

Теперь вместо цинковой пластинки возьмем медную и опустим ее в раствор соли меди с концентрацией ионов меди  $1 \text{ г-ион/л}$ . Измерительный прибор покажет разность потенциалов между медной и платиновой пластинками, равную  $+0,34 \text{ в}$ , или, что то же, стандартный электродный потенциал меди равен  $+0,34 \text{ в}$ . Положительное значение э. д. с. показывает, что водород на платине несет большую концентрацию электронов по сравнению с медью.

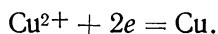
При разомкнутой цепи (или при измерении э. д. с. компенсационным методом) устанавливаются равновесия



При замкнутой цепи электроны с платиновой пластинки переходят на медную, при этом газообразный водород переходит в раствор



а медь осаждается на медном электроде



Используя электроды из различных металлов и соединяя их с водородным электродом, определяют их стандартные потенциалы.

Чтобы не писать каждый раз электродную реакцию, будем для краткости обозначать электроды так: «металл/катион», например  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ .

Расположим стандартные электродные потенциалы металлов в порядке уменьшения их отрицательного значения и повышения положительного, т. е. в порядке возрастания электродных потенциалов (табл. 16).

Порядок расположения металлов соответствует известному ряду напряжений металлов. Чем выше расположен металл в табл. 16, тем больше концентрация электронов на металле, находящемся в растворе его соли с концентрацией ионов, равной 1 г-ион/л.

Так как электроны самопроизвольно могут переходить только от

электродов с высокой концентрацией электронов на электроды, где концентрация их ниже, то самопроизвольно будет протекать процесс *ухода* электронов с того электрода, потенциал которого ниже и который в табл. 16 расположен выше. В табл. 16 приведены только процессы присоединения электронов, поэтому, чтобы представить электродную реакцию, при которой образуются свободные электроны, табличное уравнение следует переписать в обратном направлении

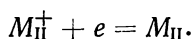


Таблица 16

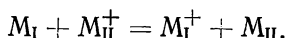
Электрод	Равновесная реакция	$E^0, \text{ в}$
$\text{Li}/\text{Li}^+$	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,03
$\text{Na}/\text{Na}^+$	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,71
$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,14
$1/2\text{H}_2/\text{H}^+$	$\text{H}^+ + e = 1/2\text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ag}/\text{Ag}^+$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,80
$\text{Au}/\text{Au}^{3+}$	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,50



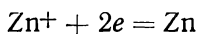
На электроде, который принимает электроны, процесс протекает в направлении, соответствующем записи электродных реакций



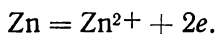
Сложив алгебраически оба уравнения, получаем уравнение самопроизвольно протекающего в гальваническом элементе процесса



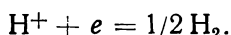
Например, в цепи, состоящей из стандартных цинкового и водородного электродов, потенциал цинка составляет  $-0,76$  в. Это значит, что концентрация электронов на цинке выше, чем на водородном электроде. Электроны с цинка будут самопроизвольно (при замкнутой цепи) переходить на водородный электрод. Написанный в табл. 16 процесс



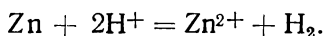
в этих условиях проходить не будет, так как потенциал водородного электрода ниже и недостаточен для протекания этой реакции. Написанная реакция возможна только тогда, когда вместо водородного электрода будет взят другой электрод, имеющий большую концентрацию электронов, т. е. больший отрицательный потенциал, и соответственно меньшее алгебраическое значение потенциала. Поэтому, когда цинковый электрод соединен с водородным, возможен только процесс, идущий в обратном направлении



Под действием электронов цинкового электрода на водородном электроде протекает реакция в направлении ее обычной записи



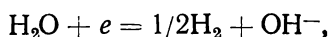
Суммируя оба процесса и учитывая, что число отданных электронов должно равняться числу принятых, получаем уравнение реакции, которая проходит в гальваническом элементе



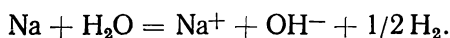
Эта реакция представляет собой не что иное, как процесс растворения цинка в растворе кислоты, который протекает самопроизвольно.

Все металлы, расположенные выше водорода, т. е. имеющие отрицательное значение электродного потенциала, растворяются в растворах кислот, имеющих концентрацию (активность) ионов водорода  $1$  г-ион/л. Чем выше отрицательное значение потенциала, тем активнее ведет себя металл как восстановитель (тем сильнее у него способность посылать ионы в раствор и тем выше концен-

трация электронов, остающихся на металле). Поэтому, чем выше отрицательное значение потенциала и ниже его алгебраическая величина (чем ближе к началу расположен металл в ряду напряжений), тем ниже может быть концентрация ионов водорода, достаточная для вытеснения их металлом. Щелочные металлы самопроизвольно растворяются даже в воде. Это объясняется тем, что при погружении их в воду на поверхности металла образуется столь высокая концентрация электронов, что потенциал металла становится достаточным для разложения воды

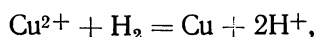
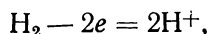
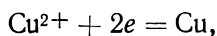


при этом новые порции ионов натрия переходят в раствор и процесс в целом описывается уравнением

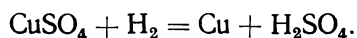


Электроны металла, образующиеся при самопроизвольном процессе перехода ионов в раствор, действуют точно так же, как электроны, подаваемые принудительно при электролизе от генератора или батареи.

Если электродный потенциал металла имеет положительный знак, то металл будет окислителем по отношению к водороду и не будет вытеснять его из растворов, содержащих по 1 г-ион/л ионов водорода и катионов металла, а, наоборот, водород вытесняет металл из раствора соли, например:



или



Обычно не указывают концентраций растворов, что не совсем точно, но оправдывается тем, что изменение концентрации не слишком сильно сказывается на потенциале и для применяемых в лаборатории растворов всегда можно руководствоваться только относительным расположением металла (не учитывая его электродного потенциала) для предсказания возможности его растворения в кислоте.

Раньше были рассмотрены две гальванические цепи: цинковый электрод — водородный электрод и медный электрод — водородный электрод. Электродвижущая сила первой цепи (или просто электродный потенциал цинка) равна  $-0,76$  в, второй цепи (потенциал меди) равна  $+0,34$  в.

Соберем гальваническую цепь из медного и цинкового электродов в растворах, содержащих ионы металлов по 1 г-ион/л

(рис. 30). Э. д. с. элемента будет составлять 1,10 в. Нетрудно заметить, что это число есть разность электродных потенциалов меди и цинка (рис. 31):

$$\text{э. д. с.} = E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ в.}$$

Так как э. д. с. может быть только положительной, то всегда для ее вычисления следует из большей алгебраической величины потенциала вычитать меньшую.

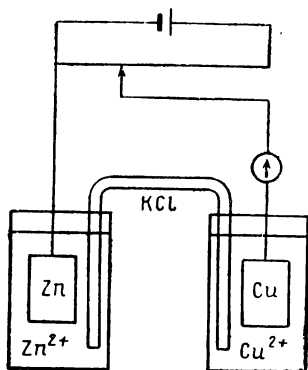


Рис. 30

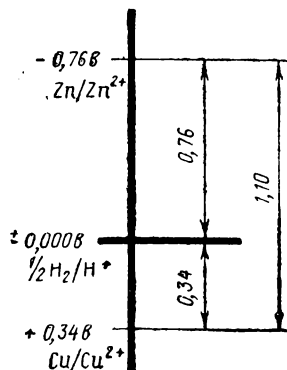
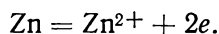


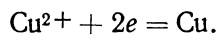
Рис. 31

Из схемы на рис. 31 видно, что э. д. с. медь-цинкового элемента не зависит от способа ее определения — можно определять в отдельности потенциалы меди и цинка и вычитанием найти значение э. д. с., а можно составить цепь из цинкового и медного электродов и непосредственно определить э. д. с. В обоих случаях результат будет один и тот же. (Здесь видна глубокая аналогия с законом Гесса). Цинк посылает в раствор большее по сравнению с медью количество катионов и соответственно его заряд будет выше, и электроны с цинковой пластинки переходят на медную, где, соединяясь с катионами меди, приводят к осаждению металлической меди.

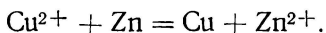
На цинковом электроде самопроизвольно проходит реакция, обратная той, которую принято писать для обозначения электрода и которая написана в табл. 16:



На медном электроде под действием электронов цинка идет реакция



Весь процесс в целом записывается уравнением



Из рассмотренных примеров видно, что для предсказания направления электродных процессов и правильного написания суммарной самопроизвольно протекающей реакции практически следует поступать следующим образом. Выпишите из табл. 16 реакции для каждого из составляющих цепь электродов с указанием величины потенциала. Электродную реакцию, имеющую меньшее значение потенциала, перепишите в обратном направлении и сложите с уравнением реакции для второго электрода, предварительно расставив стехиометрические коэффициенты так, чтобы число принятых электронов равнялось числу отданных. Вы получите уравнение реакции, самопроизвольно протекающей в гальванической цепи.

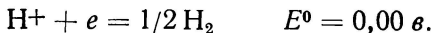
Пользоваться табл. 16, составленной по изменению значений потенциалов, неудобно, поэтому в приложении 4 дана таблица потенциалов, расположенных в алфавитном порядке по названию металла.

Рассмотрим несколько примеров.

1. Будет ли олово растворяться в однонормальном растворе сильной кислоты ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ г-ион/л}$ )? Из таблицы восстановительных потенциалов в приложении 4 находим, что для реакции



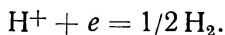
для реакции



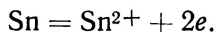
В прямом направлении самопроизвольно протекает реакция, характеризующаяся большей (алгебраической) величиной потенциала

$$E_{1/2\text{H}_2/\text{H}^+}^0 > E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^0; \text{ так как } 0,00 > (-0,14),$$

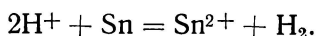
то такой реакцией является реакция



Вторую реакцию как источник электронов перепишем в обратном направлении



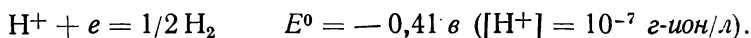
Общая реакция, проходящая в гальваническом элементе, получается суммированием обеих реакций



Итак, олово растворяется в 1 н. растворе кислоты.

2. Будет ли олово растворяться в воде? Из таблицы восстановительных потенциалов находим, что потенциал  $E_{1/2\text{H}_2/\text{H}^+}^0$  для воды

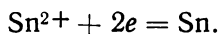
( $[H^+] = 10^{-7}$  г-ион/л) не равен нулю, как это имело место для растворов с  $[H^+] = 1$ , а равен  $-0,41$  в



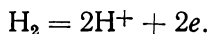
Для олова, как и прежде:



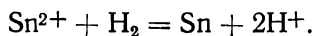
Так как  $(-0,14) > (-0,41)$ , то в прямом направлении протекает реакция



Реакция, характеризующаяся меньшей величиной потенциала, будет протекать в обратном направлении



Общая реакция, идущая самопроизвольно:



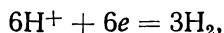
Итак, в воде<sup>1</sup> олово растворяться не может; более того, если через раствор соли двухвалентного олова пропускать водород, то будет образовываться металлическое олово.

3. Возможно ли растворение алюминия в воде<sup>1</sup>?

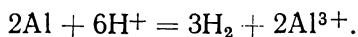
Из таблицы (приложение 4) имеем



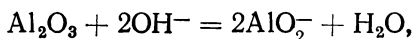
Так как  $(-0,41) > (-1,66)$ , то в прямом направлении протекает вторая реакция, а первая — в обратном. Учитывая, что число принятых электронов должно равняться числу отданных, получаем



Суммарная реакция

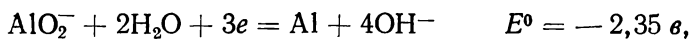


Итак, термодинамически возможно растворение алюминия в воде (и, конечно, в кислотах). Не растворяется же алюминий в воде потому, что поверхность его покрыта пленкой окисла. Пленку окисла можно удалить введением ионов  $OH^-$ , которые в силу амфотерного характера окисла переводят его в алюминат:

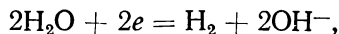


но прибавление ионов  $OH^-$  изменяет характер среды и процесс растворения алюминия. Из таблицы (приложение 4) находим потенциалы, характеризующие новые реакции:

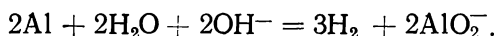
<sup>1</sup> Точнее в 1 н. растворе соли.



Так как  $(-0,83) > (-2,35)$ , то вторая реакция протекает в прямом направлении, а первая — в обратном:



Переписав обе реакции с одинаковым количеством участвующих электронов и суммируя, получаем уравнение



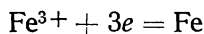
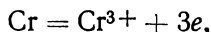
Реакция представляет собой написанную в сокращенном молекулярно-ионном виде реакцию растворения алюминия в щелочи



4. Рассмотрим, что будет происходить при внесении металлического хрома в раствор соли трехвалентного железа. Из таблицы приложения 4 находим



Так как  $(-0,04) > (-0,74)$ , то в прямом направлении протекает вторая реакция; а первая — в обратном направлении



или



Итак, хром самопроизвольно растворяется, а железо выделяется в виде металла.

5. Внесем золотую пластинку в любой из растворов трехвалентного хрома или железа. Для золота



Потенциал золота больше потенциалов хрома и железа, поэтому реакция протекает только в сторону выделения металлического золота. Золото растворяться не будет, выделение же хрома и железа невозможно.

Если в раствор соли золота опустить пластинку из металла, имеющего меньший электродный потенциал (Cu, Fe, Cr и т. п.), то начинается самопроизвольное растворение металла.

Знаки электродных потенциалов определяют направление реакции в гальваническом элементе, а величина э. д. с. характеризует интенсивность процесса. Чем дальше друг от друга в ряду напряжений расположены металлы, тем больше э. д. с. гальванического элемента и тем энергичнее и глубже осуществляется процесс.

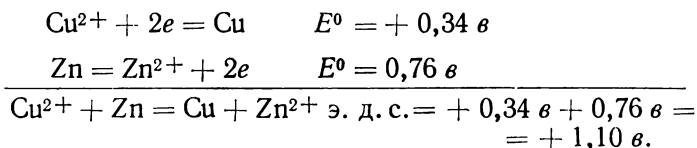
Уже говорилось, что для вычисления э. д. с. элемента достаточно вычесть из большей его величины меньшую и при этом получится положительная величина э. д. с.

Можно поступить по-другому. Рядом с уравнением действительно протекающего электродного процесса записывается электродный потенциал (как это мы делали, записывая изменение энтальпии). При этом, если реакция переписывается в обратном направлении, то знак электродного потенциала изменяется на противоположный. При сложении электродных реакций потенциалы алгебраически складываются, и их сумма будет электродвижущей силой общей реакции гальванического элемента.

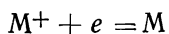
Например, для медь-цинкового элемента



Переписав вторую реакцию в обратном направлении, изменив знак потенциала на противоположный и сложив, получаем уравнение всего процесса и его э. д. с.



Сравнением численных значений электродных потенциалов можно предсказать направление процесса электрохимической коррозии (о направлении процесса газовой коррозии уже сказано раньше). Электрохимическая коррозия обусловлена образованием микрогальванических элементов, как вследствие имеющих в металле выделений другого металла, так и непосредственного контакта с другими металлами. При контактировании нескольких металлов первым будет растворяться тот металл, который расположен ближе к началу ряда напряжений, или, что то же, тот, у которого меньше значение электродного потенциала восстановления. Это значит, что для этого металла написанный в таблице (приложение 4) процесс



пойдет в противоположном направлении, в направлении его самопроизвольной коррозии:



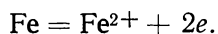
Второй же металл будет принимать электроны и на нем будут осаждаться или атомы металла, если электроды находятся в растворе соли этого металла, или же водород, если он находится в воде. Говорить о возможности процесса коррозии можно лишь в том случае, если один или оба контактирующих металла имеют электродный потенциал ниже водородного, т. е. характеризуются отрицательной величиной потенциала. Если же оба металла расположены за водородом (положительная величина электродного потенциала), коррозия в водных растворах невозможна. Если оба контактирующих металла расположены до водорода, то сперва растворяется более активный, и только после его полного растворения начинается растворение второго, более благородного металла.

Рассмотрим простейший случай: медь и железо, находящиеся в контакте друг с другом, опущены в воду.

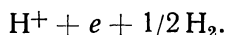
Из таблицы потенциалов видим



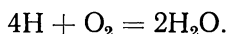
Так как  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 < E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0$ , то первая реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении



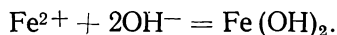
Вторая же реакция при отсутствии ионов меди в растворе протекать не будет. Медь принимает электроны и превращается в отрицательно-заряженный катод, на котором разряжаются ионы водорода воды



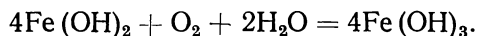
Водород частично удерживается на поверхности меди, а при свободном доступе кислорода вступает с ним в реакцию



Оставшиеся ионы  $\text{OH}^-$  связываются по реакции



Далее кислород воздуха переводит  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Кислая среда способствует переводу плохо растворимых гидроксидов в соли и еще более интенсифицирует процесс коррозии.

Контакт металла с другим, более благородным и менее активным металлом, т. е. металлом, имеющим большее значение электродного восстановительного потенциала, приводит к коррозии первого. Поэтому понятно, что цинковое покрытие защищает же-

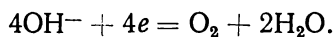


лезе от коррозии (растворяется цинк), а не сплошное медное покрытие усиливает коррозию железа.

Электролиз — это процесс, обратный процессу, протекающему в гальваническом элементе. Самопроизвольно этот процесс протекать не может, он идет только при приложении к электродам разности потенциалов, получаемой извне. Минимальная разность потенциалов для электролиза может быть определена из таблицы восстановительных потенциалов. Для осуществления окислительно-восстановительного процесса путем электролиза на электроды следует подать напряжение несколько большее, чем э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает обратная реакция.

Согласно теории электродных процессов можно ожидать, что при разряде катионов на катоде в первую очередь будут разряжаться те, которым отвечают наибольшие значения потенциалов. Аналогично переход с анода в раствор катионов металла легче всего будет проходить у тех металлов, которые имеют наименьшие значения потенциалов. Однако часто эти правила нарушаются из-за различных побочных процессов.

Сказать о поведении анионов при электролизе еще труднее. Простые анионы  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  в принципе могут быть выделены в виде элементов при электролизе водных растворов солей, если бы не реакции их взаимодействия с самой водой. Сложные же кислотсодержащие анионы обычно не разрушаются на аноде. Вместо них в процессе участвуют ионы гидроксидов



Л и т е р а т у р а: 3, 4, 10.

Задачи: 126, а). Никелевая пластинка вносится в раствор соли трехвалентного хрома. Определите, возможно ли растворение никеля и выделение хрома?

б). Хромовая пластинка вносится в раствор соли никеля. Возможно ли растворение хрома и выделение металлического никеля?

в). Возможно ли вытеснение хромом цинка из раствора его соли? Возможно ли вытеснение цинком хрома из раствора его соли?

г). Возможно ли вытеснение кобальтом хрома из раствора его соли? Возможно ли вытеснение хромом кобальта из раствора его соли?

127 а). Будет ли растворяться в 1 н.  $HCl$  молибден?

б). Будет ли растворяться в 1 н.  $HCl$  хром?

128. Металлический свинец вносится в нейтральный раствор соли двухвалентного олова. Возможно ли осаждение олова на свинец? Возможно ли осаждение олова в кислом (1 н.) растворе той же соли?

129. Проанализируйте возможность растворения цинка в кислоте, воде и растворе щелочи.

**130.** Алюминиевая пластинка опущена в раствор, содержащий ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Какой металл осаждается?

**131.** Натрий внесен в смесь обычной и тяжелой воды. Какой водород будет выделяться и какая вода будет накапливаться в растворе?

**132.** Вычислите э. д. с. свинцово-никелевого гальванического элемента (металлы находятся в 1 н. растворах их солей). Какой металл вы рекомендуете взять в пару к свинцу, чтобы получить большее значение э. д. с.?

**133.** Составьте уравнения самопроизвольно протекающих реакций при коррозии в воде находящихся в контакте цинка и олова.

**134.** Осуществляется электролиз растворов азотнокислых солей меди и серебра. Какой металл выделяется в первую очередь?

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

---

В гл. 19 мы пользовались электродами, находящимися в растворах с концентрацией их ионов, равной 1 *г-ион/л.* Потенциал металла сложным образом зависит от концентрации иона в растворе. Нернст показал, что эта зависимость для окислительно-восстановительных реакций выражается уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}}, \quad (122)$$

в котором  $E^0$  — стандартный электродный потенциал,  $v$ ;  $R$  — газовая постоянная, равная 8,314 *дж/моль·град* (см. формулу 5);  $F$  — число Фарадея, 96 500 *к/г-экв* (количество электричества, требующееся для выделения из раствора соли 1 *г-экв* металла);  $n$  — число участвующих в процессе электронов;  $T$  — температура, °К.

Процесс перехода ионов металла с поверхности металла в раствор



является окислительно-восстановительным, в котором металл  $M$  играет роль восстановителя, а его ионы  $M^+$  — окислителя. Их концентрации и входят в формулу Нернста. Таким образом,  $C_{\text{окисл}}$  — концентрация окислителя, или, что то же, концентрация ионов металла раствора, в котором находится электрод;  $C_{\text{восст}}$  — концентрация восстановителя. Так как это есть концентрация металла, то в случае электродных потенциалов она не должна входить в формулу Нернста. Поэтому для электродных потенциалов формула Нернста приобретает более простой вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \quad (123)$$

где  $C$  — концентрация ионов металла в растворе (*г-ион/л.*).

Перепишем формулу (122) в таком виде:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{восст}}}{C_{\text{окисл}}}. \quad (124)$$

Формулу (123) также перепишем в виде

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C}. \quad (125)$$

Сравним формулы (124) и (125) с формулой зависимости изохорно-изотермического потенциала от концентраций реагирующих веществ (114)

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

Формула (114) позволяет вычислить изменение изохорного потенциала в процессе

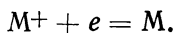


В формуле (114) в дроби за знаком логарифма в числителе стоят концентрации продуктов реакции, а в знаменателе исходные вещества и дробь внешне похожа на константу равновесия. При

$$C_D = C_E = C_A = C_B = 1 \text{ моль/л},$$

$$\Delta F = \Delta F^0.$$

Мы договорились относить электродные потенциалы к процессу



Для этого процесса дробь, в которой в числителе стоят концентрации продуктов реакции и в знаменателе — исходные вещества, будет иметь вид  $C_{\text{восст}}/C_{\text{окисл}}$  или в случае электродного процесса  $1/C_{M^+}$ .

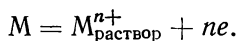
Таким образом, если формулу Нернста записать в виде (124) или (125), то сохраняется единообразие в написании с формулой изохорного потенциала (114).

Когда  $C_D = C_E = C_A = C_B = 1 \text{ моль/л}$ ,  $\Delta F = \Delta F^0$ ,  $\Delta F^0$  — стандартное изменение изохорного потенциала.

Совершенно аналогично при  $C_{\text{окисл}} = C_{\text{восст}} = 1 \text{ г-ион/л}$  в уравнении (124) и  $C = 1 \text{ г-ион/л}$  в формуле (125)  $E = E^0$ ,  $E^0$  есть стандартный электродный потенциал.

Концентрации, входящие в дробь в формулах (124), (125) и (114), имеют один и тот же смысл. В формуле изохорного потенциала это любые произвольные концентрации, по которым и по значению стандартного изохорного потенциала  $\Delta F^0$  вычисляют изменение  $\Delta F$ . Точно так же в формулу Нернста входят любые произвольные концентрации ионов, зная которые и зная стандартный потенциал  $E^0$ , можно рассчитать интересующее нас значение  $E$ .

Аналогию в рассматриваемых формулах можно проследить еще дальше. Рассмотрим процесс перехода металла в виде ионов в раствор



Перепишем уравнение в расчете на один электрон

$$M = \frac{1}{n} M^{n+} + e.$$

Скорость прямого процесса — перехода ионов в раствор — зависит от величины поверхности металла  $\Pi$

$$v_{\text{пр}} = \kappa_{\text{пр}} \Pi.$$

Скорость обратного процесса — осаждения ионов на металле — зависит от величины поверхности металла и концентрации ионов металла в растворе

$$v_{\text{обр}} = \kappa_{\text{обр}} \cdot \Pi \cdot C_{M^{n+}}^{\frac{1}{n}}.$$

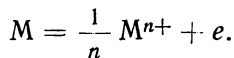
При равновесии  $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$

$$\kappa_{\text{пр}} \cdot \Pi = \kappa_{\text{обр}} \cdot \Pi \cdot [M^{n+}]^{\frac{1}{n}},$$

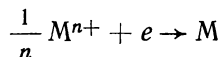
откуда

$$K' = \frac{\kappa_{\text{пр}}}{\kappa_{\text{обр}}} = [M^{n+}]^{\frac{1}{n}}.$$

Это константа равновесия процесса



Для обратного процесса



константа равновесия будет обратной величиной

$$K = \frac{1}{K'} = \frac{1}{[M^{n+}]^{\frac{1}{n}}}.$$

Чтобы вычислить изменение изохорного потенциала в стандартных условиях при равенстве исходной концентрации ионов металла 1 г-ион/л, подставим константу в формулу для вычисления  $\Delta F^0$ :

$$\Delta F^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{1}{[M^{n+}]^{\frac{1}{n}}}.$$

Обратите внимание на то, что

$$\ln \frac{1}{[M^{n+}]^{\frac{1}{n}}} = \frac{1}{n} \ln \frac{1}{[M^{n+}]}.$$

Поэтому

$$\Delta F^0 = -\frac{RT}{n} \ln \frac{1}{[M^{n+}]}$$

Для подсчета изменения изохорного потенциала при любых иных концентрациях  $C_{M^{n+}}$  служит формула

$$\begin{aligned} \Delta F &= -\frac{RT}{n} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} + RT \ln \frac{1}{\frac{1}{C_{M^{n+}}^{\frac{n}{n}}}} = \\ &= -\frac{RT}{n} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} + \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{C_{M^{n+}}} \end{aligned}$$

или

$$\Delta F = \Delta F^0 + \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{C_{M^{n+}}}$$

Сравните полученную формулу с формулой Нернста (125). Сходство очевидно. Ниже еще раз возвратимся к этому вопросу. Однако следует сказать, что стандартный электродный потенциал  $E^0$  связан с константой равновесия электродного процесса, но так как неизвестен характер этой связи, нельзя определить численное значение константы и, самое важное, — определить величину  $E^0$ . Поэтому в формулу Нернста просто входит стандартный электродный потенциал  $E^0$ , который включает в себе много других неизвестных, о них здесь не упоминалось. Для практических целей нет необходимости знать абсолютное значение электродного потенциала, поэтому пользуются потенциалами в сравнении с потенциалом водородного электрода.

Так как давление не сказывается заметно на объеме раствора, то в электрохимии пользуются не изохорными, а изобарными потенциалами, хотя в формулу изобарного потенциала подставляют не парциальные давления, а концентрации. Ниже тоже будем пользоваться только изобарным потенциалом.

Как было показано, формулу Нернста удобнее писать по аналогии с изобарным потенциалом. Разумеется, результаты вычислений, выполненных по формулам (122) и (123) и по формулам (124) и (125), абсолютно одни и те же.

Подставляя в уравнение (125) значения  $R$ ,  $F$ , стандартной температуры  $T=298^\circ\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) и множителя перехода от натуральных логарифмов (2,303) к десятичным, получаем удобную для применения формулу

$$E = E^0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{C} \quad (126)$$

Подсчитаем потенциал цинкового электрода в 0,001 н. растворе его соли

$$E = -0,76 - \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{0,001} =$$

$$= -0,76 - \frac{0,058 \cdot (+3)}{2} = -0,76 - 0,087 = -0,84 \text{ в.}$$

В табл. 17 собраны вычисленные по формуле Нернста электродные потенциалы цинка и меди в растворах различной концентрации

Таблица 17

Концентрация иона, г-ион/л	E, в	
	цинк	медь
0,001	—0,85	+0,25
0,01	—0,82	+0,28
0,1	—0,79	+0,31
1,0	—0,76	+0,34

Таблица 18

$C_{Cu^{2+}} = 1 \text{ г-ион/л}$		$C_{Zn^{2+}} = 1 \text{ г-ион/л}$	
$C_{Zn^{2+}}, \text{ г-ион/л}$	э. д. с., в	$C_{Cu^{2+}}, \text{ г-ион/л}$	э. д. с., в
0,001	1,19	0,001	1,01
0,01	1,16	0,01	1,04
0,1	1,13	0,1	1,07
1	1,10	1	1,10

При увеличении концентрации ионов металла, электродный потенциал увеличивается, что согласуется с общими рассуждениями о смещении равновесия.

Увеличение концентрации однозарядного иона в 10 раз приводит к увеличению потенциала на 0,058 в, двухзарядного иона — на 0,029 в, трехзарядного — на 0,019 в и т. д.

Посмотрим, как изменяется э. д. с. элемента при изменении концентрации только одного иона.

Пусть цинковый электрод, опущенный в 1 н. раствор его соли, соединяется с медным электродом, находящимся в 0,001 н. растворе соли меди. Э. д. с. элемента составит

$$(+0,25) - (-0,76) = +1,01 \text{ в.}$$

Далее вычисляем э. д. с. для случаев, когда концентрация медной соли равна 0,01, 0,1 и 1,0 н. Точно такой же расчет проведем для гальванических элементов при постоянной концентрации медной соли у медного электрода и переменной концентрации цинковой соли у цинкового электрода. Результаты расчетов собраны в табл. 18.

Из табл. 18 видно, что увеличение концентрации ионов у электрода, имеющего меньшее значение электродного потенциала (цинк), приводит к уменьшению э. д. с., а увеличение концентрации ионов металла у электрода с большим значением (медь) электродного потенциала приводит к росту э. д. с. Таким образом, желая

получить максимальное значение  $\varepsilon$ , д. с., следует увеличивать, насколько это возможно, концентрацию ионов у электрода с бóльшим значением электродного потенциала (медь) и уменьшать концентрацию ионов металла у электрода с меньшим значением потенциала (цинк). Такая процедура приводит к смещению электродных равновесий у обоих электродов в нужные нам стороны для получения максимального значения  $\varepsilon$ , д. с. Однако изменение концентрации иона в 1000 раз изменяет  $\varepsilon$ , д. с., например, цинкового электрода меньше чем на 0,1 в, поэтому теперь понятно, что для предсказания направления электродных процессов концентрации ионов нужно учитывать только в случае очень близких значений электродных потенциалов двух металлов. Если же электродные потенциалы двух металлов различаются более чем на 0,1 в, анализ возможности протекания реакции можно проводить так, как будто бы мы имеем дело со стандартными электродами.

Заметим, что бессмысленно использовать крайне разбавленные растворы. Уменьшая концентрацию катиона, подходим к пределу, ниже которого определенную роль будут играть не катионы металла, а катионы водорода, имеющиеся в растворе в результате диссоциации воды.

Рассчитаем  $\varepsilon$ , д. с. элемента при любых концентрациях катионов. В качестве примера рассмотрим медно-цинковый элемент, в котором концентрации ионов меди  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1$  г-ион/л и цинка  $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,001$  г-ион/л

$$\begin{aligned}\varepsilon, \text{ д. с.} &= E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{C_{\text{Cu}^{2+}}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 + \\ &+ \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{C_{\text{Zn}^{2+}}} = + 0,34 - \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{0,1} - \\ &- (-0,76) + \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{0,001} = \\ &= 0,34 + 0,76 + 0,058 \lg \frac{0,1}{0,001} = 1,10 + 0,058 = 1,16 \text{ в.}\end{aligned}$$

Зависимость электродных потенциалов от концентрации широко используют для определения многих чрезвычайно важных констант: произведения растворимости, константы нестойкости, ионного произведения воды, а также для нахождения концентрации ионов водорода в водных растворах.

Рассмотрим гальваническую цепь, собранную из двух цинковых электродов, один из которых погружен в 0,1 М раствор соли цинка с  $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1$  г-ион/л, а другой — с  $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$  г-ион/л.



Потенциал первого электрода равен

$$E_1 = E_0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{C'_{Zn^{2+}}} =$$

$$= -0,76 - \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{0,1} = -0,76 - 0,029 = -0,79 \text{ в.}$$

Потенциал второго электрода равен

$$E_2 = E_0 - \frac{0,058}{n'} \lg \frac{1}{C'_{Zn^{2+}}} =$$

$$= -0,76 - \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{0,01} = -0,76 - 0,058 = -0,82 \text{ в.}$$

Таким образом, элемент имеет

$$\text{э. д. с.} = E_1 - E_2 = -0,79 - (-0,82) = 0,03 \text{ в.}$$

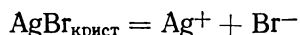
Цепь, собранная из такого рода электродов, называется концентрационной. Чтобы получить положительное значение э. д. с., мы вычли из потенциала, возникшего в более концентрированном растворе, потенциал, возникший в менее концентрированном растворе. Поэтому в общем случае э. д. с. концентрационной цепи ( $C_1 > C_2$ ) вычисляется по формуле

$$\text{э. д. с.} = E_1 - E_2 = E_0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{C_1} - E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{C_2} =$$

$$= \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Если цепь собрана из металла и раствора его соли, содержащей однозарядный катион, то различие концентрации соли в 10 раз приведет к возникновению э. д. с. 0,058 в; при концентрациях, отличающихся в 100 раз, э. д. с. равна 0,116 в. При тех же условиях цепи, содержащие двухзарядные катионы, показывают э. д. с. в 2 раза, а трехзарядные — в 3 раза более низкие.

Определим произведение растворимости бромистого серебра. Соберем цепь из двух электродов: один — серебряная проволока, погруженная в насыщенный раствор бромистого серебра, другой — серебряная проволока в 0,1 молярном растворе азотнокислого серебра. Соединим электроды электролитическим мостиком (раствор KCl). Измерительный прибор покажет э. д. с., равную 0,292 в. Она возникает только из-за различия концентраций ионов серебра в двух электродах. В первом электроде концентрация ионов серебра определяется произведением растворимости. Для процесса диссоциации



константа равновесия  $[Ag^+]\cdot[Br^-]$  и есть произведение растворимости. Концентрация  $AgBr$  как твердой фазы в константу не входит. На каждый ион серебра образуется ион брома, поэтому  $[Ag^+]=[Br^-]$ . Учитывая это,  $ПР=[Ag^+]\cdot[Br^-]=[Ag^+]^2$ , откуда  $[Ag^+]=\sqrt{ПР}$ . Концентрация ионов серебра у второго электрода задается условием опыта:  $[Ag^+]=0,1$  *г-ион/л*. Подставим значение э. д. с. и концентрации в формулу э. д. с. концентрационного элемента

$$\text{э. д. с.} = 0,292 = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,058}{1} \lg \frac{0,1}{\sqrt{ПР}},$$

$$0,292 = 0,058 \left( -1 - \frac{1}{2} \lg ПР \right),$$

$$0,292 + 0,058 = - \frac{0,058}{2} \lg ПР,$$

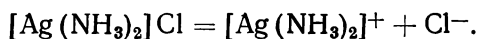
$$\lg ПР = - \frac{0,350 \cdot 2}{0,058} = -12,1.$$

Откуда  $ПР=7,7 \cdot 10^{-13}$ .

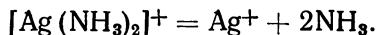
Измерив  $ПР$ , по крайней мере для двух температур, легко вычислить изменение энтальпии при растворении брома серебра, а также изменение изобарно-изотермического потенциала и энтропии.

Использование концентрационных цепей позволяет вычислить также константу нестойкости комплексного иона. Выведем зависимость между э. д. с. и константой нестойкости комплексного иона, например аммиаката серебра.

В растворе комплексная соль  $[Ag(NH_3)_2] Cl$  диссоциирует как сильный электролит



Недиссоциированные молекулы соли  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  практически отсутствуют и, если соль взята в концентрации  $C$  *моль/л*, то концентрация ионов  $[Ag(NH_3)_2]^+$  будет равна  $C$ . Ион  $[Ag(NH_3)_2]^+$  диссоциирует как слабый электролит



Константа диссоциации иона — константа его нестойкости — равна

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$K_{\text{нест}}$  — величина довольно малая, поэтому концентрация иона  $[Ag(NH_3)_2]^+$  может быть принята равной концентрации соли  $C$ .

При диссоциации комплексного иона на каждый ион серебра образуются две молекулы аммиака и константа нестойкости запишется в виде

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot (2[\text{Ag}^+])^2}{C} = \frac{4[\text{Ag}^+]^3}{C},$$

откуда

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{нест}} \cdot C}{4}}.$$

Пусть первый электрод представляет собой серебряную проволоку, погруженную в раствор комплексной соли концентрации  $C$  моль/л, а второй электрод — та же проволока, но в растворе азотнокислого серебра с концентрацией ионов серебра  $C'$ .

Подставляя в формулу концентрационного элемента, получаем

$$\text{э. д. с.} = \frac{0,058}{1} \lg \frac{C'}{\sqrt[3]{\frac{K_{\text{нест}} \cdot C}{4}}}.$$

Определив константу нестойкости по крайней мере для двух температур, легко вычислить термодинамические характеристики процесса диссоциации комплексного иона.

Концентрационный элемент обладает э. д. с. до тех пор, пока концентрация иона не станет одинаковой у обоих электродов. Электрический ток от концентрационного элемента получается за счет стремления системы перейти в состояние с равномерным распределением молекул и ионов во всех частях рассматриваемой системы, т. е. в состояние с максимальной энтропией.

Л и т е р а т у р а: 3, 4, 10.

**Задачи: 135.** Вычислите электродные потенциалы меди в 0,001; 0,01 и 0,1 н. растворах медной соли.

**136.** Сделайте вывод об изменении э. д. с. медно-цинкового элемента при одновременном и одинаковом изменении концентраций катионов.

**137.** Рассчитайте э. д. с. медно-свинцового элемента, в котором

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1 \text{ г-ион/л} \text{ и } C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,01 \text{ г-ион/л}.$$

**138.** Какова э. д. с. концентрационного элемента, состоящего из серебряных электродов, находящихся в 0,1 и в 0,001 н. растворах азотнокислого серебра? Пусть степень диссоциации равна 100%.

**139.** Степень диссоциации 0,05 н. раствора  $\text{ZnCl}_2$  равна 80%. Вычислите потенциал цинкового электрода в этом растворе.

**140.** Вычислите степень диссоциации азотнокислого серебра в 1 н. растворе, если в нем потенциал серебра по отношению к стандартному водородному электроду равен 0,79 в.

141. Рассчитайте э. д. с. элемента, составленного из серебряной проволоки, погруженной в насыщенный раствор хлорида серебра и серебряной проволоки, погруженной в 0,01 н. раствор азотнокислого серебра.  $ПР_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$  ( $25^\circ C$ ).

142. Рассчитайте э. д. с. элемента, составленного из серебряной проволоки, погруженной в 0,01 н. раствор азотнокислого серебра и серебряной проволоки, погруженной в 0,01 н. раствор  $K[Ag(CN)_2]$ , если константа нестойкости иона  $K_{нест} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$ .

143. Произведение растворимости хлористого серебра, определенное методом э. д. с. при  $25^\circ C$ , равно  $1,56 \cdot 10^{-10}$  и при  $50^\circ C$   $13,2 \cdot 10^{-10}$ . Вычислите термодинамические характеристики процесса растворения хлористого серебра.

144. Произведения растворимости бромистого и йодистого серебра составляют

$$AgBr \quad 18^\circ C \quad ПР = 4,0 \cdot 10^{-13},$$

$$25^\circ C \quad ПР = 6,3 \cdot 10^{-13},$$

$$AgI \quad 13^\circ C \quad ПР = 0,32 \cdot 10^{-16},$$

$$25^\circ C \quad ПР = 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

Пользуясь условиями и результатами этой и предыдущей задач, сравните изменение растворимостей и термодинамических характеристик процессов растворения в ряду галогенидов серебра.

145. Рассчитайте э. д. с., возникающую между стандартным водородным электродом и таким же водородным элементом, но с концентрацией ионов водорода, равной 0,01 г-ион/л. Выведите формулу для расчета рН по величине э. д. с.

146. Рассчитайте э. д. с. концентрационного элемента, состоящего из двух водородных электродов, погруженных в растворы с  $pH=2$  и  $pH=4$ .

147. Вычислите потенциал водородного электрода в чистой воде.

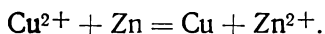
148. Какова э. д. с. концентрационного элемента, составленного из следующих электродов: 1) серебряная проволока в 0,1 н. растворе  $AgNO_3$ , диссоциированном на 80%; 2) серебряная проволока в насыщенном растворе  $AgI$  (растворимость  $AgI$  равна  $2,4 \cdot 10^{-6}$  г/л, а степень диссоциации равна 100%).

149. При какой концентрации ионов  $Fe^{2+}$  электродный потенциал железа будет равен нулю?

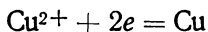
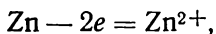
150. Железная пластинка погружена в раствор медного купороса. Идет процесс растворения железа и переход его в раствор в виде ионов  $Fe^{2+}$ , при этом происходит также выделение металлической меди. Предполагая, что получился раствор с концентрацией ионов  $Fe^{2+}$  1 г-ион/л, вычислите концентрацию ионов меди, оставшихся в растворе.

## НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Возвратимся к медно-цинковому гальваническому элементу. Самопроизвольная реакция, протекающая в элементе, записывается уравнением



Это — реакция окисления-восстановления, а составляющие ее электродные реакции



показывают, что ион  $\text{Cu}^{2+}$ , который принимает электроны, — окислитель, а металлический цинк, отдающий электроны, — восстановитель.

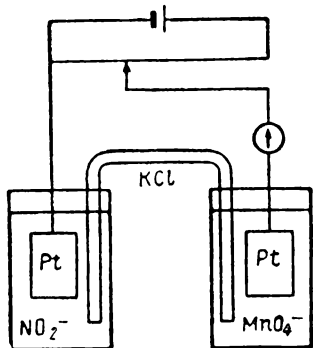


Рис. 32

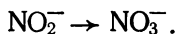
Каждая из электродных реакций окисления-восстановления протекает только на границе раздела электрода и соответствующего ему раствора соли. Можно построить совершенно аналогичную окислительно-восстановительную цепь, но с участием только ионов в каждом из процессов окисления и восстановления, при этом электроды, например платиновые или графитовые, не изменяются, а продукты окисления-восстановления остаются в растворе и не выделяются на электродах.

Нальем в один электродный сосуд раствор нитрита натрия, а в другой — подкисленный раствор перманганата калия, опустим в них платиновые электроды и соединим электролитическим мостиком (рис. 32).

Измеритель напряжения, подключенный к электродам, покажет определенную э. д. с. и переход электронов слева направо, от электрода с  $\text{KNO}_2$  к электроду с  $\text{KMnO}_4$ .

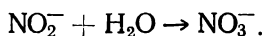
Переход электронов с электрода в растворе, содержащем ионы  $\text{NO}_2^-$ , говорит о том, что, по-видимому, ионы  $\text{NO}_2^-$  претерпевают превращение, в результате которого они отдают электроны и пе-

переходят в ионы с более высоким валентным состоянием азота. Таковыми могут быть только ионы  $\text{NO}_3^-$ :

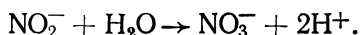


Для того чтобы составить уравнение электродной реакции, нужно воспользоваться электронно-ионным способом. Согласно этому способу в реакцию окисления или восстановления включаются только участвующие в реакции ионы, если они образуются при диссоциации сильного электролита, и молекулы слабых электролитов, в том числе и вода.

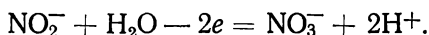
Сперва уравниваются количества атомов, изменяющих свое валентное состояние. В данном случае число атомов азота в правой и левой частях уравнения одно и то же. Далее следует уравнивать кислородные атомы. Это делается прибавлением или отниманием молекул воды (или ионов  $\text{OH}^-$  для щелочной среды)



Количества атомов N и O справа и слева от знака равенства одинаковы, но слева имеется избыточное количество атомов водорода. Припишем справа недостающее их количество в виде ионов водорода:

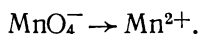


Знак равенства писать еще нельзя, так как сумма зарядов слева не равна сумме зарядов справа. Суммарный заряд справа равен  $[(-1) + (+2)] = +1$ , а слева  $(-1)$ . Нужно сделать так, чтобы заряд ионов слева был равен заряду ионов справа, это делается прибавлением или вычитанием электронов

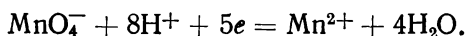
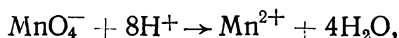
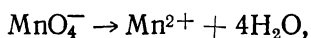


Заметьте, что вычитание электронов (отрицательный заряд) равносильно прибавлению положительного заряда.

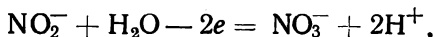
Если электроны переходят в сторону электрода, погруженного в раствор перманганата калия, то, следовательно, на электроде протекает реакция, при которой ион  $\text{MnO}_4^-$ , приобретая электроны, переходит в ион с более низким валентным состоянием марганца. В кислой среде это может быть только ион  $\text{Mn}^{2+}$ :



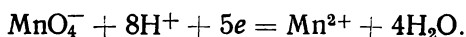
Далее составление уравнения осуществляем так:



На левом электроде проходит реакция окисления

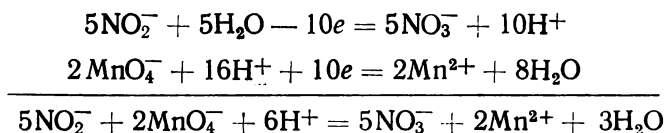


на правом реакция восстановления



Ион  $\text{MnO}_4^-$  — окислитель, ион  $\text{NO}_2^-$  — восстановитель.

Учитывая, что число принятых окислителем электронов должно равняться числу отданных восстановителем, и суммируя оба уравнения, получаем уравнение окисления-восстановления

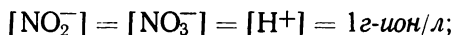


или в молекулярном виде

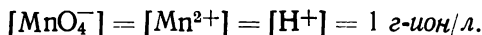


Величина потенциала каждого электрода может быть определена его сравнением с водородным электродом. Так как окислительно-восстановительные потенциалы зависят от концентраций, то такое сравнение принято проводить при концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных по 1 г-ион/л.

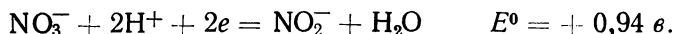
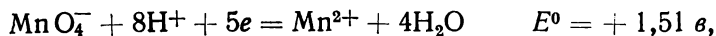
Например,  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  электрод должен содержать все ионы, участвующие в равновесии, в концентрации 1 г-ион/л:



то же для электрода  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ :



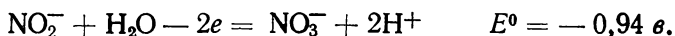
В таблице потенциалов (приложение 4) даны только потенциалы восстановления



В случае окислительно-восстановительных реакций направление реакции определяется направлением самопроизвольного перехода электронов с электрода, где их концентрация выше, на электрод, где их концентрация ниже.

Концентрация электронов выше на электроде, находящемся в растворе нитрита калия, поэтому на этом электроде при замкнутой

цепи процесс идет в сторону той реакции, которая освобождает электроны:



Следовательно, электродная реакция, характеризующаяся меньшей величиной потенциала ( $0,94 < 1,51$ ), переписывается в обратном направлении, при этом знак потенциала изменяется на обратный.

Реакция на электроде  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$  протекает в том направлении, в котором она написана в таблице потенциалов, так как этот электрод принимает электроны.

Суммируя одну самопроизвольно протекающую электродную реакцию и другую, протекающую под действием первой, получаем общее уравнение реакции, самопроизвольно протекающей в гальваническом элементе. Суммируя электродные потенциалы, находим э. д. с. элемента  $-0,94 + 1,51 = +0,57 \text{ в.}$  Положительное значение э. д. с. подтверждает возможность протекания реакции в целом.

В таблице восстановительных потенциалов (приложение 4) собраны вместе как восстановительные потенциалы металлов, так и восстановительные потенциалы реакций. В таблице дано около 330 реакций. При попарном сочетании этих реакций можно дать ответ на возможность протекания такого количества реакций, которое вычисляется по формуле числа сочетаний

$$C_{330}^2 = \frac{330 \cdot 329}{1 \cdot 2} \approx 55\,000.$$

Приводимая таблица потенциалов, таким образом, дает ответ на возможность протекания  $\sim 55\,000$  реакций окисления-восстановления.

Зависимость восстановительного потенциала от концентрации ионов определяется формулой Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}}.$$

Формулу лучше писать по-другому

$$E = E^0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_{\text{восст}}}{C_{\text{окисл}}},$$

где  $C_{\text{восст}}$  — концентрации тех ионов, которые написаны в уравнении электродной реакции после знака равенства, если реакция характеризуется восстановительным потенциалом. Концентрации ставятся в степени их стехиометрических коэффициентов.  $C_{\text{окисл}}$  — концентрации тех ионов, которые написаны перед знаком равенства, возведенные в степени их стехиометрических коэффициентов.



Например, для потенциала электрода  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-} = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-}^0 - \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}.$$

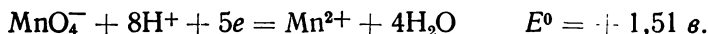
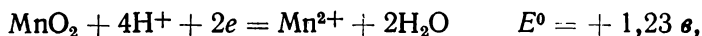
Для потенциала  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$

$$E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-} = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-}^0 - \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2}.$$

Окислительные свойства молекул или ионов (веществ, стоящих перед знаком равенства в уравнении реакции, приводимой в таблице восстановительных потенциалов) тем сильнее, чем больше их потенциалы по алгебраической величине.

Например, сравним  $\text{MnO}_2$  и  $\text{KMnO}_4$  как окислители в кислой среде.

Из таблицы находим



Потенциал второй реакции выше, значит ион  $\text{MnO}_4^-$  обладает более высокой способностью принимать электроны и он будет как окислитель сильнее и активнее действовать по сравнению с  $\text{MnO}_2$ .

Каждый ион или каждая молекула, находящиеся в уравнении реакции для восстановительного потенциала перед знаком равенства и имеющие большую алгебраическую величину его, играют роль окислителя по отношению к ионам или молекулам, имеющим меньшую его величину.

Знак разности потенциалов, т. е. знак э. д. с., характеризует направление процесса. Положительный знак э. д. с. соответствует процессу, который может протекать самопроизвольно, и сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала. Реакция, протекающая самопроизвольно, способна совершать работу и, как увидим в гл. 22, работа реакции численно равна изменению изобарно-изотермического потенциала.

Из таблицы потенциалов видно, что самый активный окислитель — фтор ( $E_{\text{F}^-/\text{F}_2}^0 = +2,87 \text{ в}$ ). Самый активный восстановитель — литий ( $E_{\text{Li}/\text{Li}^+}^0 = -3,03 \text{ в}$ ).

При переходе от фтора к йоду окислительная способность элементов падает (табл. 19).

Таблица 19

Электрод	Реакция	$E^0, \text{ в}$
$2\text{F}^-/\text{F}_2$	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	$+2,87$
$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	$+1,36$
$2\text{Br}^-/\text{Br}_2$	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	$+1,09$
$2\text{I}^-/\text{I}_2$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	$+0,54$

Определим, можно ли действием галогена на двухвалентное железо перевести его в трехвалентное состояние. Для железа



У фтора, хлора и брома потенциал выше потенциала  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = +0,77 \text{ в.}$

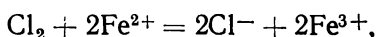
В прямом направлении возможна только реакция, отвечающая большей величине потенциала, например:



для железа в этих условиях возможна только обратная реакция

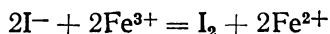


Общая реакция, которая протекает самопроизвольно

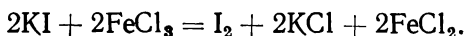


характеризуется э. д. с., равной  $1,36 - 0,77 = 0,59 \text{ в.}$

Положительное значение э. д. с. свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции. Таким образом, фтор, хлор и бром могут переводить двухвалентное железо в трехвалентное. Йод же в связи с низким значением его потенциала не способен осуществить такой переход. В случае с йодом возможна только противоположная реакция, в которой ионы  $\text{Fe}^{3+}$  будут окислителями для йодид-ионов:



или в молекулярном виде



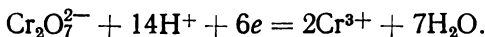
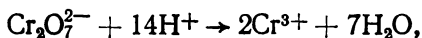
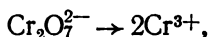
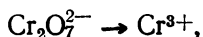
Часто возникает потребность определить, возможно ли взаимодействие каких-либо двух веществ в водном растворе. Рассмотрим несколько примеров.

1. Возможно ли взаимодействие ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ? Прежде всего следует установить, можно ли вообще реакцию взаимодействия написать. В ионе  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  хром находится в своем высшем валентном состоянии, и процесс может идти только в сторону его

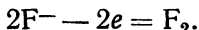
уменьшения, для чего ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  должны принимать электроны. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  не может быть превращен в ион с большим зарядом, этот ион также может только принимать электроны. Таким образом, реакция между этими двумя ионами принципиально невозможна.

2. Рассмотрим другой более сложный пример. Возможно ли взаимодействие фторид-иона с бихромат-ионом в кислой среде? Для написания реакций нужно хорошо знать свойства элементов и их соединений.

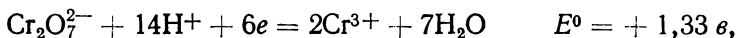
Бихромат калия в кислой среде, будучи окислителем, переходит в ион трехвалентного хрома  $\text{Cr}^{3+}$ . Составим уравнение реакции



Итак, бихромат-ион может выступать только в качестве окислителя. Для фторид-иона возможна только реакция

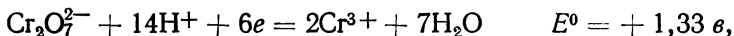


В одной реакции электроны принимаются, в другой отдаются, следовательно, окислительно-восстановительная реакция может быть написана. Обратимся к таблице потенциалов для выяснения возможности ее протекания



Потенциал второй реакции выше потенциала первой, следовательно, самопроизвольно может протекать только вторая реакция, а первая под действием последней — только в обратном направлении.

Возьмем вместо фторид-иона хлорид-ион. Из таблицы потенциалов находим



Потенциал второй реакции снова выше потенциала первой, поэтому в данных условиях в прямом направлении протекает только вторая реакция, а первая — в обратном направлении. Тем не менее, если к раствору бихромата калия прилить соляной кислоты,

начинается самопроизвольная реакция вытеснения свободного хлора и образования ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Противоречие теории с опытом объясняется тем, что  $E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 = +1,33$  в относится к раствору, в котором концентрации всех ионов равны по 1 г-ион/л. Вычислим  $E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$  для растворов с большей концентрацией ионов водорода, например для 2 н. раствора  $\text{HCl}$ . Воспользуемся формулой Нернста:

$$E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = E^0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_{\text{Cr}^{3+}}^2}{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot C_{\text{H}^+}^{14}}.$$

Пусть

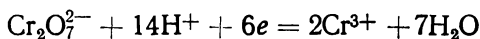
$$C_{\text{Cr}^{3+}} = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1 \text{ г-ион/л.}$$

В 2н. растворе  $\text{HCl}$   $C_{\text{H}^+} = 2 \text{ г-ион/л.}$

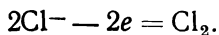
Поэтому

$$\begin{aligned} E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} &= 1,33 - \frac{0,058}{6} \lg \frac{1}{2^{14}} = \\ &= 1,33 - \frac{0,058}{6} \lg 2^{-14} = 1,33 - \frac{0,058 \cdot (-14)}{6} \lg 2 = \\ &= 1,33 + \frac{0,058 \cdot 14 \cdot 0,301}{6} = 1,33 + 0,04 = 1,37 \text{ в.} \end{aligned}$$

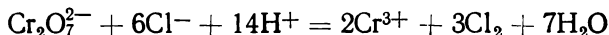
Итак, в 2н. растворе кислоты потенциал  $E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} > E_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}$  и в таком растворе реакция



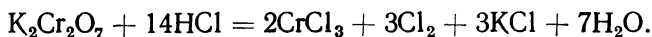
протекает в написанном направлении, тогда как вторая реакция возможна только в обратном направлении



Умножая стехиометрические коэффициенты второй реакции на 3, чтобы число принятых и отданных электронов было одинаковым, получаем уравнение самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции



или в молекулярном виде



Практически же потенциал  $E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$  может быть повышен на много увеличением концентрации ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Учет концентраций ионов при предсказании вероятности реакции следует проводить только в тех случаях, когда потенциалы двух сравниваемых реакций восстановления лежат очень близко; при разнице больше, чем в 0,1 в, о возможности окислительно-восстановительной реакции можно судить по стандартным потенциалам.

В заключение отметим, что использование восстановительного потенциала представляет собой частный случай использования изобарно-изотермических потенциалов. По изобарно-изотермическим потенциалам можно судить о возможности всех реакций при любых условиях. Восстановительные же потенциалы используются только при температуре 25°С и давлении 1 атм.

Л и т е р а т у р а: 3, 4, 10.

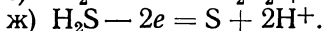
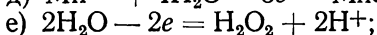
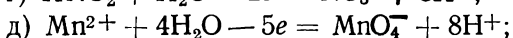
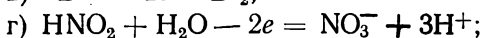
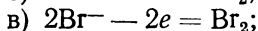
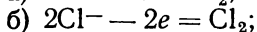
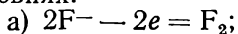
З а д а ч и: 151. Проанализируйте возможность взаимодействия перхлорат-иона  $\text{ClO}_4^-$  и перманганат-иона  $\text{MnO}_4^-$ .

152. Какой из ионов  $\text{MnO}_4^-$  или  $\text{ReO}_4^-$  более сильный окислитель?

153. В каком виде трехвалентное железо является более сильным окислителем — в виде иона  $\text{Fe}^{3+}$  или в виде  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ? Указанные ионы переходят в ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  соответственно.

154. В каком виде двухвалентный кобальт проявляет более сильные восстановительные свойства — в виде иона  $\text{Co}^{2+}$  или в виде иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ? В реакции указанные ионы переходят в  $\text{Co}^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  соответственно.

155. Можно ли использовать бихромат калия в качестве окислителя для осуществления следующих процессов при стандартных условиях:



156. Проанализируйте возможность взаимодействия перхлорат-иона  $\text{ClO}_4^-$  и двуокиси марганца (в кислой среде).

157. Возможна ли реакция между перманганатом калия и метиловым спиртом в кислой среде с образованием метана?

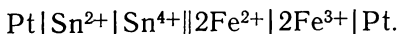
158. Возможна ли реакция между перманганатом калия и щавелевой кислотой  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в кислой среде с образованием углекислого газа?

159. Вычислите при стандартных условиях э.д.с. элемента, состоящего из  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$  электродов, и напишите уравнение самопроизвольно протекающей реакции.

## КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ И РАБОТА ПРОЦЕССА

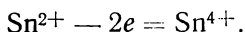
---

Рассмотрим гальваническую цепь, основанную на реакции окисления-восстановления, например:



Схематически цепь изображена на рис. 33.

Первоначально в левом стаканчике находится раствор  $\text{SnCl}_2$ , в который опущен платиновый электрод. В правом стаканчике платиновый электрод опущен в раствор  $\text{FeCl}_3$ . Стаканчики соединены электролитическим мостиком (раствор хлорида калия). При соединении электродов проводником в системе возникает электрический ток, причем электроны переходят от левого электрода к правому. На электроде, помещенном в  $\text{SnCl}_2$ , протекает реакция



На электроде, помещенном в  $\text{FeCl}_3$ ,



суммарная реакция

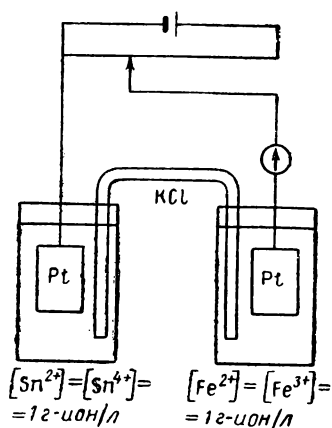
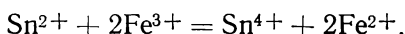


Рис. 33

Пока по цепи протекает электрический ток, система не находится в равновесии. В левом стаканчике концентрация ионов  $\text{Sn}^{2+}$  непрерывно уменьшается, а концентрация ионов  $\text{Sn}^{4+}$  возрастает, в правом стаканчике концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  уменьшается, а в левом  $\text{Fe}^{2+}$  возрастает. Чтобы было равновесие, можно поступить так: от внешнего источника напряжения на электроды подать напряжение, равное напряжению, имеющемуся в данный момент между электродами, но противоположное по знаку. В этом случае ток в системе перестанет течь.

Любым, возникшим в системе концентрациям  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  будет соответствовать свое строгое определенное напряжение внешнего источника тока, уравнивающее напряжение гальванического элемента.

Потенциал правого электрода равен

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2}.$$

В этом случае  $n=2$  и концентрации возведены в квадрат, так как в переходе  $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$  участвуют два электрона, а число принятых или отданных электронов должно быть одно и то же.

Для потенциала левого электрода аналогично имеем

$$E_2 = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Sn}^{2+}}}{C_{\text{Sn}^{4+}}}.$$

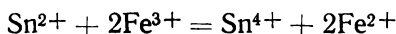
При равновесии потенциалы электродов становятся равными и через систему ток не течет  $E_1 = E_2$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}.$$

Откуда

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 &= \frac{RT}{2F} \left( \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} - \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \right) = \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}. \end{aligned}$$

Для процесса



константа равновесия выражается

$$K = \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}.$$

Поэтому

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 = \frac{RT}{2F} \ln K.$$

Электрод  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  — окислитель по отношению к электроду  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ . Обозначим

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = E_{\text{окисл}}^0, \text{ а } E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 = E_{\text{восст}}^0$$

и напишем предыдущее выражение в виде

$$E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K. \quad (127)$$

Разность  $E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0$  есть величина напряжения, возникающего в окислительно-восстановительной цепи; обозначим ее через  $E^0$ , тогда

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (128)$$

или

$$nE^0F = RT \ln K. \quad (129)$$

Произведение  $nE^0F$  — работа  $A$  элемента, поэтому

$$nE^0F = A = RT \ln K. \quad (130)$$

Из выведенных ранее термодинамических соотношений

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

следует, что

$$\Delta G^0 = -A. \quad (131)$$

Таким образом, изменение изобарно-изотермического потенциала в процессе численно равно работе, совершаемой химической реакцией.

Соотношение

$$-nE^0F = \Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (132)$$

позволяет вычислить изменения изобарно-изотермического потенциала, энтальпии, энтропии и константу равновесия электрохимического процесса по известным  $E^0$  и  $T$ . Для этого достаточно определить, по крайней мере, при двух температурах равновесные э. д. с. элемента.

Решая систему

$$\begin{cases} -nE_{T_1}^0F = \Delta H^0 - T_1 \Delta S^0 \\ -nE_{T_2}^0F = \Delta H^0 - T_2 \Delta S^0 \end{cases}$$

с двумя неизвестными  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , находят

$$\Delta H^0 = \frac{nF(E_2^0T_1 - E_1^0T_2)}{(T_2 - T_1)}. \quad (133)$$

Подставляя  $\Delta H^0$  в любое из двух уравнений, вычисляют  $\Delta S^0$ .

Для процессов, проходящих в растворах при комнатных температурах, изменение энтропии невелико, и член  $\Delta H^0$  намного превосходит член  $T\Delta S^0$ . Поэтому можно принять, что

$$\Delta G^0 \approx \Delta H^0,$$

и тогда формула (132) превращается в важную в практическом отношении формулу

$$nE^0F = -\Delta H^0. \quad (134)$$

Если энтальпия выражается в калориях, а э.д.с. — в вольтах, то подставляя  $F$ , равное 96 487 к, и учитывая, что  $1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал}$ , получаем



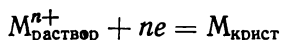
$$nE^0 \cdot 0,239 \cdot 96\,500 = -\Delta H^0,$$

$$23\,060 \cdot nE^0 = -\Delta H^0. \quad (135)$$

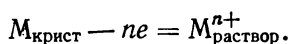
Стандартный электродный потенциал связан с изменением энтальпии в электродном процессе точно таким же соотношением

$$23\,060 \cdot nE^0 = -\Delta H^0.$$

Изменение энтальпии в электродном процессе можно рассчитать по закону Гесса. Электродный процесс



можно представить суммой нескольких других реакций. Для удобства рассуждений воспользуемся обратным процессом



Переход атома металла из кристаллической решетки в состояние гидратированного иона можно разбить на несколько стадий.

1. Атом металла переходит в газообразное состояние. Процесс этот называется сублимацией.

$$M_{\text{крист}} = M_{\text{газ}} \quad \Delta H_{\text{субл}}^0. \quad (I)$$

Энтальпия сублимации легко определяется по давлению пара металла при различных температурах. Для перевода атома из кристалла в газообразное состояние нужно затратить энергию и поэтому  $\Delta H_{\text{субл}}^0 > 0$ .

2. От атома, находящегося в газообразном состоянии, отрываются электроны и получается ион, также в газообразном состоянии. Этот процесс называется ионизацией. Изменение энтальпии в процессе определяется различными методами. Обычно  $\Delta H_{\text{иониз}}^0$  называют энергией ионизации. На отрыв электрона энергия затрачивается, поэтому  $\Delta H_{\text{иониз}}^0 > 0$

$$M_{\text{газ}} = M_{\text{газ}}^{n+} + ne \quad \Delta H_{\text{иониз}}^0. \quad (II)$$

3. Газообразный ион переводится в раствор, где ион гидратируется. Изменение энтальпии в этом процессе называется тепловой гидратации  $\Delta H_{\text{гидр}}^0$

$$M_{\text{газ}}^{n+} = M_{\text{раствор}}^{n+} \quad \Delta H_{\text{гидр}}^0. \quad (III)$$

В этом процессе выделяется тепло и  $\Delta H_{\text{гидр}}^0 < 0$ .

Сложим I, II и III процессы и соответствующие им энтальпии. В результате получится энтальпия электродного процесса, отвечающего восстановительному потенциалу:

$$\Delta H^0 = -(\Delta H_{\text{субл}}^0 + \Delta H_{\text{иониз}}^0 + \Delta H_{\text{гидр}}^0).$$

Произведем расчет электродных потенциалов щелочных металлов. В табл. 20 приведены термические данные и результаты расчета.

Таблица 20

Элемент	$\Delta H^{\circ}_{\text{субл}}$ кал/г-атом	$\Delta H^{\circ}_{\text{иониз}}$		$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}$ кал/г-ион	$\Delta H^{\circ}$ , кал	$\Delta H^{\circ} - \Delta H^{\circ}_{\text{водорода}}$ кал	$E^{\circ}$ , в	
		эв	кал/г-атом				вычислено	по таблице
H	51 610*	13,54	312 270	—256 000	—107 880	—	—	0,00
Li	38 440	5,37	123 850	—121 000	—41 290	66 590	—2,89	—3,03
Na	25 800	5,09	117 390	—98 000	—45 190	62 690	—2,72	—2,71
K	21 490	4,32	115 780	—94 000	—43 270	64 610	—2,80	—2,93
Rb	19 510	4,19	96 630	—74 000	—42 140	65 740	—2,85	—2,93
Cs	18 410	3,86	89 020	—63 000	—44 430	63 450	—2,75	—2,91

\* Для водорода используются не энтальпия сублимации, а энергия диссоциации молекулы водорода на атомы, численно равная энергии связи атомов в молекуле водорода (103 220 кал/моль). Так как расчет ведется на один атом, то берется половина энергии связи.

Обычно энергии ионизации выражают в электрон-вольтах (эв), 1 эв = 23 063 кал.

Так как стандартный водородный потенциал считается равным нулю, то и  $\Delta H^{\circ}$  для водородного потенциала следует также принять равным нулю. Тогда разность  $\Delta H^{\circ} - \Delta H^{\circ}_{\text{водород}}$  будет энтальпией электродного процесса по сравнению с энтальпией электродного процесса водородного электрода, которая и будет отвечать стандартному потенциалу металла по сравнению с водородным электродом.

Так, для лития

$$\Delta H^{\circ} - \Delta H^{\circ}_{\text{водорода}} = -41\,290 - (-107\,880) = 66\,590 \text{ кал.}$$

Подставляя это число в формулу (135), находим электродный потенциал лития

$$E = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta H^{\circ}_{\text{водорода}}}{23\,060 \cdot n} = - \frac{66\,590}{23\,060 \cdot 1} = -2,89 \text{ в.}$$

Значения вычисленных потенциалов несколько отличаются от табличных, что объясняется тем, что в расчете не принималось во внимание изменение энтропии, так и тем, что проводилось суммирование трех значений энтальпии, каждое из которых могло вносить свою определенную ошибку. Особенно ненадежны данные по теплотам гидратации, которые нельзя получить экспериментально и которые вычисляются приближенно на основе теоретических допущений. Для лития, например, теплоты гидратации,

вычисленные различными авторами, заключены между 120 000 и 136 000 кал/г-ион. В табл. 20 даны наиболее достоверные величины  $\Delta H_{\text{гидр}}^0$ .

Теперь должно стать понятным, почему в ряду напряжений и в таблицах восстановительных потенциалов литий является самым сильным восстановителем, хотя по положению в периодической системе литий среди щелочных металлов должен обладать самыми слабыми восстановительными свойствами. Тот факт, что электродный потенциал лития более отрицателен по сравнению с электродным потенциалом натрия, объясняется значительной величиной энергии гидратации.

Из табл. 20 видно, что энтальпии сублимации, ионизации и гидратации при переходе от лития к цезию понижаются, что находится в согласии с характером изменений свойств в группе элементов периодической системы. Этого нельзя сказать об электродных потенциалах, что объясняется тем, что складываются энтальпии с различными знаками, а сами потенциалы не слишком сильно отличаются друг от друга. Однако характер изменения вычисленных потенциалов точно соответствует принятым табличным значениям. Расположив элементы по вычисленным электродным потенциалам, получим ту же последовательность, что и в ряду напряжений: Li—Rb—K—Na.

Электродные потенциалы галогенов рассчитываются из других данных. Процесс



можно разбить на следующие стадии.

1. Диссоциация молекулы на атомы. Изменение энтальпии при диссоциации в расчете на атом  $\Delta H_{\text{дисс}}^0$  численно равно половине энергии связи атомов в молекуле.  $\Delta H_{\text{дисс}}^0 > 0$ .

2. Захват атомом электрона и превращение его в отрицательно заряженный газообразный ион. Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, носит название «средство к электрону». Обозначим изменение энтальпии в этом процессе  $\Delta H_{\text{средст}}^0$ . Так как энергия выделяется, то  $\Delta H_{\text{средст}}^0 < 0$ .

3. Гидратация иона, которой отвечает энтальпия гидратации,  $\Delta H_{\text{гидр}}^0 < 0$ .

Изменение энтальпии для процесса в целом равно сумме энтальпий отдельных стадий:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{дисс}}^0 + \Delta H_{\text{средст}}^0 + \Delta H_{\text{гидр}}^0.$$

В табл. 21 приведены термические данные для расчета потенциалов галогенов.

Таблица 21

Эле- мент	Энергия связи		$\Delta H^\circ_{\text{дисс.}}$ кал/г-атом	$\Delta H^\circ_{\text{сродст.}}$		$\Delta H^\circ_{\text{гидр.}}$ кал/г-ион	$\Delta H^\circ_{\text{кал/г-ион}}$	$\Delta H^\circ_{\text{—}}$ $-\Delta H^\circ_{\text{водорода}}$ кал	$E^\circ, \text{ в}$	
	эв/моль	кал/г-моль		эв/г-атом	кал/г-атом				вычислено	по таблице
H	4,48	103 220	51 610	13,54*	312 270	—256 000	—107 880	0	0	0
F	2,20	51 200	25 600	—3,94	—90 870	—113 000	—178 270	—70 390	3,05	2,87
Cl	2,48	57 200	28 600	—3,70	—85 330	—79 000	—135 730	—27 850	1,21	1,36
Br	1,97	45 430	22 720	—3,64	—83 950	—72 000	—133 230	—25 350	1,10	1,09
I	1,54	35 520	17 760	—3,30	—76 110	—63 000	—121 350	—13 470	0,58	0,54

\* Для водорода используется не «средство к электрону», а энергия ионизации.

При переходе от фтора к йоду вниз по группе периодической системы электродные потенциалы галогенов понижаются. У фтора самый высокий электродный потенциал, характеризующий его как самого сильного окислителя, хотя энергия связи в молекуле фтора меньше (!) энергии связи в молекуле хлора, а сродство к электрону понижается от фтора к йоду. Столь высокий потенциал фтора объясняется крайне высокой теплотой гидратации ионов фтора. Теплота гидратации зависит от радиусов катионов и анионов, уменьшаясь с их ростом.

Формулы (132) и (134) могут быть использованы для расчета процессов электролиза расплавленных солей и щелочей по термодинамическим характеристикам (приложение). Например, подсчитаем напряжение, необходимое для разложения (потенциал разложения) расплавленной гидроокиси натрия. Электролиз этого вещества теоретически протекает по схеме



на катоде:  $4\text{Na}^+ + 4e = 4\text{Na},$

на аноде:  $4\text{OH}^- + 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2,$

общая реакция:  $4\text{Na}^+ + 4\text{OH}^- = 4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2.$

В молекулярной форме реакция записывается



Пользуясь законом Гесса по энтальпиям образования воды и гидроокиси натрия, определим изменение энтальпии в процессе разложения гидроокиси натрия на металлический натрий, воду и кислород:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 2\Delta H^0_{\text{обр. H}_2\text{O}_{\text{газ}}} - 4\Delta H^0_{\text{обр. NaOH}_{\text{жидк}}} = \\ &= 2 \cdot (-57\,800) - 4 \cdot (-100\,350) = 285\,800 \text{ кал}, \end{aligned}$$

откуда по формуле (134)

$$E^0 = \frac{285\,800}{23\,060 \cdot 4} = \frac{285\,800}{92\,240} = 3,10 \text{ в.}$$

Реакция разложения гидроокиси натрия\* на кислород, натрий и воду сопровождается увеличением энтальпии и согласно принципу Бертелло — Томсона не может протекать самопроизвольно. Чтобы эта реакция протекала, нужно затратить определенную работу. В рассмотренном примере мы предполагали, что работа численно равна изменению энтальпии. В действительности же работа численно равна изменению изобарного потенциала, поэтому использование изобарного потенциала должно дать более точное значение потенциала разложения. Произведем соответствующий расчет:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0,$$

$$\Delta H^0 = 285\,800 \text{ кал},$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= 4S_{\text{Na крист}}^0 + 2S_{\text{H}_2\text{O газ}}^0 + S_{\text{O}_2, \text{газ}}^0 - 4S_{\text{NaOH жидк}}^0 = \\ &= 4 \cdot 12,28 + 2 \cdot 45,10 + 49,00 - 4 \cdot 17,62 = 117,84 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \\ \Delta G^0 &= 285\,800 - 117,84 \cdot T. \end{aligned}$$

Рассчитаем  $\Delta G^0$  при  $300^\circ\text{C}$ :

$$\Delta G_{573}^0 = 285\,800 - 117,84 \cdot 573 = 285\,800 - 67\,522 = 218\,278 \text{ кал}.$$

Потенциал разложения при этой температуре равен

$$E_{573}^0 = \frac{218\,278}{23\,060 \cdot 4} = 2,37 \text{ в}.$$

Посмотрим, как влияет температура на потенциал разложения. Рассчитаем  $\Delta G^0$  и  $E^0$  при  $400^\circ\text{C}$ :

$$\Delta G_{673}^0 = 285\,800 - 117,84 \cdot 673 = 285\,800 - 79\,306 = 206\,494 \text{ кал},$$

$$E_{673}^0 = \frac{206\,494}{23\,060 \cdot 4} = 2,24 \text{ в}.$$

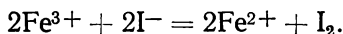
С ростом температуры потенциал разложения понижается. Он станет равным нулю при температуре, когда  $\Delta G^0$  станет равным нулю. При этой температуре реакция начинает осуществляться самопроизвольно и для ее проведения не нужно прикладывать внешнее напряжение и расходовать работу.

Л и т е р а т у р а: 3, 4, 8, 10.

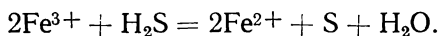
**Задачи: 160.** Вычислите константу равновесия реакции металлического цинка с раствором медного купороса.

**161.** Вычислите константу равновесия реакции металлического цинка с раствором азотнокислого серебра.

**162.** Вычислите константу равновесия реакции



**163.** Вычислите константу равновесия реакции



**164.** Составьте уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с сернокислым железом  $\text{FeSO}_4$  в кислой среде ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и вычислите константу равновесия.

**165.** Составьте уравнение реакции, возможной в водном растворе солей  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$ . Вычислите константу равновесия.

**166.** Составьте уравнение реакции, возможной в системе  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{HAsO}_2$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , и вычислите константу равновесия.

**167.** Рассчитайте электродный потенциал серебра по следующим приближенным данным:

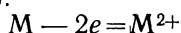
$$\Delta H^{\circ}_{\text{субл}} = 67\,000, \Delta H^{\circ}_{\text{иониз}} = 174\,000, \Delta H^{\circ}_{\text{гидр}} = -111\,000 \text{ кал.}$$

Для водородного электрода примите

$$0,5\Delta H^{\circ}_{\text{дисс}} = 52\,000, \Delta H^{\circ}_{\text{иониз}} = 312\,000, \Delta H^{\circ}_{\text{гидр}} = -256\,000.$$

**168.** Рассчитайте электродные потенциалы кальция, стронция и бария.

Вычислите по закону Гесса потенциал ионизации для процесса отрыва двух электронов:



и переведите электрон-вольты в калории.

Энтальпии сублимации и гидратации составляют

Металл	$\Delta H^{\circ}_{\text{иониз (I)}}$ $M - e = M^{+}, \text{ эв}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{иониз (II)}}$ $M^{+} - e = M^{2+}, \text{ эв}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{субл}}$ кал/г-атом	$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}$ кал/г-ион
Ca	6,25	11,87	42 300	—375 000
Sr	5,68	10,86	39 100	—338 000
Ba	5,21	9,96	41 700	—312 000

Термические данные для водорода возьмите из табл. 20. Для удобства проведения расчетов составьте таблицу по образцу табл. 20.

Сравните вычисленные результаты с табличными (приложение 4). Как изменяются электродные потенциалы при переходе от кальция к барию? Какой элемент проявляет более сильные металлические свойства? Чем объясняется, что в ряду напряжений кальций занимает место перед натрием?

**169.** Вычислите напряжение разложения расплавленной гидроокиси калия. Влиянием температуры пренебрегите.

**170.** Вычислите напряжение, необходимое для разложения расплавленной гидроокиси калия при 400 и 500°C. Определите температуру, выше которой возможно самопроизвольное разложение щелочи.

**171.** Выведите формулу температурной зависимости напряжения разложения расплавленной соли или щелочи.

**172.** Выведите зависимость напряжения разложения хлористого магния от температуры. Вычислите напряжение, необходимое для разложения хлористого магния при 800 и 1000°K. Какова температура самопроизвольного разложения соли?

## ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

Термодинамика — наука о взаимных переходах различных форм энергии. Хотя химическая термодинамика изучает термодинамические изменения в химических реакциях и в фазовых переходах, законы термодинамики, выведенные из наблюдений природных явлений, полностью к ней применимы. Два закона термодинамики столь же важны для познания природы, как, скажем, законы Ньютона, ставшие в настоящее время очевидными для всех образованных людей. Однако законы термодинамики, как таковые, менее известны, хотя, по-видимому, многие о них знают или догадываются о их существовании.

Первый закон термодинамики является следствием закона сохранения энергии и вещества, впервые сформулированного М. В. Ломоносовым. Ломоносов за 40 лет до Лавуазье писал, что «все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается у чего-то другого. Сколько материи прибавляется к какому-либо телу, столько же теряется у другого. Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правила движения».

Первый закон термодинамики утверждает, что в изолированной системе количество энергии остается постоянным, несмотря на то, что различные виды энергии могут превращаться друг в друга. Если некоторая система теряет энергию, то в окружающей среде происходит соответствующее увеличение энергии, но если рассматривать новую систему, включающую в себя предыдущую, то в этой системе общее количество энергии остается величиной постоянной. Закон Гесса — это частный случай 1-го закона термодинамики. Другая формулировка первого закона: «Невозможно найти способ, получить работу без затраты соответствующего количества энергии». За всю историю человечества еще никто не построил вечного двигателя.

Математическое выражение первого закона термодинамики вытекает из постоянства количества внутренней энергии, содержащейся в изолированной системе. В любом процессе изменение количества энергии ( $\Delta U = U_2 - U_1$ ) системы равно количеству сообщенной системы теплоты  $Q$  минус количество работы  $A$ , совершенной системой

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A. \quad (136)$$

Вводимая в систему теплота увеличивает энтальпию тела на величину  $\Delta H = H_2 - H_1$ . Работа расширения выражается через про-



изведение давления на изменение объема  $A = p \cdot \Delta V$ . Откуда получаем хорошо знакомую нам формулу (42)

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

или

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Второй закон термодинамики, если привести следующую его формулировку: «Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу; самопроизвольно проходит лишь обратный процесс», кажется очевидным — теплота может самопроизвольно переходить только в одном направлении.

Можно с полным основанием утверждать, что второй закон также открыт Ломоносовым. В работе «Размышления о причине теплоты и холода» он писал о невозможности самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему: «Холодное тело, погруженное в тело  $A$ , не может воспринять бо́льшую степень теплоты, чем какую имеет  $A$ ».

Закон о направлении самопроизвольного перехода теплоты позволил вывести правила о протекании любых других самопроизвольных процессов, в том числе и химических реакций. Из второго закона вытекает много следствий, важных для химической термодинамики. При поглощении системой некоторого количества тепла  $Q$  при температуре  $T$  энтропия системы возрастает на величину, равную

$$S = \frac{Q}{T}.$$

В необратимом процессе поглощенная системой теплота превращается в так называемую связанную энергию  $TS$ . Количество связанной энергии есть то количество энергии, которое не может быть использовано для производства работы. Разность между полной внутренней энергией системы  $H$  и общим количеством связанной энергии  $TS$  называется изобарно-изотермическим потенциалом  $G$

$$G = H - TS. \quad (137)$$

При переходе из одного состояния в другое изменение изобарно-изотермического потенциала вычисляется по уже известной нам формуле

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

Если  $\Delta G < 0$ , то процесс протекает самопроизвольно; если  $\Delta G > 0$ , процесс не может идти самопроизвольно и для его проведения нужно приложить работу.

Первый и второй законы термодинамики имеют дело с изменениями энергии и энтропии, третий закон термодинамики связан с их абсолютным значением.

Третий закон термодинамики говорит, что энтропии всех чистых кристаллических веществ при приближении к  $0^{\circ}\text{K}$  стремятся к нулю. Это значит, что при абсолютном нуле градусов система наиболее совершенна, упорядоченна. В ней отсутствуют движение атомов и молекул. С ростом температуры начинается движение атомов и молекул, порядок нарушается, степень совершенства системы уменьшается, а энтропия возрастает.

Можно удивляться гениальности Ломоносова, ибо закон, который связывают с именами Нернста и Планка, на самом деле был обоснован им.

Ломоносов писал, что «величайший холод в теле — абсолютный покой материи. Если есть хоть где-либо малейшее движение, то есть и теплота». Ломоносов впервые ввел понятие о полном покое в веществе при абсолютном холоде, т. е. это равнозначно понятию полного порядка в системе при абсолютном нуле температуры.

Третий закон термодинамики очень важен для химика. Поэтому следующая глава посвящена использованию его в расчетах некоторых практических задач.

Л и т е р а т у р а: 3, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 19.

## ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

---

Первые два закона термодинамики отличаются от третьего своей универсальностью. Третий закон термодинамики особенно важен для химической термодинамики.

Энтропия есть мера беспорядка системы. При понижении температуры теплоемкости всех веществ понижаются, так как при этом замедляется движение атомов в кристаллической решетке. А это значит, что в системе возрастает порядок и энтропия системы понижается. Спрашивается, каков же предел понижения теплоемкости, роста порядка и уменьшения энтропии? При какой температуре этот предел достигается?

Энтропия связана с вероятностью состояния системы формулой

$$S = R \ln W.$$

При приближении температуры системы к  $0^\circ\text{K}$  система переходит в состояние с наименьшей энергией. В этом состоянии прекращаются все виды движения атомов и молекул. Таким состоянием с наименьшей энергией может быть только одно, и поэтому вероятность существования такого состояния равна единице. Следовательно

$$S_0^0 = R \ln W = R \ln 1 = 0.$$

Таким образом, абсолютная величина энтропии идеального кристалла равна нулю при  $0^\circ\text{K}$ . Это и есть сущность третьего закона термодинамики. Следовательно, при  $0^\circ\text{K}$  имеет место полный порядок в расположении молекул. Эти представления о состоянии твердого тела при абсолютном нуле идеализированы, так как вносимые тепловым движением молекул несовершенства кристаллической решетки сохраняются, «замораживаются» до самых низких температур и вносят вклад в энтропию, делая ее не равной нулю при  $0^\circ\text{K}$ . Есть и другая, более важная причина неравенства нулю энтропии при  $0^\circ\text{K}$  у некоторых веществ.

В кристаллах простых веществ, например металлов или галогенов и т. п., атомы располагаются в кристаллической решетке регулярно и все находятся в окружении одного и того же числа соседей. При охлаждении до  $0^\circ\text{K}$  энтропия таких веществ стремится к нулю.

Кристаллы веществ, молекулы которых состоят из двух атомов, могут иметь различное взаимное расположение атомов. Атомы двух видов могут располагаться совершенно беспорядочно по отно-

шению друг к другу (рис. 34, а) или же взаимно строго чередуясь (рис. 34, б).

Для большинства веществ характерно именно второе и происходит это по следующим причинам. Возьмем, например, кристалл йодистого водорода HI. Ион йода по размерам значительно пре-

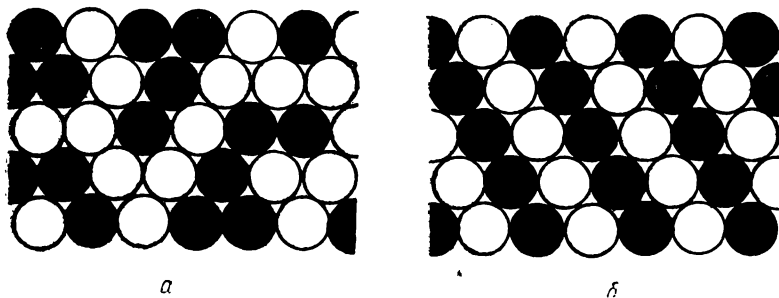


Рис. 34

восходит ион водорода и кристаллическая решетка, по-видимому, должна состоять из слоев молекул, подобных нарисованным на рис. 35.

Трудно представить, чтобы в отдельных местах решетки мог произойти обмен атомами, это не осуществимо из-за различных размеров атомов. Даже если рассматривать кристалл фтористого водорода, то и здесь наблюдается строгое чередование атомов фтора и водорода, хотя размерный фактор делает вероятным обмен местами между атомами фтора и водорода. Однако этого не происходит, так как атом водорода обладает значительными валентными силами, оставшимися не использованными полностью после взаимодействия с атомом фтора и за счет этих сил (водородная связь) каждый атом водорода

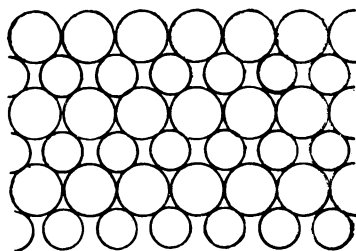


Рис. 35

стремится находиться в окружении атомов фтора. Поэтому у кристаллов веществ типа галогенидов при нуле градусов должен быть полный порядок в расположении атомов и  $S_0^0 = 0$ , что и подтверждается экспериментально. Иное дело, когда кристалл состоит из двухатомных молекул, атомы которых близки по размерам и при образовании молекулы валентные силы каждого атома полностью исчерпываются другим атомом. Тогда дополнительное взаимодействие с другими атомами невозможно, и молекулы такого вещества располагаются беспорядочно в кристаллической решетке. К числу

таких веществ относится окись углерода, молекулы которой образуют кристаллическую структуру типа



Если бы молекулы распределялись в кристалле в порядке чередования атомов углерода и кислорода



то такое состояние могло быть только одним и энтропия при  $0^\circ\text{K}$  равнялась бы нулю.

Предположим, кристалл окиси углерода представляет собой 1 г-мол вещества, т. е. состоит из  $N$  молекул. По теории вероятности число возможностей  $W$  беспорядочного расположения молекул равно  $2^N$  и  $W=2^N$ .

Поэтому

$$S = k \cdot \ln(2^N) = k \cdot N \cdot \ln 2 = R \cdot \ln 2 = 1,99 \cdot 2,303 \cdot 0,301 = \\ = 1,379 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Итак, при полном порядке расположения молекул CO

$$S_0^0 = 0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при полном беспорядке

$$S_0^0 = 1,38 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Экспериментальное определение дает значение, хорошо согласующееся с рассчитанным

$$S_0^0 = 1,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

В кристалле окиси углерода большинство молекул беспорядочно распределено по отношению друг к другу. В то же время то, что энтропия окиси углерода не достигает значения  $1,38 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $0^\circ\text{K}$ , свидетельствует о некоторой доле упорядоченности, возникающей из-за небольшого различия в размерах атомов и некоторого взаимодействия атомов углерода и кислорода соседних молекул.

При несимметричном распределении связей в молекуле число способов расположения молекул также становится больше единицы. Так, в молекуле воды связи  $\text{O}-\text{H}$  находятся под углом  $105^\circ$  и это приводит к тому, что для воды  $S_0^0 = 0,81 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

У водорода была обнаружена значительная величина энтропии. Затем стало известным, что водород состоит из орто- и параводорода, отличающихся положением ядерных осей в молекуле.

Очень важно, чтобы энтропия отвечала равновесному состоянию тела при  $0^\circ\text{K}$ . Из-за «замораживания» добиться такого состояния практически невозможно. Поэтому избыточная энтропия

Так как при  $0^\circ\text{K}$  энтропия чистого кристалла равна нулю, то мы имеем нуль отсчета значения энтропии и можем вычислить абсолютную энтропию при любой другой температуре. Для этого нужно иметь данные о теплоемко-

В гл. 4 было показано, что изменение энтальпии при нагревании 1 моля вещества от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$  равно площади под кривой теплоемкости между этими температурами

$$\Delta H^0 = H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 dT. \quad (44)$$

Кривая  $abdf$  (рис. 36) показывает зависимость теплоемкости от температуры. Изменение энтальпии при нагревании вещества от температуры  $T_a$  до температуры  $T_f$  равно площади под этой кривой

$$H_{T_f} - H_{T_a} = \text{площадь под } T_a \text{ abdf } T_f = \int_{T_a}^{T_f} C_p dT.$$

161

$$S_{T_a a f T_f} = \frac{1}{2} (T_a a + T_f f) (T_a T_f) = \frac{1}{2} (C_a + C_f) (T_f - T_a) = \\ = \frac{1}{2} (C_a + C_f) \Delta T.$$

Более точные результаты получатся, если температурный интервал  $T_a T_f$  разбить на две части и сложить площади двух трапеций. Еще точнее получится результат, если разбить  $T_a T_f$  на три части. Тогда

$$S_{T_a a b d f T_f} = S_{T_a a b T_b} + S_{T_b b d T_d} + S_{T_d d f T_f} = \\ = \frac{C_a + C_b}{2} (T_b - T_a) + \frac{C_b + C_d}{2} (T_d - T_b) + \frac{C_d + C_f}{2} (T_d - T_f).$$

Обозначим

$$(T_b - T_a) = (T_d - T_b) = (T_f - T_d) = \Delta T,$$

тогда

$$S_{T_a a b d f T_f} = \Delta T \left( \frac{C_a}{2} + \frac{C_b}{2} + \frac{C_b}{2} + \frac{C_d}{2} + \frac{C_d}{2} + \frac{C_f}{2} \right) = \\ = \Delta T \left( \frac{C_a}{2} + C_b + C_d + \frac{C_f}{2} \right) = (C_b + C_d) \Delta T + \frac{C_a + C_f}{2} \Delta T.$$

Самый точный результат получится, если температурный интервал  $T_a T_f$  разбить на бесконечно большое число бесконечно малых температурных интервалов  $\Delta T = dT$  и просуммировать площади этих бесконечно малых трапеций. В высшей математике такая операция называется интегрированием

$$H_{T_f} - H_{T_a} = \int_{T_a}^{T_f} C_p dT.$$

На практике достаточно бывает разбить температурный интервал на участки по  $5-10^\circ$  в зависимости от кривизны кривой теплоемкости. При очень сильном изменении теплоемкости от температуры площадь отдельных участков определяется разбиением на интервалы в  $1^\circ$ .

Из разобранного примера видно, как практически поступить при проведении графического интегрирования: следует разбить весь температурный интервал на желаемое число частей по  $\Delta T$  градусов в каждом, просуммировать все теплоемкости, отвечающие каждому интервалу, за исключением первой и последней и сумму умножить на число градусов в  $\Delta T$ . К этой сумме прибавить первую и последнюю теплоемкости, поделенные на два и умноженные на  $\Delta T$ . Если интегрирование начинается с  $0^\circ\text{K}$ , то на  $\Delta T$  умножается только половина последней теплоемкости.

На рис. 37 и в табл. 22 дана зависимость теплоемкости закиси никеля NiO от температуры.

Предположим, что кривая теплоемкости является прямой. Тогда

$$H_{298,15} - H_0 = \frac{10,59}{2} \cdot 298,15 = 1579 \text{ кал.}$$

Таблица 22

Т°, К	$C_p, \text{кал/моль} \times \text{град}$	$\frac{C_p}{T}$
0	0,0	0,0
10	0,009	0,00090
20	0,049	0,00245
30	0,165	0,00550
40	0,383	0,00958
50	0,754	0,01508
60	1,17	0,01950
70	1,69	0,02414
80	2,24	0,02800
90	2,80	0,03111
100	3,36	0,03360
110	3,92	0,03564
120	4,46	0,03717
130	4,97	0,03823
140	5,47	0,03907
150	5,96	0,03973
160	6,40	0,04000
170	6,82	0,04012
180	7,20	0,04000
190	7,57	0,03984
200	7,93	0,03965
210	8,26	0,03933
220	8,58	0,03900
230	8,89	0,03865
240	9,17	0,03821
250	9,44	0,03836
260	9,70	0,03731
270	9,95	0,03685
280	10,20	0,03643
290	10,42	0,03593
298,15	10,59	0,03552

Разобьем температурный интервал 0—298,15° на две части при температуре 150°К. Тогда

$$\begin{aligned} H_{298,15} - H_0 &= (H_{150} - H_0) + \\ &+ (H_{298,15} - H_{150}) = \\ &= \frac{C_{p,150}}{2} \cdot 150 + \\ &+ \frac{C_{p,150} + C_{p,298,15}}{2} (298,15 - \\ &- 150) = \frac{5,96}{2} \cdot 150 + \\ &+ \frac{5,96 + 10,59}{2} \cdot 148,15 = \\ &= 447 + 1226 = 1673 \text{ кал.} \end{aligned}$$

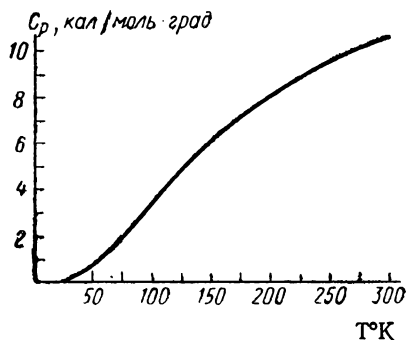


Рис. 37

Разобьем температурный интервал на три участка с температурами 100 и 200°К. Тогда

$$\begin{aligned} H_{298,15} - H_0 &= (H_{100} - H_0) + (H_{200} - H_{100}) + (H_{298,15} - H_{200}) = \\ &= \frac{C_{p,100}}{2} \cdot 100 + \frac{C_{p,200} + C_{p,100}}{2} \cdot 100 + \frac{C_{p,298,15} + C_{p,200}}{2} \cdot 98,25 = \end{aligned}$$



$$= C_{p,100} \cdot 100 + \frac{C_{p,200}}{2} \cdot 100 + \frac{C_{p,298,15} + C_{p,200}}{2} \cdot 98,25 =$$

$$= 336 + 397 + 901 = 1634 \text{ кал.}$$

Разобьем температурный интервал на участки по  $50^\circ$

$$H_{298,15} - H_0 = (H_{250} - H_0) + (H_{298,15} - H_{250}) =$$

$$= (C_{p,50} + C_{p,100} + C_{p,150} + C_{p,200}) \cdot 50 + \frac{C_{p,250}}{2} \cdot 50 +$$

$$+ \frac{C_{p,298,15} + C_{p,250}}{2} \cdot 48,15 = (0,754 + 3,36 + 5,96 + 7,93) \cdot 50 +$$

$$+ \frac{9,44}{2} \cdot 50 + \frac{10,59 + 9,44}{2} \cdot 48,15 = 900 + 236 + 482 = 1618 \text{ кал.}$$

Разбив на интервалы по  $20^\circ$ , получаем

$$H_{298,15} - H_0 = \left( \sum_{20}^{260} C_p \right) \cdot 20 + \frac{C_{p,280}}{2} \cdot 20 + \frac{C_{p,280} + C_{p,298,15}}{2} \cdot 18,15 =$$

$$= (0,049 + 0,383 + 1,17 + 2,24 + 3,36 + 4,46 + 5,47 + 6,40 + 7,20 +$$

$$+ 7,93 + 8,58 + 9,17 + 9,70) \cdot 20 + \frac{10,20}{2} \cdot 20 + \frac{10,20 + 10,59}{2} \cdot 18,15 =$$

$$= 1322 + 102 + 189 = 1613 \text{ кал.}$$

Читателю предлагается самому провести операцию графического интегрирования, разбив кривую на участки по  $10^\circ$ . При этом также будет получено число 1613 кал, принятое в справочной литературе. Точность такого рода определений составляет  $\pm 1\%$ , т. е. ошибка может быть равна  $\pm 15$  кал. Таким образом, даже разбив весь температурный интервал на участки по  $50^\circ$ , получаем результат, укладывающийся в границы ошибок опыта.

Графическое интегрирование можно осуществить еще проще. Нарисуйте на кальке (бумага должна иметь везде одинаковую толщину) кривую  $abdf$  (рис. 36) и ножницами вырежьте фигуру  $T_{a,bdf}T_f$ . Взвесьте на аналитических весах эту фигуру. Вырежьте из той же бумаги квадрат, площадь которого будет соответствовать такому изменению энтальпии, которое получится умножением длины одной стороны, выраженной в единицах теплоемкости, на длину другой стороны, выраженной в градусах (рис. 36). Взвесив этот квадрат, определяем величину  $\Delta H$ , приходящуюся на единицу веса бумаги. Умножая эту величину на вес всей фигуры, находим искомое изменение энтальпии. Способ этот менее точен и зависит от однородности используемой бумаги.

Освоив технику графического интегрирования, перейдем к основному интересующему нас вопросу — вычислению энтропии из

данных по теплоемкости. Определим энтропию закисы никеля при 298,15°K, используя уже приведенные в табл. 22 теплоемкости.

Изменение энтропии в процессе, совершающемся при постоянной температуре, равно (гл. 17)

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} \quad (108)$$

Изменение энтропии в процессе, проходящем не при постоянной температуре, а при непрерывно изменяющейся, как это имеет место при нагревании вещества, можно вычислить тем же способом графического интегрирования. Площадь под кривой теплоемкости делится на элементарные площади и для каждой подсчитывается изменение энтальпии. Разделив такое элементарное изменение энтальпии на температуру, среднюю между температурами начала и конца элементарного интервала температур, получим изменение энтропии при нагревании вещества в элементарном интервале температур  $\Delta T$ . Просуммировав все частные от деления, получим изменение энтропии в интересующем нас интервале температуры. Проще можно поступить следующим образом: разделить все теплоемкости на соответствующие им температуры и далее графическое интегрирование (в данном случае уже числовое интегрирование) проводить точно так же, как и с изменениями энтальпии. Практически для вычисления изменения энтропии при нагревании вещества от одной температуры до другой, если известен ход теплоемкости, следует поступить так: разбить весь интервал на желаемое число частей по  $\Delta T$  градусов (5—10°), определить по графику теплоемкости, отвечающие каждой температуре, значения теплоемкости разделить на соответствующие им температуры, просуммировать частные от деления, за исключением первой и последней, сумму умножить на число градусов в  $\Delta T$ , к этой сумме прибавить полусумму первого и последних частных, умноженную на  $\Delta T$ . Если интегрирование начинается с 0°K, то на  $\Delta T$  умножается только половина последнего частного от деления.

Обычно, когда определяется изменение энтропии вещества при его нагревании от 0 до 298,15° K, результат называют просто стандартной энтропией вещества и обозначают не  $S^0_{298,15} - S^0_0$ , а просто  $S^0_{298,15}$ , считая, что  $S^0_0 = 0$ .

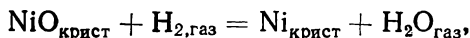
В табл. 22 в третьей колонке даны  $C_p/T$ . Получаем

$$\begin{aligned} S^0_{298,15} &= (S_{290} - S_0) + (S_{298,15} - S_{290}) = \\ &= \sum_0^{280} \frac{C_p}{T} \Delta T + \frac{C_{p,290}}{2T} \Delta T + \left( \frac{C_{p,290}}{T} + \frac{C_{p,298,15}}{T} \right) \cdot \frac{298,15 - 290}{2} = \\ &= 0,86255 \cdot 10 + \frac{0,03593}{2} \cdot 10 + (0,03593 + 0,03552) \cdot 4,075 = \\ &= 8,6255 + 0,1797 + 0,2912 = 9,096 \simeq 9,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \end{aligned}$$

Принятое же в справочной литературе значение  $S_{298,15}^0 = 9,08 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  получено интегрированием через  $5^\circ \text{K}$  в интервале от 0 до  $100^\circ \text{K}$  и дальше через  $10^\circ$ , как в нашем расчете.

Такое же значение энтропии получается совершенно иным методом: из констант равновесия реакции закисы никеля с водородом.

Константа равновесия реакции восстановления закисы никеля



$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

равна 606,7 при  $427^\circ\text{C}$ ; 574,8 при  $527^\circ\text{C}$  и 551,0 при  $627^\circ\text{C}$ . Константа равновесия определена так: при постоянной температуре над закисью никеля пропускаются смеси водорода и паров воды такого состава, чтобы одновременно существовали закись никеля и металлический никель. Их равновесие при данной температуре характеризуется только одним соотношением парциальных давлений паров воды и водорода  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ , которое и будет являться константой равновесия написанного процесса (концентрации твердых фаз в константу не входят).

Если состав газовой смеси при  $427^\circ\text{C}$  соответствует  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} < 606,7$ , то равновесие смещается вправо и идет процесс восстановления закисы никеля до водорода. Процесс происходит, пока вся закись никеля не превратится в никель. Если состав газовой смеси соответствует  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} > 606,7$ , то равновесие смещается влево и никель окисляется до закисы никеля. Повышение температуры приводит к уменьшению равновесных значений  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ . Это значит, что с повышением температуры равновесие смещается в сторону восстановления закисы никеля: чем выше температура, тем меньшее парциальное давление паров воды в смеси с водородом требуется для перевода  $\text{NiO}$  в  $\text{Ni}$ .

Вычислим по формуле

$$\Delta G^0 = -4,576 T \lg K_p$$

изменение изобарно-изотермического потенциала для каждой температуры и по методу наименьших квадратов (уравнения (113) — (115)) найдем зависимость  $\Delta G^0$  от температуры

$$\Delta G^0 = a + bT,$$

$$y = a + bx.$$

Порядок вычислений приведен в табл. 23.

Таблица 23

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$	$\lg K_p$	$\Delta G, \text{ кал/моль}$	$xy$	$x^2$
427	700	606,7	2,7830	-8 915	-6 240 500	490 000
527	800	574,8	2,7595	-10 102	-8 081 600	640 000
627	900	551,0	2,7412	-11 289	-10 160 100	810 000
$\Sigma x = 2\,400$				$\Sigma y = -30\,306$	$\Sigma xy = -24\,482\,200$	$\Sigma x^2 = 1\,940\,000$

$$a = \frac{-2400 \cdot 24\,482\,200 + 1\,940\,000 \cdot 30\,306}{(2400)^2 - 3 \cdot 1\,940\,000} = 606,$$

$$b = \frac{-2400 \cdot 30\,306 + 3 \cdot 24\,482\,200}{(2400)^2 - 3 \cdot 1\,940\,000} = -11,87.$$

Поэтому  $\Delta G^0 = 606 - 11,87 T$ , где число 606 характеризует изменение энтальпии в процессе восстановления окиси никеля, а число 11,87 — изменение энтропии в том же процессе.

Пользуясь законом Гесса, находим изменение энтропии реакции как разность между энтропиями продуктов и исходных веществ

$$\Delta S^0 = S_{\text{H}_2\text{O}}^0 + S_{\text{Ni}}^0 - S_{\text{NiO}}^0 - S_{\text{H}_2}^0.$$

Предположим, что нам известны энтропия воды, никеля и водорода (приложение 1):

$$S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^0 = 45,13 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{H}_2, \text{газ}}^0 = 31,21 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{Ni}_{\text{крист}}}^0 = 7,12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Следовательно,

$$11,87 = 45,13 + 7,12 - S_{\text{NiO}_{\text{крист}}}^0 - 31,21,$$

$$S_{\text{NiO}_{\text{крист}}}^0 = 9,17 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Из данных по теплоемкости мы получили 9,1 кал/моль·град. Рассмотренный пример является отличным подтверждением пра-

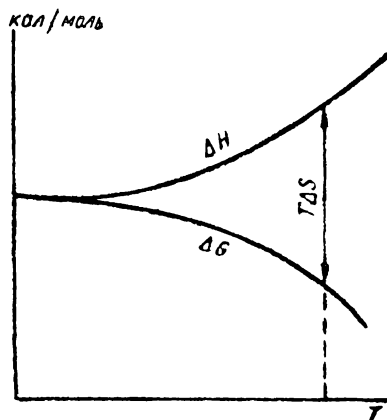


Рис. 38

вильности третьего закона термодинамики, из которого следует, что формула

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

при  $T \rightarrow 0$  и  $\Delta S \rightarrow 0$  превращается в

$$\Delta G_{T=0}^0 = \Delta H_{T=0}^0.$$

Только при абсолютном нуле изменение изобарно-изотермического потенциала реакции делается равным изменению энтальпии. На рис. 38 изображены изменения изобарного потенциала и энтальпии реакции в зависимости от температуры.

Расхождение кривых  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$  для большинства реакций при комнатной температуре очень мало и направление реакции в основном определяется знаком изменения энтальпии. При высоких температурах ветви кривых расходятся и при температуре  $T$  раз-  
ница равна  $T\Delta S$ .

Л и т е р а т у р а: 3, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15.

З а д а ч а: 173. В нижеследующей таблице даны теплоемкости  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при различных температурах:

$T^\circ, \text{K}$ . . . . .	0	30	60	90	120	150
$C_p^0, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . . . . .	0	1,03	3,70	6,95	10,80	14,80
$T, ^\circ\text{K}$ . . . . .	180	210	230	260	290	298,15
$C_p, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . . . . .	18,60	22,00	24,05	26,75	28,80	29,35

Подсчитайте методом графического интегрирования  $H_{298,15}^0 - H_0^0$  и  $S_{298,15}^0$ .

## ТЕРМОДИНАМИКА НЕСОВЕРШЕНСТВ В КРИСТАЛЛАХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Кристаллическое состояние вещества характеризуется строго закономерным, периодически повторяющимся расположением всех атомов. Такая картина является идеальной, а кристалл, обладающий таким идеальным расположением атомов, называется совершенным. В реальном кристалле всегда имеются отклонения и нарушения идеального расположения атомов. Эти нарушения называются несовершенствами, или дефектами.

Из третьего закона термодинамики следует, что только при  $0^\circ\text{K}$  в кристаллической решетке могут отсутствовать несовершен-

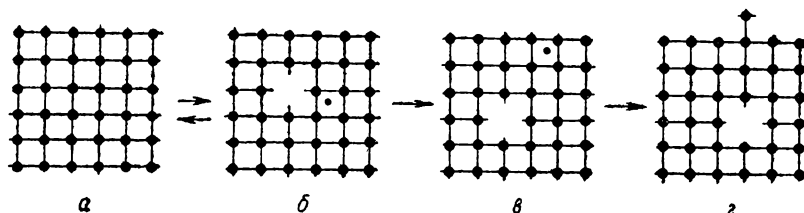


Рис. 39

ства, так как принимается, и это доказано, как мы видели, экспериментально, что при  $0^\circ\text{C}$  энтропия кристалла равна нулю, т. е. кристалл обладает максимально возможной степенью порядка.

Ни один атом в кристаллической решетке не укреплен абсолютно жестко. Затратив некоторую работу, например подводя тепло повышением температуры, можно сместить атом на некоторое расстояние от его обычного (равновесного) местоположения. Это приведет к увеличению кинетической энергии атома.

Между собой атомы непрерывно обмениваются кинетической энергией, и может быть так, что один какой-то атом случайно приобретает от своих соседей повышенную кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы вырваться из своего места и расположиться в промежутке между атомами (в междоузлии). Этот переход схематически представлен на рис. 39, а, б.

Для такого смещения требуется довольно значительное количество энергии. Как видно из рисунка, этой энергии должно быть достаточно для того, чтобы атом разорвал связи, соединяющие его с ближайшими соседями (в плоскости рисунка изображено только четыре соседа), далее нужно раздвинуть атомы для создания

достаточно широкого прохода и, наконец, раздвинуть атомы, окружающие междоузлия с тем, чтобы остаться на некоторое время в междоузлии. Узел решетки, занимавшийся ранее атомом, а ныне оставшийся пустым, называется вакансией. Система из вакансий и атома в междоузлии носит название дефекта по Френкелю.

Минимальное количество энергии, необходимое для смещения атома из его регулярного узла в решетке в междоузлие, называется энергией активации образования дефекта (несовершенства) по Френкелю (рис. 40).

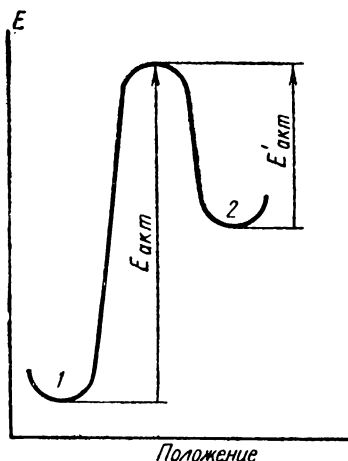


Рис. 40

Из рис. 40 видно, что положение атома в междоузлии неустойчиво, так как атом обладает повышенным запасом энергии по сравнению с тем запасом энергии, которым обладают обычные атомы в регулярных узлах решетки (1). Поэтому атом, попавший в междоузлие (2), стремится занять свое прежнее положение, для чего ему требуется значительно меньшая энергия активации  $E'_{\text{акт}}$ . Однако может случиться так, что этот атом, раздвигая окружающие его атомы, начнет перемещаться по кристаллической решетке (рис. 39, в). Путь атома может быть совершенно беспорядочным, но, пройдя к поверхности кри-

сталла, атом будет иметь тенденцию удержаться на ней, как бы выталкиваемый регулярными атомами решетки (рис. 39, г). Другие атомы, покинувшие свои места и перемещающиеся по решетке, также будут стремиться остаться на поверхности кристалла и образовать новую грань.

Вакансия тоже не остается на одном месте, а непрерывно перемещается по узлам кристаллической решетки. Перемещение вакансии есть не что иное, как перескок одного из окружающих ее атомов на ее место, т. е. их взаимный обмен местами.

Если атомы, находящиеся в междоузлиях, стремятся перейти на поверхность кристалла, то вакансии, наоборот, к этому не стремятся. Образованию вакансий, как и любых других несовершенств, благоприятствует стремление всех систем перейти в состояние с максимальной степенью беспорядка или максимальной энтропией.

Рассмотренный механизм образования дефектов в решетке кристалла простого вещества представляется на первый взгляд единственно возможным. Однако существует другой механизм образования вакансий, энергетически более выгодный. Суть его заключается в том, что тепловые колебания атомов поверхности кристалла выбрасывают атом на поверхность (рис. 41).

Образовавшееся пустое место занимает атом из более глубокого слоя, на месте которого и образуется вакансия. Для того чтобы выбросить атом на поверхность, требуется разорвать меньше связей и поэтому энергия активации этого процесса ниже. Образовавшаяся вакансия за счет обмена местами с атомами узлов перемещается в глубь кристалла (рис. 41, з).

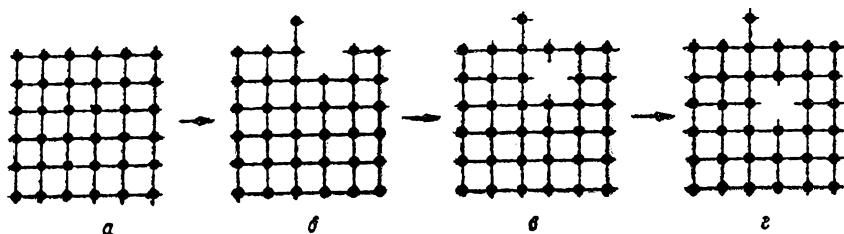


Рис. 41

Вакансия, образовавшаяся по этому механизму, называется дефектом по Шоттки. В кристаллах металлов энергетически выгодны только дефекты по Шоттки, хотя возможно одновременное образование дефектов по Шоттки и Френкелю, но дефектов по Френкелю образуется настолько мало, что их не учитывают.

Скорости образования и исчезновения дефектов при определенной температуре равны, и каждой температуре соответствует свое, строго определенное количество дефектов. С ростом температуры число дефектов возрастает. Наибольшее количество вакансий, равное 1—2% от всего количества атомов в решетке, достигается вблизи температуры плавления. Большее количество вакансий приводит к термодинамической неустойчивости кристалла (плавление).

Процессы образования дефектов описываются известными термодинамическими соотношениями.

На образование дефекта требуется затратить некоторое количество работы, поэтому при образовании дефектов энтальпия кристалла возрастает:

$H$  несовершенного кристалла  $>$   $H$  совершенного кристалла.

Изменение энтальпии при переходе совершенного кристалла в несовершенный

$$\Delta H = H_{\text{несоверш}} - H_{\text{соверш}}$$

является величиной положительной, поэтому с точки зрения принципа Берто — Томсена реакция образования дефектов не может проходить самопроизвольно. Однако при образовании дефектов порядок в системе уменьшается, энтропия возрастает:

$S$  несовершенного кристалла  $>$   $S$  совершенного кристалла.



Поэтому изменение энтропии при образовании дефектов

$$\Delta S = S_{\text{несоверш}} - S_{\text{соверш}}$$

будет величиной положительной.

Непосредственное наблюдение дефектов практически очень трудно осуществимо. Дефекты сильно влияют на физические свойства металла и можно изменение свойства связать с концентрацией дефектов. При этом оказывается, что величина свойства часто пропорциональна концентрации дефектов. Например, появление дефектов сказывается на объеме кристалла. Экспериментально объем тела определяется по его линейным размерам.

Выведем формулу, связывающую изменение длины кристалла с изменением объема. Пусть при температуре  $T$  кристалл имеет длину  $l_T$ , отличающуюся от длины его  $l$  при некоторой начальной температуре. Обозначим изменение длины  $\Delta l = l_T - l$ , тогда относительное изменение длины равно

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{l_T - l}{l}. \quad (138)$$

Относительное изменение объема вычисляется по формуле

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{l_T^3 - l^3}{l^3}. \quad (139)$$

Но из формулы (138) имеем

$$l \left( \frac{\Delta l}{l} \right) = l_T - l \quad \text{и} \quad l \left( \frac{\Delta l}{l} \right) + l = l_T, \\ l = \frac{l_T}{\frac{\Delta l}{l} + 1}. \quad (140)$$

Подставляя уравнение (140) в формулу (139), получаем

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{l_T^3 - \left( \frac{l_T}{\left( \frac{\Delta l}{l} \right) + 1} \right)^3}{\left( \frac{l_T}{\left( \frac{\Delta l}{l} \right) + 1} \right)^3} = \left( \frac{\Delta l}{l} + 1 \right)^3 - 1 = \\ = \left( \frac{\Delta l}{l} \right)^3 + 3 \left( \frac{\Delta l}{l} \right)^2 + 3 \frac{\Delta l}{l} + 1 - 1.$$

Первые два члена как кубы очень малых значений  $\Delta l/l$  станут пренебрежимо малыми величинами. Поэтому

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta l}{l}. \quad (141)$$

Таким образом, объемное изменение кристалла равно утроенному линейному изменению (справедливо только для небольших линейных расширений).

При образовании дефекта в кристалле его объем изменяется. Если образуется вакансия, то атом из объема кристалла переносится на поверхность и в результате объем кристалла увеличивается на объем одного атома. Однако в действительности дело

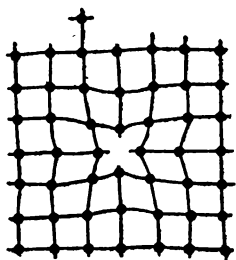


Рис. 42

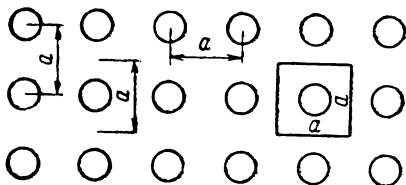


Рис. 43

обстоит несколько сложнее. При образовании вакансии в кристалле металла окружающие ее атомы как бы сдавливают ее, сжимают ее, поэтому объем вакансии равен лишь какой-то определенной доле объема атома (рис. 42).

Пусть атом имеет объем  $A$ , долю его объема, приходящуюся на вакансию, обозначим через  $f$ , тогда объем вакансии равен  $f \cdot A$ .

Вакансии вызывают искажения в расположении атомов не только вблизи места своего расположения, но и во всем объеме кристалла, а это приводит к изменению постоянной решетки, величине расстояния между соседними атомами (или слоями атомов), которые очень точно определяются рентгенографически по углу отражения рентгеновских лучей.

Из величины постоянной решетки  $a$  легко получить так называемый расчетный, рентгенографический объем 1 г-атома вещества. Постоянная решетки кристалла простого вещества, т. е. расстояние между двумя атомами, есть расстояние, приходящееся на один атом в одном направлении (рис. 43).

Объем, занимаемый одним атомом (в простейшей кубической решетке), равен  $a^3$ . Объем, занимаемый 1 г-атомом ( $N$  атомами), составляет  $a^3 N$ .

Относительное изменение объема при превращении совершенного кристалла в несовершенный по изменению постоянной решетки составит

$$\frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{V_{pT} - V_p}{V_p}, \quad (142)$$

где  $V_{pT}$  — рентгенографический, расчетный объем 1 *г-атома* несовершенного кристалла при температуре  $T$ ;  $V_p$  — тот же объем, но совершенного кристалла. Далее имеем

$$\frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{a_T^3 - a^3}{a^3}, \quad (143)$$

где  $a_T$  — постоянная решетки несовершенного кристалла при температуре  $T$ ;  $a$  — постоянная решетки совершенного кристалла. Но величина  $\frac{a_T^3 - a^3}{a^3}$  может быть заменена, как было показано, на величину  $3 \frac{\Delta a}{a}$  при небольшом различии между  $a_T$  и  $a$ .

При повышении температуры кристалла его объем увеличивается. Пропорционально этому происходит увеличение как длины кристалла, так и постоянной его решетки. Если бы при повышении температуры кристалла не происходило образования дефектов, то

$$3 \frac{\Delta l}{l} = 3 \frac{\Delta a}{a},$$

и разность

$$3 \frac{\Delta l}{l} - \frac{3\Delta a}{a} = 0.$$

Но для кристалла, в котором идет процесс образования дефектов, эта разность не равна нулю, что очень важно, так как по величине этой разности можно вычислить термодинамические характеристики процессов дефектообразования.

Предположим, что в рассматриваемом кристалле, содержащем 1 *г-атом* вещества и имеющем, таким образом,  $N$  мест для размещения атомов, содержится  $n$  вакансий. Пусть, как и раньше, объем атома равен  $A$ , и, так как объем вакансии составляет лишь часть  $f$  объема атома, то объем вакансии равен  $fA$ .

Изменение объема кристалла, вызванное появлением вакансий и определяемое по изменению постоянной решетки, будет равно

$$-\frac{3\Delta a}{a} = \frac{n \cdot f \cdot A}{N \cdot A} = \frac{n \cdot f}{N}. \quad (144)$$

Перед первым членом стоит знак минус, так как  $\Delta a = a_T - a$  величина отрицательная из-за того, что смещение атомов в сторону вакансий должно привести к уменьшению постоянной решетки,  $a > a_T$  (рис. 42).

Изменение объема образца, определяемое по его длине, не будет соответствовать размеру образовавшейся вакансии. Ведь атом, бывший первоначально на месте вакансии, переместился на поверхность. Объем кристалла увеличился на объем этого атома минус изменение объема за счет образования вакансии:  $a - fA$ . При

появлении  $n$  вакансий изменение объема, определяемое по изменению длины образца, составит  $n(A-fA)$ . Поэтому

$$3 \frac{\Delta l}{l} = \frac{n(A-fA)}{NA} = \frac{An(1-f)}{NA} = \frac{n(1-f)}{N}. \quad (145)$$

Из формулы (144) находим  $f$ :

$$f = -3 \frac{\Delta a}{a} \cdot \frac{N}{n}. \quad (146)$$

Подставим уравнение (146) в формулу (145)

$$3 \frac{\Delta l}{l} = \frac{n(1-f)}{N} = \frac{n \left( 1 + 3 \frac{\Delta a}{a} \cdot \frac{N}{n} \right)}{N} = \frac{n}{N} + 3 \frac{\Delta a}{a}. \quad (147)$$

Откуда

$$3 \frac{\Delta l}{l} - 3 \frac{\Delta a}{a} = \frac{n}{N}. \quad (148)$$

Таким долгим, но математически очень простым способом, мы пришли к выражению, связывающему мольную долю вакансий с изменением постоянной решетки кристалла металла и его длины, т. е. величинами, определяемыми экспериментально.

Покажем, что отношение  $n/N$  — есть константа равновесия процесса образования вакансий.

Равновесие образования вакансий в кристалле простого вещества можно записать в виде

$$\left( \begin{array}{l} \text{атомы металла} \\ \text{в узлах решетки} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{свободные места} \\ \text{на поверхности} \\ \text{кристалла} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{незанятые узлы} \\ \text{решетки (вакан-} \\ \text{сии)} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{атомы металла на по-} \\ \text{верхности кристалла} \end{array} \right). \quad (149)$$

Если совершенный кристалл состоял из  $N$  атомов, то после образования  $n$  вакансий в регулярных узлах решетки осталось  $N-n$  атомов. Совершенный кристалл имел на поверхности  $\Pi$  свободных мест. При образовании  $n$  вакансий на поверхность перешло  $n$  атомов и число свободных мест на поверхности уменьшилось до  $\Pi-n$ . Число атомов на поверхности осталось прежним, так как перешедшие на поверхность атомы закрыли бывшие ранее на поверхности атомы, а величина поверхности перешедших на поверхность атомов и оставшихся не закрытыми атомов осталась той же  $\Pi$ . Напишем константу равновесия процесса (149) и подставим в нее эти выражения

$$K = \frac{n \cdot \Pi}{(N-n)(\Pi-n)}. \quad (150)$$

Формулу (150) легко упростить, учитывая, что число образующихся вакансий даже при самых высоких температурах (вблизи температуры плавления), как увидим ниже, не превышает 1—2% от общего числа атомов. Поэтому

$$N - n \approx N,$$

$$\Pi - n \approx \Pi$$

и

$$K = \frac{n \cdot \Pi}{N \cdot \Pi} = \frac{n}{N}. \quad (151)$$

Таким образом, отношение  $n/N$  — есть константа равновесия процесса образования вакансий, и к этому процессу применимы формулы, связывающие константу с изменением изобарного потенциала, энтропии и энтальпии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K.$$

Таким образом, разность  $3 \frac{\Delta l}{l} - 3 \frac{\Delta a}{a}$  численно равна константе равновесия процесса образования вакансий. Определив значение разности при нескольких температурах, вычислив  $\Delta G$  для каждой температуры и найдя вид линейной зависимости  $\Delta G$  от температуры, получаем изменение энтальпии и энтропии при образовании вакансий.

Эксперимент обычно ставится следующим способом. Из металла изготавливается брусок длиной в 50 см, шириной и толщиной по 1 см и помещается в печь, где нагревается до температуры чуть ниже температуры плавления. Одновременно с повышением температуры очень чувствительным оптическим измерительным прибором (катетометром) измеряется длина образца, а также снимается рентгенограмма, позволяющая определить постоянную решетки. При низких температурах, когда концентрация вакансий очень мала, значения  $3 \frac{\Delta l}{l}$  и  $3 \frac{\Delta a}{a}$  совпадают. В области же более высоких температур начинают наблюдаться расхождения. Такие эксперименты были поставлены на очень многих металлах. Рассмотрим в качестве примера золото. У золота расхождение между  $3 \frac{\Delta l}{l}$  и  $3 \frac{\Delta a}{a}$  начинает наблюдаться только с температуры 700°C.

Экспериментальные данные приведены в табл. 24.

При температуре плавления золота 1060°C отношение числа вакансий к общему числу атомов в кристалле будет несколько больше 0,0066, как это имеет место при температуре на 10° ниже, т. е.  $\approx 0,0007$ . Итак, при температуре плавления  $n/N = 0,0007$ .

Если принять  $N$  за 100%, то  $n = 100 \cdot 0,0007 = 0,07\%$ , или  $n \approx 0,1\%$ . Таким образом, максимальное количество вакансий в кристалле золота при максимально возможной для существова-

Таблица 24

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{\Delta a}{a}$	$\frac{\Delta l}{l}$	$\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a}$	$3 \left( \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right)$
700	973	0,01094	0,01095	0,00001	0,00003
750	1023	0,01187	0,01189	0,00002	0,00006
800	1073	0,01281	0,01285	0,00004	0,00012
850	1123	0,01377	0,01384	0,00007	0,00021
900	1173	0,01477	0,01485	0,00008	0,00024
950	1223	0,01580	0,01591	0,00011	0,00033
1000	1273	0,01685	0,01701	0,00016	0,00048
1050	1323	0,01793	0,01815	0,00022	0,00066

ния кристалла температуре (температуре плавления) составляет всего  $\sim 0,1\%$ . Поэтому все наши упрощения, проведенные с константой равновесия, правильны.

Пользуясь формулой

$$\Delta G^0 = -4,576 T \lg K = -4,576 T \lg \frac{n}{N},$$

определим изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании вакансий. Вычисления даны в табл. 25.

Таблица 25

$T, ^\circ\text{K}$ $x$	$\frac{n}{N}$	$\lg \frac{n}{N}$	$\Delta G, \text{ кал}$ $y$	$x^2$	$xy$
973	0,00003	-4,5229	20 138	946 729	19 594 274
1023	0,00006	-4,2218	19 763	1 046 529	20 217 549
1073	0,00012	-3,9208	19 251	1 151 329	20 656 323
1123	0,00021	-3,6778	18 900	1 261 129	21 224 700
1173	0,00024	-3,6198	19 430	1 375 929	22 791 390
1223	0,00033	-3,4815	19 484	1 495 729	23 828 932
1273	0,00048	-3,3188	19 333	1 620 529	24 610 909
1323	0,00066	-3,1805	19 255	1 750 329	25 474 365
$\Sigma x = 9184$			$\Sigma y = 155 557$	$\Sigma x^2 = 10 648 232$	$\Sigma xy = 178 398 442$

Построим график зависимости  $\Delta G^0$  от температуры (рис. 44). Пользуясь методом наименьших квадратов уравнения (113), (114), (115), найдем зависимость  $\Delta G^0$  от температуры

$$\Delta G^0 = a + bT,$$

$$y = a + bx.$$

Порядок расчетов также приведен в табл. 25. Коэффициенты  $a$  и  $b$  равны:

$$a = \frac{9184 \cdot 178\,398\,442 - 10\,648\,232 \cdot 155\,557}{(9184)^2 - 8 \cdot 10\,648\,232} = 21\,423,$$

$$b = \frac{9184 \cdot 155\,557 - 8 \cdot 178\,398\,442}{(9184)^2 - 8 \cdot 10\,648\,232} = -1,724.$$

Уравнение зависимости  $\Delta G^0$  от температуры имеет вид

$$\Delta G^0 = 21\,400 - 1,72 T \text{ кал/моль.}$$

Результаты говорят о следующем. С повышением температуры константа равновесия процесса образования вакансий (дефектов по Шоттки) непрерывно возрастает. С повышением температуры равновесие смещается в сторону образования вакансий в кристаллической решетке. Это значит, что процесс их образования согласно принципу Ле-Шателье должен идти с поглощением тепла и изменение энтальпии будет

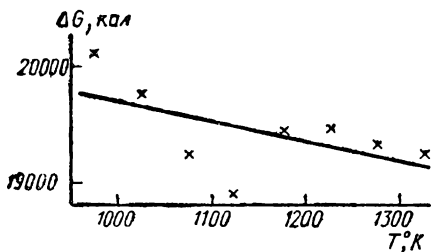


Рис. 44

положительной величиной.

В отличие от непрерывного роста  $n/N$  при повышении температуры значения изобарно-изотермического потенциала уменьшаются, но точки сильно разбросаны (рис. 44). Это происходит не из-за ошибок при вычислениях, а из-за недостаточно высокой точности определения исходных величин. Чтобы найти разность  $\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a}$ , приходится вычитать из одной величины, могущей

иметь сравнительно большую ошибку, другую с такой же большой ошибкой. Из-за того, что для вычисления  $\Delta G$  умножается величина возрастающая (температура) на величину убывающую ( $\lg n/N$ ), получается величина приблизительно одинаковая. Если посмотреть на точки рис. 44, то на первый взгляд трудно определить ход изменения  $\Delta G^0$ . Использование метода наименьших квадратов позволяет объединить точки одним уравнением. Прямая линия на рис. 44 — это линия, построенная по выведенному уравнению. С ростом температуры изобарно-изотермический потенциал процесса уменьшается, это значит, что процесс образования вакансий делается все вероятнее с ростом температуры.

Во многих книгах, посвященных дефектам, говорится, что процесс образования дефектов в кристалле проходит самопроизвольно. Нами же получены положительные значения  $\Delta G^0$ , говорящие о невозможности самопроизвольного образования дефектов. Вспомним, что это касалось только таких процессов, в которых все участники реакции находились под давлением в 1 атм или же их концентрации составляли по 1 г-моль/л. Полученные нами значе-

ния говорят о том, что если возьмем 1 *г-атом* металла и воображаемую 1 *г-мол* вакансий, то реакция практически не пойдет, она невозможна, константа равновесия этой реакции будет очень малой величиной, и поэтому  $\Delta G^0 > 0$ . Однако константа равновесия не зависит от концентраций веществ, участвующих в процессе. Предположим, что мы взяли кристалл золота при 0°K, не содержащий совсем вакансий. Внесем быстро этот кристалл в печь с температурой, например, 1323°K. Кристалл нагреется и в нем будут образовываться вакансии, отношение числа которых к числу атомов кристалла будет равно 0,00066, т. е. будет равно константе равновесия. Независимо от того, что мы возьмем грамм-атом металла и воображаемый грамм-моль вакансий или только металл, в обоих случаях устанавливается одно и то же отношение  $n/N$ , равное константе равновесия, но процесс самопроизвольно проходить не будет: нужно затратить работу (при образовании вакансий теплота поглощается) на образование вакансий, величина этой работы численно равна величине  $\Delta G^0$  (с обратным знаком). Если же говорить о количестве теплоты, которое необходимо затратить на получение 1 *моля* вакансий, то она будет равна 21 400 *кал*.

Найдем зависимость константы равновесия процесса дефектообразования от температуры:

$$-4,576 T \lg K = \Delta G^0 = 21\,400 - 1,72 T,$$

$$\lg K = \frac{1,72}{4,576} - \frac{21\,400}{4,576 T}.$$

При  $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$  второй член уравнения превращается в бесконечно большую отрицательную величину. Поэтому  $\lg K \rightarrow -\infty$  при  $T \rightarrow 0$ , или, что то же, при  $T \rightarrow 0$   $K = n/N \rightarrow 0$ . Таким образом, при всех температурах, отличных от нуля, кристалл характеризуется определенным отношением  $n/N$ . При всех температурах, кроме 0°K, в кристалле есть дефекты, но они не образуются самопроизвольно. Окружающая кристалл среда, отдавая часть своей энергии на повышение температуры кристалла, приводит к образованию дефектов.

Мы получили теплоту дефектообразования, равную 21 400 *кал*. К этой величине можно прийти совершенно иным путем.

Когда атом из массы кристалла переходит на поверхность и на его месте образуется вакансия (хотя процесс этот проходит, как было показано, иначе, но конечный результат тот же), атом разрывает связи с шестью соседями. Если атом оседает на поверхности кристалла в одиночестве (рис. 45, *а*), то восстанавливается одна связь и остаются невосстановленными пять связей. Если атом подсоединяется к другому одиночному атому (*б*) или к ряду атомов (*в*), то восстанавливаются 2 связи и остаются невосстановленными 4 связи.

Атом может занять положение *г*, при котором восстанавливаются уже три связи. Одиночный атом обладает повышенным



запасом энергии, и такое его состояние не стабильно и мало вероятно. Атом, находящийся на поверхности, под действием тепловых возмущений будет передвигаться до тех пор, пока не пристроится к одному или двум соседям. Даже атом в положении *б* будет иметь тенденцию переместиться к атому *г*. В этом случае у атома *г* будет восстановлено уже 4 связи из разорванных шести. По-видимому, наиболее вероятно, что атом из объема кристалла,

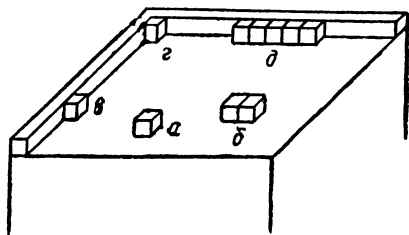


Рис. 45

перешедший на его поверхность, так сказать, вытолкнутый вакансией, займет положение *д*, при котором из разорванных шести связей — четыре восстановлено, т. е. разрываются две связи из шести. Таким образом, чтобы найти изменение энтальпии при образовании вакансии нужно определить количество энергии, требующееся на разрыв двух свя-

зей атома в кристаллической решетке металла. Но это число мы определим, если будем знать величину энергии, требующейся на разрыв всех шести связей. Третья часть ее и будет искомой величиной.

Разрыв всех шести связей происходит при переходе атома из массы кристалла в пространство над кристаллом, т. е. при сублимации металла. Таким образом, третья часть теплоты сублимации будет соответствовать энергии образования вакансий. Чтобы установить теплоту сублимации следует, по крайней мере, при двух температурах измерить давление пара над твердым веществом, найти уравнение зависимости логарифма давления от обратной температуры и далее по уравнению (105) вычислить  $\Delta H$  и  $\Delta S$  сублимации.

При 1100°K давление пара над твердым золотом равно  $2,28 \cdot 10^{-11}$  атм, а при 1300°K— $9,22 \cdot 10^{-9}$  атм.

Так как нам здесь не нужно знать энтропии сублимации, а только изменение энтальпии, и нас не интересует зависимость давления пара от температуры и мы располагаем только двумя точками, то проще воспользоваться формулой (75)

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^0}{4,576} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$\lg \frac{9,22 \cdot 10^{-9}}{2,28 \cdot 10^{-11}} = - \frac{\Delta H^0}{4,576} \left( \frac{1}{1300} - \frac{1}{1100} \right),$$

$$\Delta H^0 = 82\,000 \text{ кал/г-атом.}$$

Итак, чтобы перевести 1 г-атом золота в парообразное состояние, т. е., чтобы разорвать все шесть связей каждого из  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов золота, нужно израсходовать 82 000 кал.

На разрыв же только двух связей потребуется в 3 раза меньшее количество энергии

$$\frac{82\,000 \cdot 2}{6} = 27\,000 \text{ кал/г-атом.}$$

Нами была получена величина 21 400 кал. Согласие двух величин довольно хорошее, учитывая, что вывод о равенстве энергии образования вакансий трети теплоты сублимации является по существу качественным. Кроме того, теплота сублимации определена нами по двум точкам и, наконец, погрешность в определении энтакпий образования вакансий по расширению кристалла составляет  $\pm 2000$  кал, т. е. найденная величина будет правильной, если она будет иметь любое значение между 23 400 и 19 400 кал.

Химия дефектов приобретает все большее значение для решения практических вопросов изготовления полупроводниковых приборов, прочных, устойчивых и твердых материалов, высокоактивных катализаторов и т. д. Зная температурную зависимость концентрации дефектов, можно приготовить материал с требующимся количеством дефектов при данной температуре и, очень быстро охладив его (закалка), получить материал, сохранивший в себе высокое (неравновесное) количество дефектов при комнатной температуре.

Вычислим, например, равновесную концентрацию дефектов в кристалле золота при комнатной температуре

$$\lg K = \frac{1,72}{4,576} - \frac{21\,400}{4,576 \cdot 298} = 0,376 - 15,7 = -15,3,$$

$$\lg \frac{n}{N} = -15,3,$$

$$\frac{n}{N} = 5 \cdot 10^{-16}.$$

Если кристалл золота выдержать достаточно времени при 1323°K, а затем резко охладить, то отношение  $n/N=0,00066$ , характерное для этой температуры, сохранится и при комнатной температуре. В таком материале будет дефектов в  $\frac{6 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-16}} = 1 \cdot 10^{12}$

раз больше, чем у незакаленного образца. При комнатной температуре в равновесном кристалле золота одна вакансия приходится на  $5 \cdot 10^{+16}$  атомов, а в неравновесном, закаленном от температуры 1323°K — одна вакансия на каждые 66 тыс. атомов. А это значит, что неравновесный кристалл будет иметь другие физико-химические свойства (плотность, электросопротивление, ковкость, теплоемкость и т. д.).

Несовершенствами кристаллов вызываются процессы диффузии в твердых телах.

Сублимация металла, растворение его в воде, кислотах или щелочах и ряд других процессов, в том числе и реакции между твердыми веществами, объясняются существованием одиночных атомов на поверхности кристалла простого вещества, так как трудно с энергетической точки зрения представить себе прямой переход атома, окруженного соседними атомами и прочно удерживаемого ими, с поверхности кристалла в газовую фазу, воду, раствор или в другой кристалл. Поэтому такие важнейшие термодинамические характеристики металлов, как давление пара или его электродный потенциал, связаны с количеством несовершенств в кристаллической решетке металла.

Л и т е р а т у р а: 7, 21, 22, 23, 24, 25.

З а д а ч и: 174. Рассчитайте отношение числа вакансий к числу узлов решетки кристалла алюминия, найдите температурную зависимость изобарно-изотермического потенциала процесса образования вакансий и изменение энтальпии в процессе образования вакансий по следующим данным:

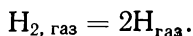
$t^{\circ}, \text{C}$	$\frac{\Delta l}{l}$	$\frac{\Delta a}{a}$
400	0,01005	0,01005
450	0,01161	0,01159
500	0,01323	0,01318
550	0,01493	0,01485
600	0,01676	0,01660
650	0,01872	0,01844

175. Давление пара над твердым алюминием не измерялось, поэтому прямые данные по теплоте сублимации алюминия отсутствуют. Пользуясь результатами предыдущей задачи, оцените теплоту сублимации алюминия.

## ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

### I. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

При обычных условиях водород — это газ, состоящий из отдельных, очень устойчивых молекул, два атома которых связаны ковалентно. Только при очень высоких температурах происходит распад молекул по уравнению



В процессе диссоциации образуются два атома водорода, причем у каждого атома остается по одному электрону.

Значения константы равновесия процесса диссоциации

$$K = \frac{p_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

при различных температурах приведены в табл. 26

Т а б л и ц а 26

$T^\circ, \text{K} (x)$	$K_p = \frac{p_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}}$	$\lg K_p$	$\Delta G = -4,576 \cdot T \lg K_p, (y)$ кал/моль
1000	$5,10 \cdot 10^{-18}$	—17,292	79 119*
1400	$2,34 \cdot 10^{-11}$	—10,630	68 100
1600	$2,93 \cdot 10^{-9}$	— 8,533	62 475*
2000	$2,62 \cdot 10^{-6}$	— 5,582	51 086
2500	$6,26 \cdot 10^{-4}$	— 3,203	36 642*
3000	$2,47 \cdot 10^{-2}$	— 1,607	22 061

Пользуясь формулой  $\Delta G^0 = -4,576 T \lg K_p$ , вычислим изменение изобарно-изотермического потенциала в процессе диссоциации молекул водорода на атомы. Результаты также приведены в табл. 26. Для того чтобы можно было использовать полученные значения изобарного потенциала в дальнейших термодинамических расчетах, следует выяснить, является ли линейной зависимость  $\Delta G^0$  от температуры. Из рис. 46 видно, что эта зависимость действительно линейна и может быть использована для вычисления изменения энтальпии и энтропии в процессе диссоциации при помощи уравнения прямой  $y = a + bx$ , где  $y = \Delta G^0$  и  $x = T$ .

Так как в данное уравнение входят два неизвестных, то вполне достаточно составить систему из двух уравнений (по крайней мере, число проделанных опытов должно равняться числу неизвестных в том уравнении, которое описывает экспериментальную зависимость). Из табл. 26 можно выбрать любые две пары значений температуры и изобарного потенциала  $x$  и  $y$ , например:

$$x = T = 1000^\circ\text{K} \quad \text{и}$$

$$y = \Delta G = 79\,119,$$

$$x = T = 3000^\circ\text{K} \quad \text{и}$$

$$y = \Delta G = 22\,061$$

и составить систему из двух уравнений

$$\begin{cases} 79\,119 = a + b \cdot 1000 \\ 22\,061 = a + b \cdot 3000, \end{cases}$$

откуда

$$a = 79\,119 - b \cdot 1000,$$

$$22\,061 = 79\,119 - b \cdot 3000,$$

$$2000 \cdot b = -57\,058,$$

$$b = -28,529.$$

Далее

$$a = 79\,119 +$$

$$+ 28,529 \cdot 1000 = 107\,648.$$

В результате получаем уравнение

$$y = 107\,648 - 28,529 \cdot x,$$

$$\Delta G^0 = 107\,648 - 28,529 \cdot T.$$

Более точные значения коэффициентов  $a$  и  $b$  можно получить, разбив все известные значения  $x$  и относящиеся к ним значения  $y$  на две равные (или примерно равные) части. Просуммируем в каждой из них значения  $x$  и  $y$  и поделим суммы на число полученных слагаемых. Средние значения  $x$  и  $y$  подставим в два уравнения прямой  $y = a + bx$ , решив которые, найдем  $a$  и  $b$ .

В табл. 26 одна часть значений  $T$  и  $\Delta G$  отмечена звездочкой. Для нее имеем

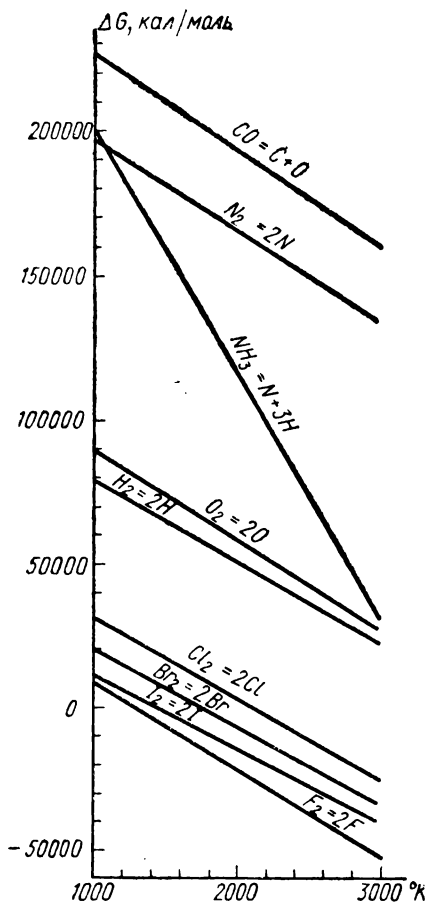


Рис. 46

$$x_{\text{ср}} = \frac{79\,199 + 62\,475 + 36\,642}{3} = 59\,412,$$

$$y_{\text{ср}} = \frac{1000 + 1600 + 2500}{3} = 1700.$$

Подставляя в уравнение прямой, получаем

$$59\,412 = a + b \cdot 1700.$$

Второе уравнение находим из неиспользованных  $x$  и  $y$ :

$$x_{\text{ср}} = \frac{68\,100 + 51\,086 + 22\,061}{3} = 47\,082,$$

$$y_{\text{ср}} = \frac{1400 + 2000 + 3000}{3} = 2133$$

$$\text{и } 47\,082 = a + b \cdot 2133.$$

Решая систему

$$\begin{cases} 59\,412 = a + b \cdot 1700 \\ 47\,082 = a + b \cdot 2133, \end{cases}$$

вычисляем

$$a = 107\,820,$$

$$b = -28,476,$$

$$x = 107\,820 - 28,48 \cdot y,$$

$$\Delta G^0 = 107\,820 - 28,48 \cdot T. \quad (\text{I})$$

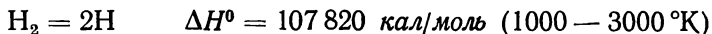
Это уравнение описывает зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры. Пользуясь уравнением, можно вычислить изменения изобарно-изотермического потенциала процесса диссоциации молекул на атомы при любой температуре (предполагая, что зависимость вне изученного интервала температур продолжает сохраняться линейной, т. е. считая, что изменения энтальпии и энтропии не зависят от температуры). Коэффициент 107 820 согласно уравнению (I) можно считать изменением энтальпии в процессе диссоциации молекул на атомы, а коэффициент 28,48 — изменением энтропии:

$$\Delta H^0 = 107\,820 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S^0 = 28,48 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Положительная величина изменения энтропии согласуется с увеличением объема системы при диссоциации. Положительная величина изменения энтальпии указывает на то, что для диссоциации требуется затрата энергии (реакция происходит с поглощением тепла).

## Изменение энтальпии в процессе диссоциации



есть мера прочности связи, удерживающей атомы в молекуле. Чем прочнее связь, тем больше энергии нужно затратить на разрыв связи, тем выше изменение энтальпии при диссоциации такой молекулы. Обычно, когда говорят о прочности связи, не пользуются выражением «изменение энтальпии при диссоциации на атомы», а просто — «энтальпия диссоциации».

В справочниках обычно приводятся энтальпии диссоциации двухатомных молекул при абсолютном нуле. В этом случае они называются энергиями диссоциации и обозначаются  $D_0^0$ .

Энтальпия диссоциации при температуре  $T$  ( $\Delta H_T^0$ ) связана с энергией диссоциации  $D_0^0$  известным соотношением Кирхгоффа (гл. 12)

$$\Delta H_{T,\text{дисс}}^0 = D_0^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT, \quad (152)$$

в котором  $\Delta C_p^0$  — разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

Энтальпии диссоциации, вычисленные на основании опытных данных, относятся к тому интервалу температур, при котором проводился опыт. Они мало отличаются от энергии диссоциации при абсолютном нуле из-за обычно малого значения  $\Delta C_p^0$ . Для водорода  $D_0^0 = 103\,260 \text{ кал/моль}$  нами получено значение  $107\,820 \text{ кал/моль}$ , что выше табличного всего на  $4500 \text{ кал}$ . В приложении 2 даны энергии диссоциации ряда двухатомных молекул.

В некоторых справочниках энергии диссоциации приводятся для стандартных условий  $\Delta H_{298}^0$ . Пользоваться ими удобнее, так как можно рассчитать стандартную энтальпию интересующего нас процесса.

В гл. 24 было показано, как вычислить изменение энтальпии вещества при его нагревании от 0 до  $298^\circ\text{K}$ , т. е. величину  $H_{298}^0 - H_0^0$ . Многие справочники содержат сведения о  $H_{298}^0 - H_0^0$  для большого числа веществ. Если для всех участников реакции известны значения  $H_{298}^0 - H_0^0$  и величина  $D_0^0$ , то можно рассчитать энтальпию диссоциации, используя уравнение

$$\Delta H_{298,\text{дисс}}^0 = D_0^0 + [\sum (H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{продуктов}} - \sum (H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{исходн. в-в}}]. \quad (153)$$

Читатель, еще раз возвратившийся к гл. 4, 12 и 24, сам легко найдет, как из уравнения (152) получается формула (153). Если же ни теплоемкости, ни значения  $H_{298}^0 - H_0^0$  неизвестны, или для расчета не требуется высокая точность, то можно воспользоваться приближенной формулой

$$\Delta H_{298, \text{дисс}}^0 = D_0^0 + 3/2 RT. \quad (154)$$

Двухатомные молекулы имеют 5 степеней свободы (гл. 3, рис. 2). Поэтому энергия 1 *моля* двухатомного газа составляет  $5 \cdot 1/2 RT$ . Одноатомная молекула имеет 3 степени свободы и энергия одноатомного газа равна  $3 \cdot 1/2 RT$ . При диссоциации двухатомной молекулы образуются два атома, поэтому изменение энергии за счет увеличения числа степеней свободы составит

$$E = 2 \cdot 3 \cdot 1/2 RT - 5 \cdot 1/2 RT = 1/2 RT. \quad (155)$$

При диссоциации происходит увеличение числа молей газообразных веществ на единицу, поэтому нужно учитывать работу расширения, равную произведению газовой постоянной на температуру  $RT$  (гл. 1). Таким образом, полное изменение энтальпии составит

$$E = 1/2 RT + RT = 3/2 RT \approx 3T. \quad (156)$$

Формула (154) приобретает более простой вид

$$\Delta H_{298, \text{дисс}}^0 = D_0^0 + 900 \text{ (кал/моль)}. \quad (157)$$

В последующих расчетах не будем вводить температурную поправку и воспользуемся значениями энергии диссоциации, представленными в приложении 2.

Таблица 27

Т, °К	F <sub>2</sub> = 2F	Cl <sub>2</sub> = 2Cl	Br <sub>2</sub> = 2Br	I <sub>2</sub> = 2I
1000	9,15 · 10 <sup>-3</sup>	1,55 · 10 <sup>-7</sup>	3,26 · 10 <sup>-5</sup>	3,04 · 10 <sup>-3</sup>
1400	2,73	8,19 · 10 <sup>-4</sup>	2,84 · 10 <sup>-2</sup>	6,15 · 10 <sup>-1</sup>
1600	1,64 · 10 <sup>1</sup>	1,22 · 10 <sup>-2</sup>	2,40 · 10 <sup>-1</sup>	3,27
2000	2,05 · 10 <sup>2</sup>	5,42 · 10 <sup>-1</sup>	4,92	3,45 · 10 <sup>1</sup>
2500	1,56 · 10 <sup>3</sup>	1,15 · 10 <sup>1</sup>	5,71 · 10 <sup>1</sup>	2,32 · 10 <sup>2</sup>
3000	6,02 · 10 <sup>3</sup>	8,99 · 10 <sup>1</sup>	3,00 · 10 <sup>2</sup>	8,41 · 10 <sup>2</sup>

В табл. 27 приведены константы диссоциации двухатомных молекул галогенов на атомы

$$\Gamma_2 = 2\Gamma,$$

$$K = \frac{p_{\Gamma}^2}{p_{\Gamma_2}}.$$

Даже рассмотрение величины констант равновесия в ряду галогенов дает определенное представление о характере изменения прочности связей при переходе от фтора к хлору, бром и йоду. Энергетически же прочность связи выражается изменением энтальпии при диссоциации. Таким же расчетом, как и для диссоциации



водорода, получены термодинамические характеристики процессов диссоциации галогенов. Они даны в табл. 28 вместе с водородом для сравнения.

Т а б л и ц а 28

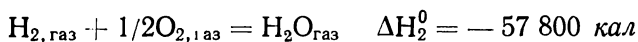
Процесс	При 1000—3000°K		При 0°K
	$\Delta H^\circ$ , кал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль·град	$D_0^\circ$ , кал/моль
$H_2 = 2H$	107 820	28,48	103 260
$F_2 = 2F$	39 990	30,60	37 000
$Cl_2 = 2Cl$	60 230	28,96	57 000
$Br_2 = 2Br$	47 999	27,26	45 430
$I_2 = 2I$	37 480	25,83	35 570

Изменения изобарного потенциала процессов диссоциации молекул галогенов и некоторых других молекул графически представлены на рис. 46. Примерно одинаковый наклон прямых вызван не слишком большим различием в величинах изменения энтропии (табл. 28). Это и понятно, так как изменение объема при диссоциации двухатомной молекулы примерно одинаково. Точно таким же способом можно определить энтальпию диссоциации других двухатомных молекул:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $FCI$ ,  $FBr$ ,  $FI$  и др.

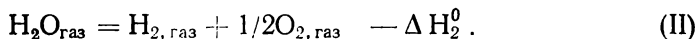
В некоторых случаях энтальпию и энергию диссоциации газообразных молекул удобно находить, пользуясь законом Гесса. Вычислим, например, энтальпию диссоциации молекулы воды на два атома водорода и один атом кислорода при стандартных условиях:



если известно, что изменение энтальпии при образовании воды из простых веществ составляет при стандартных условиях и температуре 298°K

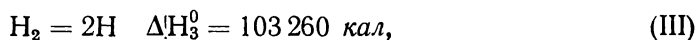


или



Для водорода  $D_0^0 = 103\,260 \text{ кал/моль}$ , для кислорода  $D_0^0 = 117\,970 \text{ кал/моль}$  (приложение 2). Примем эти значения такими же и при 298°K.

Тогда



Суммируем уравнения (II), (III) и (IV):

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} &= 2\text{H}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \quad \Delta \text{H}_1^0 = -\Delta \text{H}_2^0 + \Delta \text{H}_3^0 + 1/2 \Delta \text{H}_4^0 = \\ &= 57\,800 + 103\,260 + 0,5 \cdot 117\,970 = 220\,045 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Итак, процесс диссоциации молекулы воды сопровождается увеличением энтальпии на 220 045 кал/моль.

Во многих случаях расчет энергии диссоциации бывает значительно сложнее и требует знания самых различных термодинамических характеристик. Например, для расчета энергии диссоциации галогенидов щелочных металлов по реакции

$$\text{MГ}_{\text{газ}} = \text{M}_{\text{газ}} + \text{Г}_{\text{газ}} \quad \Delta \text{H}_1^0 \quad (\text{I})$$

нужно знать энтальпию образования кристаллического галогенида

$$\text{M}_{\text{крист}} + 1/2 \text{Г}_{2,\text{газ}} = \text{MГ}_{\text{крист}} \quad \Delta \text{H}_2^0, \quad (\text{II})$$

энтальпию сублимации галогенида

$$\text{MГ}_{\text{крист}} = \text{MГ}_{\text{газ}} \quad \Delta \text{H}_3^0, \quad (\text{III})$$

энтальпию сублимации металла

$$\text{M}_{\text{крист}} = \text{M}_{\text{газ}} \quad \Delta \text{H}_4^0. \quad (\text{IV})$$

и энтальпию диссоциации молекулы галогена

$$\text{Г}_2 = 2\text{Г} \quad \Delta \text{H}_5^0. \quad (\text{V})$$

Уравнения (II) — (V) нужно объединить таким образом, чтобы в сумме они дали уравнение (I).

Даже имея дело всего с четырьмя уравнениями, трудно сообразить, как следует поступить для получения требуемого уравнения. Предлагаемый простой способ поможет сберечь много времени при расчетах. Из системы уравнений выделим такое уравнение, в котором находится вещество, стоящее в левой части уравнения (I), т. е.  $\text{MГ}_{\text{газ}}$ . Это будет уравнение (III), перепишем его так, чтобы теперь вещество  $\text{MГ}_{\text{газ}}$  находилось в левой части уравнения, не забыв при этом изменить знак энтальпии на противоположный:

$$\text{MГ}_{\text{газ}} = \text{MГ}_{\text{крист}} - \Delta \text{H}_3^0.$$

Под этим уравнением подписываем уравнение (II), содержащее вещество  $\text{MГ}_{\text{крист}}$ , но так, чтобы теперь это вещество стояло по другую сторону знака равенства, т. е. в левой части уравнения:

$$\text{MГ}_{\text{крист}} = \text{M}_{\text{крист}} + 1/2 \text{Г}_{2,\text{газ}} - \Delta \text{H}_2^0$$

и так далее, каждый раз обращая внимание, чтобы в нижеследующем уравнении исходными веществами были продукты вышестоящего уравнения. В результате получаем

$$\begin{aligned}
 M\Gamma_{\text{газ}} &= M\Gamma_{\text{крист}} - \Delta H_3^0, \\
 M\Gamma_{\text{крист}} &= M_{\text{крист}} + 1/2\Gamma_{2,\text{газ}} - \Delta H_2^0; \\
 M_{\text{крист}} &= M_{\text{газ}} \quad \Delta H_4^0, \\
 1/2\Gamma_{2,\text{газ}} &= \Gamma_{\text{газ}} \quad 1/2\Delta H_5^0.
 \end{aligned}$$

Суммируя, находим  $\Delta H_1$

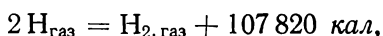
$$M\Gamma_{\text{газ}} = M_{\text{газ}} + \Gamma_{\text{газ}} \quad \Delta H_1^0 = -\Delta H_3^0 - \Delta H_2^0 + \Delta H_4^0 + 1/2\Delta H_5^0.$$

Для диссоциации молекулы на атомы требуется затратить определенное количество энергии. При образовании двухатомной молекулы из атомов выделяется точно такое же количество энергии. При этом образуется химическая связь между двумя атомами. Количество энергии, выделяющейся при образовании связи, называется поэтому энергией связи.

Процесс диссоциации водорода описывается уравнением



Процесс образования связи описывается уравнением



в котором тепловой эффект 107 820 кал — энергия связи. Таким образом, энтальпия диссоциации на атомы и энергия связи равны по величине (для двух атомных молекул) и одинаковы по знаку. Приведенные в табл. 28 энергии диссоциации водорода и галогенов являются одновременно и их энергиями связи.

Если молекулы, например  $H_2O$ ,  $NH_3$  или  $CH_4$ , содержат более одной связи, то энергия, требуемая на разрыв первой связи, не равна энергии, требуемой на разрыв второй связи и т. д. В табл. 29 приведены значения энтальпий последовательной диссоциации молекул воды, сероводорода, аммиака и метана

Таблица 29

Молекула	$\Delta H_{298}^0$ , кал/моль				
	1-я	2-я	3-я	4-я	среднее
$H_2O$	119 000	102 000			110 500
$H_2S$	90 000	85 000			87 500
$NH_3$	103 000	91 000	86 000		93 330
$CH_4$	104 000	106 000	106 000	81 000	99 250

Из табл. 29 видно, что первая O—H связь в молекуле  $H_2O$  на 168 000 кал прочнее, чем вторая. У молекул  $H_2S$  и  $NH_3$  также на разрыв всех последующих связей требуется затратить меньшее

количество энергии. Однако такая картина наблюдается не у всех молекул. У метана для разрыва второй и третьей связи требуется затратить энергии больше, чем для разрыва первой связи С—Н. Вторая и третья связи С—Н прочнее первой на 2000 кал, а четвертая слабее первой на 23 000 кал.

При делении суммы энтальпий диссоциации, необходимой для разрыва всех одинаковых связей в молекуле на число связей, получаем среднюю энтальпию связи, или, как говорят, среднюю энергию связи.

Раньше мы нашли, что изменение энтальпии при диссоциации воды на составляющие ее атомы равно



В это значение  $\Delta H$  входят энергии разрыва двух связей О—Н. Поэтому средняя энергия О—Н связи в молекуле воды равна

$$\frac{220\,045}{2} = 110\,023 \text{ кал.}$$

Согласно данным табл. 29 средняя энергия О—Н связи в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  также равна

$$\frac{119\,000 + 102\,000}{2} = 110\,500 \text{ кал.}$$

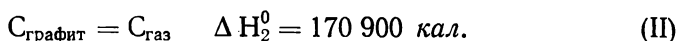
Некоторое различие в значениях энергии связи объясняется использованием данных из разных источников.

Средняя энергия связи С—Н может быть определена из значений энтальпий следующих процессов:

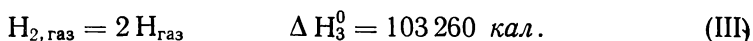
Образование метана из простых веществ:



Сублимация графита



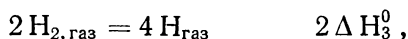
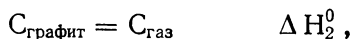
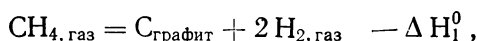
Диссоциация молекулы водорода на атомы



Требуется определить среднюю энтальпию диссоциации



Суммируя уравнения (I), (II), находим



$$\begin{aligned}\text{CH}_4, \text{газ} &= \text{C}_{\text{газ}} + 4 \text{H}_{\text{газ}} \quad \Delta H_4^0 = -\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + 2 \Delta H_3^0 = \\ &= 17\,890 + 170\,900 + 2 \cdot 103\,260 = 395\,310 \text{ кал.}\end{aligned}$$

Предполагая, что все связи в молекуле  $\text{CH}_4$  равноценны (углерод находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации), вычислим энергию одной связи  $\text{C—H}$

$$\frac{395\,310}{4} = 98\,825 \approx 99\,000 \text{ кал.}$$

Величина 99 000 кал представляет собой энергию, необходимую на разрыв 1 моля  $\text{C—H}$  связей в метане, и только в метане, так как она характеризует среднюю силу связи в нем.

Если у двухатомных молекул энергия связи и энергия диссоциации (или энтальпия диссоциации) одинаковы, то у многоатомных, в том числе и у метана, они различны.

Экспериментально получены следующие энтальпии последовательной диссоциации метана (табл. 29):



Энтальпия диссоциации  $\Delta H_1$  кроме собственно энергии отрыва одного атома водорода от молекулы  $\text{CH}_4$  включает также изменение энтальпии, обусловленное перестройкой тетраэдрического расположения атомов  $\text{H}$ , связанных  $sp^3$ -связями в радикале  $\text{CH}_3$ .

Энтальпии последующей диссоциации включают энергии перестройки радикалов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  и, наконец, энтальпия последней реакции включает энергию перехода атома  $\text{C}$  из валентного состояния в основное невозбужденное состояние газообразного атома  $\text{C}$ .

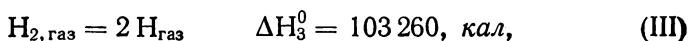
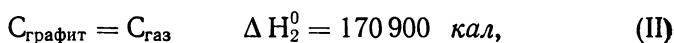
Сложив все значения энтальпий последовательной диссоциации метана и разделив сумму на их число, получаем среднюю энтальпию диссоциации, т. е. среднюю энергию связи  $\text{C—H}$ :

$$\frac{104\,000 + 106\,000 + 106\,000 + 81\,000}{4} = 99\,250 \approx 99\,000 \text{ кал.}$$

Таким образом, средняя энергия связи в трехатомных и более сложных молекулах не соответствует действительной прочности связи. Только энтальпии диссоциации двухатомных молекул могут быть определены с высокой точностью. Для них учитывают зависимость  $\Delta H_{\text{дисс}}^0$  от температуры и приводят к энергии диссоциации при абсолютном нуле  $D_0^0$ . Для более сложных молекул использование  $D_0^0$  нецелесообразно ввиду различного рода неопре-

деленностей, связанных, например, с энергиями перестроения атомов при последовательной диссоциации, а также в случае молекул, содержащих атомы С с недостаточно хорошо известной энтальпией сублимации графита, входящей в расчеты. Поэтому ниже будем пользоваться энергиями связи двухатомных молекул при 0°K  $D_0^0$  для вычислений энтальпий реакций при 298°K, не вводя температурных поправок согласно закону Кирхгофа, а также средними энтальпиями связи, объединяя в некоторых случаях все эти понятия одним — энергией связи.

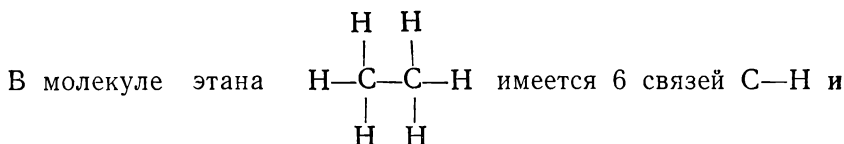
Энтальпию связи С—С можно вычислить из энтальпии образования этана  $C_2H_6$  из атомов Н и С. Последнюю определяем из уравнений



$$\Delta H_4^0 = \Delta H_1^0 - 2 \Delta H_2^0 - 3 \Delta H_3^0 = -20\,236 - 2 \cdot 170\,900 - \\ - 3 \cdot 103\,260 = 671\,816 \approx -672\,000 \text{ кал}.$$

Величина 672 000 кал представляет собой изменение энтальпии при образовании 1 моля газообразного  $C_2H_6$  из атомов Н и С в газообразном состоянии. Иногда ее называют атомарной энергией образования, атомарной энтальпией образования, или энтальпией образования из атомов. Энтальпия образования этана из атомов более чем в 3 раза выше его энтальпии образования из простых веществ. Разумеется, атомарная энтальпия образования численно равна энтальпии диссоциации на атомы, но имеет противоположный знак.

На рис. 47 представлена энергетическая диаграмма, связывающая энтальпии образования насыщенных и ненасыщенных углеводородов из атомов простых веществ, а также важную для многих расчетов и легкоопределяемую экспериментальную энтальпию их сгорания.



1 связь С—С. Вычитая из энтальпии диссоциации этана энергии 6 связей С—Н, определенные из энтальпии диссоциации метана, получим энтальпию диссоциации связи С—С, или же просто энергию связи С—С

$$672\,000 - 6 \cdot 99\,000 = 672\,000 - 594\,000 = 78\,000 \text{ кал}.$$

Таким образом, энергия связи С—С составляет 78 000 кал. Эта величина получена в предположении, что в этане связи С—Н энергетически не отличаются от связей С—Н в метане.

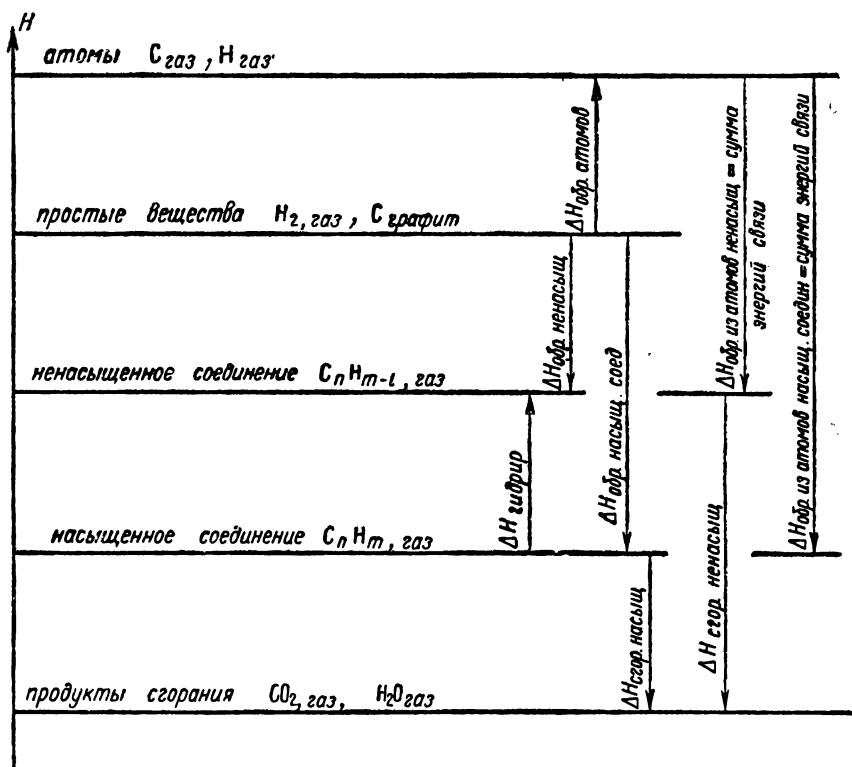
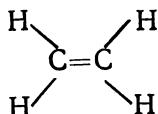


Рис. 47

Энтальпия образования этилена  $C_2H_4$  из простых веществ равна +12 500 кал. Легко вычислить атомарную энтальпию образования этилена

$$\Delta H_{C_2H_4, \text{ атом}}^0 = \Delta H_{C_2H_4, \text{ из простых в-в}}^0 - 2 \Delta H_{\text{сублим. графита}}^0 - 2 \Delta H_{\text{дисс } H_2}^0 = 12\,500 - 2 \cdot 170\,900 - 2 \cdot 103\,260 = -535\,800 \text{ кал.}$$

В молекуле этилена



имеется 4 связи

С—Н и одна С=С. Вычитанием из энтальпии диссоциации этилена на атомы +535 800 кал энергий четырех связей С—Н (предпола-

гается, что это такие же связи, как и в молекуле  $\text{CH}_4$ ) получаем энергию связи  $\text{C}=\text{C}$

$$535\,800 - 4 \cdot 99\,000 = 139\,800 \approx 140\,000 \text{ кал.}$$

Энтальпия образования ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  из простых веществ равна  $+54\,190 \text{ кал.}$  Атомарная энтальпия образования ацетилена равна

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{ атом}}^0 = 54\,190 - 2 \cdot 170\,900 - 103\,260 = -390\,870 \approx -391\,000 \text{ кал.}$$

В молекуле  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  две связи  $\text{C}-\text{H}$  и связь  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Предполагая, что связи  $\text{C}-\text{H}$  в ацетилене энергетически равноценны связям  $\text{C}-\text{H}$  в метане, находим энергию связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ :

$$+391\,000 - 2 \cdot 99\,000 = 193\,000 \text{ кал.}$$

Результаты вычислений энергий одинарной  $\text{C}-\text{C}$ , двойной  $\text{C}=\text{C}$  и тройной  $\text{C}\equiv\text{C}$  связей собраны в табл. 30.

Таблица 30

Связь	Энергия связи, кал/моль	Характер связи	Тип гибридизации
$\text{C}-\text{C}$	78 000	$1\sigma$	$sp^3$
$\text{C}=\text{C}$	140 000	$1\sigma + 1\pi$	$sp^2$
$\text{C}\equiv\text{C}$	193 000	$1\sigma + 2\pi$	$sp$

Из табл. 30 видно, что энергия двойной связи не равна удвоенной энергии одинарной связи, а энергия тройной связи не равна

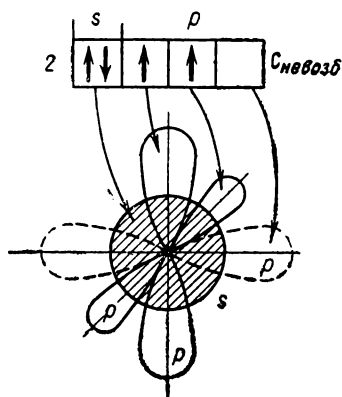


Рис. 48

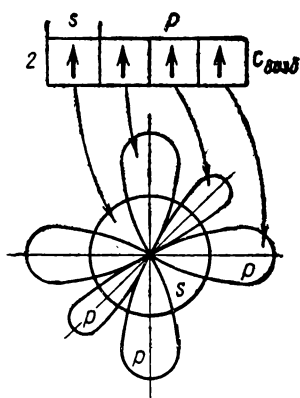


Рис. 49

удвоенной энергии одинарной связи. Пары электронов, которые образуют связи и которые обозначаются черточками в структур-



ной формуле, по-видимому, не одинаковы в этане, этилене и ацетилене.

Распределение электронов по  $s$ - и  $p$ -подуровням второго уровня в невозбужденном и возбужденном атомах С, а также форма электронных орбиталей представлены на рис. 48 и 49.

Для образования молекулы  $\text{CH}_4$  из одного атома С и четырех атомов Н, атом С должен перейти в возбужденное состояние, что-

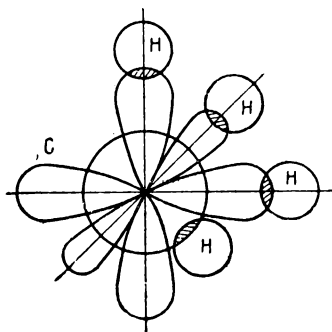


Рис. 50

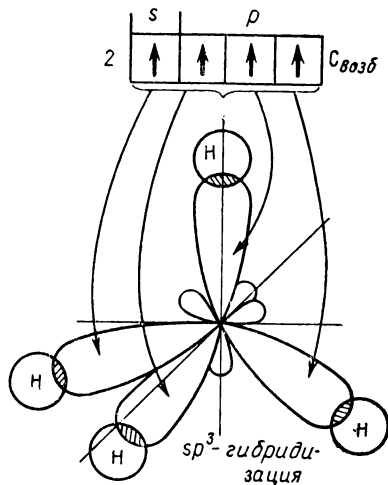


Рис. 51

бы иметь 4 неспаренных электрона. Но этого еще недостаточно для образования молекулы, так как при этом должно было бы произойти перекрывание  $1s$ -орбиталей четырех атомов Н с тремя  $2p$ -орбиталями и одной  $2s$ -орбиталью углерода.

В этом случае должна образоваться молекула, в которой 4 связи С—Н были бы неравноценны (рис. 50). Однако существует множество признаков, которые говорят об одинаковой реакционной способности и энергетической равноценности всех четырех связей. Это свидетельствует о том, что при образовании молекулы происходит глубочайшее перестроение орбиталей углерода, так называемая гибридизация орбиталей. При этом из одной  $2s$ - и трех  $2p$ -связей образуется 4 совершенно одинаковые гибридные  $sp^3$ -связи.

Такая гибридизация называется  $sp^3$ -гибридизацией. В процессе гибридизации сферическая  $s$ - и 3 гантелеобразные  $p$ -орбитали превращаются в 4 одинаковые орбитали. Каждая такая гибридная орбиталь по форме напоминает 2 банана: один большой по одну сторону от атомного ядра и другой маленький по другую сторону. Перекрываться с орбиталями другого атома, т. е. образо-

вывать связи, могут только большие «бананы», маленькие же в образовании связи не участвуют. Молекула метана с четырьмя  $sp^3$ -гибридными орбиталями схематически представлена на рис. 51. Гибридные орбитали располагаются тетраэдрически и молекула имеет вид тетраэдра—правильной пирамиды с треугольным основанием (рис. 52).

Все связи C—H в молекуле  $CH_4$  равноценны, но стоит оторвать от нее один атом H и состояние  $sp^3$ -гибридизации сразу же переходит в другое, так как гибридные орбитали не могут существовать отдельно, не будучи перекрыты с орбиталями другого атома. Образующийся по первой ступени диссоциации радикал  $CH_3$  имеет плоское строение и C находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации (рис. 53).

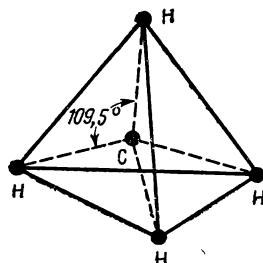


Рис. 52

При отрыве еще одного атома H углерод из  $sp^2$ -гибридного состояния переходит в  $sp^1$ -гибридное состояние (рис. 54).

В линейном радикале  $CH_2$  сохраняется принцип энергетической равноценности связей. Следующая ступень диссоциации при-

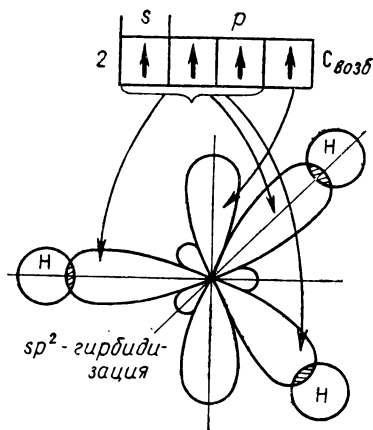


Рис. 53

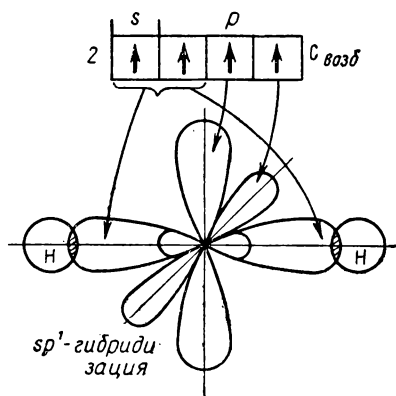


Рис. 54

водит к образованию радикала CH, при этом гибридизация орбиталей исчезает, орбитали имеют свою негибридизованную форму: 1 сферическая s-орбиталь и 3 гантелеобразные p-орбитали. Связь с водородом происходит, по-видимому, перекрыванием с одной из p-орбиталей (рис. 55). Наконец, энергия диссоциации

радикала  $\text{CH}$  включает в себя энергию отрыва атома  $\text{H}$  и энергию перехода атома  $\text{C}$  в невозбужденное состояние (рис. 48).

Именно этими причинами и обусловлены столь различные последовательные энергии диссоциации метана и других многоатомных молекул (табл. 29).

Точно в таком же состоянии, как и в молекуле  $\text{CH}_4$ , т. е. в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, атомы  $\text{C}$  находятся в структуре алма-

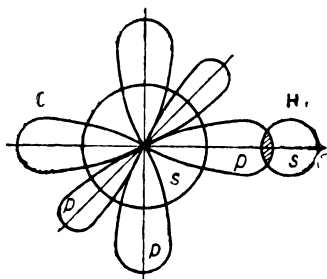
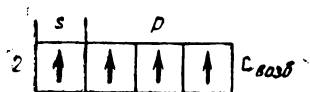


Рис. 55

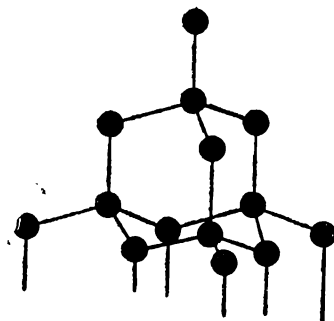


Рис. 56

за. При этом перекрываются все четыре гибридные  $sp^3$ -орбитали («бананы») с  $sp^3$ -орбиталями всех соседних атомов  $\text{C}$  и кристалл алмаза является, таким образом, одной огромной молекулой. На рис. 56 показан фрагмент такой молекулы.

При переводе 1 моля алмаза в состояние невозбужденных изолированных газообразных атомов разрываются все связи, удерживающие все атомы в кристалле.

Определить экспериментально энтальпию сублимации алмаза при стандартных условиях невозможно из-за крайне низкого давления пара. Алмаз является термодинамически неустойчивой модификацией углерода при давлении 1 атм и любых температурах и должен самопроизвольно переходить в графит — термодинамически устойчивую модификацию углерода. Существование алмаза при комнатных температурах объясняется исключительно высокой энергией активации перехода в графит. При высоких же температурах, когда становится реальным экспериментальное измерение давления пара алмаза, он превращается в графит. Поэтому из-за отсутствия данных по давлению пара углерода над алмазом невозможно определить энтальпию сублимации алмаза.

Энтальпия сублимации графита может быть найдена из данных по давлению пара (см. гл. 18).

В табл. 31 приведены давления пара одноатомных молекул углерода над графитом при различных температурах

Таблица 31

$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{ атм}$	$\lg p$	$\Delta G^0, \text{ кал/моль}$
1700	$1,29 \cdot 10^{-14}$	$-13,8895$	108 049*
2000	$2,68 \cdot 10^{-11}$	$-10,5719$	96 754
2400	$3,71 \cdot 10^{-8}$	$-7,4307$	81 607*
3000	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$-4,3354$	59 517

Для процесса

$$C_{\text{графит}} = C_{\text{газ}}$$

константа равновесия равна давлению пара углерода

$$K = p_{C_{\text{газ}}}.$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала в процессе перехода 1 г-атома графита в 1 г-мол одноатомных молекул вычисляется по формуле

$$\Delta G^0 = -4,576 T \lg p_{C_{\text{газ}}}.$$

В табл. 31 приведены вычисленные по этой формуле изменения изобарно-изотермического потенциала в процессе сублимации графита.

Очень высокие положительные значения  $\Delta G^0$  говорят о невозможности, по крайней мере, до  $3000^\circ\text{K}$  самопроизвольного перехода графита в пар с парциальным давлением 1 атм. С ростом температуры  $\Delta G^0$  понижается, что соответствует повышению давления пара.

На рис. 57 представлена зависимость  $\Delta G^0$  от температуры. Точки ложатся на прямую, поэтому представляется возможным вывести уравнение зависимости  $\Delta G^0$  от температуры ввиду

$$y = a + bx.$$

Из средних значений  $\Delta G$  и  $T$ , отмеченных в табл. 31 звездочками, получено первое уравнение, из оставшихся — второе:

$$\frac{108\,049 + 81\,607}{2} = a + b \cdot \frac{1700 + 2400}{2},$$

$$\frac{96\,754 + 59\,517}{2} = a + b \cdot \frac{2000 + 3000}{2}.$$

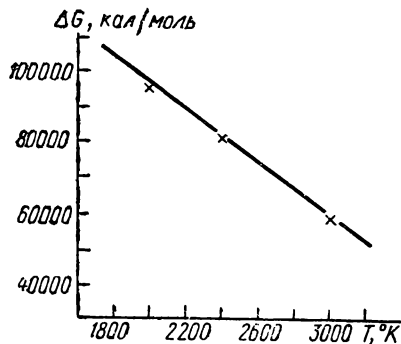


Рис. 57

Решая систему уравнений

$$\begin{cases} 94\,828 = a + b \cdot 2050 \\ 78\,136 = a + b \cdot 2500, \end{cases}$$

находим  $a = 170\,863$  и  $b = -37,09$ .

Таким образом,

$$\Delta G^0 = 170\,863 - 37,09 T.$$

Это значит, что в процессе сублимации графита изменение энтальпии составляет  $\Delta H^0 =$

$= 170\,863$  кал/моль и изменение энтропии  $\Delta S^0 = 37,09$  кал/моль · град. В справочниках принято значение энтальпии сублимации  $170\,900$  кал.

Чтобы вычислить энтальпию сублимации алмаза, нужно знать энтальпию перехода алмаза в графит, которая легко определяется экспериментально по разнице энтальпий сгорания алмаза и графита и равна  $\Delta H^0 = -453$  кал.

Из соотношений

$$C_{\text{алмаз}} = C_{\text{графит}},$$

$$\Delta H^0_{\text{перехода}} = -453 \text{ кал},$$

$$C_{\text{графит}} = C_{\text{газ}} \quad \Delta H^0_{\text{субл. графита}} = 170\,900 \text{ кал}$$

получаем

$$C_{\text{алмаз}} = C_{\text{газ}} \quad \Delta H^0_{\text{субл. алмаза}} = 170\,900 - 453 = 170\,447 \text{ кал}.$$

Когда 1 моль атомов ( $N$  атомов) углерода алмаза переходит в состояние газа, то затрачивается  $170\,447$  кал. Подсчитаем, сколько C—C связей разрывается в результате этого процесса. Предположим, что сто атомов С расположены на плоскости, как показано на рис. 58. Легко подсчитать, что эти атомы связаны  $9 \cdot 10 + 9 \cdot 10 = 180$  связями, а совсем не 400, как может показаться на первый взгляд. На каждый атом в этом случае приходится 1,8 связи. Система из 10000 атомов (квадрат  $100 \times 100$  атомов) имеет  $99 \cdot 100 + 99 \cdot 100 = 19\,800$  связей, следовательно, на 1 атом приходится 1,98 связей. Если таким же способом расположить на квадратной плоскости 1 г-атом углерода, т. е.  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов, то на каждой стороне квадрата будет находиться  $\sqrt{N}$  атомов.

Число связей будет равно не  $4N$ , а  $(\sqrt{N}-1) \cdot \sqrt{N} + (\sqrt{N}-1) \times \sqrt{N}$ . Так как  $\sqrt{N} \gg 1$ , то можно считать, что  $(\sqrt{N}-1) \approx \sqrt{N}$ . Поэтому полное число связей равно  $\sqrt{N} \cdot \sqrt{N} + \sqrt{N} \cdot \sqrt{N} = 2N$ , т. е. на каждый атом С в решетке алмаза приходятся 2 связи C—C. Но

тогда энергия связи С—С в алмазе должна быть равна половине энергии, требующейся на разрыв всех связей при переходе атомов С из структуры алмаза в газовое состояние, т. е.

$$\frac{170\,447}{2} = 85\,000 \text{ кал.}$$

Итак, связь С—С в алмазе прочнее связи С—С в этане. Из этого примера видно, что энергия связи не может считаться по-

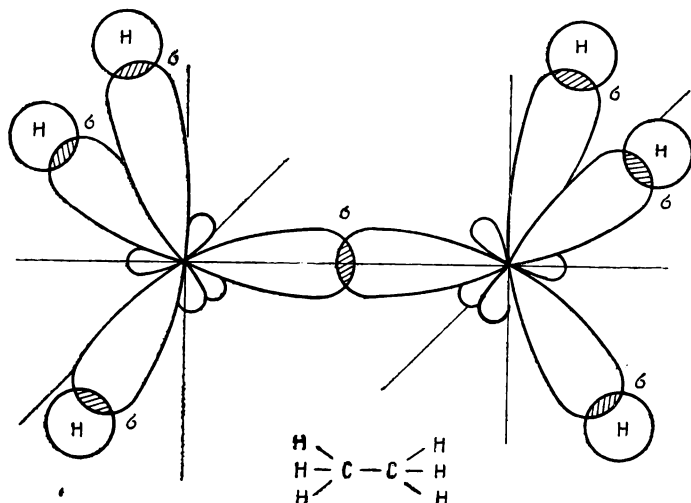


Рис. 59

стоянной, она зависит как от вида молекулы, так и от кристаллической структуры вещества.

Возвратимся теперь к энергиям одинарной, двойной и тройной связей. В молекуле C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> углерод находится в состоянии sp<sup>3</sup>-гибридизации, как и в молекуле CH<sub>4</sub> (рис. 51) или в структуре алмаза. Форма и расположение орбиталей в молекуле C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> показаны на рис. 59.

Чтобы изобразить таким же способом молекулу C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, придется принять, что атомы С находятся в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации, как и в радикале CH<sub>3</sub> (рис. 53). Молекула C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> показана на рис. 60.

Обратите внимание, что перекрывание электронных облаков происходит только у гибридизированных орбиталей атомов С и зона перекрывания расположена по прямой, соединяющей ядра двух атомов. Связь, образованная орбиталями, перекрывающимися в области между ядрами атомов, называется σ-связью. Ею образованы молекулы Н<sub>2</sub>, галогенов, галогеноводородов, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>

и т. п. В молекуле  $\text{CH}_4$  имеется 4  $\sigma$ -связи. В молекуле  $\text{C}_2\text{H}_6$  6  $\sigma$ -связей  $\text{C}-\text{H}$  и 1 связь  $\text{C}-\text{C}$  также является  $\sigma$ -связью.

В молекуле  $\text{C}_2\text{H}_4$  4 связи  $\text{C}-\text{H}$  и 1 связь  $\text{C}-\text{C}$  также  $\sigma$ -связи. Однако если бы в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_4$  атомы  $\text{C}$  были связаны одной  $\sigma$ -связью, то можно было бы ожидать, что энергия связи между атомами  $\text{C}$  в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_4$  близка энергии связи в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

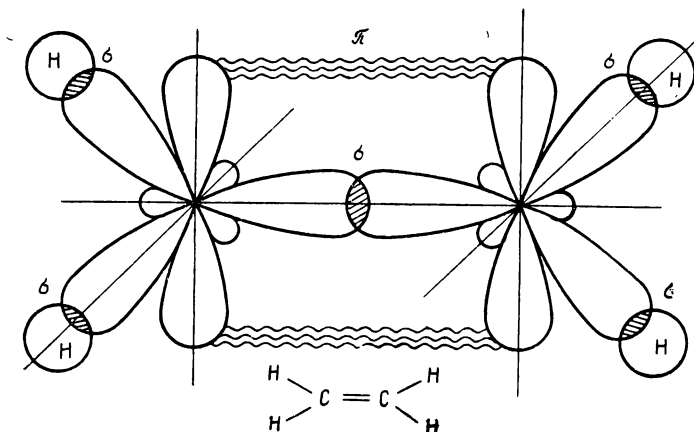


Рис. 60

Однако это не так (табл. 30). Энергия связи между атомами  $\text{C}$  в этилене чуть ли не в 2 раза больше, чем в этане.

Посмотрите на рис. 60. У каждого атома  $\text{C}$  имеется по одному негибризованному электрону, «гантели» которых расположены перпендикулярно плоскости, в которой лежат все 4  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{H}$  и  $\sigma$ -связь  $\text{C}-\text{C}$ .

Для объяснения столь большой разницы в энергиях связи, а именно  $140\,000 - 78\,000 = 62\,000$  кал, следует принять, что эти негибризованные электроны также могут взаимодействовать, но боковыми областями своих гантелеобразных орбиталей. Такое взаимодействие на рис. 60 изображено волнистой линией. Связь, образованная таким способом, называется  $\pi$ -связью. В этилене атомы  $\text{C}$  связаны между собой одной  $\sigma$ -связью и одной  $\pi$ -связью. По-видимому, на долю  $\pi$ -связи приходится 62 000 кал, если предположить, что связи  $\text{C}-\text{C}$  в этане и этилене одинаковы.

В графите атомы  $\text{C}$  находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, как и в радикале  $\text{CH}_3$  (рис. 53). При этом каждый атом  $\text{C}$  связан с тремя другими благодаря перекрыванию гибридных орбиталей. Углы между связями точно равны  $120^\circ$ , поэтому атомы  $\text{C}$  образуют кольца, расположенные в одной плоскости, как это изображено на рис. 61. Негибризованная одна  $p$ -орбиталь располагается по обе стороны плоскости гибридных  $sp^2$ -орбиталей.

Нарисуйте на листе бумаги достаточно большое число атомов С, так чтобы каждый был связан с тремя другими и подсчитайте количество связей, приходящихся на 1 атом (как это мы уже делали для алмаза). Окажется, что на 1 атом приходится 1,5 связи.

Энтальпия сублимации графита равна 170 900 кал. При переводе 1 г-атома графита в состояние газообразных атомов разры-

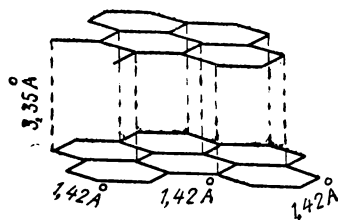


Рис. 61

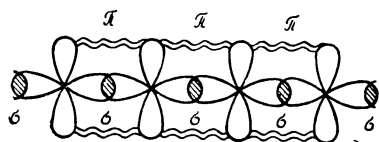


Рис. 62

вается 1,5 связей. Следовательно, энергия связи С—С в графите равна  $170\,900/2 = 113\,930$  кал.

Связь атомов С в графите значительно прочнее связи в алмазе. В решетке алмаза межатомное расстояние составляет 1,54 Å, в структуре графита расстояние С—С на плоскости перекрывания  $sp^2$ -орбиталей равно 1,42 Å. Каждый прекрасно знает, что графит по твердости не может сравниться с алмазом. Алмаз — самый твердый из встречающихся в природе веществ. Объясняется это тем, что хотя в плоскости перекрывания  $sp^2$ -орбиталей атомы С связаны значительно прочнее, чем в алмазе, сами плоскости взаимодействуют друг с другом крайне слабо (силы Ван-дер-Ваальса) и расстояние между ними составляет 3,35 Å. Слабость связи между плоскостями приводит к легкому скольжению плоскостей  $sp^2$ -гибридных связей относительно друг друга и наблюдающейся мягкости графита.

В отличие от алмаза графит хорошо проводит электрический ток. Электропроводность графита можно объяснить, допустив, что все негибризованные  $p$ -орбитали, расположенные перпендикулярно плоскости  $sp^2$ -гибридных орбиталей, перекрываются между собой боковыми поверхностями, при этом возникает  $\pi$ -связь. В результате образуется одно размазанное электронное  $p$ -облако, расположенное выше и ниже  $sp^2$ -плоскости. Такие размазанные электроны называются «нелокализованными».

На рис. 62 представлен вид «сбоку» на атомы С в графите: по линии, соединяющей атомы, перекрываются гибридные  $sp^2$ -орбитали ( $\pi$ -связь). Негибридные  $p$ -орбитали расположены по обе стороны линии атомов С и образуют  $\pi$ -связь, третья гибридная  $sp^2$ -орбиталь на рис. 62 не изображена, так как направлена перпендикулярно плоскости листа.



Электроны, подаваемые с внешнего источника тока на графит через электроды, укрепленные перпендикулярно плоскости  $sp^2$ -гибридных орбит (рис. 63, а), чрезвычайно легко проходят вдоль цепей нелокализованных орбиталей.

Если же электроны укрепить, как показано на рис. 63, в, то ток через графит не проходит.

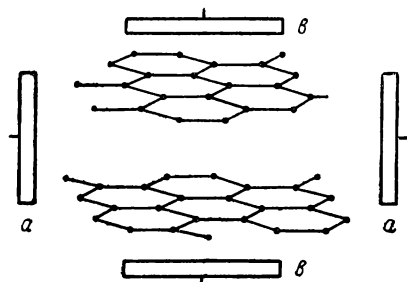


Рис. 63

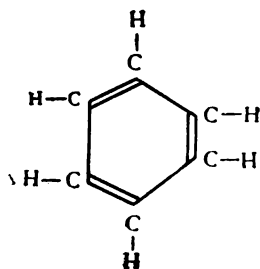
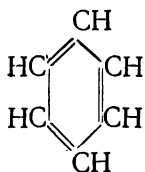


Рис. 64

Те органические вещества, у которых возможно непрерывное по всему объему кристалла перекрывание негибризованных  $p$ -орбиталей, являются электропроводящими.

Чрезвычайно интересен и важен тот факт, что расстояние  $C—C$  в графите составляет 1,42 Å, а в бензоле 1,39 Å. Очень небольшое отличие в длинах связей позволяет предположить, что характер связей между атомами  $C$  в графите и бензоле одинаков. В бензоле углерод также находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.

Обычно формулу бензола изображают так:



Атомы  $C$  образуют правильный шестиугольник. Если считать, что одной черточкой изображена  $\sigma$ -связь, а двумя  $\sigma$ - и  $\pi$ -связь, то в этом случае связь  $C—C$  должна быть длиннее связи  $C=C$ , как более прочной, и формулу бензола следовало бы написать так (рис. 64). Однако изучение кристаллической структуры бензола показывает, что все расстояния между атомами  $C$  в бензольном кольце одинаковы. Наилучшее объяснение этому — негибридные  $p$ -орбитали атомов  $C$  перекрываются своими боковыми частями с двумя соседними атомами  $C$ . В этом случае все связи между атомами  $C$  становятся одинаковыми.

На рис. 65 изображена молекула бензола «сверху» и показаны только гибридные  $sp^2$ -орбитали, образующие  $\sigma$ -связи. На рис. 66 молекула  $C_6H_6$  показана сбоку и нарисованы только негибридные  $p$ -орбитали, которые боковым перекрыванием создают  $\pi$ -связь.

Подсчитаем энергию связи  $C—C$  в молекуле  $C_6H_6$ . Энтальпия образования бензола (газ) из простых веществ равна 19 820 кал (приложение 1).

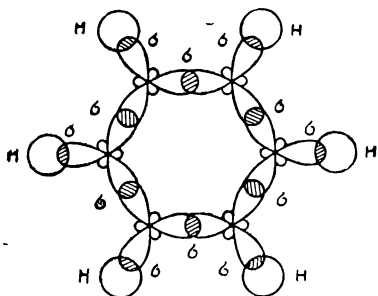


Рис. 65

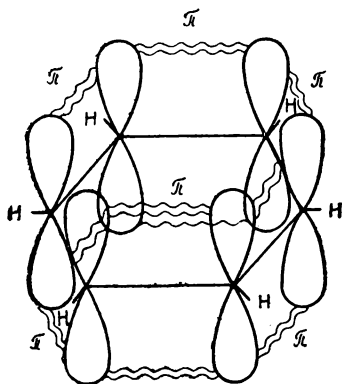


Рис. 66

Энтальпия образования бензола из атомов Н и С составляет

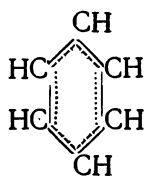
$$\begin{aligned}\Delta H^0_{\text{атом } C_6H_6, \text{газ}} &= \Delta H^0_{\text{обр. } C_6H_6, \text{газ}} - 6\Delta H^0_{\text{субл. графита}} - 3\Delta H^0_{\text{дисс. } H_2} = \\ &= 19\,820 - 6 \cdot 170\,900 - 3 \cdot 103\,260 = -1\,315\,360 \text{ кал.}\end{aligned}$$

Сумма энергий всех связей молекулы бензола составляет 1 315 360, в нее входит 6 связей между атомами С и 6 связей  $C—H$ , энергию которых для простоты будем считать такой же, как в молекуле  $CH_4$ . Тогда на долю одной связи между атомами С будет приходиться

$$\Delta H^0 = \frac{1\,315\,360 - 6 \cdot 99\,000}{6} = \frac{721\,360}{6} = 120\,200 \text{ кал.}$$

Полученную величину можно считать средней энергией связи между углеродными атомами в бензоле.

Энергия связи  $C—C$  в этане равна 78 000 кал, в этилене для связи  $C—C$  имеем 140 000 кал. Средняя величина  $\frac{80\,000 + 140\,000}{2} = 110\,000$  кал довольно близка к энергии связи между атомами С в бензоле. Это доказывает, что связи между атомами С в бензоле являются промежуточными между одинарной и двойной. Поэтому иногда формулу бензола представляют так:



где связь  $C \cdots C$  означает промежуточную связь между  $C-C$  и  $C=C$ -связями.

Бензольное кольцо ничем не отличается от шестичленного цикла графита. Кстати, при взаимодействии графита с водородом в

Таблица 32

Связь	Вещество	Длина связи, Å	Энергия связи, кал/моль
$C-H$	метан	1,09	99 000
$C-C$	алмаз	1,54	85 000
$C-C$	графит	1,42	114 000
$C-C$	этан	1,54	78 000
$C=C$	этилен	1,34	140 000
$C \equiv C$	ацетилен	1,20	193 000
$C \cdots C$	бензол	1,40	120 000

качестве одного из продуктов образуется бензол. Энергия связи  $C-C$  в графите равна 114 000 кал, что подтверждает наше представление о ее промежуточном характере между одинарной и двойной.

Для сравнения в табл. 32 собраны длины и энергии ряда рассмотренных связей.

В молекуле  $C_2H_2$  атомы  $C$  находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации, как и в радикале  $CH_2$  (рис. 54). Расположение орбиталей в молекуле  $C_2H_2$  схематически изображено на рис. 67.

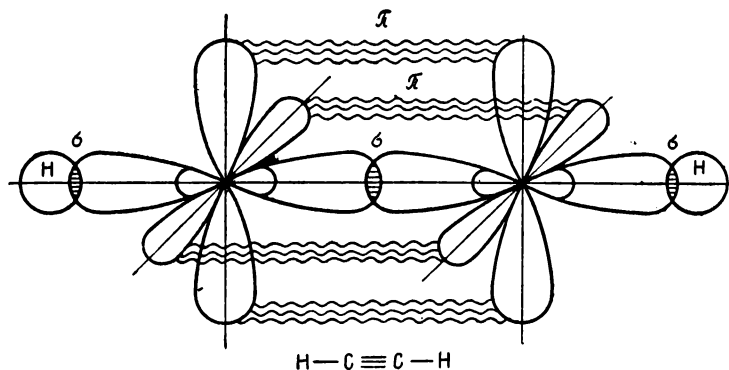


Рис. 67

Связи  $C-H$  и  $C-C$  каждого атома  $C$  образованы гибридованными орбиталями («бананами»), расположенными на прямой, соединяющей ядра атомов.

Две «гантели» негибридизованных электронов каждого атома  $C$  расположены в двух перпендикулярных плоскостях. Их

взаимодействие боковыми областями приводит к образованию двух  $\pi$ -связей, в результате чего связь  $C\equiv C$  в ацетилене обладает наибольшей энергией. Однако образование второй  $\pi$ -связи не вносит в энергию связи того же вклада, как образование  $\pi$ -связи в молекуле  $C_2H_4$ .

Следовательно, если в структурной формуле химического соединения связь обозначена одной черточкой, то это  $\sigma$ -связь. Двумя черточками обозначают комбинацию  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, тремя — комбинацию  $\sigma$ -связи и двух  $\pi$ -связей. Теперь понятно, почему энергетические вклады каждой новой пары электронов неэквивалентны. Следует также отметить, все связи в молекуле влияют друг на друга и одна и та же связь может заметно изменять свою прочность при появлении в молекуле каких-либо новых связей, атомов или групп атомов.

Энергия связей  $C-H$  зависит также от их числа у одного атома  $C$ . В табл. 33 приведены значения суммарной энергии диссоциации всех связей  $C-H$ , принадлежащих одному и тому же атому  $C$  и энергии связей в расчете на одну связь.

Накопление атомов  $H$  у одного атома  $C$  сопровождается упрочнением связи. В метане каждая связь  $C-H$  на 1500 кал прочнее тех же связей у третичного и вторичного атомов  $C$  и на 1000 кал прочнее связей  $C-H$  у первичного атома  $C$ .

Точно так же связи  $C-H$  у атома  $C$ , связанного с другим атомом  $C$  одинарной, двойной и тройной связями, будут различаться. Это можно проследить, сопоставляя длину связей  $C-H$ . В этане длина связи  $C-H$  составляет 1,114 Å, в этилене — 1,07 и в ацетилене — 1,06 Å. Сокращение длины связи свидетельствует об увеличении прочности связи, т. е. ее энергии. Однако упомянутые энергетические различия не слишком велики и не сказываются существенным образом на окончательных результатах расчетов.

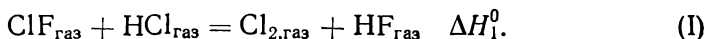
В молекуле кислорода  $O=O$  атомы связаны одной  $\sigma$ -связью и одной  $\pi$ -связью. Энергия связи составляет 117 970 кал, что значительно меньше, чем для такой же связи  $C=C$  в молекуле  $C_2H_4$ . В молекуле азота  $N\equiv N$  атомы связаны одной  $\sigma$ - и двумя  $\pi$ -связями, и энергия связи равна 225 070 кал, что значительно выше энергии, аналогичной  $C\equiv C$  в молекуле  $C_2H_2$ .

Таблица 33

Молекула или группа	Общая энергия диссоциации всех связей $C-H$ , кал/моль	Энергия одной связи $C-H$ , кал/моль
$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C-H \\ \diagdown \\ H \end{array}$	396 000	99 000
$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ -C-H \\ \diagdown \\ H \end{array}$	294 000	98 000
$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ =C-H \\ \diagdown \\ H \end{array}$	195 000	97 500
$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ \equiv C-H \end{array}$	97 500	97 500

Используя значения энергии связи, можно вычислять энтальпии различных реакций, в частности стандартные энтальпии образования химических соединений. В приложении 3 дана таблица средних энергий связи. Энергия связи в двухатомных молекулах, как уже говорилось, численно равна энергии диссоциации, значения которой для ряда наиболее интересных молекул сведены в таблице приложения 2.

Вычислим, например, энтальпию реакции



Из приложения 2 находим

$$\text{ClF}_{\text{газ}} = \text{Cl}_{\text{газ}} + \text{F}_{\text{газ}} \quad \Delta H_2^0 = 59\,000 \text{ кал}, \quad (\text{II})$$

$$\text{HCl}_{\text{газ}} = \text{H}_{\text{газ}} + \text{Cl}_{\text{газ}} \quad \Delta H_3^0 = 102\,200 \text{ кал}, \quad (\text{III})$$

$$\text{Cl}_{2,\text{газ}} = \text{Cl}_{\text{газ}} + \text{Cl}_{\text{газ}} \quad \Delta H_4^0 = 57\,000 \text{ кал}, \quad (\text{IV})$$

$$\text{HF}_{\text{газ}} = \text{H}_{\text{газ}} + \text{F}_{\text{газ}} \quad \Delta H_5^0 = 134\,320 \text{ кал}. \quad (\text{V})$$

Переписывая уравнения (II) — (V) так, чтобы после суммирования получилось уравнение (I), имеем

$$\begin{aligned} \Delta H_1^0 &= \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_4^0 - \Delta H_5^0 = \\ &= 59\,000 + 102\,200 - 57\,000 - 134\,320 = -30\,120 \text{ кал}. \end{aligned}$$

Для вычисления энтальпии реакции можно не составлять системы уравнений реакций, а просто суммировать энергии связей у продуктов и исходных веществ, подписав их для удобства под соответствующими формулами:

$$\begin{aligned} &\text{ClF}_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}} = \text{Cl}_{2,\text{газ}} + \text{HF}_{\text{газ}} \quad \Delta H_{\text{реакции}} \\ &\Delta H_{\text{связи}}^0 \quad 59\,000 \quad 102\,200 \quad 57\,000 \quad 134\,320 \\ &\Delta H_{\text{реакции}}^0 = -[(\Delta H_{\text{связи}}^0 \text{H-F} + \Delta H_{\text{связи}}^0 \text{Cl-Cl}) - (\Delta H_{\text{связи}}^0 \text{Cl-F} + \\ &+ \Delta H_{\text{связи}}^0 \text{H-Cl})] = -[\Delta H_{\text{связи}}^0 \text{H-F} + \Delta H_{\text{связи}}^0 \text{Cl-Cl} - \Delta H_{\text{связи}}^0 \text{Cl-F} - \\ &- \Delta H_{\text{связи}}^0 \text{H-Cl}] = -[134\,320 + 57\,000 - 59\,000 - 102\,200] = \\ &= -(+30\,120) = -30\,120 \text{ кал}. \end{aligned}$$

Таким образом, изменение энтальпии реакции, в том числе и энтальпии образования химического соединения из простых веществ, равно разности сумм энергий связи продуктов реакции и исходных веществ, взятой с обратным знаком:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = -(\Sigma \Delta H_{\text{связи}}^0 \text{продуктов} - \Sigma \Delta H_{\text{связи}}^0 \text{исходных в-в}). \quad (158)$$

Так как в этой реакции участвуют только двухатомные молекулы и в расчете использованы энергии диссоциации  $D_0^0$ , которые опре-

деляются экспериментально с высокой точностью и не являются средними энергиями связи, то вычисленное значение энтальпии реакции — очень точная величина и по существу относится к 0 °K ( $\Delta H_0^0$ ). Для определения энтальпии реакции при других температурах и в том числе при 298°K следует пользоваться формулами пересчета (152) — (154), (157).

Энтальпии реакции, в которых участвуют многоатомные молекулы, вычисляются из данных таблицы средних энергий связи (приложение 3), но полученные значения могут отличаться от вычисленных другими методами, так как в расчете используются средние энергии связи, которые неодинаковы для разных молекул.

Таблица средних энергий связи и энергий диссоциации может оказать очень большую помощь для предсказания направления реакции. Большинство химических реакций при обычных температурах протекает самопроизвольно с выделением тепла (уменьшением энтальпии), что объясняется тем, что из веществ с меньшей суммой энергий связи образуются вещества с большей суммой энергий связи. Если сумма энергий связи продуктов реакции больше, чем сумма энергий связи исходных веществ, то реакция протекает с выделением тепла и уменьшением энтальпии, и по принципу Берто — Томсена она должна быть самопроизвольной.

Если энтальпия реакции, в которой участвуют двухатомные молекулы, вычислена из энергий связи при 0 °K ( $\Delta H_0^0$ ), то отрицательное значение энтальпии реакции обязательно указывает, что при 0°K данная реакция протекает самопроизвольно, так как при 0°K

$$\Delta H_0^0 = \Delta G_0^0.$$

Условием самопроизвольности протекания реакции при других температурах является отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Для реакции

$$\begin{array}{ccccccc} \text{NH}_{3,\text{газ}} & + & 3\text{Cl}_{2,\text{газ}} & = & \text{NCl}_{3,\text{газ}} & + & 3\text{HCl}_{\text{газ}} & \Delta H_{\text{реакции}} \\ \Delta H_{\text{связи}}^0 & & 3 \cdot 93\,000 & & 3 \cdot 57\,000 & & 3 \cdot 48\,000 & 3 \cdot 102\,200, \\ \Delta H_{\text{реакции}}^0 & = & - (3 \cdot 102\,200 + 3 \cdot 48\,000 - 3 \cdot 93\,000 - 3 \cdot 57\,000) = \\ & & & & & & & = - (450\,600 - 450\,000) = - 600 \text{ кал.} \end{array}$$

К напрашивающемуся выводу, что если эта реакция проходит с уменьшением энтальпии, то она должна идти самопроизвольно, в данном случае следует отнестись с большой осторожностью. В этой реакции абсолютное значение изменения энтальпии мало и может случиться, что член  $T\Delta S^0$  будет превосходить  $\Delta H^0$ . Об изменении

энтропии в этой реакции нельзя сказать ничего определенного, так как реакция протекает без изменения объема. Энтропия  $\text{NCl}_3$  неизвестна, поэтому нельзя вычислить стандартный изобарный потенциал этой реакции.

С полной уверенностью, что самопроизвольно реакция проходит в написанном направлении, можно говорить, если сумма энергий связи продуктов больше той же суммы для исходных веществ и если реакция сопровождается увеличением числа молей газообразных веществ (увеличение энтропии). В этом случае  $\Delta H^0 < 0$ ,  $\Delta S > 0$  и  $\Delta G^0 = (\Delta H^0 - T\Delta S^0) < 0$  для всех температур.

## II. ЭНТРОПИЯ СВЯЗИ

Как было показано в начале гл. 26, зависимость изобарного потенциала диссоциации водорода  $\text{H}_2 = 2\text{H}$  от температуры выражается уравнением  $\Delta G^0 = 107\,820 - 28,48\,T$ , из которого следует, что энтальпия диссоциации водорода на атомы составляет  $\Delta H_{\text{дис}}^0 = 107\,820$  кал. Эта величина была названа энергией связи.

Коэффициент 28,48 показывает, что изменение энтропии в реакции диссоциации  $\Delta S^0 = +28,48$ , кал/моль·град. Эту величину по аналогии с энтальпией связи можно назвать энтропией связи  $\text{H}-\text{H}$  в молекуле  $\text{H}_2$ . Изменение изобарного потенциала для некоторой определенной температуры (например, для  $298^\circ\text{K}$ ,  $\Delta G_{298}^0$ ) можно назвать изобарным потенциалом связи. Известными приемами можно вычислить термодинамические параметры, характеризующие другие связи. Предполагая, что  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  у сложных молекул получаются суммированием соответствующих термодинамических параметров связей, можно найти изобарные потенциалы реакций и судить о направлении реакций.

Для реакции

$$\text{H}_2 = 2\text{H}_{\text{газ}} \quad \Delta G^0 = 107\,820 - 28,48 \cdot T,$$

$$\text{N}_2 = 2\text{N}_{\text{газ}} \quad \Delta G^0 = 229\,153 - 31,84 \cdot T,$$

$$\text{NH}_{3,\text{газ}} = 3\text{H}_{\text{газ}} + \text{N}_{\text{газ}} \quad \Delta G^0 = 288\,137 - 85,92 \cdot T.$$

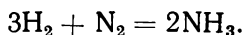
Из этих уравнений получаем следующие величины энергий и энтропий связи (табл. 34).

Т а б л и ц а 34

Связь	$\Delta H_{\text{связи}}^0$ кал/моль	$\Delta S_{\text{связи}}^0$ , кал/моль·град
$\text{H}-\text{H}$	107 820	28,48
$\text{N} \equiv \text{N}$	229 153	31,84
$\text{N}-\text{H}$	96 046	28,64

Точно таким же способом можно получить энтальпии и энтропии других ковалентных связей.

Пользуясь сведениями табл. 34, найдем термодинамические характеристики реакции



Изменение энтальпии в этой реакции составляет

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{\text{реакции}} &= -(2 \cdot 3 \cdot \Delta H^0_{\text{связи N-H}} - 3 \cdot \Delta H^0_{\text{связи H-H}} - \Delta H^0_{\text{связи N}\equiv\text{N}}) = \\ &= (2 \cdot 3 \cdot 96\,046 - 3 \cdot 107\,820 - 229\,153) = -23\,663 \text{ кал/моль}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta H^0_{\text{обр NH}_3, \text{газ}} = -11\,832 \text{ кал/моль}.$$

Изменение энтропии в этой реакции составляет

$$\begin{aligned}\Delta S^0_{\text{реакции}} &= -(2 \cdot 3 \cdot \Delta S^0_{\text{связи N-H}} - 3 \cdot \Delta S^0_{\text{связи H-H}} - \Delta S^0_{\text{связи N}\equiv\text{N}}) = \\ &= -(2 \cdot 3 \cdot 28,64 - 3 \cdot 28,48 - 31,84) = -54,56 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}.\end{aligned}$$

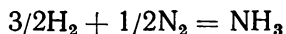
Следовательно,

$$\Delta S^0_{\text{обр NH}_3} = -27,28 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}.$$

Отрицательное значение изменения энтальпии благоприятствует протеканию реакции, однако отрицательное значение изменения энтропии сказывается противоположным образом.

Не зная изменения изобарного потенциала, нельзя сказать ничего определенного о самопроизвольности реакции.

Зависимость изобарного потенциала реакции образования аммиака из простых веществ



имеет вид

$$\Delta G^0 = -11\,832 + 27,28 \cdot T.$$

При 298 °К

$$\Delta G_{298} = -11\,832 + 27,28 \cdot 298 = -3703 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}.$$

Для этой температуры константа равновесия равна

$$\begin{aligned}\lg K_{p,298} &= -\frac{\Delta G^0}{4,576 \cdot T} = \frac{3703}{4,576 \cdot 298} = 2,715, \\ K_{p,298} &= 186,9.\end{aligned}$$

Итак, при температуре 298°К смесь, состоящая из смеси водорода, азота и аммиака, а также из водорода и азота или только из аммиака, превращается в смесь, в которой



$$\frac{p_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}}{p_{\text{NH}_3}} = 186,9.$$

Найдем температуру, при которой и выше которой реакция перестает протекать в написанном направлении

$$-11\,832 + 27,28 \cdot T = 0,$$

$$T_{\Delta G^0=0} = \frac{11\,832}{27,28} = 433,7 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Однако в заводских условиях синтез проводится при более высоких температурах. Это вызвано стремлением ускорить реакцию процесса. Но чтобы одновременно равновесие сместить вправо, синтез осуществляют при высоких давлениях. Использование катализатора значительно ускоряет достижение состояния равновесия. Энергия активации процесса на катализаторе составляет в промышленных установках  $\sim 40\,000$  кал/моль. Это значит, что реакция не проходит через стадии диссоциации азота и водорода на атомы.

Теперь посмотрим, каковы будут результаты, если пользоваться стандартными термодинамическими характеристиками (приложение 1), которые собраны в табл. 35:

Т а б л и ц а 35

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , обр. кал/моль	$S_{298}^0$ кал/моль·град
$\text{NH}_3$ , газ	-11 000	45,97
$\text{N}_2$ , газ	0	45,77
$\text{H}_2$ , газ	0	31,21

$$\Delta H_{\text{обр. NH}_3}^0 = -11\,000 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S_{\text{обр. NH}_3}^0 = S_{\text{NH}_3}^0 - 1/2 S_{\text{N}_2}^0 - 3/2 S_{\text{H}_2}^0 =$$

$$= 45,97 - 1/2 \cdot 45,77 - 3/2 \cdot 31,21 = -23,73 \text{ кал/моль·град},$$

$$\Delta G^0 = -11\,000 + 23,73 \cdot T,$$

$$\Delta G_{298}^0 = -11\,000 + 23,73 \cdot 298 = -3928 \text{ кал/моль},$$

$$\lg K_{p,298} = \frac{3928}{4,576 \cdot 298} = 2,879,$$

$$K_{p,298} = 194,1,$$

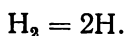
$$T_{\Delta G=0} = \frac{11\,000}{23,73} = 463,5^\circ\text{K}.$$

Результаты, полученные использованием энергий и энтропий связи, не сильно отличаются от результатов, полученных с использованием стандартных термодинамических характеристик. Причины расхождения в том, что: 1) энергии и энтропии связей были

нами получены далеко идущей экстраполяцией от высоких температур; 2) были использованы средние значения термодинамических характеристик, приходящихся на связи; 3) самое главное, в расчетах применялись несогласованные данные, т. е. данные различных работ.

Из приведенного примера с реакцией синтеза аммиака может создаться впечатление, что таким методом достаточно просто определить энтропии различных связей. Однако если энергии связей уже давно и прочно вошли в теоретическую химию, то этого нельзя сказать об энтропиях связей. Вызвано это тем, что понятие энтропии связи гораздо сложнее, чем понятия энергии и энтальпии связи, а расчет энтропии связи сопряжен со значительными трудностями. Поэтому энтропии связи начинают использоваться в химии и особенно в органической химии только в последние годы. В связи с этим есть смысл более подробно остановиться на понятии энтропии связи, так как это поможет читателю почувствовать глубочайшее взаимное проникновение различных, казалось бы, ничем не связанных между собой разделов химии (например, в данном случае термодинамики и учения о симметрии).

Рассмотрим еще раз процесс



Энтальпия несвязанных атомов водорода больше энтальпии того же количества атомов, но связанных попарно в молекулы

$$H_{\text{H}} > H_{1/2 \text{H}_2}.$$

Разность этих двух величин будет представлять собой энергию связи  $\Delta H_{\text{связи}}$ :

$$\Delta H_{\text{связи}} = 2H_{\text{H}} - H_{\text{H}_2}.$$

Абсолютные значения энтальпий  $H_{\text{H}}$  и  $H_{\text{H}_2}$  нам неизвестны, но разность их легко определить по разности энтальпий образования атомарного и молекулярного водорода:

$$\Delta H_{\text{связи}}^0 = 2\Delta H_{\text{обр. атомов H}}^0 - \Delta H_{\text{обр. молекул H}_2}^0.$$

Для водорода  $\Delta H_{\text{обр. молекул H}_2}^0 = 0$ , поэтому

$$\Delta H_{\text{связи}}^0 = 2\Delta H_{\text{обр. атомов}}^0 = 2 \cdot 52\,100 = 104\,200 \text{ кал/моль}.$$

Энергия связи молекулы, состоящей из двух разных атомов, например HCl, вычисляется из соотношения

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{связи}}^0 &= \Delta H_{\text{обр. атомов Cl}}^0 + \Delta H_{\text{обр. атомов H}}^0 - \Delta H_{\text{обр. HCl}}^0 = \\ &= 29\,000 + 52\,100 + 22\,240 = 103\,340 \text{ кал/моль}. \end{aligned}$$

Точно таким же образом можно подойти и к представлению об энтропии связи. Энтропия несвязанных атомов больше энтропии того же количества атомов, объединенных в молекулы. Для молекул, состоящих из двух разных атомов, например  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaO}$  и т. п., разница между энтропиями несвязанных и связанных атомов и будет энтропией связи

$$S_{\text{связи}, 298}^0 = S_{\text{атомов}, 298}^0 - S_{\text{молекул}, 298}^0.$$

Для молекулы хлористого водорода

$$\begin{aligned} S_{\text{связиHCl}, 298}^0 &= S_{\text{H}_{\text{газ}}, 298}^0 + S_{\text{Cl}_{\text{газ}}, 298}^0 - S_{\text{HCl}_{\text{газ}}, 298}^0 = \\ &= 27,40 + 39,47 - 46,04 = 20,83 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \end{aligned}$$

Однако если тем же способом попытаться определить энтропию связей в двухатомных молекулах, состоящих из атомов одного рода, и в других более сложных молекулах, то получим для одной и той же связи сильно отличающиеся значения энтропии связи. Окажется, что энтропия связи зависит от формы, размеров и количества входящих в молекулу других атомов.

Причина этого состоит в том, что нужно учитывать вклад в энтропию, обусловленный ориентацией молекулы в пространстве.

В гл. 14 энтропия определялась логарифмическим выражением вероятности существования веществ или их различных форм

$$S = R \ln W. \quad (97)$$

При вычислении энтропии связи приходится учитывать вероятность того или иного расположения молекулы в пространстве. Это происходит из-за того, что на скорость химической реакции большую роль оказывает форма молекулы и места расположения реакционноспособных связей, атомов или групп атомов молекулы. Влияние ориентации молекул на скорость реакции рассмотрено в гл. 7, где вероятность необходимой для взаимодействия ориентации молекул при их столкновении находилась делением числа способов ориентации, приводящих к взаимодействию, на общее число возможных способов ориентации (формула (59)). Частное от деления связано с энтропией активации (уравнения (60)—(62)). Разность энтропий активации прямой и обратной реакции представляет изменение энтропии при прохождении реакции (гл. 13, формула (87)).

Сначала для простоты рассмотрим, чем определяется вероятность надлежащей ориентации молекулы на плоскости относительно одного какого-либо направления, например направления движения реагирующего атома.

Пусть молекула состоит из двух одинаковых атомов  $\text{A—A}$  (например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т. п.).

На рис. 68 представлено расположение молекулы  $A_2$  на плоскости относительно направления движения другого атома В, реагирующего с молекулой  $A_2$ .

Предположим, что реакция возможна исключительно при таком расположении атомов, которое представлено на рис. 68, и малейший поворот, скажем, на  $1^\circ$  молекулы  $A_2$  уже не приведет к реакции. Начнем вращать молекулу вокруг центра О. Через  $180^\circ$  молекула снова займет ориентацию, абсолютно совпадающую с начальной, и при этой новой ориентации реакция имеет возможность осуществиться. Через  $180^\circ$  опять наступит состояние ориентации, приводящее к взаимодействию.

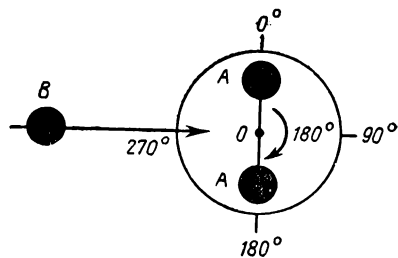


Рис. 68

По-видимому, вероятность надлежащей ориентации будет зависеть от того минимального угла  $\phi$ , на который нужно повернуть молекулу (в данном случае на плоскости вокруг ее центра), чтобы она совместила сама с собой.

Линия, проведенная через точку О перпендикулярно плоскости чертежа (рис. 68), называется осью симметрии молекулы. Если через молекулу или любую фигуру можно провести ось симметрии — это значит, что при определенном повороте вокруг нее получается полное совпадение нового положения с прежним.

Величина, показывающая сколько раз произойдет совмещение при повороте на  $360^\circ$ , называется порядком оси  $n$ .

Порядок оси численно выражается частным от деления  $360^\circ$  на угол совмещения

$$n = \frac{360^\circ}{\phi}. \quad (159)$$

Оси симметрии в кристаллохимии обозначаются символом  $L$  (или  $\lambda$ ), при этом перед буквой  $L$  ставится число, показывающее число осей данного порядка, а подстрочный индекс (иногда степень) указывает на порядок оси. Например: обозначение  $2L_2$  означает, что какая-то фигура имеет две оси второго порядка. Куб имеет три оси четвертого порядка, которые проходят через середины граней, четыре оси третьего порядка, которые проходят через противоположные углы и шесть осей второго порядка, проходящих через середины ребер:  $3L_4 4L_3 6L_2$ .

Молекула  $A_2$  (рис. 68) совмещается при ее повороте на  $180^\circ$ . Следовательно, порядок оси равен

$$n = \frac{360^\circ}{180^\circ} = 2.$$

Количественно сравнивать вероятности надлежащей ориентации различных молекул можно как по углу поворота, так и по порядку оси. Чем больше угол поворота  $\varphi$ , тем реже будет возникать при вращении молекулы благоприятная для реакции ориентация. Однако чем больше угол  $\varphi$ , тем ниже порядок оси симметрии. Следовательно, чем ниже порядок оси молекулы, тем меньше вероятность надлежащей для взаимодействия ориентации.

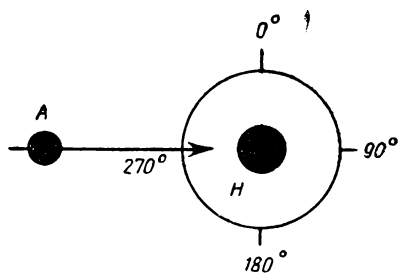


Рис. 69

Рассмотрим одноатомную молекулу, например, атом Н, имеющий  $s$ -электронное облако в виде сферы (рис. 69). Очевидно, что поворот атома на сколь угодно малый угол вокруг оси, приведет к совмещению любого нового положения с прежним. В этом случае угол поворота  $\varphi$  будет бесконечно малой, а порядок оси — бесконечно большой величиной.

Атом Н имеет ось симметрии бесконечного порядка. Положение атома Н в пространстве не играет никакой роли при его взаимодействии с другим атомом, и влияние ориентации не сказывается на скорости реакции и в конечном итоге на энтропии реакции.

На рис. 70 показано, как изменяются углы поворота  $\varphi$  и порядки осей  $n$  на плоскости при усложнении структуры плоской

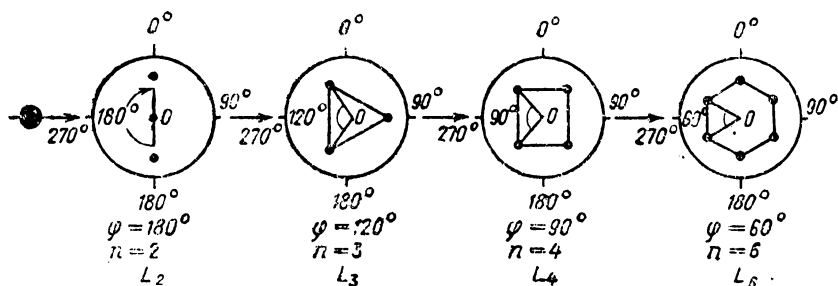


Рис. 70

молекулы, состоящей из атомов одного сорта. Совершенно очевидно, что для этих молекул, расположенных на плоскости, вероятность предпочтительной ориентации по направлению движения взаимодействующего атома возрастает с уменьшением угла поворота  $\varphi$  и увеличением порядка оси симметрии  $n$ .

Замена одного атома атомом другого сорта повышает величину угла поворота  $\varphi$  и уменьшает порядок оси симметрии, следовательно, в молекулах типа АВ требование надлежащей ориентации становится жестче.

На рис. 71 изображена молекула АВ. Совмещения молекулы при вращении вокруг оси, проходящей через точку О, перпендикулярно плоскости рисунка происходят только при повороте на  $360^\circ$ ,  $\varphi = 360^\circ$ . Следовательно, молекула имеет ось первого порядка. Оси первого порядка присутствуют в любом теле, и любое произвольно выбранное направление также всегда является осью первого порядка.

У молекулы, расположенной в пространстве, появляются новые оси различных порядков, которые определяются точно так же. Чем больше этих осей, тем слабее условие необходимой ориентации, тем выше вероятность требующегося для прохождения реакции расположения молекулы в пространстве группы атомов, например  $\text{CH}_3$ , т. симметрии каждой группы.

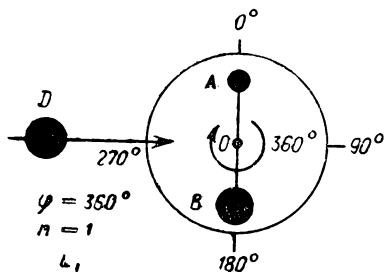
Произведение порядков осей симметрии, которыми обладает данная молекула, называется числом симметрии молекулы и обозначается  $\sigma$ .

$$\sigma = n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot \dots \cdot n_i, \quad (160)$$

где  $n_i$  — порядки симметрии всех осей симметрии молекулы. Для определения числа симметрии молекулы достаточно перемножить порядки симметрии всех осей на число осей.

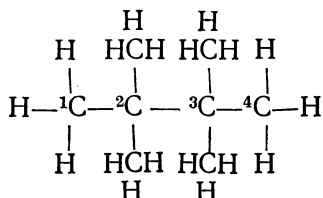
Очевидно, возможность ориентации атома Н в метане по отношению к движению какого-либо другого атома, например атома Cl, который должен заместить водород, много выше, чем у газовой молекулы CH<sub>4</sub>, для которой  $\varphi=360^\circ$ ,  $n=1$  и  $\sigma=1$ .

$$\sigma = 2 \cdot 3 \cdot 3 = 18.$$



Все молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов, имеют  $\sigma=2$ . В линейной молекуле озона присутствует только ось второго порядка и  $\sigma=2$ . Если бы эта молекула имела циклическое строение, то  $\sigma=2 \cdot 3=6$ .

Чем сложнее молекула и чем меньше различных атомов ее составляют, тем выше число симметрии. Например, в молекуле 2, 2, 3, 3-тетраметилбутана



имеется одна ось шестого порядка, кроме того, у каждой из шести групп  $\text{CH}_3$  имеется по оси третьего порядка и группа  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  имеет ось третьего порядка при ее вращении относительно другой такой же группы, принимаемой за неподвижную. Для молекулы в целом число симметрии составляет

$$\sigma = 6 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 = 13122.$$

Введение атома другого сорта, например хлора, приводит к резкому уменьшению числа симметрии. В табл. 36 приведены для примера числа симметрии ряда молекул.

Таблица 36

Молекула	$\sigma$	Молекула	$\sigma$
$\text{H}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{Li}_2$	1	$\text{SO}_2$ плоская	6
$\text{CO}_2$	1	циклопропан	6
$\text{C}_2\text{H}_4$	1	плоский циклобутadiен	8
$\text{HCl}, \text{HBr}, \text{FCl}$	2	$\text{CH}_4$	12
$\text{O}_3$ , линейная	2	$\text{C}_6\text{H}_6$ (бензол)	12
$\text{CO}$	2	$\text{C}_2\text{H}_2$	18
$\text{H}_2\text{O}$	2	нормальный $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	18
$\text{H}_2\text{O}_2$	2	$\text{SF}_6$	24
$\text{SO}_2$	2	неопентан (2,2-диметил пропан) $\text{CH}_3$	
$\text{HOC1}$	2	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$	
$\text{NNO}$	2	$\quad \quad  $	
$\text{NH}_3$	3	$\quad \quad \text{CH}_3$	972
$\text{C}_2\text{H}_4$	4		
Неплоский циклобутан	4	2, 2, 3, 3-тетраметилбутан	
		$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	
		$  \quad \quad  $	
		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$	13 122
		$  \quad \quad  $	
		$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	

Вероятность надлежащей ориентации молекулы зависит от числа симметрии. Чем оно выше, тем выше вероятность

$$W \propto \sigma. \quad (161)$$

Вероятность той или иной ориентации связана с энтропией формулой

$$S_{\text{ориент}} \propto \ln W. \quad (162)$$

Следовательно,

$$S_{\text{ориент}} \propto \ln \sigma. \quad (163)$$

Для того чтобы вместо значка пропорциональности поставить знак равенства, следует определить значение коэффициента пропорциональности. Примем его равным газовой постоянной. Тогда формула (163) приобретает вид

$$S_{\text{ориент}} = R \ln \sigma. \quad (164)$$

Многочисленные расчеты, в том числе и те, которые будем делать ниже, показывают, что формула (164) верна. Это подтверждает правильность наших представлений об энтропии как логарифмическом выражении вероятности существования веществ, различных их форм и состояний, в том числе и ориентаций в пространстве.

Теперь можно дать окончательный ответ на вопрос об энтропии связи. Изменение энтропии при диссоциации молекулы на атомы равно энтропии связи плюс поправка на симметрию

$$\Delta S_{\text{дисс}}^0 = S_{\text{атомов}}^0 - S_{\text{молекул}}^0 = S_{\text{связи}}^0 + R \ln \sigma \quad (165)$$

или

$$S_{\text{связи}}^0 = S_{\text{атомов}}^0 - S_{\text{молекул}}^0 - R \ln \sigma. \quad (166)$$

Таким образом, энтропией данного вида связи является разница между энтропиями совокупности несвязанных и связанных в молекулы атомов минус поправка на симметрию.

Переходя к десятичным логарифмам и считая  $R = 1,99 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , получаем

$$S_{\text{связи}}^0 = S_{\text{атомов}}^0 - S_{\text{молекул}}^0 - 4,576 \lg \sigma. \quad (167)$$

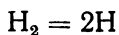
Двухатомные молекулы типа АВ характеризуются  $\varphi = 360^\circ$ ,  $n=1$  и  $\sigma=1$ , поэтому для них член  $R \ln \sigma$  превращается в нуль и не учитывается. Для всех остальных молекул энтропийная поправка на симметрию при вычислении энтропии связи необходима, и чем больше в молекуле осей и чем больше порядок их симметрии, тем выше будет эта поправка.

Рассчитаем энтропию связи Н—Н в молекуле водорода. Из таблицы приложения 1 находим  $S_{\text{Н}}^0 = 27,40 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $S_{\text{Н}_2}^0 = 31,21 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . По формуле (167) имеем



$$S_{\text{связи}}^0 = 2 \cdot 27,40 - 31,21 - 4,576 \cdot \lg 2 = 23,59 - 4,576 \cdot 0,301 = \\ = 23,59 - 1,34 = 22,25 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Для процесса диссоциации молекул водорода на атомы



по константам равновесия при различных температурах было получено (табл. 28) изменение энтропии

$$\Delta S^0 = 2\bar{S}_{\text{H}}^0 - S_{\text{H}_2}^0 = 28,48 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Очевидно, понятия энтропии связи и изменение энтропии при диссоциации должны совпадать. Однако различие в полученных двух величинах довольно велико. Объясняется это тем, что значение 28,48 кал/моль·град относится к интервалу температур 1000—3000°K, а значение 22,25 — к температуре 298°K. Энтропии связи значительно сильнее зависят от температуры по сравнению с энергиями связи. Для связи С—Н в молекуле CH<sub>4</sub> зависимость энтропии от температуры представлена в табл. 37.

Т а б л и ц а 37

Т°, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
$S_{\text{связи}}^0$ , кал/моль·град	24,49	25,63	26,44	27,04	27,49	27,84	28,11	28,32

Энтропии других связей при различных температурах можно найти в работе [29]. Если известна энтропия связи при одной температуре и известны теплоемкости атомов и молекул, то энтропия связи при другой температуре вычисляется с использованием закона Кирхгофа.

Несмотря на значительную зависимость энтропий связей и энтропий атомов и молекул от температуры, изменение энтропии, как и энтальпии, в реакции не сильно меняется с температурой. К тому же изменения величин  $\Delta H^0$  реакции и  $\Delta S^0$  реакции, связанные с зависимостью теплоемкости от температуры, как бы компенсируют друг друга, и поэтому изменение изобарно-изотермического потенциала с очень хорошим приближением является линейной функцией температуры

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = \Delta H_{\text{реакции}}^0 - T\Delta S_{\text{реакции}}^0.$$

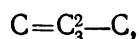
Эта линейная зависимость продолжает сохраняться даже при далекой экстраполяции от температуры 298°K в сторону высоких температур.

Взаимное влияние атомов сильно сказывается на энтропии связи. В табл. 38 приведены энтропии некоторых связей при стандартных условиях и температуре 298°K.

Таблица 38

Связь	$S_{\text{связи}}^0$ кал/моль·град	Связь	$S_{\text{связи}}^0$ кал/моль·град
$C_0-H$	24,47	$C_2^2-H$	26,17
$C_1-H$	23,69	$C_3^2-H$	25,92
$C_2-H$	23,25	$C^3-H$	27,41
$C_3-H$	22,87	$O-H$	23,39
$C-C$	36,69	$C-O$	29,68
$C=C$	25,68	$C-Cl$	28,01
$C\equiv C$	25,66	$C-Br$	27,66

В табл. 38  $C_0$  — атом углерода в метане;  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  — первичный, вторичный и третичный атомы углерода в насыщенных углеводородах.  $C_2^2$  обозначает атом С в группе  $C=C_2^2\begin{matrix} H \\ \diagup \\ H \end{matrix}$ ,



обозначение  $C_3^2$  относится к атому С в группе  $\begin{matrix} | \\ H \end{matrix}$  а  $C^3$

обозначает, что атом С связан тройной связью с другим атомом углерода.

Обратите внимание, что в ряду одинарная — двойная — тройная связи энтропия связи понижается, что говорит о повышении степени упорядочения, о повышении организации связи. Это вполне соответствует представлениям об участии  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в этих связях. В том же ряду связей имеет место последовательное уменьшение длины этих связей: 1,54; 1,35; 1,21 Å — для этих связей в этане, этилене и ацетилене соответственно.

Пользуясь энтропиями связи (табл. 38) и энтропиями атомов (приложение 1), можно вычислить стандартные энтропии веществ. Из формулы (167) получаем в общем случае

$$S_{\text{молекул}}^0 = \Sigma S_{\text{атомов}}^0 - \Sigma S_{\text{связей}}^0 - 4,576 \lg \sigma. \quad (168)$$

Например, для этана имеем

$$\begin{aligned} S_{C_2H_6}^0 &= 2S_C^0 + 6S_H^0 - 6S_{C_1-H}^0 - S_{C-C}^0 - 4,576 \lg 18 = \\ &= 2 \cdot 37,76 + 6 \cdot 27,40 - 6 \cdot 23,69 - 36,69 - 4,576 \cdot 1,25 = \\ &= 61,09 - 5,74 = 55,35 \text{ кал/моль·град.} \end{aligned}$$

Табличное значение энтропии этана 54,85 кал/моль·град (приложение 1).

Энтропия пропана равна

$$\begin{aligned} S_{C_3H_8}^0 &= 3S_C^0 + 8S_H^0 - 6S_{C-H}^0 - 2S_{C-C}^0 - 2S_{C-C}^0 - 4,576 \lg 18 = \\ &= 3 \cdot 37,76 + 8 \cdot 27,40 - 6 \cdot 23,69 - 2 \cdot 23,25 - 2 \cdot 36,69 - 5,74 = \\ &= 64,72 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \text{ (табличное значение } 64,51 \text{ кал/моль} \cdot \text{град)}. \end{aligned}$$

Для нахождения изменения энтропии в реакции следует вычислить энтропии продуктов и исходных веществ и вычесть из суммы первых сумму вторых. Можно, не вычисляя энтропий участников реакций, просто подписать под формулами соответствующих соединений, не забывая о знаках, энтропии их атомов, связей и поправок на симметрию, как делалось с энергиями связи для нахождения энтальпии реакции, и из суммы всех слагаемых правой части уравнения вычесть сумму слагаемых левой части уравнения.

Следует отметить, что для простых молекул  $H_2$ ,  $HF$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , а также для сильнозамещенных и разветвленных органических молекул точность вычисления энтропии невелика. В среднем энтропия, рассчитанная по энтропии атомов и связей, определяется с точностью  $\pm 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для большинства молекул.

Совершенно аналогичными приемами можно рассчитать теплоемкость связей и, пользуясь правилом аддитивности, вычислять теплоемкости молекул.

Казалось бы очень заманчивым, зная термодинамические характеристики небольшого числа связей, иметь возможность вычислять термодинамические характеристики огромного числа веществ и реакций. Однако такие вычисления были бы пригодны лишь для соединений с одинаковым типом связи и одним и тем же агрегатным состоянием. Термодинамические характеристики связи могут служить лишь для быстрой и ориентировочной оценки стабильности веществ и термодинамических характеристик реакции.

Для точных вычислений тепловых эффектов реакций, энтропий и изобарных потенциалов всегда пользуются таблицами стандартных термодинамических характеристик. Наибольшая ценность энергий связи заключена в возможности их применения для объяснения строения молекул и механизма химических процессов.

Л и т е р а т у р а: 3, 4, 5, 7, 8, 26, 27, 28, 29, 47.

З а д а ч и: 176. Из приложения 1 выпишите изменения энтальпии при образовании атомарных  $H$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  и  $I$ . Как связаны  $\Delta H_{обр}^0$  атомов с энергиями диссоциации и связи (приложение 2)?

177. Пользуясь значениями энергий связи, представленными в приложении 2, расположите следующие молекулы в порядке

уменьшения константы равновесия диссоциации молекулы на атомы:  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ .

178. Пользуясь значениями энергий связи (приложение 2), расположите следующие молекулы в порядке возрастания их устойчивости:  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ .

179. Расположите молекулы  $\text{HF}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{FCl}$ ,  $\text{FI}$  в порядке возрастания изобарного потенциала диссоциации на атомы.

180. Константы равновесия водорода и галогеноводородов даны в табл. 39.

Таблица 39

T, °K	$A_2 = 2A$ , $K_p = \frac{p_A^2}{p_{A_2}}$ ; $AB = A + B$ , $K_p = \frac{p_A \cdot p_B}{p_{AB}}$				
	$\text{H}_2$	$\text{HF}$	$\text{HCl}$	$\text{HBr}$	$\text{HI}$
1000	$5,10 \cdot 10^{-18}$	$9,94 \cdot 10^{-25}$	$4,84 \cdot 10^{-18}$	$8,51 \cdot 10^{-15}$	$2,33 \cdot 10^{-11}$
1600	$2,93 \cdot 10^{-9}$	$2,10 \cdot 10^{-13}$	$2,34 \cdot 10^{-9}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$
2500	$6,26 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$

а) Вычислите изобарные потенциалы диссоциации и постройте графики их изменения с температурой.

б) Покажите, как изменяются энтальпии и энтропии при диссоциации.

в) Оцените изобарные потенциалы диссоциации при 298°K.

г) Составьте таблицу энтальпий диссоциации этих молекул и сравните с литературными значениями энергий диссоциации (приложение 2).

д) Расположите молекулы в порядке увеличения прочности связи. Объясните характер изменения энергий связи в полученном ряду.

181. В табл. 40 даны константы диссоциации кислорода, азота и окиси углерода.

Таблица 40

T, °K	$\text{N}_2 = 2\text{N}$	$\text{O}_2 = 2\text{O}$	$\text{CO} = \text{C} + \text{O}$
1000	$8,59 \cdot 10^{-44}$	$2,44 \cdot 10^{-20}$	$3,37 \cdot 10^{-60}$
1400	$1,51 \cdot 10^{-29}$	$8,84 \cdot 10^{-13}$	$1,75 \cdot 10^{-34}$
1600	$4,40 \cdot 10^{-25}$	$2,08 \cdot 10^{-10}$	$2,07 \cdot 10^{-28}$
2000	$7,99 \cdot 10^{-19}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$7,47 \cdot 10^{-22}$
2500	$8,39 \cdot 10^{-14}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-16}$
3000	$1,91 \cdot 10^{-10}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$2,38 \cdot 10^{-12}$

а) Выведите уравнения зависимости изобарного потенциала от температуры (см. рис. 46).

б) Определите изменения энтальпии и энтропии при диссоциации этих молекул.

в) Сравните энтальпии диссоциации с табличными энергиями связи в этих молекулах (приложение 2).

г) Объясните причину высокой энергии связи в молекуле CO.

182. Логарифмы констант диссоциации  $H_2$ ,  $D_2$  и  $T_2$  (водорода, дейтерия и трития) при  $1000^\circ K$  равны соответственно  $-5,582$ ;  $-5,655$  и  $-5,681$ . Как изменяется прочность связи между атомами при увеличении числа нейтронов в ядрах атомов изотопов одного элемента?

183. Константы равновесия диссоциации на атомы  $HCl$ ,  $DCl$  и  $TCl$  при  $2000^\circ K$  равны  $1,96 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,81 \cdot 10^{-6}$  и  $1,75 \cdot 10^{-6}$  соответственно. Сделайте вывод об изотопном влиянии на прочность связи.

184. Вычислите энергию связи в молекуле  $LiBr$  из энтальпий образования атомарных  $Li$  и  $Br$  и газообразного  $LiBr$ . Сравните с данными приложения 2. Объясните причину некоторого расхождения.

185. Вычислите энергию связи в молекуле  $KCl$  из энтальпий образования атомарных  $K$  и  $Cl$  и газообразного  $KCl$ . Сравните с энергией связи по таблице приложения 2.

186. Вычислите энергии связи в молекулах  $BeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  и  $BaO$  из энтальпий образования атомов элементов и газообразных окислов. Объясните полученный ход изменения энергии связи элементов с кислородом в ряду  $Be-Mg-Ca-Sr-Ba$ . Решите задачу 188 и сравните результаты.

187. Константы диссоциации галогенидов углерода  $CG_4 = C + 4G$  приведены для двух температур в табл. 41.

Таблица 41

$CG_4$	$2500^\circ K$	$3000^\circ K$
$CF_4$	$2,04 \cdot 10^{-12}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
$CCl_4$	1,15	$4,26 \cdot 10^4$
$CBr_4$	$6,25 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^7$

Таблица 42

$MO_{газ}$	$K_p$	
	$2000^\circ K$	$3000^\circ K$
$BeO$	$9,59 \cdot 10^{-7}$	$9,95 \cdot 10^{-3}$
$MgO$	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$9,11 \cdot 10^{-3}$
$CaO$	$5,10 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
$SrO$	$9,73 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$
$BaO$	$1,93 \cdot 10^{-10}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$

Вычислите энтальпии диссоциации связей галоген—углерод. Как изменяется прочность связи с углеродом в ряду  $F-Cl-Br$ ? Сравните с энтальпией диссоциации связи  $C-H$  в метане. Объясните возможные причины расхождений с данными приложения 3.

188. Константы диссоциации окислов бериллия, магния, кальция, стронция и бария  $MO_{газ} = M_{газ} + O_{газ}$  приведены для двух температур в табл. 42.

Вычислите энтальпии диссоциации окислов. Сравните результаты с энергиями связи  $M-O$  (приложение 2). Объясните полученный ход изменения прочности связи в ряду  $Be-Mg-Ca-Sr-Ba$ . Решите задачу 186 и сравните результаты.

189. Объясните, почему вычисленная для молекулы  $NaCl$  энергия связи, равная 37 000 кал, отличается от найденной экспериментально, равной 98 000 кал?

190. Объясните характер изменения силы связи в ряду молекул:  $H_2, Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2$ .

191. Сколько нужно затратить тепла на разрыв одной молекулы водорода?

192. Объясните характер изменения силы связи в ряду молекул:  $H_2, Li_2, Na_2, Cu_2, Rb_2, Ag_2, Cs_2, Au_2, Fr_2$ .

193. Энтальпия образования молекулы  $ClF$  равна  $\Delta H_{обр}^0 = -13\,300$  кал/моль. Воспользовавшись значениями энергий диссоциации на атомы молекул фтора и хлора, вычислите энтальпию диссоциации молекулы  $ClF$



Сравните энергию связи в молекуле  $ClF$  со средней величиной энергии связи в молекулах фтора и хлора.

194. Вычислите энтальпию образования окисла фтора  $F_2O$ .

195. Считая, что связь  $N-N$  в молекуле гидразина одинарная, определите тепловой эффект реакции



196. Рассчитайте энтальпию образования двуххлористой серы, если

$$S_{крист} = S_{газ} \quad \Delta H_1^0 = 663\,000 \text{ кал},$$

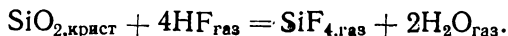
$$8S_{крист} = S_{8,газ} \quad \Delta H_2^0 = 20\,000 \text{ кал},$$

$$2S_{крист} + Cl_{2,газ} = S_2Cl_{2,газ} \quad \Delta H_3^0 = -5650 \text{ кал},$$

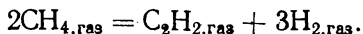
$$Cl_{2,газ} = 2Cl_{газ} \quad \Delta H_4^0 = 57\,000 \text{ кал}.$$

Найдите энергии связи  $S-S$  и  $S-Cl$ , предполагая, что энергетически эти связи в  $SCl_2$  и  $S_2Cl_2$  равноценны.

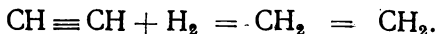
197. Вычислите  $\Delta H_{реакции}$ , пользуясь данными приложений 2 и 3



198. Вычислите изменение энтальпии в процессе



199. Известно, что связь  $C \equiv C$  прочнее связи  $C=C$ , а связь  $H-N$  прочнее связи  $C-H$ . Объясните, почему проходит реакция

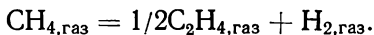
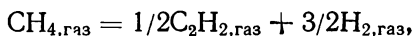


200. В избытке кислорода сжигается отдельно по 1-му *молю*  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$ . В каком случае выделится наибольшее количество тепла? Рассчитайте тепловые эффекты реакций горения этих углеводородов до газообразных  $CO_2$  и  $H_2O$ .

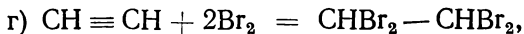
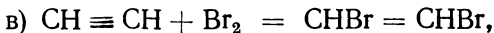
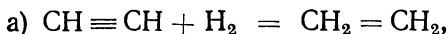
201. Пользуясь энергиями связи, рассчитайте энтальпии образования этана, этилена и ацетилена из простых веществ и сделайте выводы об устойчивости этих молекул к распаду на элементы и простые вещества.

202. Нарисуйте энергетические диаграммы для процессов образования этана, этилена и ацетилена из атомов и простых веществ и для процесса их сгорания.

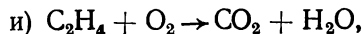
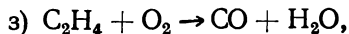
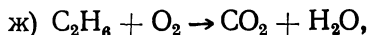
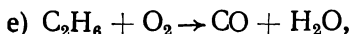
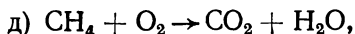
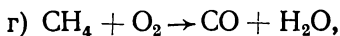
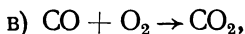
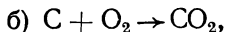
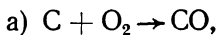
203. В каких из написанных ниже реакциях равновесие смещается в сторону образования продуктов при: а) повышении температуры; б) повышении давления?

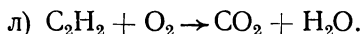
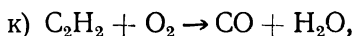


204. Вычислите тепловые эффекты реакций, протекающих в газовой фазе:



205. Рассчитайте, сколько тепла выделяется в каждой из реакций:





206. Вычислите изменение энтальпии в процессе образования хлористого этила  $CH_2=CH_{2,газ} + HCl_{газ} = CH_3-CH_2Cl_{газ}$ .

207. Разложение этилена может проходить по следующим реакциям:



Как изменяется процесс разложения этилена с ростом температуры? (Пользуясь энтальпиями связи, оцените энтальпии реакций, далее применяйте принцип Ле-Шателье).

208. Вычислите теплоту образования газообразного пропана и сравните с табличным значением (приложение 1).

209. По энтальпиям образования  $CH_4$  и  $CCl_4$  (приложение 1) и энергиям связи  $H-H$  и  $Cl-Cl$  и теплоте сублимации графита вычислите атомарные энтальпии образования  $CH_4$  и  $CCl_4$ , средние энергии связей  $C-H$  и  $C-Cl$  и энтальпии образования  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$  и  $CHCl_3$ .

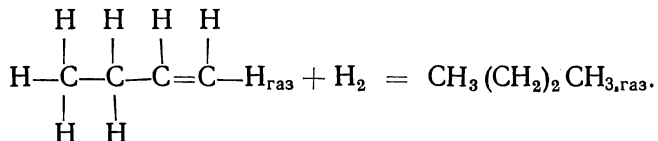
210. Вычислите  $\Delta H_{обр}^0$   $CH_3F$ ,  $CH_2F_2$  и  $CHF_3$  (ход решения указан в задаче 209).

211. Вычислите  $\Delta H_{обр}^0$   $CCl_3F$ ,  $CCl_2F_2$ ,  $CClF_3$  (ход решения указан в задаче 209).

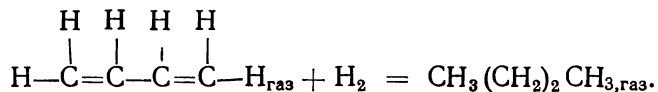
212. Энтальпии гидрирования при  $25^\circ C$  этилена  $CH_2=CH_2$  и пропилена  $CH_3CH=CH_2$  равны соответственно  $-32\,820$  кал и  $-30\,120$  кал. В каком соединении двойная связь прочнее? Нарисуйте энтальпийную диаграмму процесса гидрирования, указав также уровни простых веществ, продуктов сгорания и продуктов диссоциации на атомы.

213. Энтальпии гидрирования ацетилен и метилацетилена при  $25^\circ C$  равны  $74\,430$  и  $69\,140$  кал соответственно. Как влияет введение метильной группы на силу тройной связи?

214. Определите энтальпию гидрирования 1-бутена:



215. Вычислите энтальпию гидрирования 1,3-бутадиена (газ):





216. Аморфные вещества постепенно самопроизвольно превращаются в кристаллические. Противоположный процесс (при той же температуре) не наблюдается. Следовательно, кристаллическое состояние является равновесным и наиболее устойчивым состоянием твердого вещества. Объясните причину самопроизвольного перехода вещества из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное. Почему самопроизвольно происходит процесс, сопровождающийся уменьшением энтропии? Каково соотношение членов  $\Delta H^0$  и  $T\Delta S^0$  в этом процессе? Каков знак изменения изобарно-изотермического потенциала перехода вещества из аморфного состояния в кристаллическое?

217. Давления пара кремния над твердым кремнием при различных температурах приведены в табл. 43.

Т а б л и ц а 43

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ мм рт. ст.}$
1212	$1,435 \cdot 10^{-3}$	1260	$2,637 \cdot 10^{-3}$
1220	$1,502 \cdot 10^{-3}$	1282	$4,342 \cdot 10^{-3}$
1240	$2,100 \cdot 10^{-3}$	1302	$6,683 \cdot 10^{-3}$
1250	$2,629 \cdot 10^{-3}$	1320	$10,082 \cdot 10^{-3}$

Выведите уравнение зависимости логарифма давления ( $\text{атм}$ ) от обратной температуры ( $^\circ\text{K}$ ), определите энтальпию сублимации кремния и вычислите энергию связи Si—Si в кристалле кремния, предполагая, что атомы находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, как и атомы углерода в алмазе. Почему кремний не обладает такой же твердостью, что и алмаз?

218. Константы диссоциации аммиака на атомы

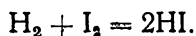


$$K = \frac{p_{\text{N}} \cdot p_{\text{H}}^3}{p_{\text{NH}_3}}$$

при температурах 1000, 1500, 2000, 2500 и  $3000^\circ\text{K}$  равны соответственно  $5,54 \cdot 10^{-45}$ ;  $5,03 \cdot 10^{-24}$ ;  $1,81 \cdot 10^{-13}$ ;  $4,13 \cdot 10^{-7}$ ;  $7,34 \cdot 10^{-3}$ . Выведите уравнение зависимости изобарного потенциала от температуры. Вычислите среднюю энергию и энтропию связи N—H в интервале  $1000\text{—}3000^\circ\text{K}$ .

219. Почему наклон прямой зависимости  $\Delta G$  от температуры при диссоциации молекулы аммиака так сильно отличается от наклона других прямых, представленных на рис. 46?

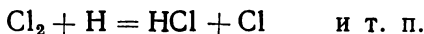
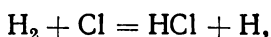
220. На рис. 7 (гл. 6) изображена энергетическая диаграмма реакции



Для температур 600—800°K  $E_{\text{акт}} = 40\,000$  кал. Докажите, что если бы реакция проходила через диссоциацию молекул водорода и йода на атомы, то энергия активации была бы значительно выше.

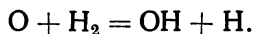
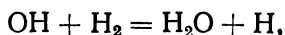
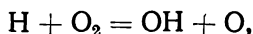
Нарисуйте на одном графике энергетические диаграммы для диссоциации молекул водорода и йода на атомы и для образования комплекса « $\text{H}_2\text{I}_2$ ». Чему равна энтальпия образования комплекса « $\text{H}_2\text{I}_2$ » ( $E_{\text{акт}}$ )?. Отличаются ли энергии связей  $\text{H—I}$  и  $\text{H—H}$  в комплексе « $\text{H}_2\text{I}_2$ » в момент его нахождения в высшей точке энергетического барьера? Рассчитайте энергии связей в комплексе « $\text{H}_2\text{I}_2$ ».

221. Под действием света скорость реакции взаимодействия водорода и хлора резко возрастает. Обнаружено, что при этом проходит ряд цепных реакций:



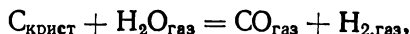
Какие молекулы, хлора или водорода, распадаются на свободные атомы, давая начало возникновению цепной реакции?

222. Облучение светом резко ускоряет реакцию взаимодействия водорода и кислорода за счет цепных реакций

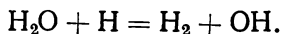
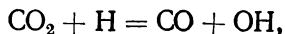
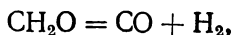
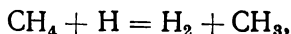
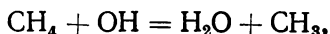
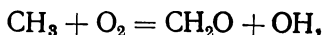


Какие молекулы, кислорода или водорода, под действием облучения распадаются на свободные атомы, приводя к цепной реакции?

223. Расположите следующие реакции в порядке увеличения энергии активации:



224. В процессе окисления метана протекает целый ряд реакций, например:



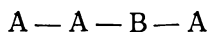
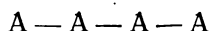
Какие из этих реакций более характерны для низких температур, какие для высоких? Считайте, что все энергии связей C—H те же, что в метане.

225. Вычислите числа симметрии линейных молекул AAB и ABA.

226. Вычислите числа симметрии плоских молекул



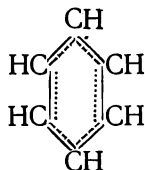
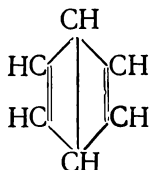
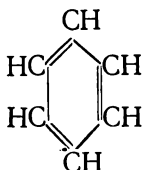
227. Вычислите числа симметрии линейных молекул



228. Вычислите числа симметрии плоских молекул



229. Вычислите числа симметрии бензола для следующих структур:



Какая структура отвечает действительному числу симметрии молекулы бензола (табл. 36)?

230. Вычислите энтропию связи O—H в молекуле H<sub>2</sub>O при стандартных условиях и температуре.

231. Пользуясь энтропиями атомов и связей и учитывая число симметрии, вычислите стандартную энтропию при 298°K этилена.

232. Определите  $S_{298}^0$  ацетилена.

233. Вычислите  $S_{298}^0$  неопентана.

234. Вычислите  $S_{298}^0$  2,2,3,3-тетраметилбутана.

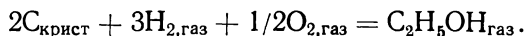
235. Вычислите стандартные энтропии для всех изомеров пентана  $C_5H_{12}$ . Как сказывается разветвление цепи на энтропии?

236. Вычислите стандартные энтропии всех изомеров гексана  $C_6H_{14}$ . Какой изомер характеризуется наименьшей энтропией? Объясните.

237. Вычислите стандартные энтропии изомеров бутилена  $C_4H_8$ . Объясните различия.

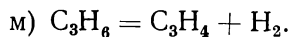
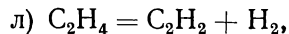
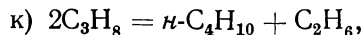
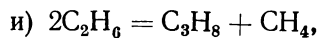
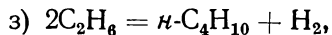
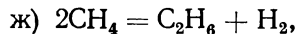
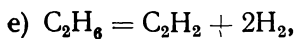
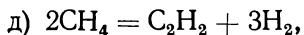
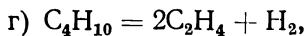
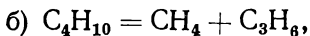
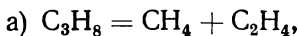
238. Вычислите  $S_{298}^0$  этилового спирта.

239. Пользуясь энергиями и энтропиями связей и стандартными термодинамическими характеристиками простых веществ, определите изобарный потенциал и константу равновесия при 300 и 500°K для реакции



Возможна ли реакция при этих температурах?

240. Пользуясь энергиями связей и энтропиями атомов и связей, определите термодинамические характеристики участников реакции и изменения характеристик в следующих реакциях:



Вычислите также изменения изобарно-изотермического потенциала в этих реакциях и константы равновесия при 300 и 600°K.

241. Константы диссоциации насыщенных углеводородов на ненасыщенный (с одной двойной связью) и водород приведены для двух температур в табл. 44.

Таблица 44

Реакция	$K_p$	
	500°K	1000°K
Этан = этилен + H <sub>2</sub>	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$3,44 \cdot 10^{-1}$
Пропан = пропен + H <sub>2</sub>	$6,46 \cdot 10^{-7}$	3,48
Бутан = бутен - 1 + H <sub>2</sub>	$4,31 \cdot 10^{-7}$	2,99
Пентан = пентен - 1 + H <sub>2</sub>	$6,18 \cdot 10^{-7}$	4,15
Гексан = гексен - 1 + H <sub>2</sub>	$5,96 \cdot 10^{-7}$	4,00

Вычислите изменения изобарно-изотермических потенциалов и найдите уравнения зависимостей  $\Delta G^0$  от температуры. Определите изменения энтальпии и энтропии в этих реакциях. Как влияет длина цепи и четное или нечетное количество атомов С на прочность связи С—С?

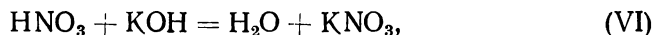
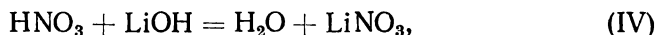
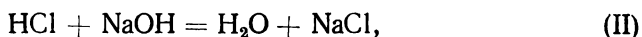
Вычислите изменения энтальпии и энтропии в этих реакциях, пользуясь энергиями связей и энтропиями атомов и связей. Составьте уравнения зависимости  $\Delta G^0$  от температуры, вычислите  $K_p$  при 500—1000°K и сравните результаты с данными табл. 44.

## ТЕРМОДИНАМИКА ИОННЫХ РЕАКЦИЙ

---

Образование связи между двумя атомами всегда сопровождается уменьшением энтальпии (экзотермический процесс). При разрыве связи энтальпия всегда возрастает (эндотермический процесс). По знаку теплового эффекта реакции можно судить об относительной прочности связей у продуктов реакции и исходных веществ.

В реакциях между растворами сильных кислот и щелочей, например:



всегда выделяется одно и то же количество тепла в расчете на 1 г-мол образующейся воды.

Уменьшение энтальпии в этих реакциях свидетельствует о том, что сумма энергий связей продуктов выше суммы энергий связей исходных веществ. Факт этот чрезвычайно важен для объяснения многих особенностей поведения некоторых веществ в растворах и служит одним из доказательств ионного характера ряда солей, кислот и оснований и распада на ионы молекул многих веществ при растворении их в воде.

В реакциях (I), (II) и (III) постоянство теплового эффекта можно объяснить только тем, что в реакциях, по-видимому, разрываются связи  $\text{H}-\text{Cl}$  и образуются связи  $\text{H}-\text{OH}$ , в то время как связи  $\text{Li}-\text{OH}$ ,  $\text{Na}-\text{OH}$ ,  $\text{K}-\text{OH}$ ,  $\text{Li}-\text{Cl}$ ,  $\text{Na}-\text{Cl}$  и  $\text{K}-\text{Cl}$  в процессах не участвуют. Однако эти связи энергетически сильно различаются между собой и если бы в реакциях нейтрализации они разрывались или образовывались, тепловые эффекты трех реакций отличались бы друг от друга.

В этом случае тепловые эффекты реакций зависели бы от энтальпий образования гидроокисей и хлоридов лития, натрия и калия. В табл. 45 приведены соответствующие энтальпии и разность энтальпий, которые должны были бы характеризовать энтальпию реакции нейтрализации.

Таблица 45

Металл (М)	$\Delta H^\circ_{\text{обр, 298}} \text{MCl}_{\text{крст, кал/моль}}$	$\Delta H^\circ_{\text{обр, 298}} \text{MOH}_{\text{крст, кал/моль}}$	$\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{MCl}_{\text{крст}} - \Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{MOH}_{\text{крст}}$
Li	— 96 900	—116 600	+19 700
Na	— 98 600	—102 300	+ 3 700
K	—104 200	—101 800	— 2 400

Из табл. 45 видно, как должны были изменяться энтальпии реакций нейтрализации (I), (II) и (III), если бы гидроокиси и хлориды металлов участвовали в этих реакциях в виде молекул. Постоянство теплового эффекта реакций приводит к выводу, что в одном растворе хлориды и гидроокиси лития, натрия и калия находятся в состоянии, при котором металл не связан с хлором или гидроксидом, т. е. в состоянии ионов.

В реакциях (IV), (V) и (VI) наблюдается та же самая закономерность. По-видимому, в водном растворе соли металлов также находятся в состоянии, при котором металл не связан с кислотным остатком.

В реакциях (I)—(IV) наблюдается один и тот же тепловой эффект. Следовательно, сильные кислоты, например соляная и азотная, также в водном растворе не имеют связи между водородом и кислотным остатком, т. е. находятся в ионизированном состоянии.

Если смешать растворы хлористого калия и азотнокислого натрия, то процесс также не сопровождается заметным тепловым эффектом, хотя после выпаривания образуется смесь четырех веществ:  $\text{KCl}_{\text{крст}}$ ,  $\text{NaCl}_{\text{крст}}$ ,  $\text{KNO}_3_{\text{крст}}$ ,  $\text{NaNO}_3_{\text{крст}}$ .

Наилучшее объяснение этому явлению — предположение, что в растворе соли полностью распадаются на не связанные между собой ионы.

Электролитическая диссоциация подтверждается целым рядом других опытных данных: электропроводностью, понижением температуры замерзания раствора, повышением температуры кипения раствора и др.

Вещества, молекулы которых в водном растворе нацело распадаются на ионы, называются сильными электролитами. В водном растворе их следует записывать не в виде молекулы, а в виде ионов.

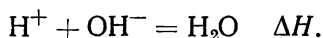
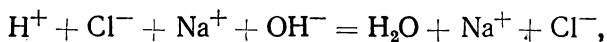
Процесс нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью выражается ионным уравнением



Следовательно, в реакциях (I)—(VI) все вещества, кроме воды, находятся в диссоциированном состоянии.

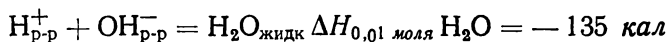
Если бы вода была сильным электролитом, то процесс нейтрализации не происходил бы и никакого теплового эффекта не

замечалось. В реакции же нейтрализации выделяется довольно значительное количество тепла, и все участники реакции, кроме воды, как мы видели, являются сильными электролитами. Таким образом, тепловой эффект этой реакции соответствует тепловому эффекту процесса образования воды из ионов водорода и гидроксила. Уравнение этой реакции получается сокращением одинаковых ионов, стоящих в правой и левой частях уравнения:

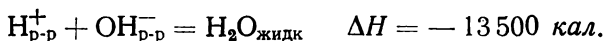


Изменение энтальпии при образовании воды из ионов водорода и гидроксила определить просто. Если известные количества кислоты и щелочи смешиваются в соотношении, которое задается уравнением реакции, и если реакция протекает полностью или почти полностью, то измерение изменения температуры позволяет определить изменение энтальпии в этом процессе.

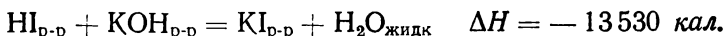
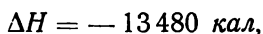
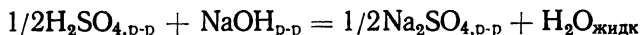
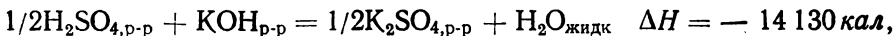
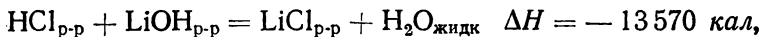
В одном из опытов было смешано 50 мл 0,2 н. HCl и 50 мл 0,2 н. раствора NaOH. Температура поднялась на 1,35°. Предположим, что теплоемкости исходных веществ и полученного раствора такие же, как и у воды. Увеличение на 1,35° температуры 100 мл раствора обязано выделившимся в реакции  $1,35 \cdot 100 = 135$  кал. В 100 мл раствора реакция протекала между  $\frac{0,2 \cdot 50}{100} = 0,01$  молями ионов водорода  $\text{H}^+$  и тем же количеством ионов гидроксила



и образовалось 0,01 моля жидкой воды. В пересчете на 1 моль воды получаем



В других реакциях нейтрализации



Изменения энтальпии очень близки между собой.

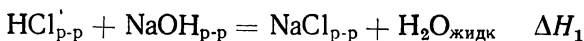
Эти результаты подтверждают, что в водных растворах сильные кислоты и сильные основания полностью диссоциированы на



ионы. С этой точки зрения раствор соляной кислоты содержит только ионы  $H^+$  и  $Cl^-$ , а раствор едкого натра — ионы  $Na^+$  и  $OH^-$ , и в конечном итоге нейтрализация сводится к образованию воды из ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .

Термодинамические расчеты замечательны тем, что одно и то же значение термодинамической характеристики может быть получено несколькими независимыми способами.

Изменение энтальпии при нейтрализации



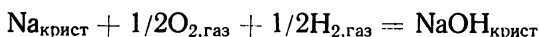
можно вычислить по закону Гесса

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{обр. NaCl}_{p-p}} + \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O}_{\text{жидк}}} - \Delta H_{\text{обр. HCl}_{p-p}} - \Delta H_{\text{обр. NaOH}_{p-p}}$$

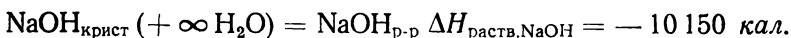
При образовании воды из элементов в стандартных условиях изменение энтальпии составляет

$$H_{2,\text{газ}} + 1/2 O_{2,\text{газ}} = H_2O_{\text{жидк}} \quad \Delta H_1 = -68\,300 \text{ кал.}$$

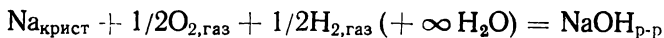
Энтальпия образования раствора представляет собой сумму энтальпий образования соединения из простых веществ и энтальпии растворения его в воде, например для раствора  $NaOH$ :



$$\Delta H_{\text{обр. NaOH}_{\text{крист}}} = -102\,300 \text{ кал.}$$



В сумме получаем



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр. NaOH}_{p-p}} &= \Delta H_{\text{обр. NaOH}_{\text{крист.}}} + \Delta H_{\text{раств. NaOH}} = \\ &= -102\,300 - 10\,150 = -112\,450 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

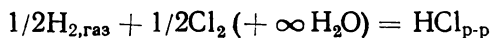
Энтальпия растворения определяется экспериментально измерением тепла, которое выделяется или поглощается при растворении вещества в определенном количестве воды (или другого растворителя). Энтальпии растворения выражаются в калориях на 1 *моль* растворенного вещества. Численное ее значение и даже знак очень сильно зависят от количества растворителя. Чтобы можно было сравнивать теплоты растворения различных веществ, принято за энтальпию растворения принимать ее значение, отнесенное к бесконечно большому количеству растворителя. Измерить непосредственно энтальпию растворения в бесконечно большом количестве растворителя, разумеется, невозможно. Обычно измеряют энтальпии растворения в конечных и все более увеличивающихся количествах растворителя и затем экстраполяцией на бесконечно большое количество растворителя находят соответствующую теплоту растворения. В табл. 46 приведены энтальпии растворения 1 *моля*

некоторых веществ в  $n$ -молях воды и найденные экстраполяцией значения энтальпии растворения в бесконечно большом количестве воды.

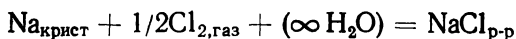
Таблица 46

Вещество	$\Delta H$ растворения, кал/моль (18°C)						
	моли воды						
	10	25	50	100	400	800	$\infty$
$\text{HCl}_{\text{газ}}$	-16 290	-16 972	-17 197	-17 322	-17 465	-17 512	-17 627
$\text{HBr}_{\text{газ}}$	-19 030	-19 580	-19 740	-19 820	-19 900	-19 930	-20 020
$\text{HI}_{\text{газ}}$	-18 560	-19 020	-19 130	-19 170	-19 200	-19 210	-19 280
$\text{HNO}_3$ , жидк	-7 320	-7 502	-7 464	-7 414	-7 455	-7 456	-7 530
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , жидк	-15 880	-17 020	-17 370	-17 540	-18 090	-18 500	-22 050
$\text{KCl}_{\text{крист}}$		4 086	4 276	4 391	4 462	4 462	4 404
$\text{NaCl}_{\text{крист}}$	480	834	1 044	1 159	1 225	1 225	1 190
$\text{NaOH}_{\text{крист}}$	-10 322	-10 352	-10 224	-10 140	-10 093	-10 103	-10 150

Энтальпия образования раствора гидроокиси натрия нами уже вычислена. Найдем теперь энтальпии образования растворов соляной кислоты и поваренной соли (табл. 46 и приложение 1)

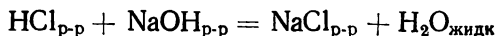


$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр. HCl}_{\text{р-р}}} &= \Delta H_{\text{обр. HCl}_{\text{газ}}} + \Delta H_{\text{раств. HCl}} = \\ &= -22\,241 - 17\,627 = -39\,868 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр. HCl}_{\text{р-р}}} &= \Delta H_{\text{обр. NaCl}_{\text{крист}}} + \Delta H_{\text{раств. NaCl}} = \\ &= -98\,600 + 1\,190 = -97\,410 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

Таким образом, для реакции



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{нейтр}} &= \Delta H_{\text{обр. NaCl}_{\text{р-р}}} + \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O}_{\text{жидк}}} - \Delta H_{\text{обр. HCl}_{\text{р-р}}} = \\ &= -97\,410 - 68\,300 + 39\,868 + 112\,450 = -13\,392 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

Следовательно, энтальпия нейтрализации, вычисленная этим путем, составляет



Очень низкое значение изменения энтальпии при взаимодействии ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  говорит о том, что равновесие этой реакции, по-видимому, сильно смещено в сторону образования воды.

Процесс, написанный в обратном направлении



представляет собой процесс диссоциации молекул воды на ионы. Очень высокое значение изменения энтальпии в этой реакции говорит о том, что равновесие в сильной степени смещено влево, в сторону образования воды из ионов, т. е. вода является слабым электролитом. Положительная величина изменения энтальпии при диссоциации воды на ионы согласно принципу Ле-Шателье должна приводить к усилению диссоциации при повышении температуры.

Константа равновесия диссоциации воды имеет вид

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &= \text{H}^+ + \text{OH}^- \\ K &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}. \end{aligned} \quad (169)$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому только ничтожная часть молекул  $\text{H}_2\text{O}$  находится в состоянии диссоциации.

Константа равновесия может быть определена методом электродвижущих сил. Соберем цепь из двух водородных электродов. В одном — водород омывает платину, погруженную в 0,01 н. раствор кислоты, в другом — водород под тем же давлением омывает платину, погруженную в 0,01 н. раствор щелочи.

Концентрация ионов водорода в щелочи вычисляется из константы равновесия воды (169)

$$[\text{H}^+] = \frac{K \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]}. \quad (170)$$

Составленная гальваническая цепь является концентрационным элементом, в котором концентрация ионов  $\text{H}^+$  в кислоте больше концентрации ионов  $\text{H}^+$  в щелочи.

Э. д. с. концентрационной цепи составляет

$$\text{э. д. с.} = 0,058 \lg \frac{[\text{H}^+]_{\text{кислота}}}{[\text{H}^+]_{\text{щелочь}}}, \quad (171)$$

или, подставляя уравнение (170), находим

$$\text{э. д. с.} = 0,058 \frac{[\text{H}^+]}{K \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 0,058 \lg \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}. \quad (172)$$

В формулу (172) входит концентрация воды  $[\text{H}_2\text{O}]$ . Так как вода очень слабый электролит и только ничтожная часть ее находится в состоянии диссоциации, можно считать, что концентрация воды соответствует количеству молей воды в 1 л воды (1000 г), т. е. равна

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18,02} = 55,5 \text{ моль/л.} \quad (173)$$

Согласно потенциометрическим измерениям при 25°C э. д. с. элемента равна 0,58 в. Подставляя это число и уравнение (173) в формулу (172), вычисляем  $K$

$$\begin{aligned} 0,58 &= 0,058 \lg \frac{0,01 \cdot 0,01}{K \cdot 55,5}, \\ \lg \frac{(0,01)^2}{K \cdot 55,5} &= 10, \\ \frac{(0,01)^2}{K \cdot 55,5} &= 10^{10}, \\ K &= \frac{(0,01)^2}{10^{10} \cdot 55,5} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-10}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \end{aligned} \quad (174)$$

Повторим опыты при различных температурах. В табл. 47 даны константы диссоциации воды при температурах от 0 до 30°C.

Таблица 47

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$	$\lg K$	$\Delta G, \text{ ккал/моль}$
0	273	$0,2057 \cdot 10^{-16}$	-16,689	20 849
10	283	$0,5256 \cdot 10^{-16}$	-16,280	21 083
20	293	$1,226 \cdot 10^{-16}$	-15,912	21 334
30	303	$2,646 \cdot 10^{-16}$	-15,578	21 599

С ростом температуры константа растет, т. е. равновесие смещается в сторону образования ионов. Это признак того, что процесс диссоциации сопровождается поглощением тепла, или, что то же, в процессе диссоциации изменение энтальпии является положительной величиной.

Значения изменения изобарно-изотермического потенциала при диссоциации воды, вычисленные по формуле

$$\Delta G = -4,576 T \lg K,$$

также приведены в табл. 47. С ростом температуры изменение изобарно-изотермического потенциала делается все более положительной величиной. Казалось бы, из этого факта можно сделать вывод, что с ростом температуры процесс диссоциации делается все более маловероятным и неблагоприятным. Однако константа равновесия в действительности возрастает. Противоречие объясняется просто. Изобарно-изотермический потенциал процесса всегда уменьшается (становится все более отрицательной величи-

ной) с ростом константы равновесия, но при этом температура должна оставаться постоянной. В случае с водой с ростом температуры константа возрастает, но логарифм константы, оставаясь отрицательной величиной, уменьшается по абсолютному значению. В произведении  $T \lg K$  температура возрастает, а логарифм константы равновесия уменьшается, но рост температуры происходит сильнее по сравнению с уменьшением логарифма константы, и поэтому все произведение в целом возрастает с ростом температуры. Следовательно, по температурному изменению изобарно-изотермического потенциала не всегда можно судить о характере изменения константы равновесия и направления его смещения.

Объединяя попарно значения  $T$  и  $\Delta G$  первой и третьей строчек и второй и четвертой (табл. 47), получаем уравнение зависимости изменения изобарного потенциала диссоциации воды  $\Delta G$  от температуры  $y = a + bx$

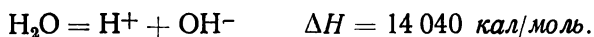
$$\begin{cases} 21\,092 = a + b \cdot 283 \\ 21\,341 = a + b \cdot 293 \end{cases}$$

$$a = 14,04, \quad b = 24,90.$$

Следовательно,

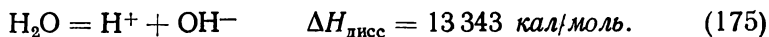
$$\Delta G = 14\,040 + 24,90 T.$$

Таким образом, в процессе



Итак, мы получили еще одно значение энтальпии диссоциации воды. Обратите внимание, как близки между собой все значения  $\Delta H_{\text{дисс}}$ , хотя они определены совершенно различными методами.

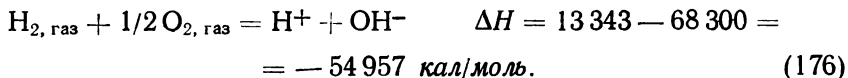
Среднее значение энтальпии диссоциации воды по данным различных работ принято равным



Энтальпия образования жидкой воды из простых веществ известна



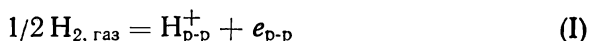
Суммируя ее с уравнением (175), получаем процесс образования ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  из простых веществ, энтальпия которого также равна сумме  $\Delta H_{\text{дисс}}$  и  $\Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O жидк}}$



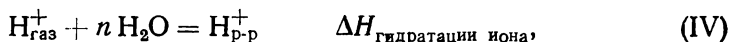
Если бы была известна энтальпия образования из элементов любого из этих ионов — водорода и гидроксила, то можно было бы вычислить энтальпию образования второго иона. Проблема определения энтальпии образования иона, например иона  $\text{H}^+$ , из

простого вещества очень сложна как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении.

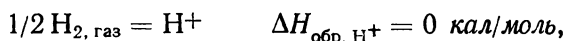
Процесс



может быть представлен в виде ряда отдельных стадий

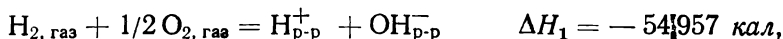


Что касается  $\Delta H_{\text{дисс}}$  и  $\Delta H_{\text{иониз}}$ , то они известны. Остальные две энтальпии гидратации неизвестны и пока не определены. Так как в термодинамике нас интересуют не абсолютные значения какой-либо характеристики, а численная величина ее изменения в процессе, то имеет смысл принять энтальпию образования иона  $\text{H}^+$ , равной нулю:



и определять энтальпии образования других ионов относительно энтальпии образования иона  $\text{H}^+$ .

Объединим два уравнения

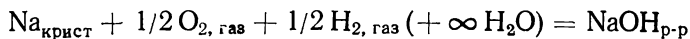


Получаем

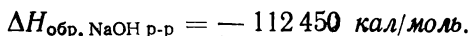
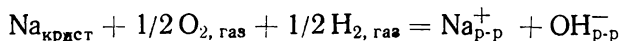


В результате получена энтальпия образования иона  $\text{OH}^-$  из простых веществ.

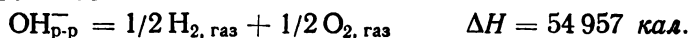
Теплота образования раствора гидроокиси натрия, как было ранее вычислено, составляет



Так как гидроокись натрия — сильный электролит и полностью диссоциирует в воде на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ , то процесс образования раствора гидроокиси натрия является по существу процессом образования ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$



Суммируя с уравнением



Получаем

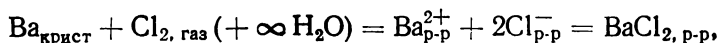
$$\begin{aligned} \text{Na}_{\text{крист}} &= \text{Na}_{\text{p-p}}^+ & \Delta H_{\text{обр. Na}^+_{\text{p-p}}} &= -112\,450 + 54\,957 = \\ & & &= -57\,493 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Это и есть энтальпия образования иона  $\text{Na}^+$  (некоторые отличия от табличного значения объясняются использованием разных работ). Точно таким же образом, принимая энтальпию образования иона  $\text{H}$  за нуль, вычисляют энтальпии образования и других ионов.

Энтальпии образования ряда ионов даны в приложении 4. Их можно использовать для самых различных вычислений.

Например, вычислим энтальпию образования хлористого бария в водном растворе (бесконечно разбавленном). Так как хлорид бария, как и большинство других солей является сильным электролитом, то энтальпия его образования в состоянии водного раствора будет суммой энтальпий образования ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ :

$$\begin{aligned} \text{Ba}_{\text{крист}} &= \text{Ba}_{\text{p-p}}^{2+} & \Delta H_{\text{обр. Ba}^{2+}_{\text{p-p}}} &= -128\,670 \text{ кал/г-ион,} \\ \text{Cl}_{2, \text{газ}} &= 2\text{Cl}_{\text{p-p}}^- & 2\Delta H_{\text{обр. Cl}^-_{\text{p-p}}} &= 2 \cdot (-40\,023) \text{ кал/г-моль,} \end{aligned}$$



$$\Delta H_{\text{обр. BaCl}_{2, \text{p-p}}} = -128\,670 - 2 \cdot 40\,023 = -208\,716 \text{ кал/моль.}$$

Если известна энтальпия растворения вещества, то, используя энтальпию образования раствора, легко вычислить энтальпию образования вещества из простых веществ. Для этого из энтальпии образования раствора ( $\infty \text{H}_2\text{O}$ ) вычитается энтальпия растворения. Так как энтальпию растворения сравнительно легко измерить опытным путем, то получается простой метод вычисления энтальпий образования из простых веществ многих неорганических соединений, являющихся в растворе сильными электролитами:

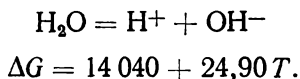
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{BaCl}_{2, \text{крист}} (+\infty \text{H}_2\text{O}) = \text{BaCl}_{2, \text{p-p}} \quad \Delta H_{\text{раств. BaCl}_2} \\ \text{Ba}_{\text{крист}} + \text{Cl}_{2, \text{газ}} (+\infty \text{H}_2\text{O}) = \text{BaCl}_{2, \text{p-p}} = \text{Ba}_{\text{p-p}}^{2+} + 2\text{Cl}_{\text{p-p}}^- \\ \Delta H_{\text{обр. BaCl}_{2, \text{p-p}}} \end{array} \right.$$

или

$$\begin{aligned} \text{Ba}_{\text{крист}} + \text{Cl}_{2, \text{газ}} (+\infty \text{H}_2\text{O}) &= \text{BaCl}_{2, \text{p-p}} & \Delta H_{\text{обр. BaCl}_{2, \text{p-p}}} & \\ \text{BaCl}_{2, \text{p-p}} &= \text{BaCl}_{2, \text{крист}} (+\infty \text{H}_2\text{O}) & -\Delta H_{\text{раств. BaCl}_2} & \\ \text{Ba}_{\text{крист}} + \text{Cl}_{2, \text{газ}} &= \text{BaCl}_{2, \text{крист}} & \Delta H_{\text{обр. BaCl}_{2, \text{крист}}} &= \\ &= \Delta H_{\text{обр. BaCl}_{2, \text{p-p}}} - \Delta H_{\text{раств. BaCl}_2} = \Delta H_{\text{обр. Ba}^{2+}_{\text{p-p}}} + \end{aligned}$$

$$+ 2\Delta H_{\text{обр. Cl}^-_{\text{p-p}}} - \Delta H_{\text{раств. BaCl}_2} = -128\,670 - 2 \cdot 40\,023 - \\ - (-2450) = -208\,716 + 2450 = -206\,266 \text{ кал/моль.}$$

На основании зависимости констант равновесия диссоциации воды раньше было выведено уравнение



Изменение энтропии в этом процессе составляет  $\Delta S = -24,90 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . При диссоциации молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  образуются 2 иона. Казалось бы, беспорядок в системе должен возрастать, энтропия ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  должна быть выше энтропии молекулярной воды и тогда изменение энтропии должно быть положительной величиной. Полученная же нами отрицательная величина не может быть просто объяснена. Только многочисленные работы последних лет по структуре воды позволили объяснить эту загадку. Очень упрощенное толкование состоит в том, что при диссоциации воды образуются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые чрезвычайно сильно взаимодействуют с окружающими молекулами воды.

В чистой воде ион  $\text{H}^+$  — ядро атома водорода, лишенное электронных оболочек, практически не существует. Ион  $\text{H}^+$  из-за своих очень малых размеров и относительно большого заряда проникает в электронные оболочки атомов молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и образует ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$



Доказано, что концентрация свободных ионов  $\text{H}^+$  в чистой воде составляет не больше  $1 \cdot 10^{-36} \text{ г-ион/л}$ , поэтому процесс диссоциации правильнее писать так:



Образующиеся ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  окружаются оболочками молекул воды, которые из-за своего дипольного характера располагаются вокруг ионов теми частями диполя, который имеет противоположный ионам  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  знак. Схематически явление диссоциации изображено на рис. 72. Таким образом, диссоциация приводит к образованию упорядоченных структур, и в результате диссоциации происходит общее уменьшение энтропии в системе. При повышении температуры эти структуры, конечно, имеют тенденцию разрушаться, что должно привести к росту энтропии, однако процесс диссоциации воды на ионы сильнее подвержен влиянию температуры, чем процесс разрушения этих структур и уменьшение энтропии в системе из-за образования упорядоченных структур превышает возрастание энтропии из-за их термического раз-



рушения. В результате с ростом температуры изменение энтропии при диссоциации уменьшается (разумеется, до определенного предела, после чего она, по-видимому, начнет возрастать).

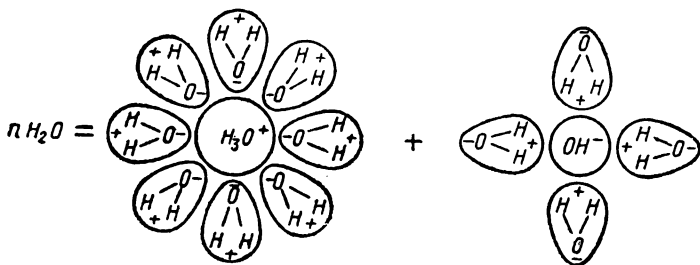
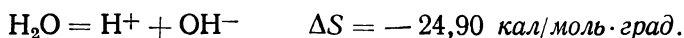


Рис. 72

Итак, в процессе



Энтропия воды

$$S_{298, \text{H}_2\text{O жидк}}^0 = 16,75 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Поэтому

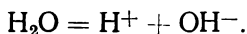
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{дисс}} &= S_{\text{H}^+}^0 + S_{\text{OH}^-}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}}^0 \\ -24,90 &= S_{\text{H}^+}^0 + S_{\text{OH}^-}^0 - 16,75 \end{aligned}$$

или

$$S_{\text{H}^+}^0 + S_{\text{OH}^-}^0 = -24,90 + 16,75 = -8,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Принимая энтропию иона  $\text{H}^+$  равной нулю, получаем энтропию иона  $\text{OH}^-$ :  $S_{\text{OH}^-}^0 = -8,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Однако в справочной литературе принято совсем другое число. Объясняется это уже известными нами причинами. Мы знаем, что вода очень слабый электролит и совсем ничтожная часть молекул  $\text{H}_2\text{O}$  находится в состоянии диссоциации



В константу равновесия

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

входит концентрация воды  $[\text{H}_2\text{O}]$ , выраженная в *моль/л*:  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,49 \text{ моль/л}$ . Подставим это число в константу равновесия

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{55,49},$$

или

$$K \cdot 55,49 = [H^+] \cdot [OH^-].$$

Произведение двух постоянных величин — величина постоянная. Она обозначается  $K_w$  и называется ионным произведением воды

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot 55,49.$$

Чтобы вычислить  $K_w$ , достаточно умножить константу диссоциации воды (табл. 47) на 55,49.

Если в формулу

$$\Delta G = -4,576 T \lg K$$

вместо константы диссоциации подставить ионное произведение воды, то в результате получим величину, характеризующую направление и степень диссоциации воды. Обычно эту величину и называют изобарно-изотермическим потенциалом диссоциации воды. Вызвано это тем, что для воды всегда принято иметь дело не с константой диссоциации, а именно с ионным произведением воды, которое широко используется для вычисления рН растворов и целого ряда других физико-химических характеристик водных растворов. Из-за того, что вместо константы диссоциации воды пользуются ее ионным произведением, удобнее изменение изобарно-изотермического потенциала относить не к настоящей константе равновесия, а к ионному произведению воды. В табл. 48 приведены ионные произведения воды и отвечающие им изобарные потенциалы для различных температур.

Таблица 48

$t, ^\circ C$	$T, ^\circ K (x)$	$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$	$\lg K_w$	$\Delta G, \text{ кал/моль } (y)$	№
5	278,2	$0,1846 \cdot 10^{-14}$	—14,7338	18 756,76	1
10	283,2	$0,2918 \cdot 10^{-14}$	—14,5349	18 836,11	1,2
15	288,2	$0,4505 \cdot 10^{-14}$	—14,3463	18 919,94	3,2
20	293,2	$0,6814 \cdot 10^{-14}$	—14,1666	19 007,09	3,4
25	298,2	$1,008 \cdot 10^{-14}$	—13,9965	19 099,11	5,4
30	303,2	$1,469 \cdot 10^{-14}$	—13,8330	19 192,50	5,6
35	308,2	$2,088 \cdot 10^{-14}$	—13,6801	19 293,36	7,6
40	313,2	$2,918 \cdot 10^{-14}$	—13,5348	19 398,12	7,8
45	318,2	$4,018 \cdot 10^{-14}$	—13,3960	19 505,69	8

На рис. 73,а показано изменение логарифма ионного произведения воды от температуры. С ростом температуры ионное произведение возрастает. При 120°C оно равно  $10^{-12}$ , достигает максимума  $K_w = 6,5 \cdot 10^{-12}$  при 220°C и затем падает до  $3,5 \cdot 10^{-14}$  при 374°C (критическая температура воды). Из-за сильной и неодинаковой зависимости  $K_w$  от температуры имеет смысл для каждой пары значений  $T$  и  $\Delta G$  определить  $\Delta H$  и  $\Delta S$  процессов диссо-

циации в узком интервале температур (через 5°). В последнем столбце табл. 48 цифрами отмечены значения  $T$  и  $\Delta G$ , из которых выведены уравнения

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

Получены следующие уравнения:

1.  $278,2 - 283,2^\circ\text{K}$

$$\begin{cases} 18\,756,76 = a + b \cdot 278,2 \\ 18\,836,11 = a + b \cdot 283,2 \end{cases}$$

$$\Delta G = 14\,342 + 15,87 T;$$

2.  $283,2 - 288,2^\circ\text{K}$

$$\begin{cases} 18\,836,11 = a + b \cdot 283,2 \\ 18\,919,94 = a + b \cdot 288,2 \end{cases}$$

$$\Delta G = 14\,087 + 16,77 T;$$

3.  $288,2 - 293,2^\circ\text{K}$

$$\begin{cases} 18\,919,96 = a + b \cdot 288,2 \\ 19\,007,09 = a + b \cdot 293,2 \end{cases}$$

$$\Delta G = 13\,897 + 17,43 T.$$

Остальные зависимости  $\Delta G$  от температуры выводятся аналогично. В результате получено

4.  $293,2 - 298,2^\circ\text{K}$

$$\Delta G = 13\,612 + 18,40 T,$$

5.  $298,2 - 303,2^\circ\text{K}$

$$\Delta G = 13\,532 + 18,67 T,$$

6.  $303,2 - 308,2^\circ\text{K}$

$$\Delta G = 13\,080 + 20,16 T,$$

7.  $308,2 - 313,2^\circ\text{K}$   $\Delta G = 12,525 + 20,96 T,$

8.  $313,2 - 318,2^\circ\text{K}$   $\Delta G = 12\,661 + 21,51 T.$

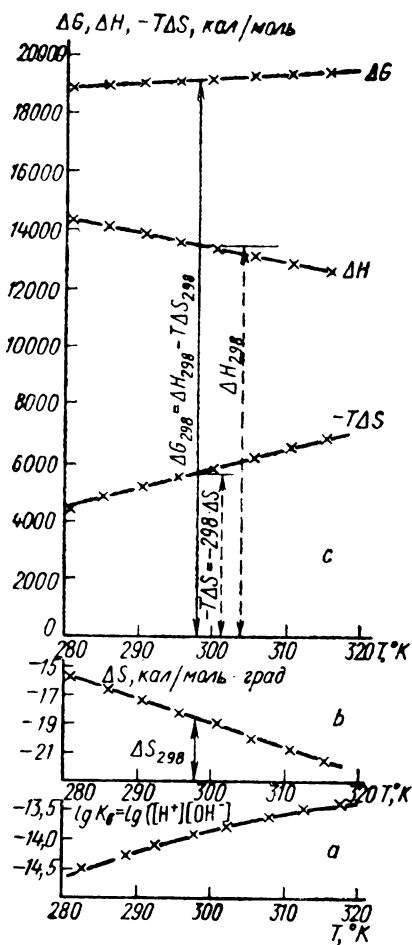


Рис. 73

Из этих уравнений находим изменения энтальпии и энтропии в использованных интервалах температур. Значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  можно отнести к среднему значению температурного интервала. В табл. 49 сведены все изменения энтальпии и энтропии, а также

Таблица 49

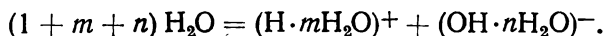
$t_{\text{ср}} \cdot ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ср}} \cdot ^\circ\text{K}$	$\Delta S, ^\circ\text{кал/моль}\cdot\text{град}$	$-T\cdot\Delta S,$ $\text{кал/моль}$	$\Delta H, \text{кал/моль}$	$\Delta G, \text{кал/моль}$
7,5	280,7	—15,87	4455	14 342	18 797
12,5	285,7	—16,77	4791	14 087	18 878
17,5	290,7	—17,43	5067	13 897	18 964
22,5	295,7	—18,40	5441	13 612	19 053
27,5	300,7	—18,67	5614	13 532	19 146
32,5	305,7	—20,16	6163	13 080	19 243
37,5	310,7	—20,96	6460	12 833	19 345
42,5	315,7	—21,51	6791	12 661	19 452

значения изменения изобарно-изотермического потенциала при средней температуре.

На рис. 73, *с* представлены температурные зависимости изменений  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$  при диссоциации воды, а также произведения  $T\Delta S$ , имеющие размерность энергии. На рис. 73, *б* приведены изменения энтропии.

С повышением температуры  $K_{\text{в}}$  возрастает (рис. 73, *а, б, с*), что говорит в согласии с принципом Ле-Шателье об эндотермичности процесса диссоциации ( $\Delta H^0_{\text{дисс}} > 0$ ). С ростом температуры изменение энтальпии уменьшается. Изменение энтропии при диссоциации делается все более отрицательной величиной при росте температуры. Это значит, что при повышении температуры в рассмотренном интервале температур порядок в системе все более возрастает. Зависит это от того, что, как уже говорилось, при диссоциации образуются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , группирующие вокруг себя дипольные молекулы воды, что и приводит к сильному увеличению порядка в системе. Член  $-T\Delta S^0$  — положительная величина, так как  $\Delta S^0 < 0$ . Произведение  $-T\cdot\Delta S^0$  возрастает с температурой. Изменение энтальпии  $\Delta H^0$  уменьшается с ростом температуры, но с меньшей скоростью, поэтому сумма  $[\Delta H^0 + (-T\cdot\Delta S)]$  возрастает с ростом температуры. Увеличение  $\Delta G$  с температурой, казалось бы, должно приводить к все меньшей вероятности прохождения процесса диссоциации и смещению равновесия в сторону образования молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В действительности же наблюдается обратное.

Таковы парадоксы процесса диссоциации воды. Они заключаются в самой природе воды, в частности, в дипольном характере ее молекулы, в особенностях гибридизации электронных орбиталей атома О, в образовании ассоциатов молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , связанных водородными связями, в том, что ион водорода не может существовать изолировано в виде  $\text{H}^+$ , а только в виде иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и ионов  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ,  $(\text{H}\cdot n\text{H}_2\text{O})^+$  и в целом ряде других причин. Учитывая это, процесс диссоциации следовало бы писать таким образом:



По графику рис. 73, с легко найти изменение энтальпии при стандартной температуре 298°K. Оно составляет  $\Delta H_{\text{дисс}}^0 = 13\,500 \text{ кал/моль}$ , что очень хорошо согласуется с принятой в литературе величиной  $13\,343 \text{ кал/моль}$ .

По графику рис. 73, b определим изменение энтропии при 298°K. Оно равно  $\Delta S_{\text{дисс}}^0 = -18,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Таким образом, в процессе



Так как

$$\Delta S_{\text{дисс}}^0 = S_{\text{H}^+}^0 + S_{\text{OH}^-}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}}}^0,$$

то, зная энтропию воды  $\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}} = 16,75 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и предполагая условно, что энтропия иона  $\text{H}^+$  равна нулю  $S_{\text{H}^+}^0 = 0$ , находим энтропию иона  $\text{OH}^-$ :

$$-18,8 = 0 + S_{\text{OH}^-}^0 - 16,75,$$

$$S_{\text{OH}^-}^0 = -18,8 + 16,75 = -2,05 \approx -2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Энтропия ионов  $\text{OH}^-$  согласно такого рода расчетам равна около  $-2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Способ определения энтропии иона по зависимости константы диссоциации воды от температуры не может дать точных результатов потому, что наклон кривой  $\Delta G$  к оси температур (рис. 74, c) очень мал и неточность определения константы диссоциации приводит к значительным ошибкам в энтропии диссоциации.

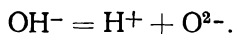
Определенные различными методами энтропии иона  $\text{OH}^-$  укладываются в интервале значений  $-1,97$  и  $-2,90 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Причины такого сильного расхождения не объяснены. Весьма вероятно, что они заключены в характере поведения воды в зависимости от условий опыта. Ниже будем пользоваться средним значением  $S_{\text{OH}^-}^0 = -2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

В чистой воде концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ . Из ионного произведения воды находим численные значения этих концентраций

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14},$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

Концентрация гидроксила та же:  $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$  Ион  $\text{OH}^-$  может диссоциировать по уравнению



Константа равновесия этого процесса при 25°C равна

$$K_{\text{OH}^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{O}^{2-}]}{[\text{OH}^-]} = 1 \cdot 10^{-36}.$$

Изобарный потенциал диссоциации иона  $\text{OH}^-$  составляет  $\Delta G^0 = -4,576 \cdot 298 \cdot \lg 10^{-36} = 4,576 \cdot 298 \cdot 36 = 49\,090$  кал. Высокое положительное значение  $\Delta G^0$  говорит о крайне незначительной диссоциации иона  $\text{OH}^-$ . Действительно, в чистой воде концентрация иона  $\text{O}^{2-}$  чрезвычайно мала

$$K_{\text{OH}^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{O}^{2-}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-7} \cdot [\text{O}^{2-}]}{10^{-7}} = 10^{-36},$$

$$[\text{O}^{2-}] = 10^{-36} \text{ г-ион/л.}$$

Поэтому диссоциацию иона  $\text{OH}^-$  при изучении водных растворов можно не принимать во внимание.

Точно так же определяются термодинамические характеристики других ионов. Но в этом способе обязательно знание констант диссоциации какого-либо слабого электролита, включающего в свой состав интересующий нас ион и термодинамические свойства электролита в водном растворе.

Проследим последовательность расчетов термодинамических характеристик ионов  $\text{HCO}^-$  и  $\text{CO}^{2-}$ . Растворимость углекислого газа в воде при 0 и 50°C составляет соответственно  $7,99 \cdot 10^{-2}$  и  $2,04 \cdot 10^{-2}$  моль/л при давлении  $\text{CO}_2$  1 атм. Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде характеризует процесс



константа которого

$$K = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{р-р}}}{P_{\text{CO}_2, \text{газ}}} = [\text{CO}_2]_{\text{р-р}},$$

и является численным выражением растворимости, так как  $P_{\text{CO}_2, \text{газ}} = 1$  атм.

Изобарные потенциалы процесса растворения углекислого газа в воде при 0 и 50°C равны

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{CO}_2, \text{р-р}, 273}^0 &= -4,576 \cdot 273 \cdot \lg (7,99 \cdot 10^{-2}) = \\ &= +4,576 \cdot 273 \cdot 1,0974 = 1371 \text{ кал}, \\ \Delta G_{\text{CO}_2, \text{р-р}, 323}^0 &= -4,576 \cdot 323 \cdot \lg (2,04 \cdot 10^{-2}) = \\ &= +4,576 \cdot 323 \cdot 1,6904 = 2498 \text{ кал}. \end{aligned}$$

Выведем уравнение зависимости  $\Delta G^0$  от температуры в интервале 0—50°C

$$\begin{aligned} y &= a + bx \\ \begin{cases} 1371 = a + b \cdot 273 \\ 2498 = a + b \cdot 323 \end{cases} \\ a &= -4788, \quad b = 22,56; \end{aligned}$$

$$y = -4788 + 22,56x, \text{ или } \Delta G^0 = -4788 + 22,56 T,$$

следовательно:

$$\Delta H^0 = -4788 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta S^0 = -22,56 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Для стандартной температуры

$$\Delta G_{298}^0 = -4788 + 22,56 \cdot 298 = -4788 + 6723 = 1935 \text{ кал/моль}.$$

Отрицательное значение изменения энтальпии в процессе растворения углекислого газа в воде

$$\text{CO}_{2, \text{газ}} = \text{CO}_{2, \text{р-р}} - 4788 \text{ кал}$$

согласуется по принципу Ле-Шателье со смещением равновесия влево при повышении температуры (уменьшение растворимости).

Уменьшение энтропии соответствует процессу, в котором происходит уменьшение объема

$$V_{\text{CO}_2, \text{р-р}} < V_{\text{CO}_2, \text{газ}},$$

$$S_{\text{CO}_2, \text{р-р}}^0 < S_{\text{CO}_2, \text{газ}}^0,$$

$$\Delta S^0 = S_{\text{CO}_2, \text{р-р}}^0 - S_{\text{CO}_2, \text{газ}}^0 < 0.$$

Положительная величина изобарного потенциала при 298°K свидетельствует, что самопроизвольно при давлении углекислого газа в 1 атм нельзя получить раствор, содержащий 1 моль/л углекислого газа в растворенном состоянии, или, что то же, раствор, содержащий 1 моль/л CO<sub>2</sub>, будет самопроизвольно выделять углекислый газ до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие, характеризующееся

$$\Delta G^0 = -4,576 T \cdot \lg [\text{CO}_2]_{\text{р-р}},$$

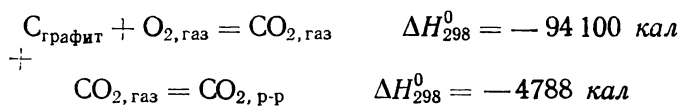
$$1935 = -4,576 \cdot 298 \cdot \lg [\text{CO}_2]_{\text{р-р}}; \quad \lg [\text{CO}_2]_{\text{р-р}} =$$

$$= -\frac{1935}{298 \cdot 4,576} = -1,42,$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{р-р}} = 3,78 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Термодинамические характеристики процесса перехода углекислого газа в раствор нами получены.

Вычислим теперь стандартные термодинамические характеристики углекислого газа в водном растворе



Для процесса  $\text{CO}_{2, \text{газ}} = \text{CO}_{2, \text{р-р}} \quad \Delta S_{298}^0 = -2256 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

$$S_{\text{CO}_{2, \text{газ}}, 298}^0 = 51,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

$$\Delta S^0 = S_{\text{CO}_{2, \text{р-р}}}^0 - S_{\text{CO}_{2, \text{газ}}}^0 = -22,56 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

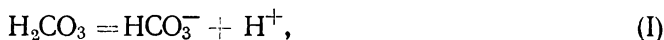
$$S_{\text{CO}_{2, \text{р-р}}}^0 = -22,56 + 51,10 = 28,54 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Углекислый газ, растворенный в воде, является по существу угольной кислотой. Можно считать, что весь углекислый газ, поглощенный водой, находится в виде кислоты, так как из-за слабости кислоты только ничтожная часть молекул угольной кислоты распадается на ионы. Полученные термодинамические характеристики растворенного углекислого газа относятся к 1 г-мол  $\text{CO}_2$ . Пересчитаем их на 1 г-мол угольной кислоты, для чего достаточно просуммировать их с термодинамическими характеристиками воды (величины термодинамических характеристик взаимодействия углекислого газа и воды уже вошли в проделанном расчете в значения для  $\text{CO}_{2, \text{р-р}}$ ).

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{CO}_3, 298}^0 &= \Delta H_{\text{обр. CO}_2, \text{р-р}}^0 + \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O жидк.}}^0 = \\ &= -98\,888 + (-68\,300) = -167\,188 \approx -167\,200 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{\text{H}_2\text{CO}_3, \text{р-р}, 298}^0 &= S_{\text{CO}_2, \text{р-р}}^0 + S_{\text{H}_2\text{O жидк.}}^0 = \\ &= 28,54 + 16,75 = 45,29 \approx 45,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.} \end{aligned}$$

Молекулы угольной кислоты диссоциируют в растворе последовательно



Константа диссоциации по первой ступени

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

Так как при диссоциации молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$  образуется по иону  $\text{H}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ , то их концентрации равны (диссоциация иона  $\text{HCO}_3^-$  очень незначительна, и мы ее пока не учитываем). Поэтому

$$[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] = [\text{H}^+]^2.$$



Концентрация угольной кислоты, как уже указывалось, может считаться равной количеству растворенного в воде углекислого газа. Поэтому

$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{[CO_2]_{p-p}}.$$

Собрав цепь из двух водородных электродов, один из которых является стандартным (платина в 1 н. растворе кислоты, насыщенном водородом при  $p=1$  атм и  $T=298^\circ K$ ), а другой представляет собой платину, погруженную в раствор угольной кислоты, через которую продувается углекислый газ, измеряют э.д.с. элемента и вычисляют концентрацию ионов  $H^+$  в растворе угольной кислоты (еще раз напоминаем, что это крайне упрощенная схема как термодинамических расчетов, так и получения исходных опытных данных).

Осуществив измерения  $[H^+]$ , по крайней мере, при двух температурах, по константам равновесия диссоциации вычисляют зависимость изменения изобарного потенциала от температуры и изменения энтальпии и энтропии в процессе диссоциации.

Константа диссоциации  $K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]}$  при 0 и  $50^\circ C$  равна соответственно  $2,95 \cdot 10^{-7}$  и  $4,90 \cdot 10^{-7}$ . Изобарные потенциалы при этих температурах составляют

$$\begin{aligned}\Delta G_{273}^0 &= -4,576 \cdot 273 \cdot \lg(2,95 \cdot 10^{-7}) = \\ &= 4,576 \cdot 273 \cdot 6,53 = 8158 \text{ кал/моль}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{323}^0 &= -4,576 \cdot 323 \cdot \lg(4,90 \cdot 10^{-7}) = \\ &= 4,576 \cdot 323 \cdot 6,31 = 9326 \text{ кал/моль}.\end{aligned}$$

Найдем зависимость изобарного потенциала от температуры и термодинамические характеристики процесса диссоциации по первой ступени

$$y = a + bx$$

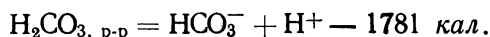
$$\begin{cases} 8158 = a + b \cdot 273 \\ 9326 = a + b \cdot 323 \end{cases}$$

$$y = 1781 + 23,36 \cdot x \quad \Delta G^0 = 1781 + 23,36 T$$

$$\Delta H^0 = 1781 \text{ кал/моль}, \quad \Delta S^0 = -23,36 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

$$\Delta G_{298}^0 = 1781 + 23,36 \cdot 298 = 8742 \text{ кал/моль}.$$

Итак, процесс



проходит с поглощением тепла, и при повышении температуры равновесие смещается вправо, в сторону образования ионов.

Отрицательное значение изменения энтропии указывает на то, что при диссоциации степень порядка возрастает

$$\Delta S^0 = (S_{\text{H}^+ \text{p-p}}^0 + S_{\text{HCO}_3^-, \text{p-p}}^0) - S_{\text{H}_2\text{CO}_3, \text{p-p}}^0 < 0,$$

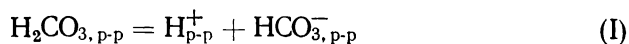
$$S_{\text{H}_2\text{CO}_3, \text{p-p}}^0 > (S_{\text{H}^+ \text{p-p}}^0 + S_{\text{HCO}_3^-, \text{p-p}}^0).$$

Такое поведение системы, вероятно, связано с гидратацией ионов  $\text{H}^+$  и ионов  $\text{HCO}_3^-$ , что приводит к увеличению порядка в системе.

Положительная величина  $\Delta G_{298}^0$  соответствует малой диссоциации угольной кислоты.

Обратите внимание, что с повышением температуры изобарный потенциал процесса диссоциации становится все более положительной величиной, в то же время константа диссоциации возрастает. Объяснение этого явления может быть предложено то же самое, как и в случае с водой.

Вычислим термодинамические свойства иона  $\text{HCO}_3^-$



$$\Delta H_{\text{обр. H}_2\text{CO}_3, \text{p-p}}^0 = -167\,200 \text{ кал/моль}.$$

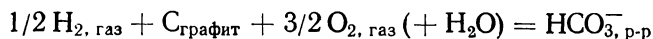
$$\Delta H_{\text{обр. H}^+ \text{p-p}}^0 = 0 \text{ кал/моль}.$$

$$\Delta H_{\text{дисс. I}}^0 = \Delta H_{\text{обр. H}^+ \text{p-p}}^0 + \Delta H_{\text{обр. HCO}_3^-, \text{p-p}}^0 - \\ - \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{CO}_3, \text{p-p}}^0.$$

$$1781 = 0 + \Delta H_{\text{обр. HCO}_3^-, \text{p-p}}^0 - 167\,200$$

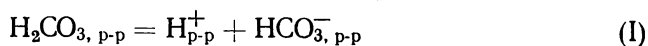
$$\Delta H_{\text{обр. HCO}_3^-, \text{p-p}}^0 = -165\,412 \approx -165\,400 \text{ кал/моль}.$$

Следовательно:



$$\Delta H^0 = -165\,400 \text{ кал/моль}.$$

Энтропия иона  $\text{HCO}_3^-$  вычисляется следующим образом:



$$\Delta S_{\text{дисс}}^0 = (S_{\text{HCO}_3^-, \text{p-p}}^0 + S_{\text{H}^+ \text{p-p}}^0) - S_{\text{H}_2\text{CO}_3, \text{p-p}}^0$$

$$-23,36 = S_{\text{HCO}_3^-, 298}^0 + 0 - 45,3$$

$$S_{\text{HCO}_3^-, 298}^0 = 45,3 - 23,4 = 21,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Чтобы найти термодинамические характеристики иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , достаточно теперь знать константы диссоциации иона  $\text{HCO}_3^-$ , по крайней мере, при двух температурах. Для процесса



константа диссоциации

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

равна  $2,45 \cdot 10^{-11}$  при  $0^\circ\text{C}$  и  $6,61 \cdot 10^{-11}$  при  $50^\circ\text{C}$ . С повышением температуры константа диссоциации  $\text{HCO}_3^-$  возрастает, следовательно, по принципу Ле-Шателье процесс проходит с поглощением тепла. Изобарные потенциалы при этих температурах равны соответственно

$$\begin{aligned} \Delta G_{273}^0 &= -4,576 \cdot 273 \cdot \lg(2,45 \cdot 10^{-11}) = 4,576 \cdot 273 \cdot 10,611 = \\ &= 13\,256 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{373}^0 &= -4,576 \cdot 323 \cdot \lg(6,61 \cdot 10^{-11}) = \\ &= 4,576 \cdot 323 \cdot 10,180 = 15\,047 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

И в этом процессе также наблюдается рост изобарного потенциала диссоциации с повышением температуры. Напрашивающийся вывод о смещении равновесия в сторону иона  $\text{HCO}_3^-$  будет неправильным и будет противоречить в действительности наблюдаемым константам.

Найдем зависимость  $\Delta G$  от температуры и определим термодинамические характеристики процесса диссоциации иона  $\text{HCO}_3^-$

$$\begin{cases} 13\,256 = a + b \cdot 273 \\ 15\,047 = a + b \cdot 323 \end{cases}$$

$$\Delta G^0 = 3477 + 35,82 T,$$

$$\Delta H_{\text{дисс. II}}^0 = 3477 \text{ кал/моль,}$$

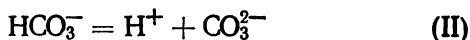
$$\Delta S_{\text{дисс. II}}^0 = -35,82 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta G_{298}^0 = 3477 + 35,82 \cdot 298 = 14\,151 \text{ кал/моль.}$$

При комнатной температуре диссоциация иона  $\text{HCO}_3^-$  значительно слабее диссоциации молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Из-за положительного значения энтальпии диссоциации (отрицательный тепловой эффект) в согласии с принципом Ле-Шателье при повышении температуры равновесие сдвигается вправо, в сторону образования ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , хотя изобарный потенциал с ростом темпера-

туры возрастает. Уменьшение энтропии в процессе диссоциации свидетельствует об увеличении степени порядка при диссоциации, что связано с особыми свойствами воды как очень полярного растворителя.

Из термодинамических характеристик процесса диссоциации иона  $\text{HCO}_3^-$  и его термодинамических характеристик, полученных ранее, вычислим термодинамические характеристики иона  $\text{CO}_3^{2-}$



$$\Delta H_{\text{дисс. II}}^0 = (\Delta H_{\text{обр. CO}_3^{2-}, 298}^0 + \Delta H_{\text{обр. H}^+, 298}^0) - \Delta H_{\text{обр. HCO}_3^-, 298}^0 .$$

$$3477 = \Delta H_{\text{обр. CO}_3^{2-}, 298}^0 + 0 + 165\,400$$

$$\Delta H_{\text{обр. CO}_3^{2-}}^0 = 161\,923 \approx 161\,900 \text{ кал/моль} .$$

$$\Delta S_{\text{дисс. II}}^0 = (S_{\text{H}^+, 298}^0 + S_{\text{CO}_3^{2-}, 298}^0) - S_{\text{HCO}_3^-, 298}^0 - 35,82 = 0 + S_{\text{CO}_3^{2-}, 298}^0 - 21,9$$

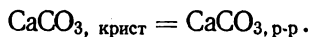
$$S_{\text{CO}_3^{2-}, 298}^0 = -13,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} .$$

Вычисленные термодинамические характеристики ионов сведены в табл. 50.

Обратите внимание, что энтропия иона  $\text{CO}_3^{2-}$  отрицательна. Абсолютные энтропии веществ не могут быть меньше нуля, так как они равны нулю при  $0^\circ \text{K}$  и повышаются с ростом температуры. Энтропии ионов могут быть отрицательными, так как это не абсолютные энтропии, а энтропии в условной шкале, в которой энтропия иона водорода принята равной нулю.

Расчет энтропий катионов может быть проведен по константам диссоциации слабых оснований, например  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и т. п., или же из данных по растворимости труднорастворимых солей, являющихся сильными электролитами.

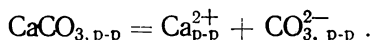
Например, карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  плохо растворим в чистой воде. В насыщенном растворе этой соли устанавливается равновесие



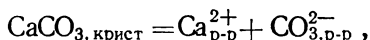
Т а б л и ц а 50

Ион	$\Delta H_{\text{обр. 298}}^0$ кал/моль	$S_{298}^0$ кал/моль · град
$\text{HCO}_3^-$	—165 400	21,9
$\text{CO}_3^{2-}$	—161 900	—13,9

Но так как большинство солей, в том числе и карбонат кальция, сильные электролиты, то все перешедшие в раствор «молекулы»  $\text{CaCO}_3$  в действительности находятся в состоянии полной диссоциации



Поэтому равновесие между кристаллами  $\text{CaCO}_3$  и его насыщенным раствором описывается реакцией



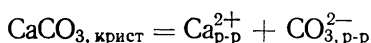
константа равновесия которого является произведением растворимости карбоната кальция

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}].$$

ПР определяется различными методами, в частности методом э. д. с., в котором создается концентрационная цепь из двух полуэлементов, один из которых имеет неизвестную концентрацию катиона в насыщенном растворе малорастворимой соли, а другой — строго заданную концентрацию катиона. По э. д. с. концентрационной цепи определяется концентрация катиона и вычисляется ПР.

Можно концентрации ионов определить аналитически (титрованием или взвешиванием) и затем вычислить произведение растворимости.

$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$  при  $0^\circ\text{C}$  равно  $1,01 \cdot 10^{-8}$  и при  $50^\circ\text{C}$  —  $4,08 \cdot 10^{-9}$ . Изобарные потенциалы процесса



равны при 273 и  $323^\circ\text{K}$

$$\begin{aligned} \Delta G_{273}^0 &= -4,576 \cdot 273 \cdot \lg(1,01 \cdot 10^{-8}) = 4,576 \cdot 273 \cdot 7,996 = \\ &= 9989 \text{ кал/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{323}^0 &= -4,576 \cdot 323 \cdot \lg(4,08 \cdot 10^{-9}) = 4,576 \cdot 323 \cdot 8,389 = \\ &= 12\,399 \text{ кал/моль}. \end{aligned}$$

Карбонат кальция относится к тем веществам, растворимость которых падает с ростом температуры. Повышение изобарного потенциала с ростом температуры говорит об уменьшении растворимости с температурой, что согласуется с нашим обычным представлением об изобарном потенциале и смещении равновесия при его изменении.

Зависимость изобарного потенциала процесса растворения карбоната кальция от температуры выводится хорошо известным способом и описывается уравнением

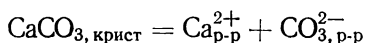
$$\Delta G^0 = -3170 + 48,2 T.$$

Таким образом, процесс растворения характеризуется

$$\Delta H^0 = -3170 \text{ кал/моль}; \Delta S^0 = -48,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta G_{298}^0 = 11\,194 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Воспользовавшись термодинамическими характеристиками  $\text{CaCO}_3$ , крист (приложение 1) и иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , находим термодинамические характеристики иона  $\text{Ca}^{2+}$



$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = (\Delta H_{\text{обр. Ca}^{2+}}^0 + \Delta H_{\text{обр. CO}_3^{2-}}^0 -$$

$$- \Delta H_{\text{обр. CaCO}_3, \text{ крист}}^0 -$$

$$- 3170 = \Delta H_{\text{обр. Ca}^{2+}}^0 + (-161\,900) - (-288\,400)$$

$$\Delta H_{\text{обр. Ca}^{2+}}^0 = -3170 + 161\,900 - 288\,400 =$$

$$= -129\,670 \text{ кал/моль}$$

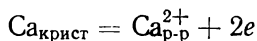
$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = (S_{\text{Ca}^{2+}}^0 + S_{\text{CO}_3^{2-}}^0) - S_{\text{CaCO}_3, \text{ крист}}^0.$$

$$-48,2 = S_{\text{Ca}^{2+}}^0 - 13,9 - 21,2$$

$$S_{298}^0, \text{Ca}^{2+} = -48,2 + 13,9 + 21,2 = -13,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Изменение энтальпии при образовании иона  $\text{Ca}^{2+}$  из элементов может быть вычислено из потенциалов ионизации и энтальпий сублимации и гидратации кальция и его двухзарядного иона (гл. 22, задача 168).

Процесс перехода кальция из кристалла в раствор в виде двухзарядного гидратированного иона



можно разбить на несколько стадий.

### 1. Сублимация

$$\text{Ca}_{\text{крист}} = \text{Ca}_{\text{газ}} \quad \Delta H_{\text{субл}} = 42\,300 \text{ кал/г-атом}.$$

### 2. Ионизация газообразного атома

$$\begin{aligned} \text{Ca}_{\text{газ}} - e &= \text{Ca}_{\text{газ}}^+ \quad \Delta H_{\text{иониз. I}} = 6,25 \text{ эв} = \\ &= 6,25 \cdot 23\,063 = 144\,143 \text{ кал}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ca}_{\text{газ}}^+ - e &= \text{Ca}_{\text{газ}}^{2+} \quad \Delta H_{\text{иониз. II}} = 11,87 \text{ эв} = \\ &= 11,87 \cdot 23\,063 = 273\,758 \text{ кал}. \end{aligned}$$

Далее

$$\begin{aligned} \text{Ca}_{\text{газ}} - 2e &= \text{Ca}_{\text{газ}}^{2+} \quad \Delta H_{\text{иониз}} = \Delta H_{\text{иониз. I}} + \Delta H_{\text{иониз. II}} = \\ &= 144\,143 + 273\,758 = 417\,901 \text{ кал/г-атом.} \end{aligned}$$

### 3. Гидратация газообразного иона

$$\text{Ca}_{\text{газ}}^{2+} (+ n \text{H}_2\text{O}) = \text{Ca}_{\text{р-р}}^{2+} \quad \Delta H_{\text{гидр}} = -375\,000 \text{ кал.}$$

Суммируя энтальпии всех трех процессов, получаем энтальпию образования иона  $\text{Ca}^{2+}$  в водном растворе

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр. Ca}^{2+}} &= \Delta H_{\text{субл}} + \Delta H_{\text{иониз}} + \Delta H_{\text{гидр}} = \\ &= 42\,300 + 417\,900 - 375\,000 = 85\,200 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

Полученное значение (85 200 кал/моль) не учитывает энергии гидратации двух электронов, которая неизвестна. Эту энергию можно не принимать во внимание, если выразить энтальпию образования иона  $\text{Ca}^{2+}$  относительно энтальпии образования иона  $\text{H}^+$ , принимаемой за нуль.

Перевод водорода из газообразного состояния в состояние гидратированного иона  $1/2 \text{H}_{2,\text{газ}} = \text{H}_{\text{р-р}}^+$  можно разбить на стадии.

1. Разрыв связи в молекуле водорода. Энергия, необходимая для этого процесса, численно равна энергии связи двух атомов водорода, т. е. 103 220 кал/моль. В пересчете на один атом водорода получаем

$$1/2 \text{H}_{2,\text{газ}} = \text{H}_{\text{газ}} \quad \Delta H_{\text{дисс}} = 51\,610 \text{ кал/г-атом.}$$

### 2. Ионизация газообразного атома H

$$\begin{aligned} \text{H}_{\text{газ}} - e &= \text{H}_{\text{газ}}^+ \quad \Delta H_{\text{иониз}} = 13,54 \text{ эв} = \\ &= 13,54 \cdot 23\,063 = 312\,270 \text{ кал/г-атом.} \end{aligned}$$

### 3. Гидратация газообразного иона

$$\text{H}_{\text{газ}}^+ (+ n \text{H}_2\text{O}) = \text{H}_{\text{р-р}}^+ \quad \Delta H_{\text{гидр}} = -256\,000 \text{ кал/г-ион.}$$

Суммируя энтальпии всех трех процессов, получаем энтальпию образования иона  $\text{H}^+$ , но без учета энтальпии гидратации электрона:

$$\Delta H_{\text{обр. H}^+} = 51\,610 + 312\,270 - 256\,000 = 107\,880 \text{ кал.}$$

Итак,

$$\text{Ca}_{\text{крист}} = \text{Ca}_{\text{р-р}}^{2+} (+ 2e) \quad \Delta H = 85\,200 \text{ кал,}$$

$$1/2 \text{H}_{2,\text{газ}} = \text{H}_{\text{р-р}}^+ (+ 1e) \quad \Delta H = 107\,880 \text{ кал.}$$

Во втором процессе принимает участие один электрон, поэтому сравнение энтальпий следует производить относительно удвоенной

энтальпии перевода водорода в состояние гидратированных ионов ( $107\,880 \cdot 2 = 215\,760$  кал/г-атом).

На рис. 74, а и б изображены энтальпийные диаграммы образования ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ . На рис. 74, а за нуль отсчета изменения

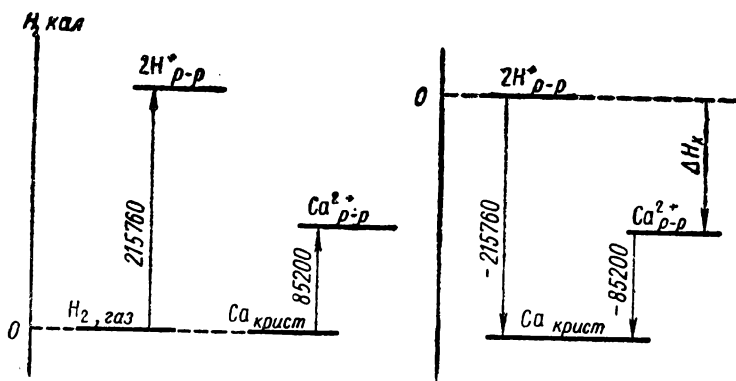


Рис. 74

энтальпии приняты энтальпии простых веществ при  $298^\circ\text{K}$  и  $p = 1$  атм, относительно которых вычисляются все энтальпии образования сложных веществ (приложение 1). На рис. 74, б представлена та же диаграмма, но за нуль принята энтальпия гидратированного атома водорода (в данном случае двух атомов). Незвестная энтальпия образования иона  $\text{Ca}^{2+}$  в водном растворе относительно энтальпии образования ионов  $\text{H}^+$ , принятой за нуль, обозначена  $\Delta H_x$ . Очевидно, что эта неизвестная энтальпия равна

$$\Delta H_x = -215760 - (-85200) = -129670 \text{ кал}$$

Эту же величину получим по закону Гесса.

Имеем

$$\text{Ca}_{\text{крист}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{p-p}} + 2e \quad \Delta H_1 = 85\,200 \text{ кал},$$

$$\text{H}_{2,\text{газ}} = 2\text{H}^+_{\text{p-p}} + 2e \quad \Delta H_2 = 215\,760 \text{ кал}.$$

Перепишем уравнение так, чтобы после суммирования электроны сократились:

$$\text{Ca}_{\text{крист}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{p-p}} + 2e$$

$$\Delta H_1 = 85\,200 \text{ кал}$$

$$2\text{H}^+_{\text{p-p}} + 2e = \text{H}_{2,\text{газ}}$$

$$-\Delta H_2 = -215\,760 \text{ кал}$$

$$\text{Ca}_{\text{крист}} + 2\text{H}^+_{\text{p-p}} = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_{2,\text{газ}}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -129\,670 \text{ кал}.$$



Складывая последнее уравнение с уравнением, выражающим энтальпию образования иона  $H^+$ , равной нулю, получаем

$$\begin{array}{lcl} Ca_{\text{крист}} + 2 H_{\text{p-p}}^+ = Ca^{2+} + H_{2, \text{газ}} & \Delta H = -129670 \text{ кал} \\ + \\ H_{2, \text{газ}} = 2 H_{\text{p-p}}^+ & \Delta H = 0 \\ \hline Ca_{\text{крист}} = Ca_{\text{p-p}}^{2+} & \Delta H_{\text{обр. Ca}_{\text{p-p}}^{2+}} = -129670 \text{ кал.} \end{array}$$

Это и есть энтальпия образования иона  $Ca^{2+}$ , найденная ранее расчетом через различные константы равновесия.

То же значение энтальпии можно получить из стандартного электродного потенциала

$$Ca_{\text{p-p}}^{2+} + 2e = Ca_{\text{крист}} \quad E^0 = -2,87 \text{ в.}$$

Из соотношений (гл. 22)

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S^0,$$

$$\Delta G^0 = -nE^0F.$$

Предполагая, что член  $T\Delta S^0$  много меньше  $\Delta H^0$ , имеем

$$-nE^0F = \Delta H^0.$$

Если  $E^0$  выразить в вольтах,  $F$  — в кулонах и, учитывая, что  $1 \text{ дж} = 0,239 \text{ кал}$ , получим

$$\Delta H^0 = -nE^0 \cdot 0,239 \cdot 96500 = 23060 nE^0 \text{ кал.}$$

Откуда для иона  $Ca^{2+}$  получаем

$$\Delta H^0 = +2 \cdot 2,87 \cdot 23060 = 132364 \text{ кал.}$$

Энтальпия обратного процесса

$$Ca_{\text{крист}} - 2e = Ca_{\text{p-p}}^{2+} \quad \Delta H^0 = -132364 \text{ кал}$$

и будет энтальпией образования иона  $Ca^{2+}$ .

Некоторое отличие от ранее полученных значений объясняется тем, что мы пренебрегли в расчете членом  $T\Delta S^0$  и считали  $\Delta G^0$  и  $\Delta H^0$  этого процесса равными.

Нахождение термодинамических характеристик ионов — это очень трудоемкий процесс, в котором необходимо учитывать результаты большого числа других опытов, чтобы получить данные, сопоставимые друг с другом. Таблицы термодинамических характеристик веществ составлялись в течение нескольких десятилетий и сейчас проводится огромная работа по сравнению всех экспериментальных данных и рекомендация наиболее надежных величин. Такая работа оправдывает себя, так как, имея сводку термодинамических характеристик, можно вычислить термодинамические характеристики желаемого процесса, который не изучался и который, быть может, невозможно изучить опытным путем.

Литература: 3, 4, 13, 19.

Задачи: **242.** Сероводород под давлением в 1 атм и при 298°K, растворяясь в воде, образует 0,102 М раствор. Вычислите изменение изобарного потенциала при растворении сероводорода.

**243.** Пользуясь результатом предыдущей задачи и, учитывая, что изменение энтальпии при растворении сероводорода в воде равно —4570 кал, вычислите изменение энтропии при растворении, а также энтропию сероводорода в водном растворе.

**244.** Сравните, как изменяются растворимости в воде хлора, брома и йода.

**245.** Вычислите растворимости инертных газов в воде. Какая наблюдается закономерность в растворимостях при переходе от гелия к ксенону и в чем ее причина?

**246.** Определите размерности константы диссоциации воды и ионного произведения воды.

**247.** Ионное произведение тяжелой воды D<sub>2</sub>O при 10, 20 и 30°С равно соответственно  $2,98 \cdot 10^{-16}$ ,  $7,31 \cdot 10^{-16}$ ,  $1,64 \cdot 10^{-15}$ . Определите зависимость изобарного потенциала реакции  $D_2O = D^+ + OD^-$ . ( $K_{т.в} = [D^+] \cdot [OD^-]$ ) от температуры и сравните изменения энтропии и энтальпии диссоциации тяжелой и обычной воды.

**248.** Стандартный электродный потенциал серебра при 25 и 50°С равен соответственно 0,799 и 0,774 в. Вычислите термодинамические характеристики иона серебра.

**249.** По величине стандартного электродного потенциала калия и энтальпии растворения калия в воде, равной —60 310 кал, определите изменение энтропии при растворении калия в воде.

**250.** Вычислите изобарные потенциалы растворения цинка в воде и в 1 н. растворе кислоты. Какой процесс предпочтительнее?

**251.** Константа диссоциации уксусной кислоты при 25°С равна  $1,75 \cdot 10^{-5}$ . Чему равно изменение изобарного потенциала диссоциации уксусной кислоты?

**252.** Константа диссоциации гидроокиси аммония при 18 и 25°С равна соответственно  $17,2 \cdot 10^{-6}$  и  $18,1 \cdot 10^{-6}$ . Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации гидроокиси аммония в этом интервале температур и константу равновесия при 20°С

**253.** Константы диссоциации по двум стадиям сернистой, селенистой и теллуристой кислот для двух температур приведены в табл. 51.

Вычислите термодинамические характеристики ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G_{298}^0$ ) процессов диссоциации по первой и второй ступеням. Как изменяются термодинамические характеристики при переходе от серы к селену и теллуру? Каково влияние размеров серы, селена и теллура на свойства кислот?

**254.** Константы диссоциации по двум ступеням H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se и H<sub>2</sub>Te для двух температур приведены в табл. 52.

Таблица 51

Формула	0°C	50°C
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$8,71 \cdot 10^{-3}$
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$
H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$9,59 \cdot 10^{-8}$	$4,37 \cdot 10^{-8}$
HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$3,63 \cdot 10^{-9}$	$5,25 \cdot 10^{-9}$
HTeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$5,89 \cdot 10^{-12}$	$3,81 \cdot 10^{-11}$

Таблица 52

Формула	0°C	50°C
H <sub>2</sub> S	$3,63 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub> Se	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> Te	$2,74 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$
HS <sup>-</sup>	$1,66 \cdot 10^{-14}$	$5,37 \cdot 10^{-13}$
HSe <sup>-</sup>	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$5,0 \cdot 10^{-15}$
HTe <sup>-</sup>	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$

Вычислите термодинамические характеристики ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G_{298}^0$ ,  $K_{\text{дисс}}$  при 298°K) процессов диссоциации по первой и второй ступеням. Каково влияние размера катиона на свойства соединений в их водном растворе? Сопоставьте с характером изменения термодинамических свойств в ряду индивидуальных веществ H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te (приложение 1).

255. Пользуясь термодинамическими характеристиками кристаллических солей и их ионов в водных растворах, вычислите произведения растворимости и растворимость (298°K) следующих солей: AgBr, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, Cu<sub>2</sub>S, FeS<sub>2</sub> (FeS<sub>2</sub>=Fe<sup>2+</sup>+S<sub>2</sub><sup>2-</sup>), NiS, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnS, PbCl<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>.

256. Произведения растворимости карбонатов магния, кальция, стронция и бария для двух температур приведены в табл. 53.

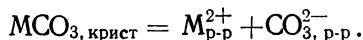
Таблица 53

Формула	25°C	50°C
MgCO <sub>3</sub>	$7,94 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,37 \cdot 10^{-9}$	$2,24 \cdot 10^{-9}$
SrCO <sub>3</sub>	$5,25 \cdot 10^{-10}$	$3,24 \cdot 10^{-10}$
BaCO <sub>3</sub>	$4,90 \cdot 10^{-9}$	$4,37 \cdot 10^{-9}$

Таблица 54

Формула	25°C	50°C
MgF <sub>2</sub>	$1,62 \cdot 10^{-10}$	$7,76 \cdot 10^{-10}$
CaF <sub>2</sub>	$8,13 \cdot 10^{-12}$	$1,20 \cdot 10^{-11}$
SrF <sub>2</sub>	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$2,19 \cdot 10^{-9}$
BaF <sub>2</sub>	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$9,33 \cdot 10^{-7}$

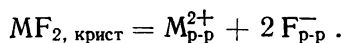
Вычислите изменение энтальпии и энтропии в процессе



Как зависят термодинамические характеристики от размера катиона? Чем это вызвано?

257. Произведения растворимости фторидов магния, кальция, стронция и бария для двух температур приведены в табл. 54.

Вычислите термодинамические характеристики процессов



Какова причина наблюдающихся изменений термодинамических характеристик процессов растворения фторидов в ряду  $Mg-Ca-Sr-Ba$ ?

258. Произведения растворимости хлористого и бромистого серебра при двух температурах приведены в табл. 55.

Таблица 55

Вычислите термодинамические характеристики процессов растворения этих галогенидов серебра. Как сказывается на термодинамических характеристиках переход от хлора к брому?

Формула	25°C	50°C
AgCl	$1,82 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$5,01 \cdot 10^{-13}$	$6,61 \cdot 10^{-12}$

259. Вычислите термодинамические характеристики сульфид-иона  $S^{2-}$ , если

$$\Delta H_{\text{обр. Ag}_2S_{\text{крист.}}, 298}^0 = -7600 \text{ кал/моль},$$

$$S_{298, \text{Ag}_2S}^0 = 34,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}, 298, \text{Ag}^+_{\text{p-p}}}^0 = 25230 \text{ кал/моль};$$

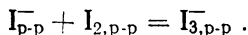
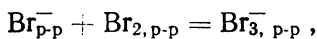
$$S_{\text{Ag}^+_{\text{p-p}}}^0 = 17,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

произведение растворимости сульфида серебра  $\text{IP}_{\text{Ag}_2S} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]$  при 25°C равно  $7,24 \cdot 10^{-50}$  и при 50°C —  $4,27 \cdot 10^{-46}$ .

260. Как отличаются растворимости красной и черной модификаций сульфида ртути  $\text{HgS}$ ? Вычисление проведите с использованием термодинамических характеристик кристаллических модификаций сульфида ртути и ионов в водном растворе.

261. Сера может растворяться в растворах, содержащих сульфид-ион  $S^{2-}$  с образованием полианионов  $S_n^{2-}$ . В каких относительных количествах будут образовываться различные полианионы  $S_n^{2-}$ ?

262. Вычислите константу равновесия реакций



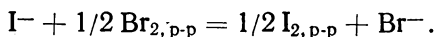
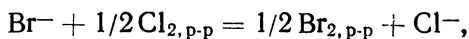
У какого из элементов (брома или йода) большее предпочтение к образованию комплексного иона?

263. Вычислите константу нестойкости при 298°K иона  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

264. Вычислите константу нестойкости при 298°K иона  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ .

265. Вычислите изобарные потенциалы и константы равновесия следующих реакций, протекающих в водных растворах:

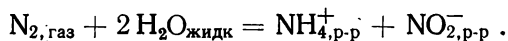




266. Дайте заключение о возможности реакции



267. Возможна ли реакция гидролиза азота ( $p=1 \text{ атм}$ ,  $t=25^\circ\text{C}$ ) по уравнению



Вычислите константу равновесия этого процесса и найдите то давление, которое должно быть создано, чтобы концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_2^-$  в растворе составляли по  $1 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$ .

## *Заключение*

Человек любой специальности найдет много полезного в химической термодинамике. Здесь была затронута только малая часть того, что входит в курсы этой науки, не говоря уж о термодинамике в целом. Никогда не будет книги, в которой можно было бы прочитать все о химической термодинамике. Она развивается и охватывает все большее число химических, физических и биологических явлений. Формулы термодинамики могут быть выведены различными способами. Поэтому каждая книга по термодинамике не похожа на другую, за исключением того, что везде в основу положены законы термодинамики.

Законы термодинамики не были выведены. Более того, они не могут быть выведены, они представляют собой следствие изучения природы и человеческой деятельности. Никому еще не удавалось опровергнуть законы термодинамики. Всегда они оправдываются на практике (правда, только для макроскопических систем, т. е. систем, содержащих достаточно большое количество атомов или молекул).

В наше время термодинамика глубоко входит во все науки, изучающие природу, в том числе в самые новые науки, изучающие информацию, теорию мышления, космос. Всем интересующимся рекомендуется прочитать литературу, приводимую в конце книги.

Л и т е р а т у р а: 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение 1

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Элемент или соеди- нение	Состо- яние	$\Delta H^{\circ}_{обр., 298^{\circ}},$ кал/моль	$S^{\circ}_{298},$ кал/моль $\times$ $\times град$	Элемент или соеди- нение	Состо- яние	$\Delta H^{\circ}_{обр., 298^{\circ}},$ кал/моль	$S^{\circ}_{298},$ кал/моль $\times$ $\times град$
Ag	к	0	10,20	AsCl <sub>3</sub>	г	— 71 500	78,2
Ag	г	+68 410	41,32	AsBr <sub>3</sub>	к	— 46 600	38,5
AgF	к	— 48 500	20,00	AsI <sub>3</sub>	к	— 13 700	
AgCl	к	— 30 300	23,00	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	—156 150	29,33
AgBr	к	— 23 700	25,6	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (ор- торомби- ческ.)	к	—313 900	51,2
AgI	к	— 14 900	27,6	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (мо- ноклини- ческ.)	к	—312 800	
Ag <sub>2</sub> O	к	— 7 300	29,1	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	к	—218 500	25,2
Ag <sub>2</sub> S	к	— 7 600	34,5	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	— 30 000	39,1
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	—170 500	47,9	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	к	— 35 000	
AgNO <sub>3</sub>	к	— 29 430	33,68	AsN	г	— 7 000	
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	к	— 19 400	40,0	Au	к	0	11,32
Al	к	0	6,77	Au	г	+ 84 700	43,12
Al	ж	— 2 400	9,04	AuF <sub>3</sub>	к	— 83 300	27,3
Al	г	+ 77 500	39,3	AuCl	к	— 8 300	22,3
AlF <sub>3</sub>	к	—355 800	15,9	AuCl <sub>2</sub>	к	— 18 100	
AlCl <sub>3</sub>	к	—166 800	26,3	AuCl <sub>3</sub>	к	— 27 500	35,4
AlCl <sub>3</sub>	ж	—160 560	43,45	AuBr	к	— 4 400	27,0
AlCl <sub>3</sub>	г	—142 600	75,56	AuBr <sub>3</sub>	к	— 13 000	24,0
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	г	—304 600	119,5	AuI	к	+200	28,5
AlBr <sub>3</sub>	к	—125 800	49,0	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	+19 300	30
AlI <sub>3</sub>	к	— 74 100	48	Au(OH) <sub>3</sub>	к	+100 000	29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	—400 400	12,2	Au <sub>3</sub> P <sub>3</sub>	к	+ 23 300	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ж	—373 360	23,73	B	к	0	1,4
Al(OH) <sub>3</sub>	к	—384 200	20,4	B	ж	+5 260	3,53
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	—172 900	23	B	г	+131 200	36,65
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	к	—821 000	57,2	B <sub>2</sub>	г	+21 300	48,24
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	к	—620 400	22,97	BH	г	+73 800	39,62
AlN	к	— 76 500	5,0	BH <sub>3</sub>	г	+18 000	44,9
AlP	к	— 10 000		B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	г	+7 500	55,66
AlPO <sub>4</sub>	к	—412 100	21,7	B <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	г	+15 000	65,88
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	к	— 46 700	31,3	B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	г	+2 800	84,34
Ar	г	0	36,98	B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	к	— 15 800	42,2
As	к	0	8,4	BF <sub>3</sub>	г	—265 400	60,8
As	г	+ 69 000	41,61	BCl <sub>3</sub>	г	— 97 300	69,3
AsH <sub>3</sub>	г	+ 41 000	53,2	BBr <sub>3</sub>	г	— 49 700	77,5
AsF <sub>3</sub>	ж	—226 800	43,1				
AsF <sub>3</sub>	г	—218 300	69,1				
AsCl <sub>2</sub>	г	+7 350					
AsCl <sub>3</sub>	ж	— 80 200	55,8				

Элемент или соеди- нение	Состо- яние	$\Delta H^\circ$ обр., 298°, кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times$ град	Элемент или соеди- нение	Состо- яние	$\Delta H^\circ$ обр., 298°, кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times$ град
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	г	—207 000	65,71	BiI	г	+16 000	63,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	—306 100	12,9	BiI <sub>3</sub>	к	—24 000	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ж	—299 280	18,74	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	—138 000	36,2
HBO <sub>2</sub>	к	—186 900	11	Bi(OH) <sub>3</sub>	к	—169 600	29,8
HBO <sub>3</sub>	к	—262 300	21,2	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	—42 200	37,2
H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	к	—676 500		Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	к	—607 000	
BN	к	—60 700	3,67	Br <sub>2</sub>	ж	0	36,7
BP	к	—49 000		Br	г	+26 600	41,81
B <sub>4</sub> C	к	—14 000	6,47	Br <sub>2</sub>	г	+7 300	58,63
Ba	к	0	14,5	HBr	г	—8 660	47,44
Ba	г	+46 600	40,66	C (графит)	к	0	1,361
BaF <sub>2</sub>	к	—286 000	23,0	C (алмаз)	к	+453	0,583
BaCl <sub>2</sub>	к	—205 600	30,0	C	г	+171 000	37,76
BaBr <sub>2</sub>	к	—180 400	35,5	C <sub>2</sub>	г	+198 100	47,91
BaI <sub>2</sub>	к	—144 000	40,0	C <sub>3</sub>	г	+189 700	55,18
BaO	к	—133 000	16,8	CH	г	+142 100	43,73
BaO <sub>2</sub>	к	—152 500	15,7	CH <sub>3</sub>	г	+32 000	47,35
Ba(OH) <sub>2</sub>	к	—226 200	24,8	CH <sub>4</sub>	г	—17 890	44,5
BaS	к	—106 000	22,0	CH <sub>3</sub> F	г	—60 000	53,3
BaSO <sub>4</sub>	к	—350 200	31,6	CH <sub>3</sub> Cl	г	—20 000	56
BaSO <sub>3</sub>	к	—282 600	28,6	CH <sub>3</sub> Br	г	—8 600	58,8
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	к	—236 060	51,1	CH <sub>3</sub> I	г	+4 000	60,6
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	к	—998 000	85,1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	г	—22 500	64,5
BaCO <sub>3</sub>	к	—290 000	26,8	CHCl <sub>3</sub>	г	—24 000	70,75
Be	к	0	2,28	CHI <sub>3</sub>	г	+51 000	85,3
Be	ж	+2 880	3,95	CF <sub>4</sub>	г	—220 000	62,5
Be	г	+77 900	32,55	CCl <sub>4</sub>	ж	—33 300	51,3
BeF <sub>2</sub>	к	—241 200	10,8	CCl <sub>4</sub>	г	—25 500	73,9
BeF <sub>2</sub>	ж	—240 930	14,53	CBr <sub>4</sub>	г	+20 000	85,53
BeCl <sub>2</sub>	к	—118 000	15,0	CBr <sub>4</sub>	к	+12 000	85,6
BeCl <sub>2</sub>	ж	—115 380	20,34	CO	г	—26 420	47,3
BeBr <sub>2</sub>	к	—79 400	26,1	CO <sub>2</sub>	г	—94 100	51,1
BeI <sub>2</sub>	к	—39 400	31,5	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	г	—23 000	62
BeO	г	—30 200	47,20	CS <sub>2</sub>	ж	+21 000	36,2
BeO	к	—143 100	3,37	CS <sub>2</sub>	г	+27 550	36,84
BeO	ж	—129 560	8,04	COS	г	—33 900	55,3
Be(OH) <sub>2</sub>	к	—216 800	13,3	COCl <sub>2</sub>	г	—53 300	69,1
BeS	к	—55 900	8,4	COF <sub>2</sub>	г	—149 900	58,5
Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	к	—134 700	12,0	CS <sub>2</sub>	г	—28 000	56,8
BeSO <sub>4</sub>	к	—286 000	21,5	HCN	г	+32 000	48,20
BeC <sub>2</sub>	к	—57 400		CH <sub>2</sub> O	г	—27 700	52,3
Be <sub>2</sub> C	к	—21 800		HCOOH	г	—90 000	60
Bi	к	0	13,6	CH <sub>3</sub> OH	г	—48 000	11,0
Bi	г	+47 500	44,67	CH <sub>3</sub> OH	ж	—57 100	30,3
Bi <sub>2</sub>	г	+53 300	65,4	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	к	—79 600	25,00
BiF	г	+7 000		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	+54 190	48,0
BiF <sub>3</sub>	г	—212 000		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	+12 500	52,45
BiCl <sub>3</sub>	к	—90 600	36,4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	г	—20 236	54,85
BiCl <sub>3</sub>	г	—64 700	85,3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	г	—25 000	65,7
BiBr	г	—12 700	61,6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	г	—15 000	68,7
BiBr <sub>3</sub>	к	—59 000					



Элемент или соеди- нение	Состо- яние	$\Delta H^\circ$ обр., 298°, кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times$ град	Элемент или соеди- нение	Состо- яние	$\Delta H^\circ$ обр., 298°, кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times$ град
$C_2H_5I$	г	— 10 930	70,88	$CaCO_3$ (ар- гонит)	к	—288 440	21,2
$C_2F_2$	г	— 51 300	60,0	$CaCO_3$	к	—288 480	22,2
$C_2F_4$	г	—155 000	72,0	(кальцит)			
$\frac{1}{n}(C_2F_4)_n$	к	—193 500		$Ca_2Si$	к	— 50 000	
$C_2Cl_4$	г	— 4 100	81,70	$CaSi$	к	— 36 000	15,0
$C_2F_6$	г	—303 000	79,06	$CaSi_2$	к	— 36 000	22,0
$C_2Cl_6$	г	— 36 000	94,77	$CaSiO_3$	к	—377 400	19,6
$C_2H_5OH$	г	— 56 200	67,5	$Ca(AlO_2)_2$	к	—554 300	
$C_2H_5OH$	ж	— 66 350	38,50	$CaFe_2O_4$	к	—398 000	34,7
$CH_3COH$	г	— 39 670	63,0	$CaCrO_4$	к	—329 600	32
$CH_3OCH_3$	г	— 44 300	63,74	$Ca(BO_2)_2$	к	— 29 400	25,1
$CH_3COCH_3$	ж	— 50 050	44,98	$CaB_4O_7$	к	— 42 900	32,2
$CH_3COCH_3$	г	— 51 720	70,49	$Cd$	к	0	12,3
$CH_3COOH$	г	— 103 000	70,0	$Cd$	г	+ 26 750	40,07
$CH_3COOH$	ж	— 59 250	47,9	$Cd_2$	г	+ 51 040	
$(CH_3COO)_2$	г	+223 000	96,7	$CdF_2$	к	—166 500	22,2
$C_3H_8$	г	— 24 820	64,5	$CdCl_2$	к	— 93 000	31,2
(п-пропан)				$CdBr_2$	к	— 75 200	32,0
$C_3H_{12}$	г	— 29 430	71,28	$CdI_2$	к	— 48 000	38,5
$C_6H_{12}$	ж	— 37 340	48,85	$CdO$	к	— 61 100	13,1
$C_6H_6$	г	+ 19 820	63,34	$Cd(OH)_2$	к	—133 260	22,8
$C_6H_6$	ж	+ 11 718	41,30	$CdS$	к	— 34 500	16,5
$C_6Cl_6$	к	— 31 300	62,20	$CdSO_4$	к	—221 400	29,4
$C_6H_5OH$	г	— 23 000	75,43	$Cd_3N_2$	к	+ 38 600	
$C_6H_5OH$	к	— 38 900	34,0	$Cd(NO_3)_2$	к	—107 980	
$C_6H_5CH_3$	г	+ 11 950	76,42	$Cd_3P_2$	к	—120 000	
$C_6H_5CH_3$	ж	+ 2 870	52,6	$CdCO_3$	к	—178 700	24,0
$C_6H_5NO_2$	г	+ 15 480		$Ce$	к	0	16,6
$C_6H_5NO_2$	ж	+ 3 800	53,6	$Ce$	г	+ 85 000	
$C_6H_5COOH$	к	— 91 860	40,4	$CeF_3$	к	—410 000	27,54
$Ca$	к	0	9,95	$CeCl_3$	к	—252 800	43,0
$Ca$	г	+ 42 200	36,99	$CeBr_3$	к	—216 000	
$CaH$	г	+ 58 700	48,21	$CeI_3$	к	—156 300	51,3
$CaH_2$	к	— 45 100	9,9	$Ce_2O_3$	к	—434 900	
$CaF_2$	к	—290 300	16,45	$CeO_2$	к	—260 200	17,7
$CaCl_2$	к	—189 500	27,2	$CeO_3$	к	—247 000	
$CaBr_2$	к	—161 300	32,0	$CeS$	к	—118 000	
$CaI_2$	к	—127 800	34	$Cl_2$	г	0	53,3
$CaO$	к	—151 900	9,5	$Cl$	г	+ 29 000	39,47
$CaO$	г	— 14 200	52,49	$Cl_2O$	г	+ 18 200	63,7
$CaO_2$	к	—157 500	10,3	$ClO$	г	+ 24 200	54,14
$Ca(OH)_2$	к	—235 800	17,4	$ClO_2$	г	+ 24 700	59,6
$CaS$	к	—110 000	13,5	$ClO_3$	г	+ 37 000	
$CaSO_3$	к	—279 000	24,3	$Cl_2O_7$	г	+ 63 400	
$CaSO_4$	к	—342 400	25,5	$ClF$	г	— 13 400	52,06
$Ca_3N_2$	к	—105 000	25,0	$Co$	к	0	7,18
$Ca(NO_3)_2$	к	—224 000	46,2	$Co$	г	+101 600	42,88
$CaHPO_4$	к	—434 000	20,3	$CoH$	к	— 4 100	
$Ca_3(PO_4)_2$	к	—986 200	57,6	$CoH_2$	к	— 10 200	
$CaC_2$	к	— 14 100	16,8	$CoF_2$	к	—159 000	19,6
				$CoF_3$	к	—187 000	22,6
				$CoCl_2$	к	— 77 800	25,4

Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}^\circ}$ кал/моль	$S^\circ_{298}$ кал/моль $\times$ $\times \text{град}$	Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}^\circ}$ кал/моль	$S^\circ_{298}$ кал/моль $\times$ $\times \text{град}$
CoBr <sub>2</sub>	к	— 51 000	32,4	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	к	— 73 400	46,2
CoI <sub>2</sub>	к	— 21 000	37,8	CuCO <sub>3</sub>	к	— 142 200	21,0
CoO	к	— 57 100	12,65	F <sub>2</sub>	г	0	48,5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	— 216 300	24,5	F <sub>2</sub>	г	+ 18 500	37,93
Co(OH) <sub>2</sub>	к	— 131 200	19,6	F <sub>2</sub> O	г	+ 5 500	58,95
Co(OH) <sub>3</sub>	к	— 174 600	20	Fr	к	0	22,5
Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	— 5 100		Fr	г	+ 17 400	43,48
CoSO <sub>4</sub>	к	— 207 500	27,1	FrF	к	— 126 000	23,5
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	к	— 102 900	46	FrCl	к	— 104 000	27,0
Co <sub>2</sub> C	к	+ 4 000	17,8	FrBr	к	— 95 000	29,9
CoCO <sub>3</sub>	к	— 172 700	21,9	FrI	к	— 81 000	32,2
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к	— 260 000	32,2	Fe	к	0	6,49
Cr	к	0	5,68	Fe	г	+ 98 830	43,11
Cr	г	+ 95 000	41,64	Fe	ж	+ 3 138	8,195
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	— 270 000	19,4	FeF <sub>2</sub>	к	— 168 000	20,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	— 138 500	17,2	FeF <sub>3</sub>	к	— 235 000	
Cr(OH) <sub>3</sub>	к	— 247 100		FeCl	г	+ 45 000	57,5
Cs	к	0	20,16	FeCl <sub>2</sub>	к	— 81 500	28,7
Cs	г	+ 18 670	41,49	FeCl <sub>3</sub>	к	— 95 700	34,8
Cs <sub>2</sub>	г	+ 26 630	67,86	FeBr <sub>3</sub>	к	— 59 100	34,2
CsH	г	+ 29 000	51,25	FeBr <sub>3</sub>	к	— 63 500	43,9
CsF	к	— 126 900	19,8	FeI <sub>2</sub>	к	— 30 000	37,6
CsCl	к	— 103 500	23,9	FeO	к	— 64 300	13,4
CsCl	г	— 54 000	60,3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	— 266 900	36,2
CsBr	к	— 94 300	27,1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	— 196 300	20,9
CsI	к	— 80 500	30,0	Fe(OH) <sub>2</sub>	к	— 135 800	19
Cs <sub>2</sub> O	к	— 75 900	29,6	Fe(OH) <sub>3</sub>	к	— 197 000	23
Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	к	— 96 200	28,2	FeS	к	— 22 800	16,1
CsOH	к	— 97 200	18,6	FeS <sub>2</sub>	к	— 42 400	12,7
Cs <sub>2</sub> S	к	— 81 100	35,4	FeSO <sub>4</sub>	к	— 220 500	25,7
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	— 339 400	49,2	Fe <sub>3</sub> C	к	+ 5 400	24,2
CsNO <sub>3</sub>	к	— 118 000	35,3	Fe <sub>2</sub> C	к	+ 4 930	
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	к	— 267 400	42,4	FeCO <sub>3</sub>	к	— 178 700	22,2
Cu	к	0	7,97	FeSiO <sub>3</sub>	к	— 276 000	23,0
Cu	г	+ 81 100	39,74	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	к	— 346 000	34,7
CuH	г	+ 71 000	46,89	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к	0	25,4
CuF	к	— 60 000	16,3	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к	— 1 300	34,9
CuF <sub>2</sub>	к	— 128 000	22,0	FeCo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	0	32,2
CuCl	к	— 32 200	20,8	FeTiO <sub>3</sub>	к	— 295 600	25,3
CuCl <sub>2</sub>	к	— 49 000	27,0	Fe(CO) <sub>5</sub>	г	— 178 700	106,2
CuBr	к	— 24 900	23,0	Ge	к	0	10,1
CuBr <sub>2</sub>	к	— 33 200	34,0	Ge	г	+ 90 000	40,11
CuI	к	— 16 200	23,1	GeH <sub>4</sub>	г	+ 21 600	51,21
CuI <sub>2</sub>	к	— 1 700	38	GeF <sub>4</sub>	г		72,1
Cu <sub>2</sub> O	к	— 40 000	22,45	GeCl <sub>4</sub>	г	— 122 000	83,0
CuO	к	— 37 100	10,2	GeBr <sub>4</sub>	г	— 83 000	94,8
Cu(OH) <sub>2</sub>	к	— 107 200	19	GeO <sub>2</sub>	к	— 129 000	12,5
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к	— 230 300	33,7	GeS	к	— 29 000	
Cu <sub>2</sub> S	к	— 19 600	28,5	H <sub>2</sub>	к	0	31,21
CuS	к	— 12 100	15,9	H <sub>2</sub>	г	+ 52 100	27,4
CuFeS <sub>2</sub>	к	— 40 940	35,4	D <sub>2</sub>	г		34,63
Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	— 197 200	38,5	D	г	+ 52 990	29,45
CuSO <sub>4</sub>	к	— 184 000	25,3	T <sub>2</sub>	г		36,63

Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{обр, 298^\circ},$ кал/моль	$S^\circ_{298},$ кал/моль $\times$ $\times \text{град}$	Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{обр, 298^\circ},$ кал/моль	$S^\circ_{298},$ кал/моль $\times$ $\times \text{град}$
T	г	+ 53 390	30,66	KF	г	— 75 000	54,08
HD	г	+ 75	34,34	KCl	к	—104 200	19,7
HT	г	+ 175	35,43	KCl	г	— 51 600	57,24
DT	г	+ 20	37,02	KBr	к	— 93 700	23,1
HF	г	— 64 200	23,9	KBr	г	— 43 000	59,87
HCl	г	— 22 241	46,04	KI	к	— 78 300	24,9
DCI	г	— 21 940	44,64	KI	г		61,64
HBr	г	— 8 600	47,5	KI <sub>3</sub>	к	— 76 600	46,7
HI	г	— 3 000	49,4	K <sub>2</sub> O	к	— 86 400	23,5
DI	г	— 2 910	50,73	K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	к	—118 000	19,4
H <sub>2</sub> O	к	— 68 436	10,54	KOH	к	—101 800	14,2
H <sub>2</sub> O	ж	— 68 300	16,75	KClO <sub>3</sub>	к	— 93 500	34,17
H <sub>2</sub> O	г	— 57 800	45,13	KClO <sub>4</sub>	к	—103 600	36,1
HDO	г	— 58 630	47,71	KHS	к	— 62 400	
HDO	ж	— 69 300	47,66	K <sub>2</sub> S	к	—102 400	26,6
D <sub>2</sub> O	г	— 59 561	47,40	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	—342 600	42,0
D <sub>2</sub> O	ж	— 70 411	18,14	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	к	—589 200	48,9
D <sub>2</sub> O	к	— 70 791		KNO <sub>3</sub>	к	—117 760	31,77
HTO	г	— 58 980	48,42	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	к	—273 930	33,16
HTO	ж	— 70 180	19,3	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	к	—331 900	47,8
DTO	г	— 59 200	49,47	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	к	—486 400	69,6
T <sub>2</sub> O	г	— 60 308	48,80	KCl·	к	—260 750	
T <sub>2</sub> O	ж		19,0	·MgCl <sub>2</sub>			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ж	— 44 700	25,3	Kr	г	0	39,19
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	г	— 32 300	54,2	Li	к	0	6,75
HDO <sub>2</sub>	г	— 33 490	57,90	Li	г	+ 38 500	33,15
D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	г	— 34 450	57,274	Li <sub>2</sub>	г	+ 50 500	47,05
H <sub>2</sub> S	г	— 4 800	49,1	LiH	к	+ 21 500	4,8
He	г	0	30,13	LiH	г	+ 30 700	40,77
Hg	ж	0	18,2	LiF	к	—146 300	8,5
Hg	г	+ 14 540	41,80	LiF	г	— 85 600	47,84
Hg <sub>2</sub>	г	+ 27 100		LiCl	к	— 96 900	13,9
Hg <sub>2</sub> O	к	— 21 800	31,1	LiCl	г	— 46 000	51,01
HgO	к	— 21 700	16,8	LiBr	к	— 83 400	17,0
(красная)				LiBr	г	— 41 000	53,61
HgO	к	— 21 600	17,5	LiI	к	— 64 800	18,1
(желтая)				LiI	г	— 16 000	55,51
HgS	к	— 13 900	19,5	Li <sub>2</sub> O	к	—142 500	9,06
(красная)				Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	к	—151 800	8
HgS	к	—12 900	19,9	LiOH	к	—116 600	10,2
(черная)				Li <sub>2</sub> S	к	—107 400	
I <sub>2</sub>	к	0	27,9	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	—342 800	29,0
I	г	+ 25 500	43,2	Li <sub>3</sub> N	к	— 4 700	
I <sub>2</sub>	г	+ 14 880	62,25	LiNO <sub>3</sub>	к	—115 280	25,2
IBr	г	+ 9 700	61,8	Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	к	— 14 200	
ICl	г	+ 4 100	59,1	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	к	—290 800	21,6
IF	г	— 22 500	56,4	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	к	—376 700	20,0
K	к	0	15,3	LiAlO <sub>2</sub>	к	+284 300	12,7
K	г	+ 21 500	38,3	LiFeO <sub>2</sub>	к	—174 000	18,0
K <sub>2</sub>	г	+ 30 750	59,7	Mg	ж	0	7,77
KN	к	— 15 000	16,9	Mg	г	+ 35 600	35,51
KN	г	+ 30 000	47,25	MgH <sub>2</sub>	г	— 17 800	8
KF	к	—134 500	15,9	MgF <sub>2</sub>	к	—266 000	13,7

Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}^\circ}$ , кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times$ град	Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}^\circ}$ , кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times$ град
MgCl <sub>2</sub>	к	—153 400	21,4	NH	г	+ 59 000	43,3
MgBr <sub>2</sub>	к	—123 700	30	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	+ 22 000	56,97
MgI <sub>2</sub>	к	— 86 000	33	NH <sub>3</sub>	г	+ 11 000	45,97
MgO	к	—143 700	6,44	N <sub>2</sub> O	г	+ 19 500	52,55
MgO'	г	— 6 110	50,95	NO	г	+ 21 600	50,34
Mg(OH) <sub>2</sub>	к	—221 000	15,1	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	г	+ 20 000	
MgS	к	— 83 000	10,2	HNO <sub>2</sub>	г	— 19 000	61,46
MgSO <sub>4</sub>	к	—305 500	21,9	NO <sub>2</sub>	г	+ 8 091	57,46
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	к	—110 300	21,0	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	г	+ 2 309	72,73
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	к	—188 720	39,2	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	к	+ 10 000	27,1
Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	к	—128 000		N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	г	+ 3 600	
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	к	—961 500	56,8	HNO <sub>3</sub>	г	— 32 280	63,34
MgC <sub>2</sub>	к	+ 21 000	14,0	NO <sub>3</sub>	г	+ 13 000	
MgCO <sub>3</sub>	к	— 26 200	15,7	NH <sub>4</sub> F	к	—111 600	
Mg <sub>2</sub> Si	к	— 19 000		NH <sub>4</sub> Cl	к	— 75 380	22,6
MgSiO <sub>3</sub>	к	—357 900	16,2	NH <sub>4</sub> Br	к	—648 100	
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	к	—488 200	22,75	NH <sub>4</sub> I	к	— 48 300	
MgTiO <sub>3</sub>	к	—375 600	17,8	NH <sub>4</sub> OH	ж	— 86 330	39,57
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к		19,25	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	—281 860	52,65
MgCrO <sub>4</sub>	к	—318 300		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	к	— 87 370	36,0
Mn, γ	к	0	7,6	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	к	— 61 300	
Mn	к	+370	7,72	Na	к	0	12,3
Mn	г	+ 66 730	41,49	Na	г	+ 26 000	36,7
MnF <sub>2</sub>	к	—190 000	22,25	Na <sub>2</sub>	г	+ 33 700	55,0
MnF <sub>3</sub>	к	—238 000	28,0	NaH	к	— 13 600	
MnCl <sub>2</sub>	к	—112 000	28,0	NaH	г	— 29 880	44,95
MnCl <sub>3</sub>	к	—110 500	39,0	NaF	к	—136 500	12,3
MnBr <sub>2</sub>	к	— 90 000	33,0	NaF	г	— 72 000	53,1
MnI <sub>2</sub>	к	— 58 000	36,0	NaCl	к	— 98 600	17,4
MnO	к	— 92 000	14,3	NaCl	г	— 43 500	55,8
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к	—331 400	35,5	NaCl	ж	— 92 237	22,72
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	—292 400	26,4	NaBr	к	— 86 450	20,0
MnO <sub>2</sub>	к	—124 300	12,7	NaBr	г	— 36 300	58,5
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	к	—174 100		NaI	к	— 69 300	21,8
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к	—292 000		NaI	г	— 20 940	61,0
Mn(OH) <sub>2</sub>	к	—165 800	21,1	Na <sub>2</sub> O	к	—100 700	17,0
Mn(OH) <sub>3</sub>	к	—212 000	23,8	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	к	—123 000	22,6
MnS	к	— 49 000	18,7	NaO <sub>2</sub>	к	— 62 500	27,7
MnS <sub>2</sub>	к	— 49 500		NaOH	к	—102 300	15,3
MnSO <sub>4</sub>	к	—254 200	26,8	Na <sub>2</sub> S	к	— 92 400	23,5
Mn <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	к	—666 900	61,7	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	к	— 98 500	
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	к	—166 320	40,3	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	к	—260 600	34,9
Mn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	к	— 77 100	71,6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	—335 500	35,73
MnCO <sub>2</sub>	к	—213 900	20,5	NaNO <sub>3</sub>	к	—111 540	27,8
MnSiO <sub>3</sub>	к	—303 400	21,3	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	к	—786 400	45,30
Mo	к	0	6,83	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	к	—460 000	53,7
Mo	г	+157 500	43,46	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	к	—760 800	
MoO <sub>2</sub>	к	—140 800	11,4	NaClO <sub>3</sub>	к	— 86 000	30,5
MoO <sub>3</sub>	к	—178 200	18,6	NaClO <sub>4</sub>	к	— 91 000	33,5
Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	—102 000	28,0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · ·H <sub>2</sub> O	к	—342 000	95
MoS <sub>2</sub>	к	—913 400	16,9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · ·7H <sub>2</sub> O	к	—763 080	383,1
MoS <sub>3</sub>	к	— 61 200	18,0				
N <sub>2</sub>	г	0	45,77				
N	г	+113 000	36,62				

## Продолжение

Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{обр, 298^\circ}$ , кал/моль	$S^\circ_{298^\circ}$ , кал/моль $\times$ $\times$ град	Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{обр, 298^\circ}$ , кал/моль	$S^\circ_{298^\circ}$ , кал/моль $\times$ $\times$ град
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	к	-975 000	518,9	$P_2O_5$	к	-370 000	32,5
$Na_2CO_3$	к	-271 600	32,5	$P_4O_{10}$	к	-703 300	
$Na_2CO_3$	ж	-265 320	33,66	(орторм- бич.)			
$Na_2SiO_3$	к	-364 600	27,2	$P_4O_{10}$	к	- 72 000	51
$Na_3AlF_6$	к	-784 800	57,0	(гексаго- нальн.)			
$Na_2SiF_6$	к	-681 100	51,3	$P_4O_{10}$	к	-734 000	
$NaAlO_2$	к	-270 800	16,9	(аморф- ный)			
$Na_2CrO_4$	к	-318 600	41,7	$P_4O_{10}$	г	-695 500	92
$Na_2Si_2O_7$	к	-468 800		$HPO_3$	к	-228 200	
$NaFeO_2$	к		21,1	$H_3PO_3$	к	-232 200	
Ne	г	0	34,95	$H_3PO_4$	к	-304 000	26,4
Ni	к	0	7,12	$H_3PO_4$	ж	-302 500	
Ni	г	+101 260	43,52	$H_4P_2O_7$	к	-538 000	
$NiF_2$	к	-158 000	17,6	PN	г	+ 20 200	50,44
$NiCl_2$	к	- 73 000	23,35	Pb	к	0	15,5
$NiBr_2$	к	- 51 800	32,8	Pb	г	+ 46 800	41,89
$NiI_2$	к	- 23 000	37,7	Pb <sub>2</sub>	г	+ 78 000	
$NiO$	к	- 57 500	9,08	$PbF_2$	к	-158 500	27,0
$NiO$	г	- 59 300	57,0	$PbF_4$	к	-222 300	35,5
$Ni(OH)_2$	к	-128 600	19,0	$PbCl_2$	к	- 85 800	32,6
$Ni(OH)_3$	к	-162 100	19,5	$PbBr_2$	к	- 66 300	38,6
$Ni_2S_3$	к	- 47 500	36,6	$PbI_2$	к	- 41 900	42,2
$NiS$	к	- 22 200	16,1	$PbO$	к	- 52 400	16,2
$NiSO_4$	к	-212 500	23,2	(красная)			
$Ni(NO_3)_2$	к	-102 200		$PbO$	к	- 52 070	16,6
$NiCr_2O_4$	к	-347 000	30,9	(желтая)			
$Ni_3C$	к	+13 300	25,4	$PbO$	г	+ 13 700	57,4
$NiCO_3$	к	-162 700	21,0	$Pb_2O_4$	к	-175 600	50,5
$NiFe_2O_4$	к	-258 000	47,0	$PbO_2$	к	- 66 100	18,3
$Ni(CO)_4$	ж	-144 700	96,0	$Pb(OH)_2$	к	-123 000	21
$Ni_2SiO_4$	к	-329 400		PbS	к	- 22 500	21,8
$O_2$	г	0	49,01	$PbSO_4$	к	-219 500	5,2
O	г	+ 59 560	38,47	$Pb(NO_3)_2$	к	-107 350	50,9
$O_3$	г	+ 34 100	57,10	$Pb(PO_4)_2$	к	-620 300	84,45
P	к	- 4 400	5,46	$PbCO_3$	к	-167 300	31,3
(красный)				$PbCrO_4$	к	-215 000	36,5
(черный)	к	- 10 300		$PbSiO_3$	к	-258 800	28,7
$P_4$	к	0	10,6	Pt	к	0	10,0
(белый)				Pt	г	+134 800	45,96
P	г	+ 75 000	39,0	$PtCl_2$	к	- 28 200	31,0
$P_2$	г	+ 33 600	52,1	$PtCl_3$	к	- 45 200	35,5
$P_4$	г	+ 14 000	66,9	$PtCl_4$	к	- 54 000	50,0
$PH_3$	г	+ 4 100	50,4	$PtBr_2$	к	- 19 200	37,0
$PF_3$	г	-221 950	64,1	$PtBr_3$	к	- 30 500	43,0
$PCl_3$	г	- 66 700	74,6	$PtBr_4$	к	- 33 600	60,0
$PCl_5$	к	-110 700		$PtI_2$	к	- 4 000	38,0
$PCl_5$	г	- 88 300	84,3	$PtI_4$	к	-10 000	64,0
$POCl_3$	ж	-151 000	55,0	$Pt(OH)_2$	к	- 87 200	26,5
$POCl_5$	г	-134 600	77,59	PtS	к	-12 000	18,0
$PBr_3$	г	- 35 900	83,3	$PtS_2$	к	- 20 600	20,2
$PI_3$	к	-10 900	46				

Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}^\circ}$ , кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times \text{град}$	Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}^\circ}$ , кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times \text{град}$
Rb	к	0	18,3	Sb <sub>2</sub>	г	+ 62 700	43,06
Rb	г	+ 19 600	40,63	Sb <sub>2</sub>	г	+ 56 400	60,90
Rb <sub>3</sub>	г	- 27 550	64,69	Sb <sub>4</sub>	г	+ 49 000	83,65
RbH	г	+ 33 000		SbH <sub>3</sub>	г	+ 34 600	55,65
RbF	к	-131 300	18,0	SbF <sub>3</sub>	к	-217 200	25,2
RbCl	к	-102 900	21,9	SbCl <sub>3</sub>	к	- 91 400	44,7
RbBr	к	- 93 000	26,0	SbBr <sub>3</sub>	к	- 62 100	40,2
RbI	к	- 78 500	28,2	SbI <sub>3</sub>	к	- 23 000	50,7
Rb <sub>2</sub> O	к	- 78 900	26,2	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-167 000	29,4
Rb <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	к	-101 700	24,8	Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	к	-336 800	58,8
Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-126 000	25,3	SbO <sub>2</sub>	к	- 96 000	15,2
RbO <sub>2</sub>	к	- 68 000		Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к	-214 000	30,3
RbOH	к	- 98 900	20,3	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	к	-215 000	29,9
Rb <sub>2</sub> S	к	- 83 200	32,0	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	- 40 500	30,0
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	-340 500	45,8	Sc	к	0	9,0
RbNO <sub>3</sub>	к	-117 040	33,8	Sc	г	+ 82 000	41,75
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	к	-269 600	23,3	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-410 000	15
Re	к	0	8,9	Se	к	0	10,15
Re	г	-185 650	45,13	Se	г	+ 49 400	42,21
S	к	0	7,62	Se <sub>2</sub>	г	+ 34 120	60,23
(орторм- бич.)				Se <sub>8</sub>	г	+ 35 380	110,0
S	к	+70	7,78	H <sub>2</sub> Se	г	+ 20 500	52,9
(монок- линич.)				SeF <sub>6</sub>	г	-246 000	75,1
S	г	+ 65 200	40,1	SeCl <sub>4</sub>	к	- 45 000	44
S <sub>2</sub>	г	+ 31 000	54,4	SeO <sub>2</sub>	к	- 56 400	13,6
S <sub>4</sub>	г	+ 31 750	73,1	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	к	-125 400	
S <sub>8</sub>	г	+ 27 450	89,8	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	к	-127 000	
S <sub>8</sub>	г	+ 30 000	112,5	Si	к	0	4,5
H <sub>2</sub> S	г	- 4 820	49,15	Si	г	+112 000	40,12
SF <sub>4</sub>	г	-171 700	70,08	Si	ж	+ 12 090	11,28
SF <sub>6</sub>	г	-288 500	69,5	SiH <sub>4</sub>	г	+ 20 000	48,7
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	г	- 5 800	79,24	SiF <sub>4</sub>	г	-374 000	67,4
SCl <sub>2</sub>	г	- 7 400	68,87	SiCl <sub>2</sub>	г	-125 000	69,0
SO	г	- 100	53,1	SiCl <sub>4</sub>	ж	-160 500	57,3
SO <sub>2</sub>	г	- 70 940	59,23	SiCl <sub>4</sub>	г	-151 000	79,2
SO <sub>3</sub>	ж	-104 600	29,1	SiBr <sub>4</sub>	ж	-103 000	
SO <sub>3</sub>	г	- 94 430	61,2	SiI <sub>4</sub>	к	+ 38 500	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	г	-177 800	70,0	SiO <sub>2</sub>	г	- 80 200	55
D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	г	-179 587	73,6	SiO <sub>2</sub>	ж	-216 000	11,22
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ж	-194 600	37,50	SiO <sub>2</sub>	к	-210 200	10,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	к	-194 020		( $\alpha$ -кварц)	к	-210 300	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · ·H <sub>2</sub> O	ж	-269 720	50,56	( $\beta$ -кварц)	к	-209 550	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · ·H <sub>2</sub> O	к	-269 449		SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -крис- тоб.)	к		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · ·2H <sub>2</sub> O	к	-341 085	66,06	SiO <sub>2</sub> ( $\beta$ -крис- тоб.)	к	-209 300	10,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · ·3H <sub>2</sub> O	к	-411 186	82,55	SiO <sub>2</sub>	к	-209 500	10,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · ·4H <sub>2</sub> O	к	-480 688	99,09	(тридимит.)	к	-208 000	11,2
Sb	к	0	10,92	(стекло- видн.)			

Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}^\circ}$ , кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times \text{град}$	Элемент или сое- динение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}^\circ}$ , кал/моль	$S^\circ_{298}$ , кал/моль $\times$ $\times \text{град}$
SiO <sub>2</sub> (аморф.)	к	-206 800		TiF <sub>4</sub>	к	-380 000	32,0
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	к	-270 700		TiCl <sub>2</sub>	к	-120 600	24,7
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	к	-340 600		TiCl <sub>3</sub>	к	-170 700	31,1
H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	к	-493 400		TiCl <sub>4</sub>	ж	-191 450	59,6
SiC	к	-12 400	3,95	TiBr <sub>4</sub>	к	-148 100	57,4
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	к	-179 000	23,0	TiI <sub>4</sub>	к	-100 000	62,2
Sn	к	0	12,3	TiO	к	-123 900	8,3
(белое)				Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-362 900	18,83
Sn	к	+ 500	10,7	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	к	-586 900	30,9
(серое)				TiO <sub>2</sub>	к	-225 500	12,0
Sn	г	+ 72 000	40,24	TiS	к	- 52 000	12,0
SnH <sub>4</sub>	г	+ 38 900		TiS <sub>2</sub>	к	- 80 000	18,73
SnCl <sub>2</sub>	к	- 83 600	32,5	TiN	к	- 80 400	7,24
SnCl <sub>4</sub>	ж	-130 300	61,8	TiC	к	- 45 500	5,8
SnO	к	- 68 400	13,5	U	к	0	12,0
SnO	г	- 1 000	54,98	U	г	+117 160	47,73
SnO <sub>2</sub>	к	-138 700	11,6	UH <sub>3</sub>	к	- 30 350	15,24
Sn (OH) <sub>2</sub>	к	-138 300	23,1	UF <sub>3</sub>	к	-357 000	26,0
Sn (OH) <sub>4</sub>	к	-270 500	20,7	UF <sub>4</sub>	к	-443 000	36,25
SnS	к	- 25 100	18,4	UF <sub>5</sub>	к	-448 000	43,0
SnS	г		57,9	UF <sub>6</sub>	к	-517 000	54,5
SnS <sub>2</sub>	к	- 40 000	20,9	UF <sub>6</sub>	г	-505 000	90,76
Sn (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	к	+393 400	37,1	UCl <sub>3</sub>	к	-213 000	38,0
Sr	к	0	12,5	UCl <sub>4</sub>	к	-251 200	27,4
Sr	г	+ 39 100	39,32	UCl <sub>5</sub>	к	-262 100	62,0
SrF <sub>2</sub>	к	-289 000	19,5	UCl <sub>6</sub>	к	-272 400	68,3
SrCl <sub>2</sub>	к	-200 000	28	UO <sub>2</sub>	к	-259 200	18,63
SrBr <sub>2</sub>	к	-171 100	34	U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	к	-108 000	80,3
SrI <sub>2</sub>	к	-135 500	38	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	к	-856 500	67,5
SrO	к	-141 000	13,0	UO <sub>3</sub>	к	-292 000	23,6
SrO	г	- 14 200	54,96	V	к	0	7,0
SrO <sub>2</sub>	к	-153 200	13	V	г	+122 700	43,55
Sr (OH) <sub>2</sub>	к	-229 300	22,3	VO	к	-102 000	9,3
SrS	к	-108 100	16,5	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-294 000	23,5
SrSO <sub>4</sub>	к	-345 300	28,2	VO <sub>2</sub>	к	-171 000	12,3
Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	к	- 93 400	29,5	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	к	-344 000	24,65
Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	к	-233 250	48,8	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	к	-371 800	31,3
Sr (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	к	-987 300	70	VN	к	- 60 000	8,9
SrCO <sub>3</sub>	к	-291 100	23,2	W	к	0	8,0
Te	к	0	11,9	W	г	+200 000	41,55
Te	г	+ 46 500	43,64	Xe	г	0	40,53
Te <sub>2</sub>	г	+ 39 600	64,10	Y	к	0	10,5
H <sub>2</sub> Te	г	+ 36 900	56	Y	г	+102 000	42,87
TeF <sub>6</sub>	г	-315 000	80,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-455 450	26,0
TeCl <sub>4</sub>	к	- 77 200	52,0	Y (OH) <sub>3</sub>	к	-337 600	23
TeBr <sub>4</sub>	к	- 49 800	17,0	YCl <sub>3</sub>	к	-232 690	32,7
TeO <sub>2</sub>	к	- 77 700	16,8	Zn	к	0	9,95
H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	к	-144 700	47,7	Zn	г	+31 190	38,45
Ti	к	0	7,3	ZnF <sub>2</sub>	к	-167 000	17,0
Ti	г	+112 600	43,07	ZnCl <sub>2</sub>	к	- 99 500	25,9
TiF <sub>2</sub>	к	-198 000	19,2	ZnBr <sub>2</sub>	к	- 78 300	32,7
TiF <sub>3</sub>	к	-315 000	28,4	ZnI <sub>2</sub>	к	- 50 000	38,5
				ZnO	к	- 83 200	10,4
				Zn (OH) <sub>2</sub>	к	-153 500	20,3

## Продолжение

Элемент или соеди- нение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}, 298^\circ,$ кал/моль	$S^\circ_{298},$ кал/моль $\times$ $\times$ град	Элемент или соеди- нение	Состо- яние	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}, 298^\circ,$ кал/моль	$S^\circ_{298},$ кал/моль $\times$ $\times$ град
ZnS	к	— 48 200	13,8	ZrBr <sub>2</sub>	к	— 120 000	33,9
ZnSO <sub>4</sub>	к	— 233 900	30,6	ZrBr <sub>3</sub>	к	— 174 000	39,1
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	к	— 115 120	46,3	ZrBr <sub>4</sub>	к	— 182 000	52,1
ZnCO <sub>3</sub>	к	— 194 200	19,7	ZrI <sub>2</sub>	к	— 90 000	39,3
ZnSiO <sub>3</sub>	к	— 294 600	20,5	ZrI <sub>3</sub>	к	— 128 000	48,6
Zr	к	0	9,3	ZrI <sub>4</sub>	к	— 130 000	67,5
Zr	г	+ 146 000	43,32	ZrO	к	— 151 000	
ZrH <sub>2</sub>	к	— 40 500	8,37	ZrO <sub>2</sub>	к	— 259 500	12,1
ZrF <sub>2</sub>	к	— 230 000	21,5	Zr(OH) <sub>4</sub>	к	— 411 200	
ZrF <sub>3</sub>	к	— 360 000	24,1	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	к	— 597 400	24,1
ZrF <sub>4</sub>	к	— 445 000	32,5	ZrN	к	— 87 300	9,3
ZrCl <sub>2</sub>	к	— 145 000	26,4	ZrC	к	— 44 100	8,5
ZrCl <sub>3</sub>	к	— 208 000	32,5	ZrSi	к	— 35 300	
ZrCl <sub>4</sub>	к	— 234 700	44,5				

## Приложение 2

Энергии диссоциации двухатомных молекул  $D_0^0$  кал/моль

Молекула	$D_0^0$	Молекула	$D_0^0$
Al <sub>3</sub>	46 000	BrCl	52 700
AlH	67 000	BrI	42 900
AlF	155 000	C <sub>2</sub>	144 130
AlCl	115 000	CH	80 000
Ag <sub>2</sub>	37 600	CO	224 000
AgCu	40 700	CF	126 000
AgAu	47 600	CCl	80 000
Au <sub>2</sub>	51 500	CS	175 770
AuCu	54 500	Ca <sub>2</sub>	5 520
B <sub>2</sub>	65 500	CaO	115 000
BH	69 000	Cl <sub>2</sub>	57 000
BO	183 990	ClO	63 340
BF	181 000	ClF	59 000
BCl	118 000	Cl	51 000
BN	92 000	Cs <sub>2</sub>	10 400
BaH	115 000	Cu <sub>2</sub>	48 000
BaS	94 700	F <sub>2</sub>	37 000
BaO	134 000	FO	44 000
BeH	53 000	Fr <sub>2</sub>	10 000
BeO	106 000	Gc <sub>2</sub>	64 900
BeF	138 000	GeH	76 000
BeCl	102 000	H <sub>2</sub>	103 260
Br <sub>2</sub>	45 434	HD	104 090
BrO	55 300	HT	104 390
BrF	54 980	D <sub>2</sub>	105 070



Молекула	$D_0^0$	Молекула	$D_0^0$
T <sub>2</sub>	105 870	NaCl	97 870
HF	134 320	NaBr	87 500
HCl	102 200	NaI	70 600
HBr	86 092	O <sub>2</sub>	117 970
HI	70 407	OH	101 360
I <sub>2</sub>	35 566	OD	102 780
IF	67 500	OT	103 400
ICl	49 650	Pb <sub>2</sub>	23 000
IBr	41 920	P <sub>2</sub>	11 606
K <sub>2</sub>	11 800	PH	70 500
KBr	90 600	Rb <sub>2</sub>	16 830
KCl	101 160	RbCl	109 800
Li <sub>2</sub>	25 500	S <sub>2</sub>	98 500
LiH	56 020	SH	82 710
LiF	137 350	SO	123 600
LiCl	112 540	Se <sub>2</sub>	71 200
LiBr	100 000	Si <sub>2</sub>	74 000
LiI	83 600	SiH	74 000
Mg <sub>2</sub>	7 200	SiO	191 990
MgH	51 500	SiF	129 500
MgO	80 000	SiCl	103 800
MgF	120 000	SiCl	103 800
MgCl	90 000	SiC	103 000
N <sub>2</sub>	225 070	Sn <sub>2</sub>	45 800
NH	83 000	SrH	38 000
NO	150 040	SrO	112 000
Na <sub>2</sub>	17 300	SrS	74 100
NaH	47 000	Te <sub>2</sub>	51 000
NaF	114 210	ZnH	19 500

## Приложение 3

Средние энергии связей  $\Delta H_{\text{св}}$ , кал/моль

Связь	$\Delta H_{\text{св}}$	Связь	$\Delta H_{\text{св}}$
O—O в H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33 000	C—Br	57 000
O—H в H <sub>2</sub> O	110 000	C—I	43 000
O—F	44 000	C=S в CS <sub>2</sub>	117 500
N—H в NH <sub>3</sub>	93 000	C—Si	57 600
N—Cl	48 000	C=O в CO <sub>2</sub>	168 000
N—N	27 000	C=O в кетонах	156 000
N=N	80 000	C=O в альдегидах	150 000
C—C в алмазе	85 000	C—O в спиртах и эфирах	75 000
C—C в графите	114 000	P—H	63 000
C—C	78 000	S—H	82 000
C=C	140 000	S=O	92 200
C≡C	193 000	S=S	101 000
C—C в бензоле	120 000	Si—O в SiO <sub>2</sub>	112 000
C—H	99 000	Si—F	135 000
C—F	104 000		
C—Cl	70 000		

# Приложение 4

Стандартные потенциалы восстановления  $E^0$ , в  
 окислитель  $+ ne =$  восстановитель  
 по отношению к потенциалу водородного электрода при 25°C;  
 $\downarrow$  — насыщенный раствор,  
 $\uparrow$  — раствор, насыщенный газом при давлении 1 атм

Элемент	Реакция	$E^0$ , в
Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag} \downarrow$ $\text{AgBr} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{Br}^-$ $\text{AgCl} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^-$ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{CrO}_4^{2-}$ $\text{AgI} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{I}^-$ $\text{AgCH}_3\text{COO} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2e = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Ag} \downarrow$ $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} + e = \text{Ag} \downarrow + 2\text{SO}_3^{2-}$ $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e = \text{Ag} \downarrow + 2\text{CN}^-$ $\text{AgCN} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{CN}^-$ $\text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{S}^{2-}$	 +0,80 +0,55 +0,22 +0,45 -0,15 +0,64 +0,65 +0,30 +0,45 -0,31 -0,02 -0,70
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al} \downarrow$ $\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al} \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3e = \text{Al} \downarrow + 3\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al} \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} \downarrow + 6\text{F}^-$	 -1,66 -2,35 -2,31 -2,35 -2,07
As	$\text{HAsO}_2^- + 3\text{H}^+ + 3e = \text{As} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{As} \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$ $\text{As} \downarrow + 3\text{H}^+ + 3e = \text{AsH}_3 \uparrow$ $\text{As} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{AsH}_3 \uparrow + 3\text{OH}^-$	 +0,25 +0,56 -0,68 -0,71 -0,60 -1,37
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au} \downarrow$ $\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$ $\text{Au}^+ + e = \text{Au} \downarrow$ $\text{Au}(\text{CNS})_4^- + 3e = 4\text{CNS}^- + \text{Au}$	 +1,50 +1,41 +1,50 +0,66

Элемент	Реакция	$E^{\circ}, \text{ в}$
Au	$\text{AuCl}_4^- + 3e = \text{Au} \downarrow + 4\text{Cl}^-$	+1,00
	$\text{AuCl}_4^- + 2e = \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	+0,93
	$\text{AuCl}_2^- + e = \text{Au} \downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,11
	$\text{AuBr}_4^- + 3e = \text{Au} \downarrow + 4\text{Br}^-$	+0,87
	$\text{AuBr}_2^- + e = \text{Au} \downarrow + 2\text{Br}^-$	+0,96
	$\text{AuBr}_4^- + 2e = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	+0,82
B	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{B} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,87
	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{B} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,79
	$\text{BF}_4^- + 3e = \text{B} \downarrow + 4\text{F}^-$	-1,07
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba} \downarrow$	-2,90
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ba} \downarrow + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	-2,97
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be} \downarrow$	-1,85
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,09
	$\text{Br}_3^- + 2e = 3\text{Br}^-$	+1,05
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,60
	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,54
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
C	$\text{C} \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{CH}_4 \uparrow$	+0,13
	$\text{C}_2\text{H}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_4 \uparrow$	+0,73
	$\text{C}_2\text{H}_4 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_6 \uparrow$	+0,52
	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_4 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,59
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_4 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,46
	$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{OH}$	+0,19

Элемент	Р е а к ц и я	$E^0, \text{ в}$
C	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCHO}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{CHO}$ $\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$ $2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+0,19 -0,01 -0,12 -0,12 -0,20 -0,49
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca} \downarrow$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Ca} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,87 -3,03
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd} \downarrow$ $\text{CdCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Cd} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{CdS} \downarrow + 2e = \text{Cd} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,40 -0,74 -1,17
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce} \downarrow$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-} + e = \text{Ce}^{3+} + 6\text{NO}_3^-$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-} + e = \text{Ce}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	-2,40 +1,60 +1,44
Cl	$\text{Cl}_2 \uparrow + 2e = 2\text{Cl}^-$ $2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+1,36 +1,63 +0,40 +1,50 +0,88 +1,63 +1,56 +1,45 +0,66 +0,33 +1,47 +0,63 +1,19 +0,36 +1,39 +1,38 +0,56

Элемент	Реакция	$E^0, \text{ в}$
Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$ $\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co} \downarrow$ $\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co} \downarrow$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Co} \downarrow + 6\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Co} \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $\text{CoCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Co} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{CoS}_{\alpha} \downarrow + 2e = \text{Co} \downarrow + \text{S}^{2-}$ $\text{CoS}_{\beta} \downarrow + 2e = \text{Co} \downarrow + \text{S}^{2-}$	+1,84 +0,33 -0,28 +0,10 -0,42 -0,73 +0,17 -0,64 -0,88 -1,01
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr} \downarrow$ $\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3e = \text{Cr} \downarrow + 3\text{OH}^-$ $\text{Cr}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Cr} \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{OH}^-$ $\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr} \downarrow$	-0,74 -0,41 -1,30 -1,40 -1,20 +1,33 -0,13 +0,91
Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs} \downarrow$	-2,91
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \downarrow$ $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu} \downarrow$ $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e = \text{CuBr} \downarrow$ $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl} \downarrow$ $\text{CuCl} \downarrow + e = \text{Cu} \downarrow + \text{Cl}^-$ $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI} \downarrow$ $\text{CuBr} \downarrow + e = \text{Cu} \downarrow + \text{Br}^-$ $\text{CuI} \downarrow + e = \text{Cu} \downarrow + \text{I}^-$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e = \text{Cu} \downarrow + 2\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu} \downarrow + 4\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Cu} \downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,34 +0,52 +1,53 +0,64 +0,54 +0,14 +0,86 +0,03 -0,19 -0,01 -0,12 -0,07 -0,22

Элемент	Реакция	$E^0, \text{ в}$
Cu	$\text{Cu CNS} \downarrow + e = \text{Cu} \downarrow + \text{CNS}^-$	-0,27
	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e = \text{Cu} \downarrow + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,36
	$\text{Cu}_2\text{S} \downarrow + 2e = 2\text{Cu} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,54
	$\text{CuS} \downarrow + 2e = \text{Cu} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,70
F	$\text{F}_2 \uparrow + 2e = 2\text{F}^-$	+2,87
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe} \downarrow$	-0,04
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe} \downarrow$	-0,44
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Fe} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,88
	$\text{FeS} \downarrow + 2e = \text{Fe} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,98
	$\text{Fe}_2\text{S}_3 \downarrow + 2e = 2\text{FeS} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,67
	$\text{FeCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Fe} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,76
	$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	+0,90
	$\text{FeO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,90
Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga} \downarrow$	-0,56
Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge} \downarrow$	0,00
H	$2\text{D}^+ + 2e = \text{D}_2 \uparrow$	-0,0034
	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$	$\pm 0,000$
	$2\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M}) + 2e = \text{H}_2 \uparrow$	-0,41
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{H}^+ + e = \text{H} \uparrow$	-2,10
	$\frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow + e = \text{H}^-$	-2,25
Hg	$\text{HgI}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} \downarrow + 4\text{I}^-$	-0,04
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg} \downarrow$	+0,85
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg} \downarrow$	+0,79

Элемент	Реакция	$E^0, \text{ в}$
Hg	$2\text{Hg}^+ + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
	$\text{HgS} \downarrow_{\text{черн}} + 2e = \text{Hg} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,67
	$\text{HgS} \downarrow_{\text{красн}} + 2e = \text{Hg} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,70
	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2e = \text{Hg} \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$	+0,61
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + 2e = 2\text{Hg} \downarrow + 2\text{Cl}^-$	+0,2680
	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 \downarrow + 2e = 2\text{Hg} \downarrow + 2\text{Br}^-$	+0,14
	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow + 2e = 2\text{Hg} \downarrow + 2\text{I}^-$	-0,04
	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow + 2e = 2\text{Hg} \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+0,42
In	$\text{In}^{3+} + 3e = \text{In} \downarrow$	-0,33
Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir} \downarrow$	+1,15
I	$\text{I}_2 \downarrow + 2e = 2\text{I}^-$	+0,54
	$2\text{IBr}_2^- + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 4\text{Br}^-$	+0,87
	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	+0,55
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,14
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 \downarrow + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
	$\text{ICl}_2^- + e = 2\text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{I}_2 \downarrow$	+1,06
	$\text{IBr}_2^- + e = 2\text{Br}^- + \frac{1}{2} \text{I}_2 \downarrow$	+0,87
	$2\text{IBr} + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{Br}^-$	+1,02
	$2\text{ICl} + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,19
K	$\text{K}^+ + e = \text{K} \downarrow$	-2,93
La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La} \downarrow$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li} \downarrow$	-3,04

Элемент	Р е а к ц и я	$E^{\circ}, \text{ в}$
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg} \downarrow$	-2,37
	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Mg} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,69
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn} \downarrow$	-1,19
	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
	$\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,05
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,26
	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{Mn}(\text{OH})_3 \downarrow + e = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{OH}^-$	+0,1
	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Mn} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,55
	$\text{MnCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Mn} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-1,48
N	$\text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2 \uparrow + 8\text{H}^+ + 6e = 2\text{NH}_4^+$	+0,26
	$\text{N}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,10
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,42
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO} \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{O} \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	+0,41
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	+0,15
	$\text{N}_2\text{O} \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{N}_2\text{O} \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	+0,94
	$2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$2\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HNO}_2$	+1,07
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 2e = 2\text{NO}_2^-$	+0,88



Элемент	Р е а к ц и я	$E^\circ, \text{ в}$
N	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 8\text{H}^+ + 8e = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{N}_2 \uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,53
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO} \uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{N}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e = \text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,80
Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na} \downarrow$	-2,71
Nb	$\text{Nb}^{5+} + 3e = \text{Nb} \downarrow$	-1,10
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni} \downarrow$	-0,23
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,72
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Ni} \downarrow + 6\text{NH}_3 \uparrow$	-0,48
	$\text{NiS} \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,83
	$\text{NiCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,45
	$\text{NiS}_\alpha \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,76
	$\text{NiS}_\gamma \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,99
O	$\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M}) + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
	$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{O}_3 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{O}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	+1,24
Os	$\text{Os}^{2+} + 2e = \text{Os} \downarrow$	0,85

Элемент	Реакция	$E^{\circ}, e$
P	$P \downarrow + 3H_2O + 3e = PH_3 \uparrow + 3OH^-$ $P \downarrow + 3H^+ + 3e = PH_3 \uparrow$ $H_3PO_2 + H^+ + e = P \downarrow + 2H_2O$ $H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$ $H_3PO_3 + 2H^+ + 2e = H_3PO_2 + H_2O$ $HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = H_2PO_2^- + 3OH^-$	-0,89 +0,06 -0,51 -0,28 -0,50 -1,57
Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb \downarrow$ $Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$ $Pb^{4+} + 4e = Pb \downarrow$ $PbO_2 \downarrow + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$ $PbO_2 \downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 \downarrow + 2H_2O$ $PbO_3^{2-} + H_2O + 2e = PbO_2^{2-} + 2OH^-$ $PbO_2 \downarrow + H_2O + 2e = Pb \downarrow + 2OH^-$ $HPbO_2^- + 2H_2O + 2e = Pb \downarrow + 3OH^-$ $PbCO_3 \downarrow + 2e = Pb \downarrow + CO_3^{2-}$ $PbF_2 \downarrow + 2e = Pb \downarrow + 2F^-$ $PbCl_2 \downarrow + 2e = Pb \downarrow + 2Cl^-$ $PbBr_2 \downarrow + 2e = Pb \downarrow + 2Br^-$ $PbI_2 \downarrow + 2e = Pb \downarrow + 2I^-$ $PbSO_4 + 2e = Pb \downarrow + SO_4^{2-}$ $PbS \downarrow + 2e = Pb \downarrow + S^{2-}$	-0,13 +1,80 +0,84 +1,46 +1,68 +0,20 +0,25 -0,54 -0,51 -0,29 -0,27 -0,28 -0,37 -0,36 -0,03
Pd	$Pd^{2+} + 2e = Pd \downarrow$	+0,99
Pt	$Pt^{2+} + 2e = Pt \downarrow$ $PtCl_4^{2-} + 2e = Pt \downarrow + 4Cl^-$ $PtCl_6^{2-} + 2e = PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$ $Pt(OH)_2 \downarrow + 2e = Pt \downarrow + 2OH^-$ $Pt(OH)_2 \downarrow + 2H^+ + 2e = Pt \downarrow + 2H_2O$	+1,20 +0,73 +0,70 +0,15 +0,98
Rb	$Rb^+ + e = Rb \downarrow$	-2,93
Rh	$Rh^{3+} + 3e = Rh \downarrow$	+0,80
Ru	$Ru^{2+} + 2e = Ru \downarrow$	+0,45

Элемент	Реакция	$E^\circ, \text{в}$
S	$\text{S} \downarrow + 2e = \text{S}^{2-}$ $\text{S} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S} \uparrow$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}^+$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{S} \downarrow + 8\text{OH}^-$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$ $2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2e = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,48 +0,14 +0,50 +0,09 +0,40 -0,58 +0,17 -1,12 -0,93 +0,29 -0,76 +0,36 -0,75 +2,00 -0,22 -0,08 +0,45
Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc} \downarrow$	-2,08
Se	$\text{Se} \downarrow + 2e = \text{Se}^{2-}$ $\text{Se} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se} \uparrow$ $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,92 -0,40 +0,74
Si	$\text{Si} \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{SiH}_4 \uparrow$ $\text{Si} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{SiH}_4 \uparrow$ $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si} \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Si} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiF}_6^{2-} + 4e = \text{Si} \downarrow + 6\text{F}^-$	+0,10 -0,73 -1,70 -0,86 -1,20
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn} \downarrow$ $\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn} \downarrow$ $\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn} \downarrow + 3\text{OH}^-$ $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,14 +0,15 +0,01 -0,91 -0,92

Элемент	Р е а к ц и я	$E^0, \text{ в}$
Sn	$\text{SnS} \downarrow + 2e = \text{Sn} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,94
	$\text{SnF}_6^{2-} + 4e = \text{Sn} \downarrow + 6\text{F}^-$	-0,25
Sr	$\text{Sr}^{2+} + e = \text{Sr} \downarrow$	-2,89
	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2e = \text{Sr} \downarrow + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	-2,99
Te	$\text{Te} \downarrow + 2e = \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$\text{Te} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Te} \uparrow$	-0,71
Th	$\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th} \downarrow$	+1,90
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti} \downarrow$	-1,63
	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e = \text{Ti} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,89
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,10
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4e = \text{Ti} \downarrow + 6\text{F}^-$	-1,19
	$\text{TiO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ti} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
Tl	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	-0,34
	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$	+1,28
U	$\text{U}^{3+} + 3e = \text{U} \downarrow$	-1,80
	$\text{U}^{4+} + e = \text{U}^{3+}$	-0,64
V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V} \downarrow$	-1,20
	$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$	-0,26
Y	$\text{Y}^{3+} + 3e = \text{Y} \downarrow$	-2,37
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn} \downarrow$	-0,76
	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} = \text{Zn} \downarrow + 4\text{CN}^-$	-1,26
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Zn} \downarrow + 4\text{NH}_3$	-1,04
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Zn} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,25
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{ZnCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Zn} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-1,06
	$\text{ZnS} \downarrow + 2e = \text{Zn} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,42
Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr} \downarrow$	-1,53
	$\text{ZrO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Zr} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43
	$\text{H}_2\text{ZrO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Zr} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-2,36

## Термодинамические характеристики соединений и ионов в водных растворах

Молекула или ион	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , 298, кал/моль	$S^{\circ}$ , кал/моль·град	Молекула или ион	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , 298, кал/моль	$S^{\circ}$ , кал/моль·град
Ag <sup>+</sup>	25 230	17,4	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-209 230	11,0
Ag <sup>2+</sup>	64 200	-21,0	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	-353 450	60,7
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-26 720	57,8	Cs <sup>+</sup>	-61 700	31,7
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	64 500	49,0	Cu <sup>+</sup>	17 240	10,1
Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	-305 620	17,6	Cu <sup>2+</sup>	15 700	-22,9
Al <sup>3+</sup>	-127 000	-72,0	F <sup>-</sup>	-79 800	-3,4
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-218 600	25,0	HF	-76 610	21,9
Ar	-2 900	14,2	HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-157 900	16,2
Ba <sup>2+</sup>	-125 250	2,1	Fe <sup>2+</sup>	-22 130	-25,0
Ba(OH) <sup>+</sup>	-179 100	13,4	Fe <sup>3+</sup>	-12 130	-66,7
Be <sup>2+</sup>	-96 500	-47,0	H <sup>+</sup>	0	0
Bi <sup>3+</sup>	19 260	-42,2	H <sub>2</sub>	-1 000	13,8
Br <sup>-</sup>	-29 000	19,9	He	-400	13,3
Br <sub>2</sub>	-200	32,5	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	41 200	20,2
Br <sub>3</sub>	-32 000	40	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	40 900	-7,7
CO	-28 900	25,0	I <sup>-</sup>	-13 800	24,6
CO <sub>2</sub>	-98 900	28,9	I <sub>2</sub>	5 200	32,2
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-167 200	45,0	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-12 550	56,5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-165 200	22,0	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-53 000	27,0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-161 800	-13,6	K <sup>+</sup>	-60 300	24,2
CH <sub>4</sub>	-21 280	20,0	Kr	-3 700	14,7
CH <sub>3</sub> OH	-58 770	31,6	Li <sup>+</sup>	-66 560	2,7
HCOOH	-98 000	39,1	Mg <sup>2+</sup>	-110 400	-28,6
HCOO <sup>-</sup>	-98 000	21,9	Mn <sup>2+</sup>	-52 700	-16,0
Ca <sup>2+</sup>	-129 800	-13,2	Mn <sup>3+</sup>	-24 000	-51,0
Ca(OH) <sup>+</sup>	-182 700	-3,5	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-127,400	46,9
Cd <sup>2+</sup>	-18 000	-17,0	N <sub>2</sub>	-2 520	22,8
Ce <sup>3+</sup>	-166 800	-48,0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-49 560	35,1
Ce <sup>4+</sup>	-137 900	-101,7	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-25 000	33,5
Cl <sub>2</sub>	-5 600	29,0	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-31 670	26,6
Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-40 000	13,6	NH <sub>4</sub> OH	-87 510	42,9
HCl	-40 023	13,2	Na <sup>+</sup>	-57 470	14,1
HClO	-28 900	35,0	Ne	-1 100	16,0
ClO <sup>-</sup>	-25 600	10,0	Ni <sup>2+</sup>	-12 800	-30,8
HClO <sub>2</sub>	-12 400	45,0	O <sub>2</sub>	-2 800	26,5
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-15 900	24,2	OH <sup>-</sup>	-54 970	-2,57
HClO <sub>3</sub>	-23 500	39,0	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-307 920	37,8
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-23 500	39,0	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	309 820	21,6
HClO <sub>4</sub>	-31 410	43,2	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-308 830	-8,0
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-31 410	43,5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-305 300	-52,6
Co <sup>2+</sup>	-14 000	-26,0	Pb <sup>2+</sup>	-330	2,7
Co <sup>3+</sup>	6 000	-75,6	Rb <sup>+</sup>	-60 010	29,0
Cr <sup>3+</sup>	-50 600	-75,6	H <sub>2</sub> S	-9 500	29,0
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-201 700	62,1			
HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-208 530	43,1			

## Продолжение

Молекула или ион	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}}$ кал/моль	$S^\circ$ , кал/моль·град	Молекула или ион	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}}$ кал/моль	$S^\circ$ , кал/моль·град
HS <sup>-</sup>	-4 200	15,0	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	-121 290	49,7
S <sup>2-</sup>	7 900	-3,5	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-122 980	32,1
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	7 200	6,8	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-121 700	-1,7
S <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6 200	15,8	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	-349 500	42,9
S <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5 500	24,7	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-340 860	26,9
S <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	5 100	33,6	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-333 800	-3,1
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-212 420	29,7	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	-323 300	-96,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-217 320	4,2	Sn <sup>2+</sup>	-5 830	-16,7
SO <sub>3</sub>	-77 190	38,7	Sr <sup>2+</sup>	-133 000	-6,5
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-145 510	55,5	Sr (OH) <sup>+</sup>	-186 800	-1,4
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-149 670	33,4	H <sub>2</sub> Te	18 600	33,7
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-151 900	-7,0	HTe <sup>-</sup>	16 600	14,7
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-144 450	57,9	Te <sup>2-</sup>	24 200	-15,3
HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-149 300	38,9	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	-132 600	52,2
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-155 900	8,9	HTeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-133 000	33,2
Sc <sup>3+</sup>	-151 020	-63,2	TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-127 300	3,2
H <sub>2</sub> Se	4 600	39,1	V <sup>2+</sup>	-54 300	-32,3
HSe <sup>-</sup>	3 800	19,0	V <sup>3+</sup>	-62 900	-57,0
Se <sup>2-</sup>	15 300	-11,0	Xe	-4 200	15,7
HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-137 700	38,9	Y <sup>3+</sup>	-167 700	-48,3
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-143 200	12,9	Zn <sup>2+</sup>	-36 730	-26,4

**Таблица логарифмов**

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	37
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	14	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	3	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7220	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7390	1	2	2	3	4	5	6	6	7

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
84	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4





## **Список литературы**

### **Популярно о химической термодинамике:**

1. Кемпбел Д. А. Почему происходят химические реакции? Перев. с англ. М., «Мир», 1967.
2. Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С. Программированное пособие по общей химии. Изд-во МГУ, 1971.

### **Для более глубокого изучения основ химической термодинамики:**

3. Киреев В. А. Краткий курс физической химии, изд. 4. М., «Химия», 1969.
4. Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М., «Высшая школа», 1970.
5. Николаев Л. А. Современная химия. М., «Просвещение», 1970.
6. Древинг В. П., Калашников Я. И. Правило фаз с изложением основ термодинамики, изд. 2. Изд-во МГУ, 1964.
7. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., «Высшая школа», 1968.
8. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия, изд. 2. М., «Металлургия», 1968.
9. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика. М., ГНТИ, 1961.
10. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. П., Шлыгин А. И. Курс физической химии, т. 1. М., Изд-во хим. лит-ры, 1963.
11. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., Изд-во хим. лит-ры, 1953.
12. Акопян А. А. Химическая термодинамика. М., «Высшая школа», 1963.
13. Льюис и Рендалл. Химическая термодинамика. Перев. с англ. М., ОНТИ, 1936.

### **Для интересующихся термодинамикой и ее приложениями в других науках:**

14. Радченко И. В. Молекулярная физика. М., «Наука», 1965.
15. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики, изд. 2. М., «Химия», 1970.
16. Полтораки О. М. Лекции по химической термодинамике. М., «Высшая школа», 1971.
17. Шамбадал П. Развитие и приложение энтропии. Перев. с франц. М., «Наука», 1967.
18. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. М., «Недра», 1968.
19. Керн Р., Вайброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. Перев. с франц. М., «Наука», 1966.
20. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л., «Химия», 1970.
21. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. Перев. с англ. М., «Металлургия», 1968.
22. Хенней Н. Химия твердого тела. Перев. с англ. М., «Мир», 1971.
23. Гегузин Е. Я. Очерки о диффузии в кристаллах. М., «Наука», 1970.

24. Дамаск А., Динс Д. Точечные дефекты в металлах. Перев. с англ. М., «Мир», 1966.
25. Крeгeр Ф. Химия несовершенных кристаллов. Перев. с англ. М., «Мир», 1969.
26. Бенсон С. Термохимическая кинетика. Перев. с англ. М., «Мир», 1971.
27. Коттрел Т. Прочность химических связей. Перев. с англ. М., ИЛ, 1956.
28. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. Перев. с англ. М., «Мир», 1964.
29. Мулява М. П., Шевчук В. И. Энтропия молекул как аддитивная величина энтропии связей. ДАН СССР, 171, № 6, 1369—1372, 1966; Мулява М. П., Шевчук В. И. Расчет энтропии молекул по аддитивности энтропий атомов и связей. ЖФХ, 44, № 6, 1420—1426, 1970.
30. Клотц И. Энергетика биохимических реакций. Перев. с англ. М., «Мир», 1970.
31. Паттон А. Энергетика и кинетика биологических процессов. Перев. с англ. М., «Мир», 1968.
32. Шредингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики. Перев. с англ. М., ИЛ, 1947.
33. Компанеев А. С. Законы физической статистики. М., «Наука», 1970.
34. Тринчер К. С. Биология и информация. Элементы биологической термодинамики. М., «Наука», 1964.
35. Кобозев Н. И. О физико-химическом моделировании процессов информации и мышления. I. Термодинамика и процессы информации. ЖФХ, 40, № 2, 281—284, 1966; Кобозев Н. И. II. Термодинамика процесса мышления. ЖФХ, 40, № 4, 784—794, 1966.
36. Кобозев Н. И. Исследование в области термодинамики процессов информации и мышления. Изд-во МГУ, 1971.

#### Задачники:

37. Айлетт Б., Смит Б. Задачи и упражнения по неорганической химии. Перев. с англ. М., «Мир», 1967.
38. Гамеева О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1966.
39. Пономарева К. С. Сборник задач по физической химии. М., Металлургиздат, 1962.
40. Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии, изд. 3. М., «Высшая школа», 1970.
41. Карапетьянц М. Х. Примеры и задачи по химической термодинамике, изд. 3. Росвузиздат, 1963.
42. Лаптев Д. М. Задачи и упражнения по термодинамике растворов. М., «Металлургия», 1965.

#### Справочники:

43. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
44. Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., Металлургиздат, 1963.
45. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. Перев. с англ. М., «Металлургия», 1965.
46. Термодинамические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1965—1971.
47. Краснов К. С., Тимошинин В. С., Данилова Т. Г., Хандожко С. В. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., «Химия», 1968.

## Содержание

Предисловие редактора . . . . .	3
От автора . . . . .	5
Глава 1. Газовая постоянная . . . . .	8
Глава 2. Кинетическая теория газа и температура . . . . .	11
Глава 3. Теплоемкость . . . . .	14
Глава 4. Изменения энтальпии и внутренней энергии . . . . .	21
Глава 5. Константа скорости химической реакции . . . . .	26
Глава 6. Энергия активации . . . . .	28
Глава 7. Энтропия активации . . . . .	35
Глава 8. Химическое равновесие . . . . .	38
Глава 9. Константа химического равновесия . . . . .	41
Глава 10. Тепловые эффекты процессов . . . . .	51
Глава 11. Закон Гесса . . . . .	58
Глава 12. Закон Кирхгофа . . . . .	63
Глава 13. Изобарно-изотермический потенциал реакции . . . . .	68
Глава 14. Энтропия и ее изменение . . . . .	72
Глава 15. Направление химической реакции . . . . .	77
Глава 16. Степень прохождения реакции . . . . .	84
Глава 17. Фазовые переходы . . . . .	99
Глава 18. Определение термодинамических величин . . . . .	103
Глава 19. Направление электродных процессов . . . . .	111
Глава 20. Зависимость электродных потенциалов от концентрации раствора . . . . .	126
Глава 21. Направление реакций окисления-восстановления . . . . .	136
Глава 22. Константа равновесия реакции и работа процесса . . . . .	145
Глава 23. Законы термодинамики . . . . .	155
Глава 24. Третий закон термодинамики . . . . .	158
Глава 25. Термодинамика несовершенств в кристаллах простых веществ . . . . .	169
Глава 26. Термодинамика химической связи . . . . .	183
I. Энергия связи . . . . .	183
II. Энтропия связи . . . . .	210
Глава 27. Термодинамика ионных реакций . . . . .	233
Заключение . . . . .	265
Приложения . . . . .	266
Приложение 1. Термодинамические характеристики элементов и их соединений . . . . .	266
Приложение 2. Энергии диссоциации двухатомных молекул . . . . .	275
Приложение 3. Средние энергии связей . . . . .	276
Приложение 4. Стандартные потенциалы восстановления $E^0$ . . . . .	277
Приложение 5. Термодинамические характеристики соединений и ионов в водных растворах . . . . .	288
Таблица логарифмов . . . . .	290
Периодическая система элементов Д. И. Менделеева . . . . .	292
Список литературы . . . . .	293

*Олег Серафимович Зайцев*

**ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА**  
*к курсу общей химии*

*Тематический план 1973 г. № 111*

Редактор Л. Н. ЛУК И Н Ы Х

Переплет художника

Б. А. Ш Е Х Т М А Н А

Технический редактор

З. С. К О Н Д Р А Ш О В А

Корректоры

С. С. М А З У Р С К А Я, Н. П. С Т Е Р И Н А

Сдано в набор 31/VIII 1972 г. Подписано к печати 4/V 1973 г. Л-58157 Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага тип. № 1 Физ. печ. л. 18,5 Уч.-изд. л. 17,24 Изд. № 1705 Заказ 466 Тираж 15250 экз. Цена 58 коп.

*Издательство Московского университета.*

*Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.*

*Типография Изд-ва МГУ, Москва, Ленинские горы*



Цена 58 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА