

4. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Критерием возможности самопроизвольного протекания реакции в данных условиях является изменение энергии Гиббса (ΔG): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH и ΔS – изменения энтальпии и энтропии в ходе химической реакции, T – абсолютная температура, ΔH – энтальпийный фактор, $T\Delta S$ – энтропийный фактор.

Если $\Delta G < 0$, то прямая реакция может протекать самопроизвольно. Если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$, т. е. энтропийный и энтальпийный факторы уравновешивают друг друга и система находится в состоянии истинного химического равновесия. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольно может протекать обратная реакция.

Для проведения термодинамических расчётов используют справочные данные (таблицы термодинамических величин), в которых приводятся чаще всего стандартные энтальпии образования, энергии Гиббса образования и энтропии различных веществ: ΔH^0_{298} , ΔG^0_{298} , ΔS^0_{298} .

Стандартная энтальпия образования и энергия Гиббса образования простых веществ принимаются равными нулю. Если элемент образует несколько простых веществ, то стандартным считается состояние элемента в виде наиболее устойчивой в данных условиях модификации (кислород, ромбическая сера, графит, кристаллический йод, жидкий бром и др.). Энтропии простых веществ не равны нулю.

Для расчёта ΔH , ΔG , ΔS химических реакций применяют закон Гесса или его следствия. Расчётные данные относятся к мольным соотношениям веществ, которые указаны стехиометрическими коэффициентами химического уравнения.

Если нужно рассчитать энергию Гиббса для температуры, отличной от стандартной, то используют уравнение:

$$\Delta G^0_m = \Delta H^0_m - T\Delta S^0_m, \quad (1)$$

где ΔH и ΔS – величины, зависящие от температуры. Например,

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}, \quad (2)$$

$$\Delta G^0_{1000} = \Delta H^0_{1000} - T\Delta S^0_{1000}. \quad (3)$$

Для ориентировочных расчётов можно принять, что ΔH^0 и ΔS^0 мало зависят от температуры (что часто имеет место в действительности), т. е. $\Delta H^0_T \approx \Delta H^0_{298}$, $\Delta S^0_T \approx \Delta S^0_{298}$. Тогда уравнение примет вид:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}. \quad (4)$$

Для ориентировочных приближённых расчётов, например, $\Delta G^0_{1000} = \Delta H^0_{298} - 1000\Delta S^0_{1000}$, для состояния истинного химического равновесия $\Delta G^0_m = 0$, тогда $\Delta H^0_{298} \approx T\Delta S^0_{298}$, отсюда:

$$T^* = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}, \quad (5)$$

где T^* – ориентировочная температура установления истинного химического равновесия.

Эту температуру иногда называют температурой начала реакции. Вблизи этой температуры энергия Гиббса изменяет знак, т. е. изменяется направление процесса.

Энергия Гиббса связана с константой химического равновесия следующим соотношением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_T, \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль·К.

Так как $\ln k = 2,3 \cdot \lg K$, то:

$$\lg K = -\frac{\Delta G_T^0}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3T} \quad (7)$$

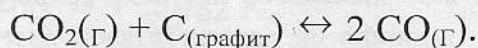
Обратите внимание, что для расчёта константы при температуре T используется ΔG_T^0 при этой же температуре. Например,

$$\lg K_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{5,69}, \quad (8)$$

$$\lg K_{1000} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 1000} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{19,1}. \quad (9)$$

В состоянии истинного химического равновесия $\Delta G_T = 0$, $K_T = 1$.

Пример. Провести термодинамический расчёт реакции:



Исходные данные из приложения удобно оформить в виде следующей таблицы.

Таблица 17 – Стандартные энтальпия образования, энтропия и энергия Гиббса образования веществ

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
CO(г)	110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
C(графит)	0	5,7	0

Решение

1. $(\Delta H_{298}^0)_{x.p.} = 2 \cdot \Delta H_{CO}^0 - (\Delta H_{CO_2}^0 + \Delta H_C^0) = 2(-110,5) + 393,5 = 172,5 \text{ кДж} > 0$ – эндотермическая реакция – неблагоприятный фактор для протекания химической реакции, особенно при низких температурах.

2. $(\Delta S_{298}^0)_{x.p.} = 2 \Delta S_{CO}^0 - (\Delta S_{CO_2}^0 + \Delta S_C^0) = 2 \cdot 197,5 - (213,7 + 5,7) = 175,6 \text{ Дж/К} = 175,6 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль} > 0$.

Прямая реакция сопровождается увеличением энтропии, беспорядок в системе увеличивается – благоприятный фактор для протекания химической реакции в прямом направлении.

3. Рассчитываем стандартную энергию Гиббса реакции двумя способами. При выполнении задания можно считать только одним способом «а»:

а) по закону Гесса:

$$(\Delta G_{298}^0)_{x.p.} = 2 \Delta G_{CO}^0 - (\Delta G_{CO_2}^0 + \Delta G_C^0) = 2(-137,1) - (-394,4 + 0) = 120,2 \text{ кДж} > 0;$$

б) по уравнению (2):

$$(\Delta G_{298}^0)_{x.p.} = 172,5 - 298 - 175,6 \cdot 10^{-3} = 172,5 - 52,3 = 120,2 \text{ кДж} > 0.$$

Оказалось, что $(\Delta G_{298}^0)_{x.p.} > (\Delta S_{298}^0)_{x.p.} \cdot T$ и тогда $(\Delta G_{298}^0)_{x.p.} > 0$, т. е. при стандартных условиях энтальпийный фактор сыграл решающую роль. Таким образом, прямая реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекать не может. Может протекать обратная реакция. В данных условиях в системе преобладают процессы агрегации по сравнению с процессами дегазации частиц, т. е. упорядоченность системы возрастает (из двух молей газообразного вещества получается 1 моль газа и 1 моль твёрдого вещества).

$$4. T^* = - \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} = \frac{172,5}{175,6 \cdot 10^{-3}} \approx 982 \text{ К.}$$

Обратите внимание: если ΔH^0 выражено в кДж, то и ΔS^0 должно быть в кДж/К.

$T^* = 982 \text{ К}$ – ориентировочная температура, при которой устанавливается истинное химическое равновесие, выше этой температуры прямая реакция может протекать самопроизвольно.

5. По уравнению (4):

$$(\Delta G_{2000}^0)_{x.p.} = \Delta H_{298}^0 - 2000 \Delta S_{298}^0 = 172,5 - 2000 \cdot 175,6 \cdot 10^{-3} = -178,7 \text{ кДж} < 0.$$

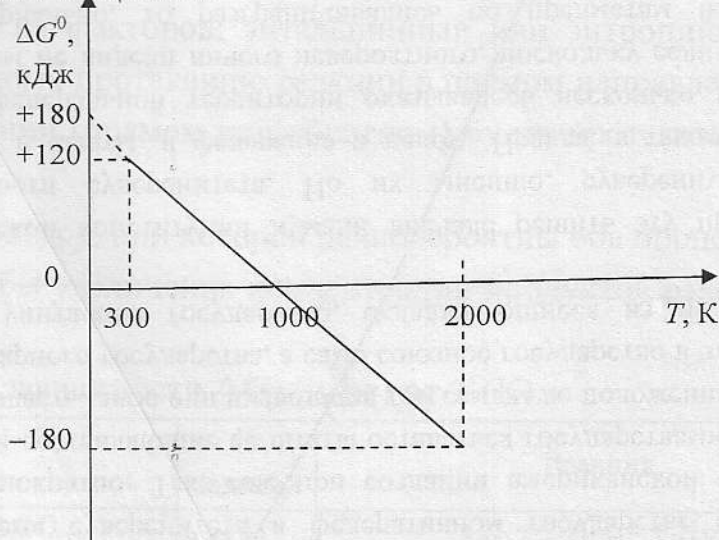
Т. е. при 2000 К: $\Delta S_{298}^0 \cdot T > \Delta H_{x.p.}^0$.

Энтропийный фактор стал решающим, самопроизвольное протекание прямой реакции стало возможно: из одного моля газа и 1 моля твёрдого вещества образуется 2 моля газа.

$$6. \lg K_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 298} = -\frac{120,2}{5,69} = -21,1;$$

$$\lg K_{298} = -21,1; K_{298} \approx 10^{-21} \ll 1.$$

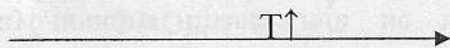
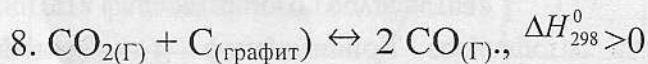
Система далека от состояния истинного химического равновесия, в ней преобладают исходные вещества.



Зависимость ΔG от температуры для реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}_{(\text{графит})} \leftrightarrow 2 \text{CO}(\text{г})$.

$$7. \lg K_{2000} = -\frac{\Delta G_{2000}^0}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 2000} = -\frac{178,7}{38,2} = 4,68;$$

$\lg K_{2000} = 4,8 \cdot 10^4 \gg 1$ – система также далека от состояния равновесия, при этой температуре в ней преобладают продукты реакции.



По принципу Ле Шателье при повышении температуры равновесие должно смещаться в сторону прямой реакции, константа равновесия должна увеличиваться.

9. Рассмотрим, как согласуются наши расчётные данные с принципом Ле Шателье. Представим некоторые данные, показывающие зависимость энергии Гиббса и константы равновесия указанной реакции от температуры:

Таблица 18 – Зависимость энергии Гиббса и константы равновесия

$T, \text{К}$	$\Delta G_m^0, \text{кДж}$	K_T
298	120,2	10^{-21}
982	0	1
2000	-178,7	$4,8 \cdot 10^4$

Таким образом, с увеличением температуры увеличивается константа равновесия, т. е. равновесие смещается в сторону прямой реакции (образования $\text{CO}(\text{г})$).

Задания к разделу «Термодинамика химических процессов»

При решении задач этого раздела пользуйтесь таблицей 1 приложения.

Для указанной реакции:

- а) рассчитать стандартную энтальпию и энтропию;
- б) объяснить, какой из факторов: энтальпийный или энтропийный способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении;
- в) в каком направлении (прямом или обратном) будет протекать реакция при 298 К и 1000 К;
- г) рассчитать температуру, при которой равновероятны оба процесса;
- ~~д) назвать все способы увеличения концентрации продуктов равновесной смеси;~~
- е) построить график зависимости ΔG_p (кДж) от T (К).

№ задания	Реакция	№ задания	Реакция
101	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{к})} = 2 \text{CO}_{(\text{r})}$	111	$\text{C}_{(\text{к})} + 2 \text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})}$
✓ 102	$\text{N}_{2(\text{r})} + 3 \text{H}_{2(\text{r})} = 2 \text{NH}_{3(\text{r})}$	112	$\text{CH}_{4(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 4 \text{H}_{2(\text{r})}$
103	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	113	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
104	$\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{r})}$	114	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3 \text{H}_{2(\text{r})} = 2 \text{Fe}_{(\text{к})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
105	$\text{CH}_{4(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 4 \text{H}_{2(\text{r})}$	115	$\text{CO}_{2(\text{r})} + 4 \text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
106	$2 \text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2 \text{NO}_{2(\text{r})}$	116	$\text{CH}_{4(\text{r})} + 2 \text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
107	$\text{PCl}_{5(\text{r})} = \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$	117	$2 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 6 \text{SO}_{2(\text{r})} + 3 \text{O}_{2(\text{r})} = 2 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}$
108	$2 \text{NO}_{2(\text{r})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}$	118	$2 \text{CaO}_{(\text{к})} + 4 \text{NO}_{2(\text{r})} + 3 \text{O}_{2(\text{r})} = 2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})}$
109	$\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	119	$4 \text{NO}_{2(\text{r})} + 3 \text{O}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4 \text{HNO}_3_{(\text{ж})}$
110	$2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})} = \text{S}_{(\text{к})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	120	$2 \text{SO}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2 \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{ж})}$