

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МИРЭА - Российский технологический университет»
(РТУ МИРЭА)

Савинкина Е. В., Давыдова М. Н.

Энергетика и направление химических реакций
Учебно-методическое пособие

Москва 2022

УДК 546

ББК 24.1

С13

Савинкина Е.В. Энергетика и направление химических реакций [Электронный ресурс]: Учебно-методическое пособие / Савинкина Е.В., Давыдова М.Н. - М.: МИРЭА–Российский технологический университет, 2022. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

В пособии рассматриваются теоретические основы химической термодинамики: энтальпия и тепловой эффект химической реакции; энтропия, энергия Гиббса и направление реакций. В пособие включены вопросы по химическому равновесию и направлению протекания окислительно-восстановительных реакций. Учебно-методическое пособие содержит примеры решения заданий по теме «Энергетика и направление химических реакций», а также задания для самостоятельной работы.

Пособие акцентирует внимание студентов на физическом смысле вводимых термодинамических понятий и служит важным дополнением к материалу лекций.

Учебно-методическое пособие подготовлено преподавателями кафедры неорганической химии имени А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА.

Учебно-методическое пособие предназначено для самостоятельной подготовки к экзамену, выполнению лабораторных работ, домашних и контрольных заданий по теме «Энергетика и направление химических реакций» в курсе общей и неорганической химии для студентов направлений 04.03.01 «Химия», 18.03.01 «Химическая технология», 19.03.01 «Биотехнология», 20.03.01 «Техносферная безопасность», 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов», 27.03.01 «Стандартизация и метрология».

Учебно-методическое пособие издается в авторской редакции.

Авторский коллектив: Савинкина Елена Владимировна, Давыдова Маргарита Николаевна.

Рецензенты:

Пастухова Жанна Юрьевна, к.х.н., доцент кафедры ОХТ ИТХТ им. М.В.Ломоносова РТУ МИРЭА

Ануфриев Сергей Александрович, к.х.н., научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

Системные требования:

Наличие операционной системы Windows, поддерживаемой производителем.

Наличие свободного места в оперативной памяти не менее 128 Мб.

Наличие свободного места в памяти постоянного хранения (на жестком диске) не менее 30 Мб.

Наличие интерфейса ввода информации.

Дополнительные программные средства: программа для чтения pdf-файлов (Adobe Reader).

Подписано к использованию по решению Редакционно-издательского совета

МИРЭА — Российский технологический университет.

Объем: 2.14 мб

Тираж: 10

© Савинкина Е.В., Давыдова М.Н., 2022

© МИРЭА – Российский

технологический университет, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Энтальпия. Тепловой эффект химической реакции	5
2. Энтропия	15
3. Энергия гиббса. направление реакций	23
4. Химическое равновесие	41
5. Смещение химического равновесия	57
6. Направление окислительно-восстановительных реакций	65
Литература	84

ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции всегда сопровождаются различными энергетическими эффектами: выделением или поглощением тепла, электричества, света, совершением механической работы и т.д. Так, при взаимодействии щелочных металлов с водой выделяется тепло, а выделяющийся водород может воспламениться и излучать световую энергию. Растворение солей также связано либо с выделением, либо с поглощением тепла.

Энергетические эффекты химических реакций служат основой для определения возможности осуществления реакций, их направления. Энергетические эффекты позволяют оценить различия в реакционной способности веществ, их стремлении к проявлению той или иной степени окисления, дают представление о сравнительной устойчивости соединений.

Изучение законов, которые управляют энергетическими эффектами химических реакций, составляют предмет – химической термодинамики.

Химическая термодинамика (*от греч.* терме – теплота и динамис – сила) изучает переходы энергии из одной формы в другую при химических превращениях. Термодинамические расчеты позволяют заранее определить принципиальную возможность протекания химической реакции и тем самым избежать постановки опытов, которые могут быть обречены на неудачу.

В данном пособии рассматриваются теоретические основы химической термодинамики: энтальпия и тепловой эффект химической реакции; энтропия, энергия Гиббса и направление реакций. В пособие включены вопросы по химическому равновесию и направлению протекания окислительно-восстановительных реакций. Учебно-методическое пособие содержит примеры решения заданий по теме «Энергетика и направление химических реакций», а также задания для самостоятельной работы.

1. ЭНТАЛЬПИЯ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Внутренняя энергия (U) – это часть полной энергии тела (системы), не включающая кинетическую и потенциальную энергию этого тела как макроскопического объекта.

Во внутренней энергии U можно выделить четыре слагаемых, каждое из которых характеризует определенный вид движения в системе:

- 1) кинетическую энергию движения (поступательного, вращательного, колебательного) структурных единиц частиц E_k ;
- 2) потенциальную энергию взаимодействия между химическими частицами, зависящую от сил притяжения (сцепления) и отталкивания E_{π} ;
- 3) химическую энергию, определяемую изменением характера движения валентных электронов при образовании химических связей, E_x ;
- 4) атомную энергию взаимодействия электронов в атоме и нуклонов в самих ядрах $E_{ат}$:

$$U = E_k + E_{\pi} + E_x + E_{ат}. \quad (1.1)$$

Теплота (Q) – это передача энергии от структурных частиц системы (молекул, атомов, ионов) к частицам внешней среды (или наоборот) в виде хаотических поступательных, колебательных и вращательных движений. С макроскопической точки зрения здесь следует говорить о теплопередаче – передаче теплоты от системы к среде или обратно. Теплопередача осуществляется путем теплопроводности, излучения или конвекции.

Работа (W) – эта передача энергии от структурных частиц системы к частицам внешней среды (или наоборот) в виде упорядоченного движения, например, движения электронов во внешней цепи при протекании реакции в гальваническом элементе или движения груза на поршне при расширении газа.

Первый закон термодинамики: Изменение внутренней энергии закрытой системы равно количеству полученной системой теплоты за вычетом совершенной ею работы,

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.2)$$

Чаще всего это работа расширения

$$W = p\Delta V \quad (1.3)$$

(при постоянном давлении).

Если температура постоянна, то при постоянном объёме ($V = const$)

$$Q_V = \Delta U, \quad (1.4)$$

при постоянном давлении ($p = const$)

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1.5)$$

Энтальпия (H):

$$H \equiv U + pV \quad (1.6)$$

Тепловой эффект реакции, проведенной при постоянном давлении, есть изменение энтальпии:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = -\Delta H \quad (1.7)$$

Поскольку энтальпия зависит от термодинамических параметров, обычно приводят ее **стандартное значение**, отнесенное к одинаковым (стандартным) условиям проведения реакции. Такими **стандартными условиями** считается обязательное равенство температуры исходных веществ и продуктов реакции и поддержание постоянного давления каждого газообразного участника реакции, равного 1 атм (101,325 кПа), или внешнего атмосферного давления 1 атм, если все участники реакции находятся в твердом или жидком состоянии. Температуру, при которой определена стандартная энтальпия реакции, надо указывать особо, на чаще всего в качестве таковой берут 298,15 К.

Стандартная энтальпия образования вещества $\Delta_f H^\circ(298,15)$ – стандартная энтальпию такой реакции, в которой единица количества этого вещества образуется из простых веществ, каждое из которых находится в термодинамически устойчивом состоянии.

Термодинамически устойчивым состоянием простого вещества, существующего при $T = 298,15$ К в твердом виде, считается его чистый кристалл под давлением 1 атм. Если простое вещество может существовать при 298,15 К в двух и более аллотропных формах, термодинамически стабильным состоянием является его наиболее устойчивая форма. Если простое вещество при температуре 298,15 К представляет собой жидкость, его термодинамически устойчивым состоянием считают чистую жидкость под давлением 1 атм. Если простое вещество при 298,15 К представляет собой газ, его термодинамически устойчивое состояние – газ с собственным давлением 1 атм.

Закон Гесса: Тепловой эффект реакции, протекающей при $p, T = \text{const}$ или $V, T = \text{const}$, зависит только от вида и состояния начальных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода.

Следствия из закона Гесса.

1. Энтальпия химической реакции не зависит от числа ее промежуточных стадий.
2. Энтальпия прямой химической реакции равна взятой с противоположным знаком энтальпии обратной химической реакции.

3. Энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов):

$$\Delta H^\circ(298) = \sum \Delta_f H^\circ(298, \text{прод.}) - \sum \Delta_f H^\circ(298, \text{реаг.}) \quad (1.8)$$

Закон Гесса можно использовать для расчета **энтальпии образования химической связи**. Под ней понимают энтальпию реакции образования единицы количества газообразного вещества из газообразных атомов. Обратная величина, то есть энергия, необходимая для того, чтобы разъединить атомы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором они не взаимодействуют, называется **энергией связи**. Для двухатомных молекул энергия связи определяется как энергия диссоциации молекулы на атомы. Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения.

Пример

Вычислите, насколько отличаются тепловые эффекты Q_p ($p = \text{const}$) и Q_V ($V = \text{const}$) при 300 К для реакции $F_{2(g)} = 2F_{(г)}$; универсальная газовая постоянная $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К моль})$.

Решение:

Тепловой эффект при постоянном объёме ($V = \text{const}$):

$$Q_V = \Delta U.$$

Тепловой эффект при постоянном давлении ($p = \text{const}$):

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

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева–Клапейрона):

$$pV = nRT.$$

Для реакции $F_{2(g)} = 2F_{(г)}$ изменение количества вещества:

$$\Delta n = 2 - 1 = 1.$$

Исходя из вышеприведённых уравнений:

$$Q_p - Q_V = p\Delta V = \Delta nRT = 1 \cdot 8,31 \cdot 300 = 2493 \text{ Дж}.$$

Ответ: 2493 Дж.

Задания для самостоятельной работы

1.1. Вычислите, насколько отличаются тепловые эффекты Q_p ($p = \text{const}$) и Q_V ($V = \text{const}$) при 500 К для реакции $\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{O}_{(\text{г})}$.

Ответ: 4155 Дж.

1.2. Для реакции горения 2 моль метиламина определите, на какую величину различаются тепловые эффекты реакции Q_p ($p = \text{const}$) и Q_V ($V = \text{const}$) при 400 К.

Ответ: 4986 Дж.

1.3. Определите ΔH°_{298} для взаимодействия металлического железа с хлором с образованием твердого продукта, если $\Delta U^\circ_{298} = -392,5$ кДж.

Ответ: $-396,2$ кДж.

1.4. Определите тепловой эффект реакции $\text{C}_{(\text{т})} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_{(\text{г})}$ при постоянном давлении, если тепловой эффект этой реакции при постоянном объеме и температуре 20°C равен $-108,9$ кДж.

Ответ: $-107,7$ кДж.

Пример

Рассчитайте стандартную энтальпию реакции конденсации фосфора

$4\text{P}_{(\text{г})} = \text{P}_{4(\text{г})}$, если известны стандартные энтальпии образования: для $\text{P}_{(\text{г})}$ $\Delta_f H^\circ(298, \text{P}_{(\text{г})}) = 317$ кДж/моль, а для $\text{P}_{4(\text{г})}$ $\Delta_f H^\circ(298, \text{P}_{4(\text{г})}) = 59$ кДж/моль.

Решение:

Энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов) с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^\circ(298) = \sum \Delta_f H^\circ(298, \text{прод.}) - \sum \Delta_f H^\circ(298, \text{реаг.})$$

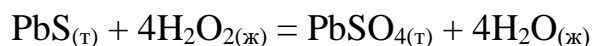
Для реакции $4\text{P}_{(\text{г})} = \text{P}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H^\circ(298) = \Delta_f H^\circ(298, \text{P}_{4(\text{г})}) - 4 \Delta_f H^\circ(298, \text{P}_{(\text{г})}) = 59 - 4 \cdot 317 = -1209 \text{ кДж}$$

Ответ: -1209 кДж.

Задания для самостоятельной работы

1.5. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции:



Стандартные энтальпии образования участников реакции:

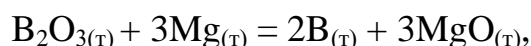
Вещество	$\text{PbS}_{(\text{т})}$	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}$	$\text{PbSO}_{4(\text{т})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	–94	–187	–918	–286

Ответ: –1220 кДж.

1.6. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции горения метана, если стандартные энтальпии образования $\text{CH}_{4(\text{г})}$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ равны соответственно –74,8; –393,5 и –286 кДж/моль.

Ответ: –891 кДж

1.7. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции



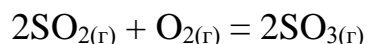
если стандартные энтальпии образования $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ и $\text{MgO}_{(\text{т})}$ равны соответственно –1272,8 и –601,2 кДж/моль.

Ответ: –530,8 кДж.

1.8. Энтальпии процесса растворения BaCl_2 и $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде в стандартных условиях равны соответственно –8660,9 Дж/моль и +20501,6 Дж/моль. Вычислить энтальпию процесса образования дигидрата из безводного BaCl_2 .

Ответ: –29,163 кДж.

1.9. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции

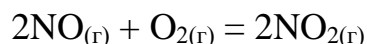


Стандартные энтальпии образования участников реакции:

Вещество	$\text{SO}_{2(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{SO}_{3(\text{г})}$
$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	–297	0	–396

Ответ: –198 кДж.

1.10. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции



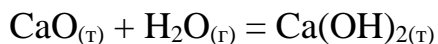
Стандартные энтальпии образования участников реакции:

Вещество	$\text{NO}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{NO}_{2(\text{г})}$
$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	91	0	33

Ответ: –116 кДж.

Пример

Стандартные энтальпии образования $\text{CaO}_{(т)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, $\text{Ca}(\text{OH})_{2(т)}$ равны, соответственно, $-634,9$; $-285,5$ и $-985,6$ кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию испарения воды, если для реакции:



$$\Delta H^\circ(298) = -109,1 \text{ кДж.}$$

Решение:

Чтобы определить энтальпию испарения воды, сначала нужно найти энтальпию образования газообразной воды.

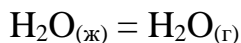
В соответствии со следствием из закона Гесса, энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов) с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^\circ(298) = \Sigma \Delta_f H^\circ(298, \text{прод.}) - \Sigma \Delta_f H^\circ(298, \text{реаг.})$$

Отсюда

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -\Delta H^\circ(298) - \Delta_f H^\circ(298, \text{CaO}_{(т)}) + \Delta_f H^\circ(298, \text{Ca}(\text{OH})_{2(т)}) = 109,1 + 634,9 - 985,6 = -242,6 \text{ кДж/моль}$$

Для процесса испарения воды

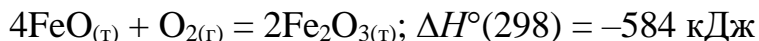


$$\Delta H^\circ_{\text{исп.}}(298) = \Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -242,6 + 285,5 = 42,9 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: $42,9$ кДж/моль.

Задания для самостоятельной работы

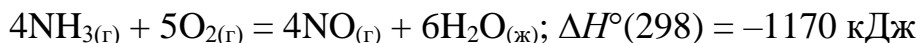
1.11. По термохимическому уравнению:



рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида железа(III), если известно, что стандартная энтальпия образования оксида железа(II) равна -266 кДж/моль.

Ответ: -324 кДж/моль.

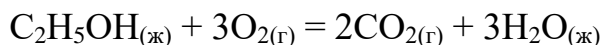
1.12. По термохимическому уравнению:



Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида азота(II), если известно, что стандартные энтальпии образования аммиака и воды равны, соответственно, -46 и -286 кДж/моль.

Ответ: 91 кДж/моль.

1.13. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



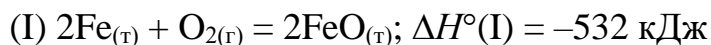
Вычислите энтальпию реакции, если известно, что энтальпия испарения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ равна $+42,36$ кДж, и известны энтальпии образования веществ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$:

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$-235,3$	$-93,5$	-286

Ответ: $-1366,9$ кДж.

Пример

Рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования оксида железа(III) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:

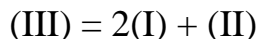


Решение:

Уравнение реакции образования оксида железа(III) из простых веществ:



Данное уравнение может быть получено следующей комбинацией заданных в условии уравнений:



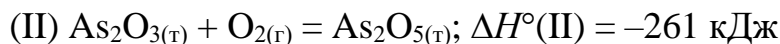
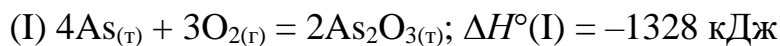
Согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta H^\circ(\text{III}) = 2\Delta H^\circ(\text{I}) + \Delta H^\circ(\text{II}) = -1648 \text{ кДж}$$

Ответ: -1648 кДж.

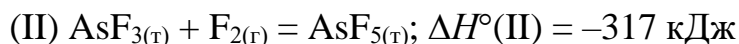
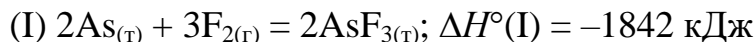
Задания для самостоятельной работы

1.14. Рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования оксида мышьяка(V) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



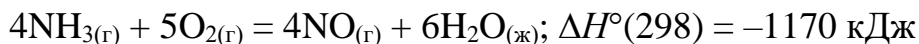
Ответ: -1850 кДж .

1.15. Рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования фторида мышьяка(V) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



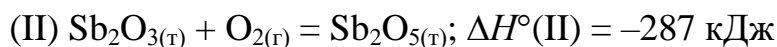
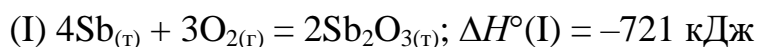
Ответ: -2476 кДж .

1.16. Определите стандартную энтальпию образования монооксида азота, используя термохимические уравнения окисления аммиака до монооксида азота и диоксида азота:



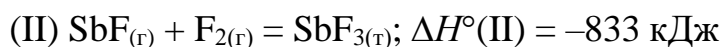
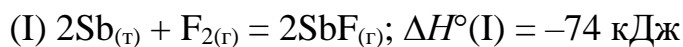
Ответ: 50 кДж/моль .

1.17. Рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования оксида сурьмы(V) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



Ответ: -1008 кДж .

1.18. Рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования фторида сурьмы(III) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



Ответ: -907 кДж .

Пример

Определите изменение энтальпии при растворении твердого фторида лития в воде, если энергия кристаллической решетки равна $1044,3 \text{ кДж/моль}$, а

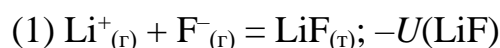
энтальпии гидратации для катиона лития и фторид-иона равны, соответственно, $-531,4$ и $-485,3$ кДж/моль.

Решение:

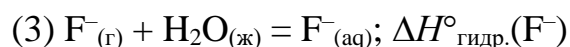
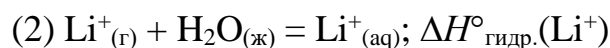
Энергия ионной кристаллической решётки (U) определяется как энергия, выделяющаяся при образовании кристалла из отдельных ионов, находящихся в газообразном состоянии на бесконечно большом расстоянии друг от друга.

Энергия кристаллической решётки равна энтальпии соответствующего процесса, взятой с обратным знаком.

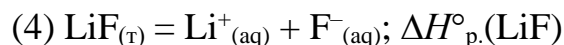
Для фторида лития это отвечает реакции:



Энтальпии гидратации для катиона лития и фторид-иона соответствуют процессам:



При растворении твёрдого фторида лития в воде протекает процесс:



Уравнение (4) можно получить следующей линейной комбинацией уравнений (1)–(3):

$$(4) = -(1) + (2) + (3)$$

Согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta H^\circ_{\text{р.}}(\text{LiF}) = U(\text{LiF}) + \Delta H^\circ_{\text{гидр.}}(\text{Li}^+) + \Delta H^\circ_{\text{гидр.}}(\text{F}^-) = 1044,3 - 531,4 - 485,3 = 27,6 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: $27,6$ кДж/моль.

Задания для самостоятельной работы

1.19. Определите изменение энтальпии при растворении твердого иодида лития в воде, если энергия кристаллической решетки равна $746,6$ кДж/моль, а энтальпии гидратации для катиона лития и иодид-иона равны, соответственно, $-531,4$ и $-280,8$ кДж/моль.

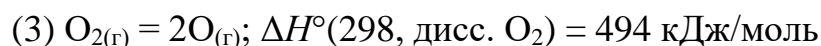
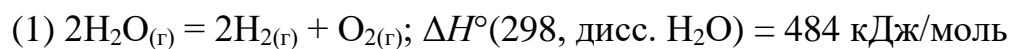
Ответ: $-65,6$ кДж/моль.

1.20. На основании приведённых данных найдите стандартную энтальпию образования сульфата цинка:

Уравнение реакции	ΔH° , кДж
$\text{ZnS}_{(\text{т})} = \text{Zn}_{(\text{т})} + \text{S}_{(\text{ромб.})}$	184
$2\text{ZnS}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{ZnO}_{(\text{т})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$	–927
$2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$	–196
$\text{ZnSO}_{4(\text{т})} = \text{ZnO}_{(\text{т})} + \text{SO}_{3(\text{г})}$	230
Ответ: –976 кДж/моль.	

Пример

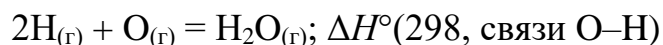
Рассчитайте энтальпию образования химической связи Н–О. Величины энтальпии разложения воды на простые вещества, а также энтальпии диссоциации водорода и кислорода на атомы известны:



Решение:

Энтальпия образования химической связи в двухатомных молекулах – это энтальпия реакции образования единицы количества газообразного вещества из газообразных атомов. При наличии нескольких одинаковых связей в более сложных молекулах энтальпию их образования можно рассчитать, используя закон Гесса.

Молекулы воды содержит две связи кислород–водород. Энтальпия образования двух связей О–Н определится энтальпией реакции



Для ее нахождения надо представить два возможных способа синтеза газообразной воды: прямой – из атомов (энтальпию этой реакции необходимо найти) и трехстадийный – получение молекулярных водорода и кислорода в соотношении 2 : 1 с последующим их объединением в конечный продукт. Энтальпии этих реакций обратны энтальпиям диссоциации соответствующих веществ. Учитывая, что в двух молекулах воды содержится 4 связи, энтальпия образования связи кислород–водород равна:

$$\Delta H^\circ(298, \text{связи О–Н}) = [-2\Delta H^\circ(298, \text{дисс. H}_2) - \Delta H^\circ(298, \text{дисс. O}_2) - \Delta H^\circ(298, \text{дисс. H}_2\text{O})] / 4 = -(2 \cdot 432 + 494 + 484) / 4 = -460,5 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: –460,5 кДж/моль.

Задания для самостоятельной работы

1.21. Вычислите энергию связи C–N в молекуле CH_3NH_2 , если известно, что $\Delta_f H^\circ(298, \text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}) = -28 \text{ кДж/моль}$.

$E_{\text{атомизации}}, \text{кДж/моль атомов}$		$E_{\text{св}}, \text{кДж}$	
N_2	473	C–H	413
H_2	218	N–H	391
C	718		

Ответ: 288 кДж/моль.

1.22. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{CH}_3\text{SH}_{(\text{г})}$, если известны энергии атомизации S, H_2 , C и энергии связей C–H, C–S, S–H:

$E_{\text{атомизации}}, \text{кДж/моль атомов}$		$E_{\text{связи}}, \text{кДж}$	
S	223	C–H	413
H_2	218	C–S	259
C	718	S–H	339

Ответ: –24 кДж/моль.

1.23. Чему равна энергия связи N–O, если стандартная энтальпия образования монооксида азота равна 90 кДж/моль, а энтальпии образования связей N–N и O–O составляют, соответственно, –946 и –496 кДж/моль?

Ответ: –631 кДж.

1.24. Рассчитайте энтальпию образования химической связи H–Cl, если стандартная энтальпия образования хлороводорода равна –92 кДж/моль, а энтальпии образования связей H–H и Cl–Cl равны соответственно –436 и –243 кДж/моль.

Ответ: –422 кДж/моль.

1.25. Определите энергию связи O–O в молекуле пероксида водорода, используя следующие термодинамические данные:

стандартные энтальпии образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{г})}$ равны –242 и –188 кДж/моль, соответственно;

энтальпия испарения H_2O_2 равна 52 кДж/моль;

энтальпии диссоциации водорода и кислорода равны 432 и 484 кДж/моль, соответственно.

Ответ: 132 кДж.

2. ЭНТРОПИЯ

Все самопроизвольно протекающие процессы являются термодинамически **необратимыми**. Это означает, что процесс перехода рассматриваемой системы из начального состояния I к конечному II протекает так, что затем уже невозможно вернуть систему в состояние I и одновременно возратить в исходное состояние и внешнюю среду.

Если же процесс протекает так, что после него возможен возврат в первоначальное состояние как рассматриваемой системы, так и внешнего мира, то процесс называется **обратимым**.

Второй закон термодинамики: Существует функция состояния – **энтропия** S – изменение которой в термодинамически обратимом процессе равно отношению теплоты процесса к абсолютной температуре. В термодинамически необратимых процессах изменение энтропии всегда больше отношения теплоты процесса к абсолютной температуре.

Для изотермического изменения состояния закрытой системы:

$$\Delta S = Q/T \text{ (обратимый процесс)} \quad (2.1)$$

$$\Delta S > Q/T \text{ (необратимый процесс)} \quad (2.2)$$

Обе части второго закона принято объединять одной записью:

$$T\Delta S \geq Q \quad (2.3)$$

В частном случае изолированных систем, для которых $Q = 0$:

$$\Delta S \geq 0 \quad (2.4)$$

Для обратимых фазовых переходов

$$Q_{\text{обр}} = \Delta H \quad (2.5)$$

Следовательно,

$$\Delta S = Q_{\text{обр}}/T = \Delta H/T \quad (2.6)$$

Например, энтропия равновесных процессов плавления и испарения:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} \quad (2.7)$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{исп}} \quad (2.8)$$

Для всех кристаллических веществ при $T = 0$ К энтропия равна нулю. Энтропия всех вещества при $T \neq 0$ К всегда положительна. Рост энтропии с увеличением температуры для твердого состояния вещества незначителен, более заметен он для жидкости, а для газа эта зависимость проявляется особенно резко. При фазовых переходах из твёрдого состояния в жидкое и из жидкого состояния в твёрдое, как было показано выше, энтропия увеличивается скачкообразно.

Для удобства сравнения используют стандартные энтропии веществ S° , отнесенные к стандартному состоянию; чаще всего используют температуру 298,15 К.

Изменение энтропии в химической реакции (энтропия реакции) ΔS определяется разностью суммарной энтропии продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r S = \sum S(\text{прод.}) - \sum S(\text{реакт.}) \quad (2.9)$$

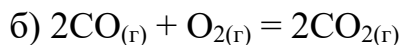
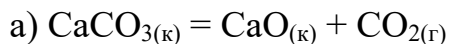
Энтропия реакции, проведенной в стандартных условиях, называется стандартной энтропией реакции и обозначается $\Delta S^\circ(T)$, а для 298 К – $\Delta S^\circ(298)$. Величина $\Delta S^\circ(298)$, в отличие от $S^\circ(298)$, может иметь любой знак:

$$\Delta_r S^\circ(298) = \sum S^\circ(298, \text{прод.}) - \sum S^\circ(298, \text{реакт.}) \quad (2.10)$$

Реакции, связанные с появлением газообразных продуктов или с увеличением объема, всегда сопровождаются ростом энтропии. Можно также отметить, что энтропия более сложных по составу веществ выше, чем у более простых.

Пример

Предскажите, не пользуясь расчетом, знак энтропии следующих реакций:



Решение:

Энтропия газообразных веществ существенно больше, чем твёрдых или жидких, поэтому в первой реакции $\Delta S^\circ > 0$.

Энтропия увеличивается с ростом количества вещества, поэтому во второй реакции, которая протекает с уменьшением количества газообразных веществ, $\Delta S^\circ < 0$.

Ответ: а) > 0 , б) < 0 .

Задания для самостоятельной работы

2.1. Приведите примеры двух реакций или процессов, для которых $\Delta S^\circ > 0$.

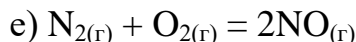
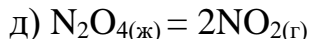
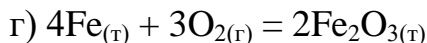
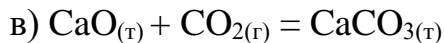
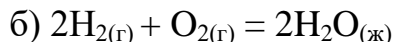
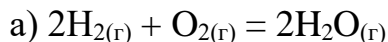
Ответ поясните.

2.2. Приведите примеры двух реакций или процессов, для которых $\Delta S^\circ \approx 0$.

Ответ поясните.

2.3. Приведите примеры двух реакций или процессов, для которых $\Delta S^\circ < 0$.
Ответ поясните.

2.4. Не проводя расчета, определите качественно в каких химических реакциях ΔS реакции будет < 0 ; ≈ 0 ; > 0 . Ответ поясните.



Ответ: а) < 0 ; б) < 0 ; в) < 0 ; г) < 0 ; д) > 0 ; е) ≈ 0 (но немного увеличивается, так происходит усложнение молекулы).

Пример

Рассчитайте изменение энтропии при плавлении алюминия массой 20 г в точке плавления (660°C); $\Delta H^\circ_{\text{пл.}} = 7,99$ кДж/моль.

Решение:

Изменение энтропии при протекании равновесного процесса плавления:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}$$

Учитывая, что $\Delta H^\circ_{\text{пл.}}$ относится к 1 моль вещества, а абсолютная температура отличается от температуры в градусах Цельсия на 273 К, получаем:

$$\Delta S = \frac{\Delta H^\circ_{\text{пл.}} \cdot m}{(t + 273)M} = \frac{7990 \cdot 20}{(660 + 273) \cdot 26} = 6,34 \text{ Дж} / \text{К}$$

Ответ: 6,34 Дж/К.

Задания для самостоятельной работы

2.5. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 1 моль жидкого O_2 в точке кипения ($-182,97^\circ\text{C}$); $\Delta H^\circ_{\text{исп.}} = 213$ Дж/г.

Ответ: 75,7 Дж/моль

2.6. Вычислите изменение энтропии при плавлении 15 г серебра.

$T_{\text{пл}} = 960^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 104,5$ кДж/моль.

Ответ: 11,8 Дж/К.

2.7. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении 1,8 г льда в стандартных условиях, если энтальпия плавления льда $\Delta H^\circ_{\text{пл.}} = 6,012$ кДж/моль

Ответ: 2,2 Дж/К.

2.8. Серое олово при температуре 13 °С обратимо превращается в белое олова. Энтальпия превращения 20,92 Дж/моль. Чему равна энтропия превращения?

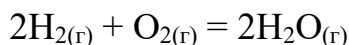
Ответ: 7,3 Дж/К.

2.9. Найдите изменение энтропии при испарении 2 моль жидкого $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (температура кипения равна 12,3 °С), если энтальпия испарения равна 3762 Дж/г.

Ответ: 1701 Дж/К.

Пример

Рассчитайте стандартную энтропию реакции:



Значения стандартных энтропий участников реакции:

Вещество	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$
$S^\circ(298)$, Дж/(К · моль)	189	131	205

Решение:

Изменение энтропии в химической реакции (энтропия реакции), проведенной в стандартных условиях, суммарной стандартной энтропии продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r S^\circ(298) = \Sigma S^\circ(298, \text{прод.}) - \Sigma S^\circ(298, \text{реакт.})$$

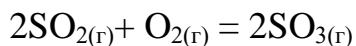
Для реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$

$$\Delta_r S^\circ(298) = 2S^\circ(298, \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - 2S^\circ(298, \text{H}_{2(\text{г})}) - S^\circ(298, \text{O}_{2(\text{г})}) = 2 \cdot 189 - 2 \cdot 131 - 205 = -89 \text{ Дж/К}$$

Ответ: -89 Дж/К.

Задания для самостоятельной работы

2.10. Рассчитайте стандартную энтропию реакции:



Значения стандартных энтропий участников реакций:

Вещество	$O_{2(г)}$	$SO_{2(г)}$	$SO_{3(г)}$
$S^\circ(298), \text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$	205	248	257

Ответ: $-187 \text{ Дж}/\text{К}$.

2.11. Вычислите изменение энтропии реакции в стандартных условиях:

$2H_2S_{(г)} + 3O_{2(г)} = 2SO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$, используя следующие данные:

Вещество	$H_2S_{(г)}$	$O_{2(г)}$	$SO_{2(г)}$	$H_2O_{(ж)}$
$S^\circ(298), \text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$	206	205	248	70

Ответ: $-391 \text{ Дж}/\text{К}$.

2.12. Используя термодинамические справочные данные, вычислите энтропию реакции в стандартных условиях: $4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(ж)}$.

Значения стандартных энтропий участников реакций:

Вещество	$NH_{3(г)}$	$O_{2(г)}$	$NO_{(г)}$	$H_2O_{(ж)}$
$S^\circ(298), \text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$	193	205	211	70

Ответ: $-533 \text{ Дж}/\text{К}$.

2.13. Рассчитайте стандартную энтропию реакции:

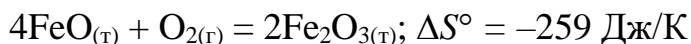
$FeO_{(т)} + C_{(графит)} = Fe_{(т)} + CO_{(г)}$. Значения стандартных энтропий веществ:

Вещество	$FeO_{(к)}$	$C_{(графит)}$	$Fe_{(к)}$	$CO_{(г)}$
$S^\circ(298), \text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$	158,3	5,7	27,3	197,7

Ответ: $61 \text{ Дж}/\text{К}$.

Пример

По уравнению реакции:



рассчитайте стандартную энтропию оксида железа(III), если известны стандартные энтропии FeO и O_2 : 57 и 205 Дж/моль, соответственно.

Решение:

$$\Delta_r S^\circ = \sum S^\circ(\text{прод.}) - \sum S^\circ(\text{реаг.})$$

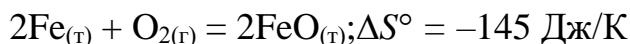
Отсюда для рассматриваемой реакции

$$S^\circ(Fe_2O_3) = \frac{-259 + (4 \cdot 57 + 205)}{2} = 87 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Ответ: $87 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$.

Задания для самостоятельной работы

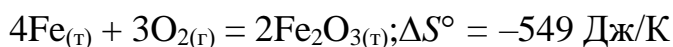
2.14. По уравнению реакции



рассчитайте стандартную энтропию оксида железа(II), если известны стандартные энтропии железа и кислорода: 27 и 205 Дж/моль, соответственно.

Ответ: 57 Дж/(К · моль).

2.15. По уравнению реакции

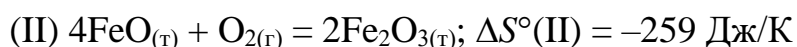
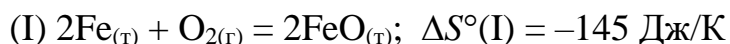


рассчитайте стандартную энтропию оксида железа(III), если известны стандартные энтропии железа и кислорода: 27 и 205 Дж/моль, соответственно.

Ответ: 87 Дж/(К · моль).

Пример

Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования оксида железа(III) из простых веществ по следующим данным:

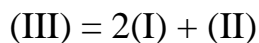


Решение:

Уравнение реакции образования оксида железа(III) из простых веществ:



Данное уравнение может быть получено следующей комбинацией заданных в условии уравнений:



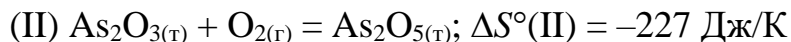
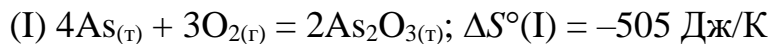
Энтропия, как и энтальпия является функцией состояния и зависит только от начального и конечного состояния системы независимо от пути протекания процесса:

$$\Delta S^\circ(\text{III}) = 2\Delta S^\circ(\text{I}) + \Delta S^\circ(\text{II}) = -549 \text{ Дж/К}$$

Ответ: -549 Дж/К.

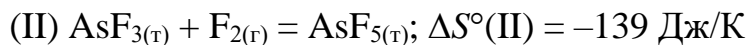
Задания для самостоятельной работы

2.16. Рассчитайте значение стандартной энтропии реакции образования оксида мышьяка(V) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



Ответ: -959 Дж/К .

2.17. Рассчитайте значение стандартной энтропии реакции образования фторида мышьяка(V) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



Ответ: -381 Дж/К .

3. ЭНЕРГИЯ ГИББСА. НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ

Энергия Гиббса (G):

$$G = H - TS \quad (3.1)$$

Изменение энергии Гиббса:

$$G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2)$$

Для закрытых систем при p , $T = \text{const}$

$$\Delta G \leq 0. \quad (3.3)$$

Положительное значение энергии Гиббса говорит о невозможности протекания процесса. Но и отрицательное значение энергии Гиббса не гарантирует протекания реакции – препятствием могут оказаться кинетические факторы, такие как энергия активации.

Для любого вещества можно определить не только энтальпию его образования и энтропию, но и его энергию Гиббса. Для простых веществ в стандартном состоянии энергия Гиббса, как и энтальпия, принята равной нулю.

Стандартное изменение энергии Гиббса в реакции (стандартная энергия Гиббса реакции):

$$\Delta G^\circ(T) = \Sigma \Delta G^\circ(T, \text{прод.}) - \Sigma \Delta G^\circ(T, \text{реак.}) \quad (3.4)$$

Если известны изменение энтальпии и изменение энтропии:

$$\Delta G^\circ(298) = \Delta H^\circ(298) - 298 \Delta S^\circ(298) \quad (3.5)$$

Поскольку в химических реакциях изменение энтальпии и изменение энтропии мало зависят от температуры:

$$\Delta G^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(298) - T \Delta S^\circ(298) \quad (3.6)$$

В стандартных условиях, т.е. при равном 1 атм (101,325 кПа) парциальном давлении каждого из газообразных участников реакции, независимо от того, выступают они в роли реагентов или продуктов реакции:

если $\Delta G^\circ(T) < 0$, реакция самопроизвольно пойдет слева направо,

если $\Delta G^\circ(T) > 0$ – справа налево,

если $\Delta G^\circ(T) = 0$ – химический процесс протекает с одинаковой скоростью и в прямом, и в обратном направлении (состояние химического равновесия).

По известным значениям $\Delta H^\circ(298)$ и $\Delta S^\circ(298)$ можно рассчитать температуру, при которой достигается состояние химического равновесия между реагентами и продуктами:

$$T = \Delta H^\circ(298) / \Delta S^\circ(298) \quad (3.7)$$

Вычисленное значение температуры равновесного состояния может оказаться недостижимым, если при этом вещества, участвующие в реакции, начнут вступать в побочные реакции или менять своё агрегатное состояние.

Энергию Гиббса часто представляют как результат действия двух факторов: энтальпийного ΔH и энтропийного $T\Delta S$. Для того, чтобы реакция протекала в прямом направлении, необходимо либо $\Delta H < 0$, либо $\Delta S > 0$, либо должны быть выполнены оба условия.

Реакции, сопровождающиеся ростом энтропии, невозможные при низких температурах, становятся осуществимыми при повышении температуры.

Для реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии повышение температуры, наоборот, препятствует их протеканию.

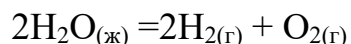
Отрицательное значение энергии Гиббса отвечает высокой степени протекания реакции в прямом направлении, т.е. термодинамической устойчивости продуктов по сравнению с устойчивостью реагентов. Таким образом, в этом случае реагенты обладают высокой реакционной способностью по сравнению с менее реакционноспособными продуктами. Однако устойчивые продукты одной реакции могут оказаться реагентами другой реакции с отрицательной энергией Гиббса, по отношению к продуктам которой они станут реакционноспособными веществами.

Положительные значения энергии Гиббса говорят о том, продукты предполагаемой реакции обладают большей реакционной способностью по отношению к устойчивым реагентам. Если подобный вывод можно сделать по отношению ко всем возможным продуктам разложения какого-либо вещества, то такое вещество считается термодинамически абсолютно устойчивым (при заданной температуре).

Сравнивая энергии Гиббса для реакций с участием тех или иных веществ с одним и тем же реагентом, можно сделать вывод об относительной реакционной способности, а, следовательно, о химических свойствах этих веществ.

Пример

Возможно ли самопроизвольное разложение воды при 298 К по реакции:



для которой $\Delta_r H^\circ(298) = 572 \text{ кДж}$, $\Delta_r S^\circ(298) = 326 \text{ Дж/К}$?

Решение:

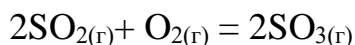
$$\Delta_r G^\circ(298) = \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r S^\circ(298) = 572 - 298 \cdot 326 \cdot 10^{-3} = 475 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r G^\circ(298) > 0.$$

Ответ: Процесс невозможен.

Задания для самостоятельной работы

3.1. Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ стандартную энергию Гиббса реакции

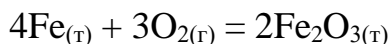


для которой $\Delta H^\circ = -198 \text{ кДж}$ и $\Delta S^\circ = -187 \text{ Дж/К}$.

Возможно ли протекание данной реакции в закрытой системе при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$)?

Ответ: -142 кДж , возможно (но реакция не протекает без катализатора из-за кинетических затруднений)

3.2. Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ стандартную энергию Гиббса реакции



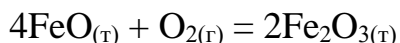
для которой $\Delta H^\circ = -1648 \text{ кДж}$ и $\Delta S^\circ = -495 \text{ Дж/К}$.

Возможно ли протекание данной реакции в закрытой системе при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$)?

Ответ: -1500 кДж , возможно.

Пример

Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ стандартную энергию Гиббса реакции



если известно, что $\Delta G^\circ(298, \text{FeO}) = -245 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta_r G^\circ(298, \text{Fe}_2\text{O}_3) = -742 \text{ кДж/моль}$.

Решение:

$$\Delta G^\circ(T) = \Sigma \Delta G^\circ(T, \text{прод.}) - \Sigma \Delta G^\circ(T, \text{реаг.}) = 2(-742) - 4(-245) = -504 \text{ кДж}$$

Ответ: -504 кДж

Задания для самостоятельной работы

3.3. Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ стандартную энергию Гиббса реакции по заданным значениям стандартной энергии Гиббса образования сложных веществ (кДж/моль):



-690

-16

-901

Ответ: -179 кДж

3.4. Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ стандартную энергию Гиббса реакции по заданным значениям стандартной энергии Гиббса образования сложных веществ (кДж/моль):



-184
 104
 -237

Ответ: -186 кДж .

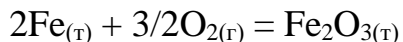
Пример

Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ стандартную энергию Гиббса образования оксида железа(III), если известны стандартные энтальпии и энтропии следующих веществ:

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	-824	87
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205
$\text{Fe}_{(\text{т})}$	0	27

Решение:

Энергия Гиббса образования Fe_2O_3 соответствует реакции:



Для этой реакции

$$\Delta H^\circ(298) = -824 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^\circ(298) = 87 - (2 \cdot 27 + 3/2 \cdot 205) = -247,5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^\circ(298) = \Delta H^\circ(298) - T\Delta S^\circ(298) = -824 - 298(-0,2475) = -750 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: -750 кДж/моль .

Задания для самостоятельной работы

3.5. Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ стандартную энергию Гиббса образования сульфата алюминия, если известны стандартные энтальпии и энтропии следующих веществ:

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Al}_{(\text{т})}$	0	28
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205
$\text{S}_{(\text{т})}$	0	32
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})}$	-3441	239

Ответ: -3100 кДж/моль .

3.6. Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ стандартную энергию Гиббса образования гидросульфата натрия, если известные стандартные энтальпии и энтропии следующих веществ:

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·K)
$\text{Na}_{(т)}$	0	51
$\text{O}_{2(г)}$	0	205
$\text{S}_{(т)}$	0	32
$\text{H}_{2(г)}$	0	131
NaHSO_4	-1132	125

Ответ: -1003 кДж/моль.

3.7. Напишите уравнение реакции термического разложения нитрата серебра, рассчитайте $\Delta_r G^\circ(298)$.

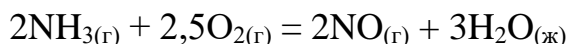
Используйте значения стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий веществ.

Возможен ли процесс разложения нитрата серебра при 298 K?

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·K)
$\text{Ag}_{(т)}$	0	42,6
$\text{AgNO}_{3(т)}$	-124,6	141,0
$\text{NO}_{2(г)}$	34,2	240,2
$\text{O}_{2(г)}$	0	205,0

Ответ: 86,0 кДж, процесс невозможен.

3.8. Вычислите $\Delta_r G^\circ(298)$ реакции, протекающей по уравнению



Используйте значения стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий веществ.

Возможен ли этот процесс при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$)?

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·K)
$\text{NH}_{3(г)}$	-46	193
$\text{NO}_{(г)}$	91	211
$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-286	70
$\text{O}_{2(г)}$	0	205,0

Ответ: -505 кДж, процесс возможен.

3.9. Определите $\Delta_r G^\circ(298)$ реакции при стандартных условиях



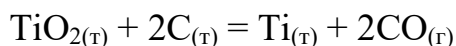
Используйте справочные данные о стандартных энтальпиях образования и энтропиях участников реакции.

Возможен ли этот процесс при 298 К?

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(т)}$	–314	95
$\text{CaO}_{(т)}$	–635	38
$\text{NH}_3_{(г)}$	–46	193
$\text{CaCl}_2_{(т)}$	–795	108
$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	–286	70

Ответ: –10 кДж, процесс возможен.

3.10. На основании термодинамических расчетов определите направление протекания реакции при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$)

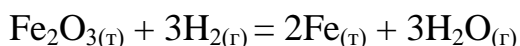


Используйте следующие справочные данные:

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{TiO}_{2(т)}$	–939	50
$\text{C}_{(т)}$	0	5,7
$\text{Ti}_{(т)}$	0	30,7
$\text{CO}_{(г)}$	–110	198

Ответ: при 298 К $\Delta_r G^\circ < 0$, т.е. направление протекания данной реакции – в сторону реагентов.

3.11. Установите, возможно ли при температуре 298 К восстановление оксида железа(III) до металла по уравнению

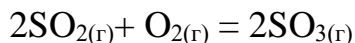


	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(т)}$	–824	87
$\text{H}_{2(г)}$	0	131
$\text{Fe}_{(т)}$	0	27
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	–242	189

Ответ: при 298 К $\Delta_r G^\circ > 0$, т.е. восстановление $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)}$ водородом невозможно.

Пример

Рассчитайте при $T = 1230$ К стандартную энергию Гиббса реакции



для которой $\Delta_r H^\circ = -198$ кДж и $\Delta_r S^\circ = -187$ Дж/К.

Возможно ли протекание данной реакции в закрытой системе при этих условиях?

Решение:

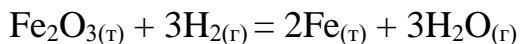
$$\Delta_r G^\circ(1230) = \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r S^\circ(298) = -198 - 1230 \cdot (-187 \cdot 10^{-3}) = 32 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r G^\circ(298) > 0.$$

Ответ: 32 кДж, невозможно.

Задания для самостоятельной работы

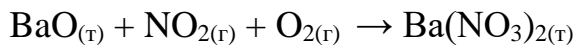
3.12. Установите, возможно ли при температуре 900 К восстановление оксида железа(III) до металла по уравнению



	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	-824	87
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	131
$\text{Fe}_{(\text{т})}$	0	27
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-242	189

Ответ: при 900 К $\Delta_r G^\circ < 0$, восстановление $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$ водородом возможно.

3.13. Установите, будет ли при температуре 1325 К в закрытой системе при стандартных условиях протекать реакция



	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{BaO}_{(\text{т})}$	-538	70
$\text{NO}_{2(\text{г})}$	33	240
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})}$	-979	214

Ответ: нет.

Пример

Определите энергии Гиббса реакций разложения диоксида свинца до свинцового сурика и до оксида свинца(II) при $T = 573$ К. Какая из реакций преимущественно протекает при этой температуре?

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
PbO ₂	-277,4	68,6
Pb ₃ O ₄	-723,4	211,3
PbO	-219	66,5
O ₂	0	205

Решение:

Для реакции



$$\Delta_r G^\circ(573) = -13,8 \text{ кДж}$$

Для реакции



$$\Delta_r G^\circ(573) = 2,2 \text{ кДж}$$

Лучше протекает та реакция, где изменение энергии Гиббса меньше: то есть первая реакция.

Ответ: 1) -11,8 кДж; 2) 1,74 кДж; первая реакция.

Задания для самостоятельной работы

3.14. Установите, образование какого из двух продуктов – бромида железа(II) или бромида железа(III) – термодинамически более вероятно при взаимодействии металлического железа с бромом в закрытой системе при стандартных условиях ($T = 298$ К):

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
Fe _(т)	0	27
Br _{2(ж)}	0	152
FeBr _{2(т)}	-250	138
FeBr _{3(т)}	-267	184

Ответ подтвердите расчетами.

Ответ: FeBr₃.

3.15. Определите, какой оксид среди перечисленных термически более стабилен: ZnO, CdO, HgO.

Ответ подтвердите расчетами.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
ZnO _(т)	–351	44
CdO _(т)	–260	54,8
HgO _(т)	–91	70

Ответ: Наиболее стабилен оксид, энергия Гиббса образования которого из простых веществ минимальна; ZnO.

3.16. Установите, образование какого из двух продуктов – хлорида железа(II) или хлорида железа(III) – термодинамически более вероятно при взаимодействии металлического железа с хлором в закрытой системе при стандартных условиях ($T = 298$ K).

Ответ подтвердите расчетами.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
Fe _(т)	0	27
Cl _{2(г)}	0	223
FeCl _{2(т)}	–342	118
FeCl _{3(т)}	–397	142

Ответ: FeCl₃.

3.17. Установите, образование какого из двух продуктов – оксида свинца(II) или оксида свинца(IV) – термодинамически более вероятно при взаимодействии металлического свинца с кислородом в закрытой системе при стандартных условиях ($T = 298$ K):

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
Pb _(т)	0	65
O _{2(г)}	0	205
PbO _(т)	–219	66
PbO _{2(т)}	–277	72

Ответ подтвердите расчетами.

Ответ: PbO.

Пример

Определите тепловой эффект реакции разложения пероксида бария до оксида бария в стандартных условиях при 298 К. Какое соединение преимущественно образуется при окислении металлического бария при 298 К?

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Ba}_{(т)}$	0	67
$\text{BaO}_{2(т)}$	-629,7	65,7
$\text{BaO}_{(т)}$	-558,1	70,3
$\text{O}_{2(г)}$	0	205,0

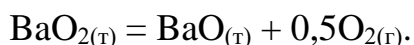
Решение:

Для реакции $\text{BaO}_{2(т)} = \text{BaO}_{(т)} + 0,5\text{O}_{2(г)}$

$$\Delta_r H^\circ(298) = \Delta_f H^\circ(298, \text{BaO}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{BaO}_2) = 71,6 \text{ кДж.}$$

Для того чтобы определить, какой продукт преимущественно образуется при окислении металлического бария кислородом, можно рассчитать энергии Гиббса для реакций с образованием оксида бария и пероксида бария. Преимущественно будет протекать та реакция, где изменение энергии Гиббса меньше.

Можно упростить решение задачи, рассчитав изменение энергии Гиббса для реакции



Если изменение энергии Гиббса положительно, то реакция не пойдёт, и основным продуктом будет пероксид бария. Если изменение энергии Гиббса отрицательно, то реакция будет идти, и основным продуктом будет оксид бария. Для определения энергии Гиббса необходимо, помимо изменения энтальпии, которое уже рассчитано, рассчитать изменение энтропии:

$$\Delta_r S^\circ(298) = \Delta_f S^\circ(298, \text{BaO}) + 0,5\Delta_f S^\circ(298, \text{O}_2) - \Delta_f S^\circ(298, \text{BaO}_2) = 70,3 + 0,5 \cdot 205,0 - 65,7 = 204,6 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^\circ(298) = \Delta_r H^\circ(298) - 298 \cdot \Delta_r S^\circ(298) = 39,68 \text{ кДж}$$

Таким образом, при 298 К пероксид бария не будет разлагаться до оксида бария, он и будет основным продуктом окисления металлического бария кислородом.

Ответ: 71,6 кДж, BaO_2 .

Задания для самостоятельной работы

3.18. Определите энергию Гиббса реакции разложения пероксида бария до оксида бария в стандартных условиях при 1200 К.

Какое соединение преимущественно образуется при окислении металлического бария при 1200 К?

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
Ba _(т)	0	67
BaO _{2(т)}	-629,7	65,7
BaO _(т)	-558,1	70,3
O _{2(г)}	0	205,0

Ответ: -56,92 кДж, BaO.

3.19. Определите тепловой эффект реакции разложения CrO₃ до Cr₂O₃ в стандартных условиях при 298 К.

Какое соединение преимущественно образуется при окислении металлического хрома кислородом в стандартных условиях при 298 К?

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
Cr _(т)	0	23,6
CrO _{3(т)}	-585,8	72,0
Cr ₂ O _{3(т)}	-1140,6	81,2
O _{2(г)}	0	205,0

Ответ: 31,0 кДж, Cr₂O₃

3.20. Определите тепловой эффект реакции разложения CO₂ до CO в стандартных условиях при 298 К.

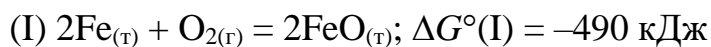
Какое соединение преимущественно образуется при окислении углерода кислородом в стандартных условиях при 298 К?

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
C _(т)	0	6
CO _(г)	-110	198
CO _{2(г)}	-393	214
O _{2(г)}	0	205

Ответ: -283 кДж, CO₂.

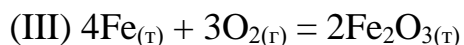
Пример

Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования оксида железа(III) из простых веществ по следующим данным:

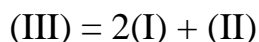


Решение:

Уравнение реакции образования оксида железа(III) из простых веществ:



Данное уравнение может быть получено следующей комбинацией заданных в условии уравнений:



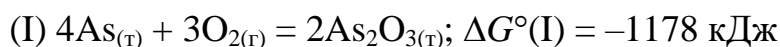
Энергия Гиббса, как и энтальпия и энтропия, является функцией состояния и зависит только от начального и конечного состояния системы независимо от пути протекания процесса:

$$\Delta G^{\circ}(III) = 2\Delta G^{\circ}(I) + \Delta G^{\circ}(II) = -1484 \text{ кДж}$$

Ответ: -1484 кДж .

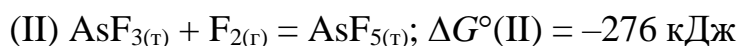
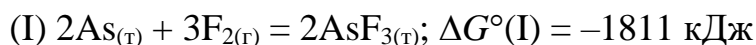
Задания для самостоятельной работы

3.21. Рассчитайте значение стандартной энергии Гиббса реакции образования оксида мышьяка(V) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



Ответ: -1564 кДж

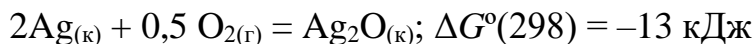
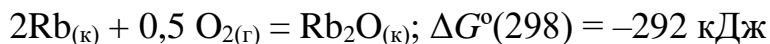
3.22. Рассчитайте значение стандартной энергии Гиббса реакции образования фторида мышьяка(V) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



Ответ: -2363 кДж .

Пример

Сравните химическую активность рубидия и серебра, используя следующие термодинамические данные:



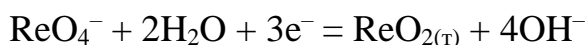
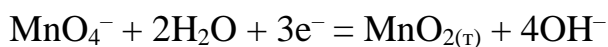
Решение:

Приведенные энергии Гиббса отвечают гораздо более легкой окисляемости рубидия по сравнению с серебром и гораздо меньшей термодинамической устойчивости оксида серебра(I) по сравнению с оксидом рубидия.

Ответ: Рубидий более активен.

Задания для самостоятельной работы

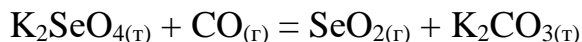
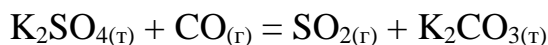
3.23. На основании значений $\Delta G^\circ(298)$ реакций сделайте вывод о наличии более сильных окислительных свойств у одного из реагентов:



	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{MnO}_4^- (\text{р})$	-533	196
$\text{MnO}_{2(\text{т})}$	-520	53
$\text{ReO}_4^- (\text{р})$	-788	204
$\text{ReO}_{2(\text{т})}$	-400	65

Ответ: MnO_4^- .

3.24. На основании значений $\Delta G^\circ(298)$ реакций сделайте вывод о наличии более сильных окислительных свойств у одного из реагентов:



	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$	-1438	176
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-297	248
$\text{K}_2\text{SeO}_{4(\text{т})}$	-1120	180
$\text{SeO}_{2(\text{г})}$	-226	67

Ответ: K_2SeO_4 .

Пример

При какой температуре начнется термическое разложение NH_4Cl ?

	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(т)}$	$\text{HCl}_{(г)}$	$\text{NH}_{3(г)}$
$\Delta H^\circ(298)$, кДж/моль	–315	–92	–46
$\Delta S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)	95	187	192

Решение:

Переход между протеканием прямой ($\Delta G^\circ(T) < 0$) и обратной ($\Delta G^\circ(T) > 0$) реакциями характеризуется значением

$$\Delta G^\circ(T) = 0$$

Поскольку

$$\Delta G^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(298) - T \Delta S^\circ(298),$$

температуру, при которой начинается химический процесс, можно рассчитать по известным значениям $\Delta H^\circ(298)$ и $\Delta S^\circ(298)$:

$$T = \Delta H^\circ(298) / \Delta S^\circ(298)$$

Для реакции $\text{NH}_4\text{Cl}_{(т)} = \text{HCl}_{(г)} + \text{NH}_{3(г)}$

$$\Delta H^\circ(298) = -92 - 46 - (-315) = 177 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ(298) = 187 + 192 - 95 = 284 \text{ Дж/К}$$

$$T = 177/0,284 = 623 \text{ К}$$

Ответ: 623 К.

Задания для самостоятельной работы

3.25. Определите $\Delta_r G^\circ(298)$ и температуру, при которой $\Delta_r G^\circ(T) = 0$, для реакции $\text{CaCO}_{3(т)} = \text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$. Используйте значения стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий веществ.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)
$\text{CaCO}_{3(т)}$	–1206,9	92,9
$\text{CaO}_{(т)}$	–635,5	39,7
$\text{CO}_{2(г)}$	–393,8	213,8

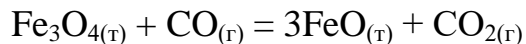
Ответ: 130 кДж, 1108 К.

3.26. При какой температуре система в стандартных условиях будет находиться с состоянием химического равновесия, если $\Delta H^\circ(298) = -110 \text{ кДж}$, $\Delta S^\circ(298) = -131 \text{ Дж/К}$?

Что происходит в системе, если температура а) выше и б) ниже найденного значения?

Ответ: 1191 К, а) идёт обратная реакция, б) идёт прямая реакция.

3.27. Определите, при какой температуре пойдёт реакция восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})}$ в стандартных условиях по реакции:



	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{FeO}_{(\text{т})}$	-265,0	60,7
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})}$	-1117,9	146,3
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,6	197,7
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,8	213,8

Ответ: 765 К.

3.28. Рассчитайте энтальпию и энтропию химической реакции в стандартных условиях: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$

Вычислите $\Delta_r G^\circ(298)$ и температуру, при которой равновероятны оба направления реакции.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	-824,2	87,4
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,7
$\text{Fe}_{(\text{т})}$	0	27,3
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-242	189

Ответ: 98,2 кДж; 142,1 Дж/К, 55,7 кДж; 690 К.

3.29. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции: $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, для которой известны $\Delta H^\circ = -198$ кДж и $\Delta S^\circ = -187$ Дж/К.

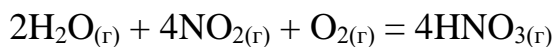
Ответ: 1059 К.

3.30. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции: $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{т})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$, для которой $\Delta H^\circ = 173$ кДж и $\Delta S^\circ = 176$ Дж/К.

Ответ: 983 К.

Пример

Известно, что при температуре менее 124 °С реакция:



идет самопроизвольно.

Определите знаки изменения энтальпии и энтропии для этой реакции.

Решение:

Данная реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ. Следовательно, энтропия уменьшается: $\Delta S < 0$

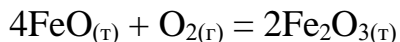
Для того чтобы реакция могла протекать в прямом направлении, необходимо либо $\Delta H < 0$, либо $\Delta S > 0$.

Можно сделать вывод, что в данном случае $\Delta H < 0$

Ответ: $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$.

Задания для самостоятельной работы

3.31. Известно, что при температуре 25 °С реакция:

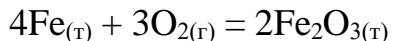


идет самопроизвольно.

Определите знаки изменения энтальпии и энтропии для этой реакции.

Ответ: $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$.

3.32. Известно, что при температуре 25 °С реакция:

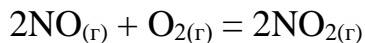


идет самопроизвольно.

Определите знаки изменения энтальпии и энтропии для этой реакции.

Ответ: $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$.

3.33. Известно, что при температуре 25 °С реакция:



идет самопроизвольно.

Определите знаки изменения энтальпии и энтропии для этой реакции.

Ответ: $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$.

Пример

Для реакции горения метиламина укажите, при каких температурах (низких, высоких или любых) справедливо утверждение $\Delta_r G^\circ_T < 0$.

Решение:

При горении метиламина протекает реакция:



Реакция протекает с увеличением количества газообразных веществ. Следовательно, энтропия увеличивается, $\Delta S > 0$.

Реакция экзотермическая, значит, энтальпия уменьшается, $\Delta H < 0$.

Таким образом, $\Delta_r G^\circ_T < 0$ при любых температурах.

Ответ: при любых температурах

Задания для самостоятельной работы

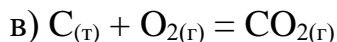
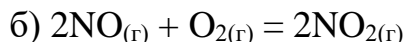
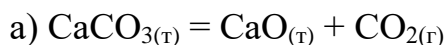
3.34. Для взаимодействия металлического железа с хлором с образованием твердого продукта укажите, при каких температурах (низких, высоких, любых) справедливо утверждение $\Delta_r G^\circ(T) < 0$.

Ответ: при низких температурах.

3.35. Для реакции кислорода с водородом с образованием газообразной воды укажите, при каких температурах (низких, высоких, любых) справедливо утверждение $\Delta_r G^\circ_T < 0$.

Ответ: при низких температурах.

3.36. Определите, как скажется повышение температуры на направление реакций



Ответ: а) способствует протеканию реакции, б) препятствует протеканию реакции, в) мало влияет на направление реакции.

3.37. Химическая реакция протекает с уменьшением энтальпии и увеличением энтропии. При какой температуре энергия Гиббса этой реакции будет иметь положительное значение?

Ответ: при всех температурах для реакции $\Delta_r G^\circ(T) < 0$.

3.38. По значениям ΔH и ΔS предложенных реакций, укажите какие из реакций и при каких температурах (высоких, низких или любых) могут протекать самопроизвольно.

а) $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} = 2\text{MgO}_{(\text{т})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$; $\Delta H^\circ(298) = 510 \text{ кДж}$; $\Delta S^\circ(298) = 891 \text{ Дж/К}$

б) $2\text{Fe}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{FeO}_{(\text{т})}$; $\Delta H^\circ(298) = -527,6 \text{ кДж}$; $\Delta S^\circ(298) = -145 \text{ Дж/К}$

в) $3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{O}_{3(\text{г})}$; $\Delta H^\circ(298) = 284,6 \text{ кДж}$; $\Delta S^\circ(298) = -137,4 \text{ Дж/К}$

Ответ: а) реакция идет при высоких температурах; б) реакция идет при низких температурах; в) не протекает.

3.39. Качественно оценив знак изменения энтропии, укажите при каких температурах (высоких, низких или любых) могут протекать реакции:

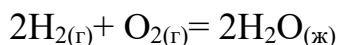
а) $\text{As}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{As}_2\text{O}_{5(\text{т})}$; $\Delta H^\circ(298) = -270,5 \text{ кДж}$

б) $2\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta H^\circ(298) = 163,02 \text{ кДж}$

в) $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{т})} = \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta H^\circ(298) = -36,69 \text{ кДж}$

Ответ: а) $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$, при низких температурах; б) $\Delta S < 0$, $\Delta H > 0$, реакция не идет; в) $\Delta S > 0$, $\Delta H < 0$, при любых температурах.

3.40. Изменение энергии Гиббса реакции:



равно $\Delta_r G^\circ(298) = -474,46 \text{ кДж}$. Не проводя термодинамические расчеты, определить, за счет какого фактора (энтальпийного или энтропийного) протекает эта реакция при 298 К и как будет влиять повышение температуры на протекание этой реакции.

Ответ: за счет энтальпийного фактора. Повышение температуры уменьшает выход воды, поскольку $T\Delta S^\circ < 0$.

4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Равновесное состояние – такое состояние системы, когда при постоянных внешних условиях параметры системы не изменяются во времени.

Необходимый (но недостаточный) признак **химического равновесия** – неизменность состава системы во времени при $V, T = \text{const}$ или $p, T = \text{const}$.

Энергия Гиббса для i -го вещества в стандартном состоянии:

$$\Delta G_i^\circ = \Delta H_i^\circ - TS_i^\circ \text{ (на 1 моль вещества)} \quad (4.1)$$

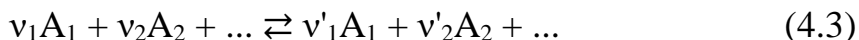
Энергия Гиббса для этого же вещества в условиях, отличных от стандартных, описывается уравнением:

$$\Delta G_i = \Delta G_i^\circ + RT \ln a_i \quad (4.2)$$

(a_i – активность i -го вещества).

Для жидкостей и твёрдых веществ $a_i = 1$, для газов $a_i = p_i$ (парциальное давление данного газообразного вещества), для веществ в растворах $a_i = c_i$ (молярная концентрация данного вещества в растворе); это справедливо, если давления и концентрации веществ невелики.

Если $T = \text{const}$, $p \neq \text{const}$, для реакции с участием газов



Изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G = \sum \nu_i \Delta G_i \text{ } (\nu_i \text{ «+» для продуктов, «-» для реагентов}) \quad (4.4)$$

Используя выражение для энергии Гиббса вещества в условиях, отличных от стандартных, получаем:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum \nu_i \ln p_i \quad (4.5)$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, следовательно:

$$\Delta G^\circ = -RT \sum \nu_i \ln p_i \quad (4.6)$$

Это выражение можно записать иначе:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{p_1^{\nu'_1} p_2^{\nu'_2} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots} \quad (4.7)$$

В состоянии химического равновесия состав системы, а, значит, парциальные давления газообразных участников реакции не изменяются во времени. Следовательно, постоянной величиной будет дробь:

$$\frac{p_1^{\nu'_1} p_2^{\nu'_2} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots} = \text{const} = K_p \quad (4.8)$$

Эту величину называют **константой равновесия**.

Подставив выражение для константы равновесия в выражение для энергии Гиббса реакции, получаем **уравнение изотермы химической реакции**:

$$\Delta G = RT \sum \nu_i \ln p_i - RT \ln K_p \quad (4.9)$$

Отсюда можно выразить константу равновесия через функции состояния системы:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ_T}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.10)$$

Аналогично, при использовании концентраций (c):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum v_i \ln c_i \quad (4.11)$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \sum v_i \ln c_i \quad (4.12)$$

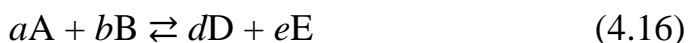
$$\text{то есть, } \Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (4.14)$$

Уравнение изотермы химической реакции записывается следующим образом:

$$\Delta G = RT \sum v_i \ln c_i - RT \ln K_c \quad (4.15)$$

Равновесные молярные концентрации обозначают с помощью квадратных скобок.

Для реакции



(a, b, d, e – стехиометрические коэффициенты),

условие химического равновесия участников реакции (исходных веществ и продуктов) имеет вид:

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \quad (4.17)$$

Константы равновесия K_c и K_p связаны между собой. Математическое выражение этой связи несложно получить, используя соотношение

$$p_i = c_i RT, \quad (4.18)$$

вытекающее из уравнения состояния идеальных газов

$$pV = nRT. \quad (4.19)$$

Если химическое равновесие является гетерогенными, концентрации компонентов несмешанных конденсированных (твёрдых и жидких) фаз в условии равновесия не включаются.

Например, для реакции:



условие равновесия имеет вид:

$$\frac{[E]^e}{[A]^a} = K_c \quad (4.21)$$

Если в системе при $p, T = \text{const}$ или при $V, T = \text{const}$ начинается химическая реакция



(a, b, d, e – стехиометрические коэффициенты),

происходит изменения количеств веществ (Δn_i) всех участников реакции. В общем случае, когда в системе первоначально присутствуют не только исходные вещества, но и продукты реакции, изменения количеств участвующих в реакции веществ определяются соотношениями:

$$\Delta n_A = n_A - n_A^0; \Delta n_B = n_B - n_B^0; \Delta n_D = n_D - n_D^0; \Delta n_E = n_E - n_E^0. \quad (4.23)$$

Поскольку в ходе реакции вещества расходуются и образуются в стехиометрических соотношениях, значения Δn_i связаны друг с другом посредством

$$\frac{-\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{-\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E} \quad (4.24)$$

Поэтому, задавшись одним из значений Δn_i (или n_i), можно найти количества всех остальных веществ в тот же момент времени.

Если реакция проводится при постоянном объёме, то вместо количеств веществ можно использовать их концентрации.

После установления химического равновесия, концентрации реагентов и продуктов будут взаимосвязаны через константу равновесия.

Если в начальный момент времени

$$\frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} < K_c, \quad (4.25)$$

для установления равновесия концентрации продуктов (D, E) должны повыситься, а концентрации реагентов (A, B) – понизиться. Реакция пойдёт в прямом направлении (до достижения равновесия).

Если в начальный момент времени

$$\frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} > K_c, \quad (4.26)$$

для установления равновесия концентрации продуктов (D, E) должны понизиться, а концентрации реагентов (A, B) – повыситься. Реакция пойдёт в обратном направлении (до достижения равновесия).

Поскольку константа равновесия связана с изменением энергии Гиббса, величину которой, в свою очередь, можно выразить через изменения энтальпии и энтропии, можно получить зависимость константы равновесия от температуры:

$$K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}} \quad (4.27)$$

Определив значения константы равновесия при различных температурах, можно найти не только изменение стандартной энергии Гиббса при этих температурах, но и значения изменений стандартных энтальпии и энтропии (мало зависящих от температуры для большинства химических реакций).

При этом достаточно знать значение константы равновесия при двух температурах.

Пример

При некоторой температуре в системе



равновесные концентрации веществ равны, соответственно, 0,04, 0,12 и 0,06 моль/л.

Рассчитайте K_c реакции.

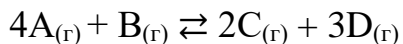
Решение:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{[0,12]^2[0,06]}{[0,04]^2} = 0,54$$

Ответ: 0,54.

Задания для самостоятельной работы

4.1. Рассчитайте константу равновесия реакции

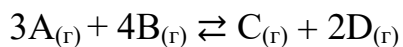


если известны (при $T = \text{const}$) равновесные концентрации веществ (моль/л).

[A]	[B]	[C]	[D]
0,05	0,21	0,94	0,77

Ответ: $3,1 \cdot 10^5$.

4.2. Рассчитайте константу равновесия реакции



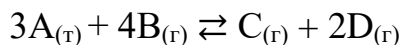
если известны (при $T = \text{const}$) равновесные концентрации веществ (моль/л).

[A]	[B]	[C]	[D]
0,05	0,21	0,94	0,77

Ответ: $1,1 \cdot 10^7$.

Пример

Рассчитайте константу равновесия гетерогенной реакции



если равновесные концентрации всех газообразных веществ равны 0,05 моль/л.

Решение:

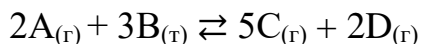
Для гетерогенных реакций, в которых при данной температуре среди реагентов и продуктов присутствуют, помимо газов, твёрдые или жидкие вещества, равновесные концентрации твёрдых и жидких веществ в выражение для константы равновесия не входят (активности твёрдых и жидких веществ принимают равной единице). В выражение для константы равновесия необходимо включить концентрации только газообразных веществ.

$$K_c = \frac{[D]^2[C]}{[B]^4} = \frac{[0,05]^2[0,05]}{[0,05]^4} = 20$$

Ответ: 20.

Задания для самостоятельной работы

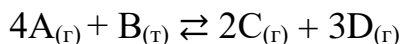
4.3. Рассчитайте константу равновесия гетерогенной реакции



если равновесные концентрации всех газообразных веществ равны 0,07 моль/л.

Ответ: $1,7 \cdot 10^{-6}$.

4.4. Рассчитайте константу равновесия гетерогенной реакции



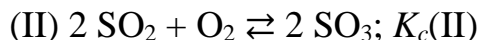
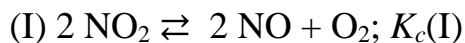
если известны (при $T = \text{const}$) равновесные концентрации реагентов и продуктов (моль/л).

[A]	[B]	[C]	[D]
0,05	21	0,94	0,77

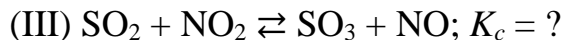
Ответ: $3,1 \cdot 10^5$.

Пример

Известны константы равновесия для реакций

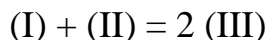


Определите константу химического равновесия для реакции



Решение:

Уравнения реакций, заданные в условии задачи, связаны между собой следующей линейной комбинацией:



Таким же образом связаны между собой энергии Гиббса этих реакций:

$$\Delta_r G^\circ(\text{I}) + \Delta_r G^\circ(\text{II}) = 2\Delta_r G^\circ(\text{III})$$

Стандартные энергии Гиббса можно выразить через константы соответствующих равновесий:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

Получим:

$$-RT \ln K_c(\text{I}) - RT \ln K_c(\text{II}) = -2RT \ln K_c$$

Таким образом,

$$K_c(\text{I}) K_c(\text{II}) = K_c^2$$

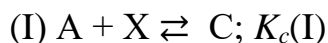
Теперь можно выразить искомую константу равновесия:

$$K_c = \sqrt{K_c(\text{I}) K_c(\text{II})}$$

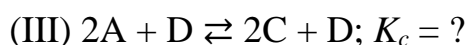
Ответ: $K_c = \sqrt{K_c(\text{I}) K_c(\text{II})}$.

Задания для самостоятельной работы

4.5. Известны константы равновесия для реакций



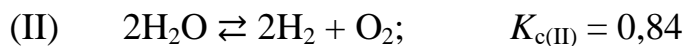
Определите константу химического равновесия для реакции



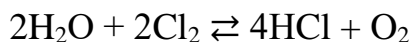
Ответ: $K_c = K_c(\text{I})^2 K_c(\text{II})$

4.6. При $T = \text{const}$ определены константы равновесия гомогенных реакций:



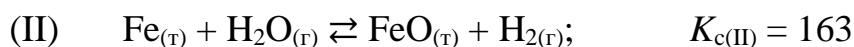
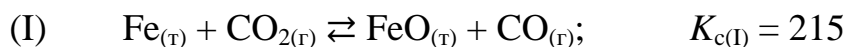


Рассчитайте $K_{\text{с}}$ процесса:

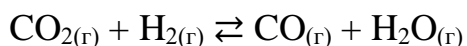


Ответ: 496.

4.7. При $T = \text{const}$ известны константы равновесия $K_{\text{с}}$ гетерогенных реакций:

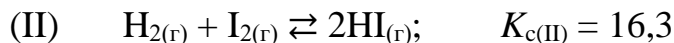
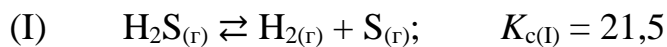


Рассчитайте $K_{\text{с}}$ процесса:

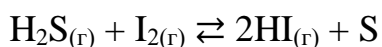


Ответ: 1,32.

4.8. При $T = \text{const}$ известны константы равновесия $K_{\text{с}}$ гомогенных химических реакций:



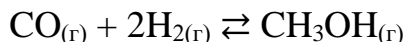
Рассчитайте $K_{\text{с}}$ процесса:



Ответ: 350.

Пример

Рассчитайте константу равновесия для реакции



при 500 К, если $\Delta_f G^\circ$ для $\text{CO}_{(\text{г})}$ и $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$ при 500 К равны – 155,41 кДж·моль⁻¹ и –134,20 кДж·моль⁻¹, соответственно.

Решение:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}) = -134,20 - (-155,41) = 21,21 \text{ кДж}$$

Если использовать $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К моль})$, изменение энергии Гиббса необходимо перевести в Дж.

$$\Delta_r G^\circ = 21210 \text{ Дж}$$

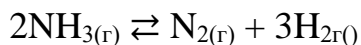
$$K_p = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = 6,1 \cdot 10^{-3}$$

Ответ: $6,1 \cdot 10^{-3}$.

Задания для самостоятельной работы

4.9. Аммиак обратимо диссоциирует на $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{N}_{2(\text{г})}$.

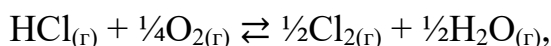
Вычислите константу равновесия для процесса диссоциации аммиака



при $T = 298 \text{ К}$, если $\Delta_f G^\circ(298, \text{NH}_3) = -16,64 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: 0,0012.

4.10. Пользуясь справочными данными, рассчитайте константу равновесия для реакции

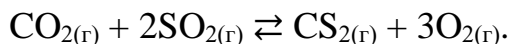


протекающей при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$).

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{HCl}_{(\text{г})}$	-92	187
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0	223
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-242	189

Ответ: 2490.

4.11. Вычислите константу равновесия при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$) для реакции



	$\Delta_r G^\circ(298)$, кДж·моль ⁻¹
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-394,4
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-300,1
$\text{CS}_{2(\text{г})}$	67,1
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0

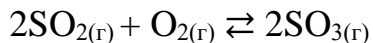
Ответ: 10^{-186} .

4.12. На основании термодинамических расчетов определите направление протекания реакции: $\text{MgO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при стандартных условиях. Рассчитайте константу равновесия при температуре 25°C .

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{MgO}_{(\text{к})}$	-602	27
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,7
$\text{Mg}_{(\text{к})}$	0	32,7
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-242	189

Ответ: Реакция идет в обратном направлении при стандартных условиях;
 10^{-60} .

4.13. Рассчитайте константу равновесия реакции



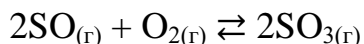
при 800 К.

Используя термодинамические величины, определите, возможна ли реакция при данной температуре.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-296,9	248,1
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205
$\text{SO}_{3(\text{г})}$	-395,2	256,2

Ответ: 943,8; т.к. $\Delta G < 0$, реакция возможна.

4.14. Рассчитайте константу равновесия для реакции

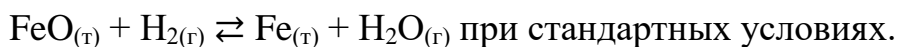


при 1230 К.

Известно, что изменения энтальпии и энтропии в этой реакции -198 кДж и -187 Дж·К $^{-1}$, соответственно.

Ответ: 0,044.

4.15. На основании термодинамических расчетов определите направление протекания реакции:



Рассчитайте константу равновесия при температуре 25°C.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{FeO}(\text{к})$	-266	57
$\text{H}_2(\text{г})$	0	131
$\text{Fe}(\text{к})$	0	27
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-242	189

Ответ: Реакция идет в обратном направлении при стандартных условиях;
 $1,6 \cdot 10^{-3}$.

Пример

Рассчитайте константу равновесия для реакции термического разложения NH_4Cl и давление аммиака при 400°C . Изменения энтальпии и энтропии в реакции считайте не зависящими от температуры.

	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})}$	$\text{HCl}_{(\text{г})}$	$\text{NH}_{3(\text{г})}$
$\Delta H^\circ(298)$, кДж/моль	-315	-92	-46
$\Delta S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)	95	187	192

Решение:

Поскольку

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) - T \Delta S^\circ(298),$$

по известным значениям $\Delta H^\circ(298)$ и $\Delta S^\circ(298)$ можно рассчитать изменение энергии Гиббса при указанной температуре.

Для реакции



$$\Delta H^\circ(298) = -92 - 46 - (-315) = 177 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ(298) = 187 + 192 - 95 = 284 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^\circ(T) = 177 - (400 + 273) 0,284 = -14 \text{ кДж}$$

Чтобы рассчитать константу равновесия, воспользуемся уравнением, связывающим её с изменением энергии Гиббса:

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 12,55$$

Для рассматриваемой реакции

$$K_p = p(\text{HCl}) p(\text{NH}_3), \text{ при этом } p(\text{HCl}) = p(\text{NH}_3).$$

Следовательно:

$$p(\text{NH}_3) = (K_p)^{0,5} = 3,54 \text{ атм}$$

Ответ: 12,55; 3,54 атм.

Задания для самостоятельной работы

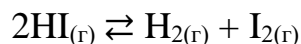
4.16. Рассчитайте константу равновесия для реакции термического разложения CaCO_3 и давление углекислого газа при 500°C ?

Изменения энтальпии и энтропии в реакции считайте не зависящими от температуры.

	$\text{CaCO}_{3(\text{т, ромб.})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{CaO}_{(\text{г})}$
$\Delta H^\circ(298)$, кДж/моль	-1207	-393,5	-635
$\Delta S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)	88	214	38

Ответ: $3,3 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-4}$ атм.

4.17. Рассчитайте константу равновесия для реакции термического разложения иодоводорода и парциальные давления H_2 , I_2 и HI в системе

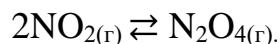


при $150^\circ C$, если общее давление равно 2 атм.

	$H_{2(г)}$	$I_{2(г)}$	$HI_{(г)}$
$\Delta H^\circ(298)$, кДж/моль	0	62,4	26,5
$\Delta S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)	130,7	260,7	206,6

Ответ: $5,1 \cdot 10^{-3}$; $p(H_2) = p(I_2) = 0,125$ атм, $p(HI) = 1,75$ атм

4.18. Рассчитайте константу равновесия и парциальные давления NO_2 и N_2O_4 в системе

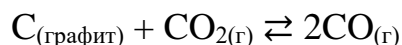


при $60^\circ C$, если общее давление равно 1 атм.

	$NO_{2(г)}$	$N_2O_{4(г)}$
$\Delta H^\circ(298)$, кДж/моль	33,2	11,1
$\Delta S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)	240,1	304,4

Ответ: 0,31; $p(N_2O_4) = 0,2$ атм, $p(NO_2) = 0,8$ атм.

4.19. Рассчитайте константу равновесия и парциальные давления CO и CO_2 в системе



при $800^\circ C$, если общее давление равно 1 атм.

	$C_{(графит)}$	$CO_{2(г)}$	$CO_{(г)}$
$\Delta H^\circ(298)$, кДж/моль	0	-393,5	-110,5
$\Delta S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)	5,7	213,8	197,7

Ответ: $K_p = 6,2$; $p(CO) = 0,876$ атм, $p(CO_2) = 0,124$ атм.

4.20. Рассчитайте константу равновесия для реакции термического разложения карбоната кальция и давление диоксида углерода при 800 К. Изменения энтальпии и энтропии в реакции считайте не зависящими от температуры.

	$CaCO_{3(т, \text{ триг.})}$	$CaO_{(т)}$	$CO_{2(г)}$
$\Delta H^\circ(298)$, кДж/моль	-1207	-635	-393
$\Delta S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)	93	40	214

Ответ: $5,3 \cdot 10^{-4}$, $5,3 \cdot 10^{-4}$ атм.

4.21. Определите $\Delta_r G^\circ(763)$ для реакции термического разложения карбоната магния, если давление диоксида углерода при этой температуре равно 79 гПа.

Ответ: 16,2 кДж.

Пример

Рассчитайте $\Delta_r G$ для реакции $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при температуре 460 К и общем давлении 1 атм, если смешать 6 моль FeO с 3 моль H_2 , 3 моль Fe и 6 моль H_2O .

Константа равновесия при заданной температуре $K_p = 0,0655$.

Решение:

Уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = RT \sum \nu_i \ln c_i - RT \ln K_c, \text{ или } \Delta G = -RT \ln K_c + RT \sum \nu_i \ln c_i$$

Отсюда:

$$\Delta_r G = -8,31 \cdot 460 \ln 0,0655 + 8,31 \cdot 460 \ln \frac{6 \cdot 9}{9 \cdot 3} = 13069$$

Так как использовано значение $R = 8,31$ Дж/(К моль), изменение энергии Гиббса получено в Дж.

Ответ: 13,07 кДж.

Задания для самостоятельной работы

4.22. Газообразный трифторид хлора при нагревании разлагается на монофторид хлора и фтор. Рассчитайте $\Delta_r G(800)$, если парциальные давления компонентов в смеси: $p(\text{ClF}_3) = 0,07$ атм, $p(\text{ClF}) = 0,5$ атм, $p(\text{F}_2) = 0,3$ атм. Укажите направление процесса.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{ClF}_{3(\text{г})}$	-157	282
$\text{ClF}_{(\text{г})}$	-50	218
$\text{F}_{2(\text{г})}$	0	203

Ответ: 707 кДж, в сторону реагентов.

4.23. Рассчитайте $\Delta_r G(800)$ для реакции термического разложения карбоната кальция, если парциальное давление диоксида углерода при этой температуре равно 204 Па.

Изменения энтальпии и энтропии в реакции считайте не зависящими от температуры.

	$\text{CaCO}_{3(\text{т})}$	$\text{CaO}_{(\text{т})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$
$\Delta H^\circ(298)$, кДж/моль	-1207	-635	-393
$\Delta S^\circ(298)$, Дж/(моль · К)	93	40	214

Ответ: 7831 Дж, в сторону реагентов.

Пример

В растворе первоначально содержалось 0,050 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 0,050 моль CH_3COOH , 0,015 моль H_2O , 0,030 моль эфира, При равновесии количество уксусной кислоты равно 0,025 моль. Определите K_c в этих условиях.

Решение:

Для решения подобных задач удобно использовать «табличный способ», заключающийся в последовательном заполнении ячеек таблицы:

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$+ \text{CH}_3\text{COOH}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	$+ \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
n_0 , моль	0,050	0,050	0,015	0,030
Δn , моль	x	x	x	x
$n_{\text{равн}}$, моль	$0,050 - x$	0,025	$0,015 + x$	$0,030 + x$

Для уксусной кислоты известно начальное количество вещества и количество вещества в состоянии равновесия. Отсюда можно найти изменение количества вещества для неё и других участников реакции:

$$x = 0,25 \text{ моль}$$

Теперь можно рассчитать количества веществ всех участников реакции в состоянии равновесия. Если выразить концентрации веществ через количества веществ:

$$c = n/V$$

и подставить в выражение для константы равновесия, то объем (V) сократится, и получится:

$$K_c = 0,040 \cdot 0,055 / (0,025 \cdot 0,025) = 3,52$$

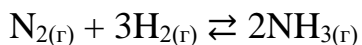
Ответ: 3,52.

Задания для самостоятельной работы

4.24. В результате взаимодействия 1,0 моля H_2 и 1,0 моля I_2 равновесная смесь содержит 1,5 моль HI . Вычислите K_c .

Ответ: 36.

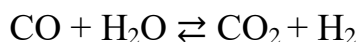
4.25. Рассчитайте константу равновесия реакции



если при некоторой температуре в реактор объемом 5 л введено 0,06 моль N_2 и 0,42 моль H_2 , а к моменту равновесия образовалось 0,04 моль аммиака.

Ответ: 0,1.

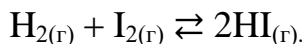
4.26. В системе



вычислите равновесные концентрации CO , H_2O и H_2 , если исходные концентрации CO и паров воды равны между собой и составляют 0,03 моль/л, а равновесная концентрация CO_2 равна 0,01 моль/л. Вычислите также константу равновесия.

Ответ: 0,02 моль/л, 0,02 моль/л, 0,01 моль/л, 0,25.

4.27. Реакция образования иодоводорода протекает по уравнению:



Исходные концентрации веществ составили:

$c_0(\text{H}_2) = 0,02$ моль/л; $c_0(\text{I}_2) = 0,04$ моль/л.

Известно, что в реакцию вступило 50% H_2 .

Вычислите константу химического равновесия.

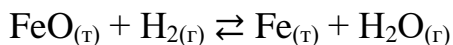
Ответ: 1,33.

4.28. При некоторой температуре в системе, в которой проходит термическое разложение триоксида серы, установились равновесные концентрации триоксида серы и диоксида серы, равные 0,04 и 0,12 моль/л, соответственно. Рассчитайте K_c .

Ответ: 0,54.

Пример

Определите, в каком направлении пойдет реакция



при $T = 460 \text{ К}$, если смешать 6 моль FeO с 3 моль H_2 , 3 моль Fe и 6 моль H_2O . Константа равновесия при этой температуре $K_p = 0,0665$.

Решение:

$$K_c = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_2]$$

Концентрации твёрдых веществ в условие равновесия не входят, концентрации газов можно выразить через их количества:

$$c = n / V$$

Если подставить эти величины в выражение для константы равновесия, объём сократится, поэтому вместо концентрации можно использовать количество вещества.

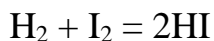
$$c(\text{H}_2\text{O}) / c(\text{H}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{H}_2) = 3 / 6 = 0,5 > 0,0665$$

Протекает обратная реакция

Ответ: в сторону реагентов.

Задания для самостоятельной работы

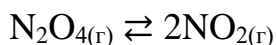
4.29. Для реакции



$K_c = 50$ при $444 \text{ }^\circ\text{C}$. Определите направление процесса, если исходная смесь имеет следующий состав: $c(\text{H}_2) = 0,02 \text{ моль/л}$, $c(\text{I}_2) = 0,05 \text{ моль/л}$, $c(\text{HI}) = 0,10 \text{ моль/л}$.

Ответ: В сторону реагентов.

4.30. Константа равновесия реакции



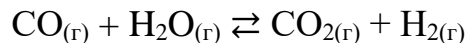
при 50°C равна 0,787.

Определите направление процесса при следующих исходных значениях парциальных давлений компонентов:

	$p(\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})})$	$p(\text{NO}_{2(\text{г})})$
1)	1 атм	1 атм
2)	4 атм	1,8 атм
3)	1,7 атм	1 атм

Ответ: 1) в сторону продуктов, 2) в сторону продуктов, 3) в сторону реагентов.

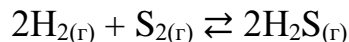
4.31. Для реакции



при 1500 К константа равновесия равна 0,31. Определите направление процесса, если парциальные давления реагентов и продуктов имеют следующие значения: $p(\text{CO}_{(\text{г})}) = 2$ атм, $p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = 6$ атм, $p(\text{CO}_{2(\text{г})}) = 4$ атм, $p(\text{H}_{2(\text{г})}) = 3$ атм.

Ответ: в сторону продуктов

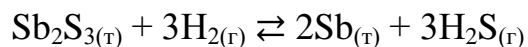
4.32. Для реакции



при 830 °С константа равновесия равна $2,63 \cdot 10^3$. Определите направление процесса при следующих значениях концентраций реагентов: 2,00 моль/л, 1,40 моль/л, 12,15 моль/л.

Ответ: в сторону реагентов.

4.33. Для реакции



при 713 К константа равновесия равна 0,429. Определите, в каком направлении будет протекать реакция при следующих исходных парциальных давлениях компонентов: $p(\text{H}_{2(\text{г})}) = 0,7$ атм, $p(\text{H}_2\text{S}_{2(\text{г})}) = 0,5$ атм.

Ответ: В сторону реагентов.

4.34. Определите, в каком направлении пойдет реакция



если исходные концентрации триоксида серы, диоксида серы и кислорода равны 0,04, 0,02 и 0,06 моль/л, соответственно. Константа равновесия $K_c = 0,54$.

Ответ: в сторону продуктов.

5. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Принцип Ле Шателье: любое воздействие на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, выражающееся в изменении одного из факторов, определяющих равновесие, вызывает в ней изменение, стремящееся ослабить это воздействие. Считают, что равновесие смещается в сторону продуктов, если для достижения нового состояния равновесия происходит расходование реагентов и образование продуктов, и в сторону реагентов – в обратном случае.

Влияние температуры. При изменении температуры сдвиг химического равновесия определяется знаком теплового эффекта химической реакции. В случае эндотермической реакции, то есть реакции, идущей с поглощением тепла, повышение температуры способствует ее протеканию, поскольку в ходе реакции температура понижается. В результате равновесие смещается вправо, концентрации продуктов увеличиваются, их выход растет. Если температура понижается, то наблюдается обратное: равновесие смещается влево (в сторону обратной реакции, протекающей с выделением тепла), концентрация и выход продуктов уменьшаются.

Для экзотермической реакции, наоборот, повышение температуры приводит к смещению равновесия влево, а понижение температуры – к смещению равновесия вправо.

Изменения концентраций продуктов и реагентов связаны с тем, что при изменении температуры изменяется константа равновесия реакции:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ_r}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5.1)$$

Определив константы равновесия при разных температурах, можно вычислить изменение энтальпии и энтропии реакции (считая, что эти величины не зависят от температуры); для этого надо решить систему двух уравнений с двумя неизвестными.

Влияние концентрации. Константа равновесия связывает концентрации реагентов и продуктов, следовательно, при изменении концентрации одного из участников реакции все другие концентрации тоже должны измениться так, чтобы при установлении нового равновесия соблюдался закон действующих масс. Для реакции



(a, b, d, e – стехиометрические коэффициенты)

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \quad (5.3)$$

Повышение концентрации продукта (что осуществляется, например, введением дополнительного количества этого газообразного вещества в систему при ее неизменном объеме) приводит к тому, что соотношение концентрация изменяется:

$$\frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} > K_c \quad (5.4)$$

Чтобы вернуться в состояние равновесия, концентрации продуктов должны понизиться, а концентрации реагентов – повыситься, т.е. равновесие сместится в сторону реагентов. При повышении концентрации реагента:

$$\frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} < K_c \quad (5.5)$$

равновесие сместится в сторону продуктов реакции.

Удаление того или иного вещества из системы (понижение его концентрации) дает обратный эффект. Введение в систему жидких или твердых веществ не вызовет смещения равновесия, поскольку их концентрации постоянны и не входят в условие равновесия.

Изменение концентраций реагентов и продуктов не оказывает влияния на константу химического равновесия.

Влияние давления. Давление оказывает заметное влияние на состояние химического равновесия только в тех случаях, когда хотя бы один из участников химической реакции является газообразным веществом. Повышение давления в таких системах сопровождается увеличением концентрации всех газообразных участников реакции.

Направление смещения равновесия определяется величиной Δv – разностью сумм стехиометрических коэффициентов для газообразных веществ в правой и левой частях стехиометрического уравнения.

Если в ходе прямой реакции количество газообразных веществ увеличивается ($\Delta v > 0$), то повышение давления приводит к смещению равновесия влево (количество газов уменьшается при обратной реакции).

Если в ходе реакции количество газообразных веществ уменьшается ($\Delta v < 0$), при повышении давления равновесие смещается вправо.

Если количества газообразных реагентов и продуктов равны между собой, изменение давления не приводит к смещению химического равновесия (хотя

само состояние равновесия при этом изменяется; так, при повышении давления концентрации всех газообразных участников реакции увеличиваются).

Следует отметить, что изменение давления не оказывает влияния на константу равновесия. Данное воздействие приводит к изменению парциальных давлений (и концентраций) газов, участвующих в реакции (и к нарушению определяемого законом действующих масс условия равновесия реакции). В соответствии с законом действующих масс парциальные давления газов должны измениться, что и вызывает смещение химического равновесия в ту или другую сторону.

Поэтому направление смещения равновесия при изменении давления не трудно определить и с помощью закона действующих масс, не прибегая к принципу Ле Шателье.

Введение инертного газа (вещества, не участвующего в данной реакции) при постоянном объеме не смещает химическое равновесие, так как концентрации и парциальные давления участников реакции при этом не изменяются.

Введение инертного газа при постоянном давлении влияет на состояние равновесия.

Чтобы давление сохранилось постоянным, при введении инертного газа объем системы должен возрасти. Это приводит к уменьшению концентраций газообразных участников реакции, а, следовательно, и их парциальных давлений. В результате эффект будет таким же, как при понижении давления в системе.

Добавление воды оказывает такое же влияние на равновесие в водном растворе, как введение инертного газа в равновесную газовую смесь при $p = \text{const}$: концентрации всех участников реакции понижаются, что и приводит к сдвигу равновесия вправо при $\Delta v > 0$ (вода, если она участвует в реакции, при определении Δv в расчет не принимается) и влево при $\Delta v < 0$.

Добавление реагента (продукта) в равновесную систему при постоянном объеме всегда приводит к смещению равновесия в прямом (обратном) направлении в соответствии с принципом Ле Шателье.

Обычно этим же принципом руководствуются и при введении одного из веществ в равновесную газовую систему при $p = \text{const}$.

Влияние катализатора. Катализатор не смещает химического равновесия, но ускоряет его достижение.

Пример

Степень диссоциации газообразного вещества А при 447 К при давлении 1 атм равна 0,535, а при 528 К и том же давлении 0,800. Найдите среднее значение теплового эффекта реакции $A_{(г)} \rightleftharpoons B_{(г)} + C_{(г)}$ при постоянном давлении в данном интервале температур. Какой является данная реакция: экзотермической или эндотермической?

Решение:

Сначала необходимо рассчитать константы равновесия при указанных температурах.

	A	\rightleftharpoons B	+ C
p_0 , моль	p_0	0	0
Δp , моль	αp_0	αp_0	αp_0
$p_{\text{равн}}$, моль	$p_0 - \alpha p_0$	αp_0	αp_0

Поскольку задано общее давление, можно найти начальное давление вещества А. В состоянии равновесия

$$p(A) + p(B) + p(C) = p_0 - \alpha p_0 + \alpha p_0 + \alpha p_0 = (\alpha + 1)p_0 = 1$$

Константа равновесия:

$$K_{T_1} = \frac{p(B)p(C)}{p(A)} = \frac{\alpha^2 p_0^2}{p_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Для 447 К:

$$K_{T_1} = 0,4$$

Для 528 К:

$$K_{T_2} = 1,78$$

Поскольку

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ_T}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

то, используя значения константы равновесия при двух температурах, получаем выражение:

$$\Delta H = R \frac{\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 36,17 \text{ кДж}$$

Реакция эндотермическая

Ответ: 36,17 кДж, эндотермическая.

Задания для самостоятельной работы

5.1. При 96,0 °С давление газообразного аммиака над моноаммиакатом хлорида лития равно 367 мм рт. ст., а при 109,2 °С – 646 мм рт. ст.

Определите стандартную энтальпию реакции разложения моноаммиаката хлорида лития и стандартную энтальпию образования моноаммиаката хлорида лития.

Известно, что $\Delta_f H^\circ_{298} (\text{NH}_3) = -46,17 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta_f H^\circ_{298} (\text{LiCl}) = 408,6 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: 50 кДж, –312 кДж.

5.2. Трифторид хлора при нагревании разлагается на монофторид хлора и фтор. При температуре 900 К степень диссоциации равна 0,891, а при 800 К – 0,601.

Вычислите стандартную энтальпию образования газообразного трифторида хлора, если общее давление в системе равно 1 атм.

Известно, что стандартная энтальпия образования газообразного монофторида хлора равна –50,0 кДж/моль.

Ответ: –167,7 кДж/моль.

5.3. Определите среднее значение энтальпии реакции разложения карбоната магния на диоксид углерода и оксид магния:



если парциальное давление диоксида углерода при 490 °С равно 79 кПа, а при 540 °С равно 966 кПа.

Ответ: 261 кДж.

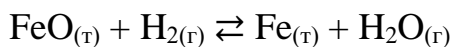
5.4. Степень диссоциации пентахлорида фосфора на трихлорид фосфора и хлор при 200 °С и общем давлении в системе равна 0,49, а при 250 °С и таком же давлении равна 0,80.

Рассчитайте среднее значение энтальпии реакции диссоциации пентахлорида фосфора на трихлорид фосфора и хлор.

Ответ: 71 кДж.

Пример

При $T = \text{const}$ состояние равновесия реакции



установилось при концентрациях газообразных H_2 и H_2O , равных 0,440 и 0,220 моль/л соответственно. Затем увеличили концентрацию H_2 на 0,200 моль/л. Рассчитайте новые равновесные концентрации H_2 и H_2O .

Решение:

Сначала надо рассчитать константу равновесия по исходным равновесным концентрациям:

$$K_c = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_2] = 0,22 / 0,44 = 0,5$$

Далее можно воспользоваться табличным способом решения. Начальная концентрация водорода равна $0,44 + 0,20 = 0,64$ моль/л, начальная концентрация газообразной воды равна 0,22 моль/л.

	$\text{FeO}_{(\text{т})}$	$+ \text{H}_{2(\text{г})}$	$\rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{т})}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
c_0 , моль/л		0,640		0,220
Δc , моль/л		x		x
$c_{\text{равн}}$, моль/л		$0,640 - x$		$0,220 + x$

Подставляя новые равновесные концентрации в выражение для константы равновесия, получаем:

$$K_c = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_2] = (0,220 + x) / (0,640 - x) = 0,5$$

Отсюда можно найти x :

$$0,220 + x = 0,320 - 0,5x$$

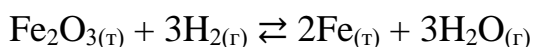
$$x = 0,1 / 1,5 = 0,067$$

С учётом округления, получаем новые равновесные концентрации водорода и воды: $[\text{H}_2] = 0,573$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,287$ моль/л. Можно отметить, что равновесие сместилось в сторону продуктов.

Ответ: 0,573 моль/л, 0,287 моль/л.

Задания для самостоятельной работы

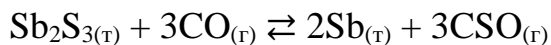
5.5. При $T = \text{const}$ состояние равновесия реакции



установилось при концентрациях газообразных H_2 и H_2O , равных 0,35 и 0,15 моль/л соответственно. Затем увеличили концентрацию водорода на 1,5 моль/л. Рассчитайте новые равновесные концентрации H_2 и H_2O .

Ответ: 1,4 моль/л, 0,6 моль/л.

5.6. При $T = \text{const}$ в реакторе объёмом 0,25 л состояние равновесия реакции



установилось при концентрациях газообразных веществ, равных 0,3 моль/л. Затем добавили 0,1 моль монооксида углерода. Рассчитайте новые равновесные концентрации газообразных веществ.

Ответ: 0,5 моль/л, 0,5 моль/л.

Пример

Равновесие в системе, где протекает химическая реакция



установилось при концентрациях пентахлорида фосфора, трихлорида фосфора и хлора, равных 1,0, 0,2 и 0,2 моль/л, соответственно. Затем давление в системе уменьшили в 2 раза за счёт увеличения объёма (температура постоянна). Рассчитайте новые равновесные концентрации участников реакции.

Решение:

Сначала необходимо рассчитать константу равновесия:

$$K_c = [\text{PCl}_3][\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5] = 0,04$$

После увеличения объёма в 2 раза все концентрации уменьшились в 2 раза. Принимаем их за начальные концентрации. Теперь можно воспользоваться табличным методом решения:

	$\text{PCl}_{5(\text{г})}$	$\rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{г})}$	$+ \text{Cl}_{2(\text{г})}$
c_0 , моль/л	0,5	0,1	0,1
Δc , моль/л	x	x	x
$c_{\text{равн}}$, моль/л	$0,5 - x$	$0,1 + x$	$0,1 + x$

В состоянии равновесия

$$K_c = (0,1 + x)^2 / (0,5 - x) = 0,04; 0,01 + 0,2x + x^2 = 0,02 - 0,04x$$

$$x^2 + 0,24x - 0,01 = 0; x_1 = 0,036, x_2 = -0,276$$

Первый корень удовлетворяет условию задачи, а второй – нет, так как в этом случае равновесные концентрации трихлорида фосфора и хлора должны стать отрицательными.

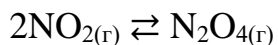
Новые равновесные концентрации:

$$[\text{PCl}_5] = 0,464 \text{ моль/л}, [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,136 \text{ моль/л}$$

Ответ: 0,464 моль/л, 0,136 моль/л, 0,136 моль/л; в сторону продуктов.

Задания для самостоятельной работы

5.7. Равновесие в системе, где протекает химическая реакция



установилось при концентрациях диоксида азота и тетраоксида диазота, равных 0,18 и 0,10 моль/л, соответственно.

Затем давление в системе уменьшили в 2 раза за счёт увеличения объёма (температура постоянна). Рассчитайте константу равновесия и новые равновесные концентрации участников реакции.

Ответ: 3,1, 0,112 моль/л, 0,039 моль/л

5.8. В реактор объёмом 7,25 л при некоторой температуре введена смесь 2,34 моль монооксида углерода и 1,17 моль хлора. К моменту наступления равновесия образовалось 0,65 моль COCl_2 . Определите константу равновесия.

После этого объём реактора был увеличен в 2 раза (температура постоянна). Рассчитайте количество COCl_2 в новых условиях равновесия.

Ответ: 5,37, 0,48 моль

6. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Электрическая работа W_z реакции, проводимой в гальваническом элементе в термодинамически обратимых условиях, определяется уравнением

$$W_z = nF\Delta\phi; \quad (6.1)$$

где n – перенесенное от восстановителя к окислителю число электронов, F – постоянная Фарадея, равна 96485 Кл/моль, $\Delta\phi$ – электродвижущая сила (ЭДС) системы (вольт). Часто для ЭДС обозначают как ΔE .

$$\Delta G = -W_z = -nF\Delta\phi \quad (6.2)$$

При самопроизвольном протекании окислительно-восстановительной реакции (ОВР)

$$\Delta G < 0, nF\Delta\phi > 0, \Delta\phi > 0, \quad (6.3)$$

следовательно, критерием самопроизвольного протекания ОВР является: $\Delta\phi > 0$, т.е. наличие электродвижущей силы (ЭДС).

Для сопоставления окислительно-восстановительной способности различных веществ на основании их электродных потенциалов необходимо проводить их измерение в стандартных условиях и по отношению к одному и тому же электроду, потенциал которого условно можно принять равным нулю.

В стандартных условиях стандартные значения, равные 1 моль/л, принимают концентрации всех участвующих в электродных процессах ионов. Кроме того, стандартные значения 101325 Па или 1 атм принимают парциальные давления всех участвующих в электродных процессах газов. Температуру поддерживают постоянной (чаще всего 298,15 К).

В качестве стандартного электрода сравнения с условным значением его потенциала $\phi^\circ = 0$ (при всех температурах) принят потенциал платинового водородного электрода, на котором протекает полуреакция восстановления



Диаграмма Латимера (ряд Латимера) представляет стандартные электродные потенциалы между различными формами одного элемента с разными степенями окисления. Электродные потенциалы на диаграмме Латимера связаны соотношением

$$n_3\phi^\circ_3 = n_1\phi^\circ_1 + n_2\phi^\circ_2 \quad (6.5)$$

где ϕ° – электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, а n – число электронов, которые участвуют в этом процессе восстановления для этой пары (обычно оно равно разнице степеней окисления данной сопряженных окислителя и восстановителя).

Для химических реакций $\Delta\varphi^\circ$ может быть рассчитано по справочным значениям стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций с участием окислителя ($\varphi^\circ_{\text{ок}}$) и восстановителя ($\varphi^\circ_{\text{вс}}$):

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вс}} \quad (6.6)$$

Если $\Delta\varphi^\circ > 0$ В, реакция в стандартных условиях протекает в прямом направлении, если $\Delta\varphi^\circ < 0$ В, то реакция идет в обратном направлении. Следует отметить, что условия могут быть стандартными только в первый момент (если разность стандартных потенциалов отлична от нуля). Как только начинается прямая или обратная реакция, концентрации реагентов и продуктов изменяются (не равны 1 моль/л), и условия перестают быть стандартными. Потенциал при этом тоже становится отличным от стандартного.

При постоянной температуре для окислительно-восстановительной реакции:



записанной уравнением в ионной форме, как и для любой химической реакции, применимо уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{(B\Phi_1)^b (O\Phi_2)^a}{(O\Phi_1)^a (B\Phi_2)^b} \quad (6.8)$$

где $(B\Phi_1)$, $(O\Phi_2)$, $(O\Phi_1)$, $(B\Phi_2)$ – начальные или текущие неравновесные концентрации окислительно-восстановительных сопряженных пар.

С учетом того, что $\Delta G = -nF\Delta\varphi$ и $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varphi^\circ$ где n – число переданных от восстановителя к окислителю электронов с учетом стехиометрических коэффициентов, a , b , c и d – стехиометрические коэффициенты перед окисленной и восстановленной формами окислителя и восстановленной и окисленной формами восстановителя соответственно, уравнение изотермы химической реакции может быть приведено к следующему виду:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(B\Phi_1)^b (O\Phi_2)^a}{(O\Phi_1)^a (B\Phi_2)^b} \quad (6.9)$$

Это **уравнение Нернста**. После подстановки значений констант ($R = 8,314 \text{ Дж/моль К}$, $F = 96485 \text{ Кл/моль}$) и замены натурального логарифма на десятичный, для $T = 298 \text{ К}$ это уравнение принимает вид:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{(B\Phi_1)^b (O\Phi_2)^a}{(O\Phi_1)^a (B\Phi_2)^b} \quad (6.10)$$

Множитель $\frac{0,0592}{n}$ имеет размерность «вольт» (В).

Если ОВР находится в состоянии термодинамического равновесия, ΔG и, соответственно, $\Delta \varphi$ равняется нулю, то:

$$\Delta \varphi^0 = \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[B\Phi_1]^e [O\Phi_2]^z}{[O\Phi_1]^a [B\Phi_2]^d} = \frac{0.0592}{n} \lg K_c = \varphi_{ок.}^0 - \varphi_{вс.}^0 \quad (6.11)$$

где $[B\Phi_1]$, $[O\Phi_2]$, $[O\Phi_1]$, $[B\Phi_2]$ – равновесные концентрации окислительно-восстановительных сопряженных пар, K_c – концентрационная **константа равновесия** ОВР.

Отсюда можно выразить уравнение:

$$\lg K_c = \frac{n\Delta \varphi^0}{0,0592} \quad (6.12)$$

позволяющее рассчитать константу равновесия любой окислительно-восстановительной реакции, для которой известно $\Delta \varphi^0$.

Это позволяет установить, что окислительно-восстановительная реакция практически необратима (константа равновесия значительно больше 1) при $\Delta \varphi^0 > 0,4$ В при любых начальных условиях. Аналогично, если $\Delta \varphi^0 < -0,4$ В, прямая реакция практически невозможна ни при каких условиях, но «до конца» протекает обратная реакция. Изменять направление и степень протекания таких реакций невозможно, в отличие от химически обратимых реакций, для которых $-0,4 < \Delta \varphi^0 < 0,4$ В.

Если окислительно-восстановительная реакция оказалась химически обратимой, более полному протеканию реакции способствует избыток одного или нескольких реагентов и вывод из сферы реакции её продуктов.

Пример

Электродвижущая сила (ЭДС) элемента Даниеля–Якоби $Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$ равна 1,102 В, если концентрации сульфата меди и цинка в разделенных диафрагмой растворах одинаковы, например, если каждая из них составляет 1 моль/л. Рассчитайте производимую таким элементом электрическую работу.

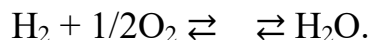
Решение:

$$W_э = nF\Delta \varphi = 212,7 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: 212,7 кДж/моль.

Задания для самостоятельной работы

6.1. Рассчитайте электрическую работу, производимую гальваническим водородо-кислородным элементом, в котором протекает реакция



ЭДС этого элемента равна 1,23 В.

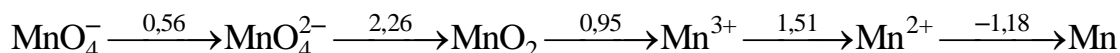
Ответ: 236 кДж/моль.

6.2. Рассчитайте электрическую работу, производимую гальваническим элементом $\text{Pb}|\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2||\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2|\text{Cu}$, если ЭДС этого элемента 0,48 В.

Ответ: 92 кДж/моль.

Пример

Определите величину $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$ по диаграмме Латимера в кислотной среде (рН 0):



Решение:

Электродные потенциалы на диаграмме Латимера связаны соотношением

$$n_3\varphi_3 = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2$$

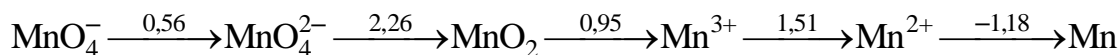
В данном случае:

$$\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = [\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) + 2\varphi^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)]/3 = 1,69 \text{ В}$$

Ответ: 1,69 В

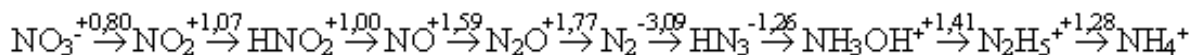
Задания для самостоятельной работы

6.3. Определите величину $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn})$ по диаграмме Латимера (рН 0):



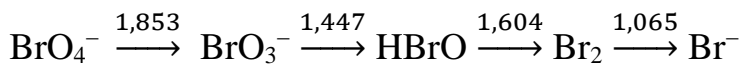
Ответ: 0,75 В

6.4. Определите величину $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO})$ по диаграмме Латимера (при рН 0):



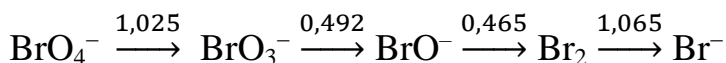
Ответ: 0,96 В.

6.5. Определите величину $\varphi^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$ по диаграмме Латимера (pH 0):



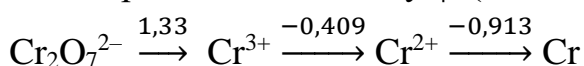
Ответ: 1,41 В.

6.6. Определите величину $\varphi^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-)$ по диаграмме Латимера (pH 14):



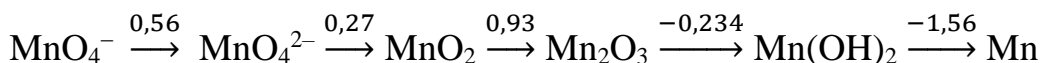
Ответ: 0,69 В.

6.7. Определите величину $\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{2+})$ по диаграмме Латимера (pH 0):



Ответ: 0,89 В

6.8. Определите величину $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$ (pH 14):



Ответ: 0,59 В.

Пример

Для окислительно-восстановительной пары иодат-ион/иод стандартный потенциал восстановления в щелочной среде равен 0,196 В. Рассчитайте значение стандартного потенциала для этой пары в кислотной среде.

Решение:

Для полуреакции: $\text{ОФ} + h\text{H}^+ + ne^- = \text{ВФ}$

в стандартных условиях $[\text{ОФ}] = [\text{ВФ}] = 1$ моль/л;

при этом стандартные концентрации иоднов среды также равны 1 моль/л:

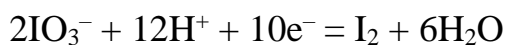
в кислотной среде $[\text{H}^+] = 1$ моль/л,

в щелочной среде $[\text{OH}^-] = 1$ моль/л, $[\text{H}^+] = 10^{-14}$ моль/л.

Используя уравнение Нернста, получаем:

$$\varphi^\circ_{\text{щел.}} = \varphi^\circ_{\text{кисл.}} - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{ВФ}]}{[\text{ОФ}][\text{H}^+]^h} = \varphi^\circ_{\text{кисл.}} - \frac{0,0592 \cdot 14 \cdot h}{n} = \varphi^\circ_{\text{кисл.}} - \frac{0,828 \cdot h}{n}$$

Для полуреакции



$h = 12, n = 10$

$$\varphi^\circ_{\text{кисл.}}(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 0,196 + 0,828(12/10) = 1,190 \text{ В}$$

Ответ: 1,190 В.

Задания для самостоятельной работы

6.9. Для окислительно-восстановительной пары $\text{BaO}_2 + \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O} + \text{Ba}^{2+}$ стандартный потенциал восстановления равен 2,369 В. Рассчитайте значение стандартного потенциала для пары $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O} / \text{OH}^- + \text{Ba}^{2+}$.

Ответ: 0,713 В.

6.10. Для окислительно-восстановительной пары $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$ стандартный потенциал восстановления равен 1,764 В. Рассчитайте значение стандартного потенциала для пары $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{OH}^-$.

Ответ: 0,936 В.

Пример

Определите, протекает ли в стандартных условиях реакция:



Известно, что $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,77 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{CuS}) = 0,42 \text{ В}$.

Решение:

В данной реакции окислителем является нитрат-ион, восстановителем – сульфид меди(II). Отметим, что в справочниках приводятся значения потенциалов восстановления окисленной формы, то есть на первом месте в окислительно-восстановительной паре всегда стоит окисленная форма (в том числе и для восстановителя).

Необходимо найти разность стандартных потенциалов для окислителя и восстановителя:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) - \varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{CuS})$$

$$\Delta\varphi^\circ = 0,77 - 0,42 = 0,35 \text{ В} > 0$$

В стандартных условиях реакция протекает в прямом направлении

Ответ: да.

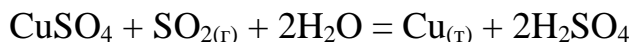
Задания для самостоятельной работы

6.11. Определите, протекает ли в стандартных условиях реакция:

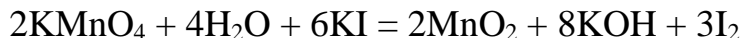


Известно, что $\varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,16 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$

Ответ: нет, в стандартных условиях протекает обратная реакция



6.12. Определите, протекает ли в стандартных условиях реакция:



Известно, что $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0,652 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ В}$

Ответ: да.

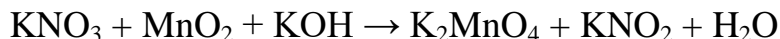
6.13. Уравняйте реакцию методом электронно-ионного баланса. Определите, протекает ли в стандартных условиях реакция:



Известно, что $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NH}_3) = -0,12 \text{ В}$, $\varphi^\circ([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}) = -1,26 \text{ В}$

Ответ: да.

6.14. Уравняйте реакцию методом электронно-ионного баланса. Определите, протекает ли в стандартных условиях реакция:



Известно, что $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 0,652 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,01 \text{ В}$

Ответ: да.

Пример

Какие галогениды могут быть окислены катионом Fe^{3+} в стандартных условиях?

Оф/Вф	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77
F_2/F^-	2,86
Cl_2/Cl^-	1,36
Br_2/Br^-	1,07
I_2/I^-	0,54

Решение:

Уравнение предполагаемой реакции: $2\text{X}^- + 2\text{Fe}^{3+} = \text{X}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$

Для каждого галогена следует рассчитать

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\circ(\text{X}_2/\text{X}^-)$$

Для фтора $\Delta\varphi^\circ = -2,09 \text{ В}$, реакция не протекает в стандартных условиях

для хлора $\Delta\varphi^\circ = -0,59 \text{ В}$, реакция не протекает в стандартных условиях

для брома $\Delta\varphi^\circ = -0,30 \text{ В}$, реакция не протекает в стандартных условиях

для иода $\Delta\varphi^\circ = 0,23 \text{ В}$, реакция протекает в стандартных условиях

Ответ: иодид-ион.

Задания для самостоятельной работы

6.15. Определите, какие из галогенид-ионов можно в стандартных условиях окислить в кислотной среде до галогена с помощью диоксида свинца.

Оф/Вф	φ° , В
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	1,46
F_2/F^-	2,86
Cl_2/Cl^-	1,36
Br_2/Br^-	1,07
I_2/I^-	0,54

Ответ: хлорид-ион, бромид-ион, иодид-ион.

6.16. Определите, какие из галогенид-ионов можно в стандартных условиях окислить в кислотной среде до галогена с помощью нитрита калия.

Оф/Вф	φ° , В
NO_2^-/NO	0,96
F_2/F^-	2,86
Cl_2/Cl^-	1,36
Br_2/Br^-	1,07
I_2/I^-	0,54

Ответ: иодид-ион.

6.17. Определите, какие из галогенид-ионов можно в стандартных условиях окислить в кислотной среде до галогена с помощью дихромата калия.

Оф/Вф	φ° , В
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
F_2/F^-	2,86
Cl_2/Cl^-	1,36
Br_2/Br^-	1,07
I_2/I^-	0,54

Ответ: иодид-ион, бромид-ион.

Пример

Определите, в какой среде – кислотной или щелочной – лучше протекает реакция между перманганат-ионом и пероксидом водорода (в стандартных условиях).

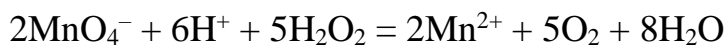
Оф/Вф	φ° , В
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,531
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	0,694
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	0,558
O_2/HO_2^-	-0,076

Решение:

Рассмотрим взаимодействие между перманганат-ионом и пероксидом водорода в кислотной среде.

Перманганат-ион восстанавливается до катиона марганца(2+), пероксид водорода окисляется до кислорода.

Уравнение реакции:



$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,531 - 0,684 = 0,847 \text{ В}$$

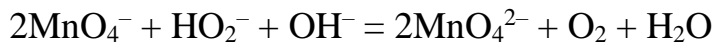
В щелочной среде изменяются формы участников реакции.

Перманганат-ион в щелочной среде восстанавливается до манганат-иона.

Пероксид водорода в щелочной среде теряет катион водорода и участвует в реакции в виде гидропероксид-иона

При этом, как и в кислотной среде, продуктом окисления является кислород.

Уравнение реакции:



$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) - \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = 0,558 + 0,076 = 0,634 \text{ В}$$

В первом случае разность потенциалов больше, следовательно, в кислотной среде реакция протекает лучше.

Ответ: в кислотной среде.

Задания для самостоятельной работы

6.18. Определите, в какой среде – кислотной или щелочной – лучше осуществляется переход $\text{Pb}^{\text{IV}} + \text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Pb}^{\text{II}} + \text{Cr}^{\text{VI}}$ (концентрации всех участников реакции равны 1 моль/л).

Оф/Вф	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	1,455
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,333
$\text{PbO}_2/[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	0,694
$\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	-0,165

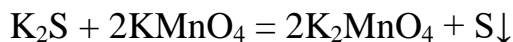
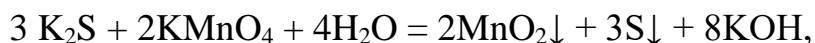
Ответ: в щелочной среде

6.19. Определите, в какой среде – кислотной или щелочной – лучше осуществляется переход $\text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ (в стандартных условиях).

Оф/Вф	$\varphi^\circ, \text{В}$
H^+/H_2	0
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$	-0,828
Zn^{2+}/Zn	-0,763
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}$	-1,255

Ответ: в кислотной среде.

6.20. Определите, в какой среде – кислотной, нейтральной или щелочной – лучше осуществляется реакция между сульфидом калия и перманганатом калия?



Оф/Вф	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{S}/\text{S}^{2-}, \text{H}^+$	0,14
$\text{S}/\text{S}^{2-}, \text{OH}^-$	-0,44
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+$	1,53
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}, \text{OH}^-$	0,56
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$	0,62

Ответ: в кислотной среде.

Пример

Рассчитайте потенциал для полуреакции восстановления селенат-аниона SeO_4^{2-} в селенит-анион SeO_3^{2-}



при концентрациях селенат- и селенит-ионов, равных 1 моль/л, и pH 9.

Решение:

По значению pH ($\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$) можно рассчитать концентрацию гидроксид-ионов:

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-14} / c(\text{H}^+) = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Далее необходимо использовать уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{c_{\text{SeO}_4^{2-}}}{c_{\text{SeO}_3^{2-}} c_{\text{OH}^-}^2} = -0,48 \text{ В}$$

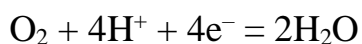
Ответ: $-0,48 \text{ В}$.

Задания для самостоятельной работы

6.21. Рассчитайте величину $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ при pH 1, $c(\text{MnO}_4^-) = 1 \text{ моль/л}$, $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,001 \text{ моль/л}$; $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,531 \text{ В}$.

Ответ: $1,472 \text{ В}$.

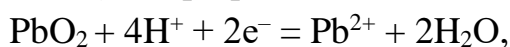
6.22. Рассчитайте значения потенциала полуреакции восстановления кислорода при pH 7 и pH 14, если при pH 0 потенциал полуреакции



равен $1,23 \text{ В}$.

Ответ: $0,817 \text{ В}$, $0,404 \text{ В}$.

6.23. Рассчитайте значения потенциала полуреакции восстановления оксида свинца(IV) при pH 5:



если $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л}$, а $\varphi^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,455 \text{ В}$.

Ответ: $0,889 \text{ В}$.

6.24. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для системы



если $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $c(\text{Cr}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, pH = 1,

$$\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,333 \text{ В.}$$

Ответ: 1,205 В.

Пример

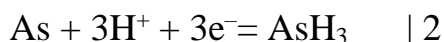
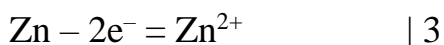
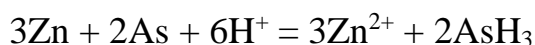
Рассчитайте, при каком максимальном значении рН цинк может восстанавливать мышьяк в растворе до арсина; $\varphi^\circ(\text{As}/\text{AsH}_3) = -0,608 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ В}$.

Решение:

Реакция начинает протекать, когда ΔG , а, следовательно, и $\Delta\varphi$, переходят через ноль.

Необходимо воспользоваться уравнением Нернста.

Для реакции



уравнение Нернста выглядит следующим образом:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})^3}{c(\text{H}^+)^6} = \Delta\varphi^\circ - \frac{0,059}{6} \cdot 6 \cdot \text{pH}$$

Концентрации нерастворимых веществ не включены.

При этом было учтено, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

По умолчанию $c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ моль/л}$

$$\Delta\varphi = \varphi^\circ(\text{As}/\text{AsH}_3) - \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,608 + 0,763 = 0,155 \text{ В}$$

Тогда

$$\text{pH} = 0,155 / 0,059 = 2,6$$

Ответ: 2,6.

Задания для самостоятельной работы

6.25. Считая концентрации всех ионов в растворе, кроме катионов водорода, равными 1 моль/л, определите, при каком максимальном рН дихромат калия может окислить в растворе иодид-ионы; $\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,333 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ В}$.

Ответ: 5,8.

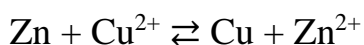
6.26. При каком максимальном рН раствора перманганат калия может окислить хлорид калия?

Концентрации всех веществ, кроме катионов водорода, примите равными 1 моль/л; $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,531 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ В}$.

Ответ: 1,6.

Пример

Используя значения стандартных электродных потенциалов, вычислите константу равновесия следующей реакции:



Решение:

Составляем уравнения электронно-ионного баланса:



Для реакции в стандартных условиях $\Delta\varphi^\circ$ можно рассчитать по формуле:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вс}}$$

Для данного пример:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Общее число электронов, принимающих участие в ОВР:

$$n = 2$$

Константа равновесия K_c окислительно-восстановительной реакции связана с окислительно-восстановительными потенциалами соотношением:

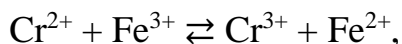
$$\lg K_c = \frac{n\Delta\varphi^\circ}{0,0592}$$

$$\lg K_c = \frac{n\Delta\varphi^\circ}{0,0592} = \frac{2 \cdot 1,1}{0,0592} = 37,16; K_c = 1,44 \cdot 10^{37}$$

Ответ: $K_c = 1,44 \cdot 10^{37}$.

Задания для самостоятельной работы

6.27. Рассчитайте $\Delta\varphi^\circ$ для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в водном растворе,



если известно, что $\varphi^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,407 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$.

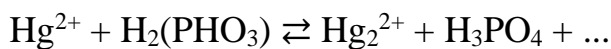
Вычислите значения константы равновесия для этой реакции.

Ответ: 1,177 В, $8,3 \cdot 10^{19}$.

6.28. Рассчитайте константу равновесия для реакции дисмутации тетраоксида диазота при pH 0; $\varphi^\circ(\text{HNO}_2/\text{N}_2) = 1,52 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{N}_2\text{O}_4/\text{N}_2) = 1,41 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{N}_2) = 1,21 \text{ В}$.

Ответ: $2,27 \cdot 10^{11}$.

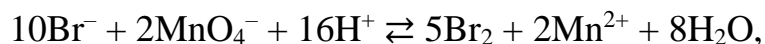
6.29. Допишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и расставьте коэффициенты:



Рассчитайте константу равновесия для этой реакции, если $\varphi^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}) = 0,92 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{H}_2(\text{P}\text{H}\text{O}_3)/\text{P}) = -0,50 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}) = -0,41 \text{ В}$.

Ответ: $3,2 \cdot 10^{40}$.

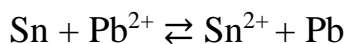
6.30. Рассчитайте $\Delta\varphi^\circ$ и константу равновесия для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в водном растворе:



если известно, что $\varphi^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,065 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,531 \text{ В}$.

Ответ: $0,466 \text{ В}$; $5,2 \cdot 10^{78}$.

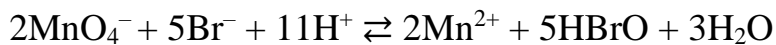
6.31. Используя значения стандартных электродных потенциалов, вычислите константу равновесия следующей окислительно-восстановительной реакции:



$\varphi^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,136 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ В}$

Ответ: $K_c = 3,07 \cdot 10^3$.

6.32. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции:



$\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{HBrO}/\text{Br}^-) = 1,33 \text{ В}$

Ответ: $K_c = 3,22 \cdot 10^{30}$.

Пример

При взаимодействии раствора хлорида меди(II) с металлической медью может происходить реакция:



Рассчитайте $\Delta_r G^\circ(298)$, константу равновесия и $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl})$, если $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ В}$, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Cu}_{(т)}$	0	33
$\text{CuCl}_{(т)}$	-136	87
$\text{Cu}^{2+}_{(р-р)}$	66	-96
$\text{Cl}^{-}_{(р-р)}$	-167	56

Решение:

Запишем уравнение реакции в ионном виде: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}$

Для этой реакции:

$$\Delta H^\circ(298) = 2(-136) - 66 + 2 \cdot 167 = -4 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ(298) = 2 \cdot 87 + 96 - 2 \cdot 56 - 33 = -125 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^\circ(298) = \Delta H^\circ(298) - 298 \Delta S^\circ(298) = -4 + 298 \cdot 0,125 = 33,25 \text{ кДж}$$

$$K_c = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-33250/(8,31 \cdot 298)} = 1,47 \cdot 10^{-6}$$

Известно, что $\Delta G^\circ(298) = -nF\Delta\varphi^\circ$

$$\text{Следовательно: } \Delta\varphi^\circ = -\Delta G^\circ(298) / nF = -33250 / 96500 = -0,345 \text{ В}$$

Можно также рассчитать $\Delta\varphi^\circ$ по уже вычисленной константе равновесия.

Поскольку

$$\lg K_c = \frac{n\Delta\varphi^\circ}{0,0592}$$

$$\Delta\varphi^\circ = 0,059 \lg K_c / n = 0,059 \lg(1,47 \cdot 10^{-6}) / 1 = -0,345 \text{ В}$$

Теперь найдём $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl})$

Рассмотрим диаграмму Латимера: $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{x} \text{CuCl} \xrightarrow{y} \text{Cu}$

Из условия задачи

$$\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = (x + y) / 2 = 0,337 \text{ В}$$

Для рассмотренной выше реакции конмутации (сопропорционирования):

$$\Delta\varphi^\circ = y - x = -0,345 \text{ В}; y = x - 0,345$$

Отсюда можно вычислить x :

$$x = 0,51; \varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}) = x = 0,51 \text{ В}$$

Ответ: -34,7 кДж, $1,47 \cdot 10^{-6}$, 0,51 В.

Задания для самостоятельной работы

6.33. При взаимодействии раствора хлорида железа(III) с сероводородом может происходить реакция:



Рассчитайте $\Delta_r G^\circ(298)$ и константу равновесия.

Вычислите $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, если $\varphi^\circ(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0,142 \text{ В}$, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{р-р})}$	-87	-111
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{р-р})}$	-46	-309
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	-21	193
$\text{S}_{(\text{т})}$	0	32
$\text{H}^{+}_{(\text{р-р})}$	0	0

Ответ: -131 кДж, $9,9 \cdot 10^{22}$, 0,82 В.

6.34. При взаимодействии дихромата калия с хлороводородной кислотой может происходить реакция:



Рассчитайте $\Delta_r G^\circ(298)$, константу равновесия и $\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$, если $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,359 \text{ В}$, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$.

	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{р-р})}$	-1492	271
$\text{Cl}^{-}_{(\text{р-р})}$	-167	56
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{р-р})}$	-236	-216
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0	223
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-286	70
$\text{H}^{+}_{(\text{р-р})}$	0	0

Ответ: -14 кДж, $3,0 \cdot 10^2$, 1,38 В.

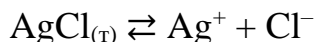
Пример

Рассчитайте стандартный потенциал серебряного электрода, опущенного в 1 М раствор хлорида калия, находящегося в равновесии с осадком хлорида серебра. Известно, что $\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$, $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Образование хлорокомплексов серебра не учитывайте.

Решение:

Для решения этой задачи необходимо использовать уравнение Нернста.

При этом следует учесть, что в данной системе имеется фазовое равновесие:



которое описывается константой равновесия – произведением растворимости

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

По условию задачи $[\text{Cl}^-] = 1$ моль/л, $[\text{Ag}^+] = \text{ПР} / [\text{Cl}^-]$

Тогда

$$\varphi^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \lg \{\text{ПР}(\text{AgCl})\} = 0,80 + 0,059 \lg(1,8 \cdot 10^{-10}) = 0,23 \text{ В}$$

Ответ: 0,23 В.

Задания для самостоятельной работы

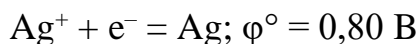
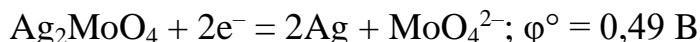
6.35. Рассчитайте стандартный потенциал медного электрода, опущенного в 1 М раствор хлорида калия, находящегося в равновесии с осадком хлорида меди(I). Известно, что $\varphi^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,50 \text{ В}$, $\text{ПР}(\text{CuCl}) = 1,2 \cdot 10^{-6}$. Образование хлорокомплексов меди(I) не учитывайте.

Ответ: 0,01 В.

6.36. Рассчитайте, каким станет стандартный потенциал для пары железо(III)/железо(II), если в систему добавить щёлочь до концентрации 1 моль/л. Известно, что $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$, $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 1,0 \cdot 10^{-15}$, $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3,8 \cdot 10^{-38}$.

Ответ: –0,55 В.

6.37. Вычислите $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)$ по стандартным потенциалам полуреакций



Ответ: $2,5 \cdot 10^{-11}$.

Пример

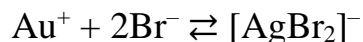
Рассчитайте стандартный потенциал для пары $[\text{AuBr}_2]^-/\text{Au}$, если известно, что $\varphi^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В}$, $\lg \beta_2 = 12,46$. При каком pH возможно окисление золота

кислородом ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$) в растворе с концентрацией бромид-иона, равной 1 моль/л? Стандартный потенциал $\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$.

Решение:

Для решения этой задачи необходимо использовать уравнение Нернста.

При этом следует учесть, что в системе имеется равновесие



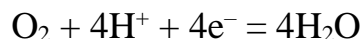
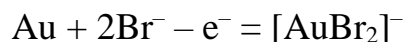
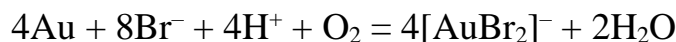
которое описывается константой равновесия – константой устойчивости (образования) комплекса

$$\beta_2 = \frac{[\text{AuBr}_2^-]}{[\text{Au}^+][\text{Br}^-]^2}$$

Тогда

$$\varphi^\circ([\text{AuBr}_2]^-/\text{Au}) = \varphi^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) - (0,059/n)\lg(\beta_2) = 0,96 \text{ В}$$

При окислении золота кислородом в присутствии бромид-ионов в кислотной среде должна протекать реакция:



Для протекания реакции необходимо, чтобы

$$\Delta\varphi \geq 0$$

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\circ([\text{AuBr}_2]^-/\text{Au}) = 1,23 - 0,96 = 0,27 \text{ В}$$

С учётом уравнения Нернста, которое для данной реакции выглядит следующим образом:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{0,059}{4} \lg \frac{1}{c(\text{H}^+)^4} = \Delta\varphi^\circ - \frac{0,059}{4} \cdot 4 \cdot \text{pH}$$

При этом было учтено, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, давление кислорода 1 атм, концентрация бромид-ионов 1 моль/л.

Отсюда

$$\text{pH} \leq 0,54 / 0,059 = 4,6$$

Ответ: $\leq 4,6$.

Задания для самостоятельной работы

6.38. Рассчитайте стандартный потенциал для пары $[\text{AgI}_2]^-/\text{Ag}$, если известно, что $\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$, $\lg\beta_2 = 11,74$. При каком pH возможен переход металлического серебра в раствор, содержащий иодид-ионы с концентрацией 1 моль/л? Стандартный потенциал $\varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ В}$.

Ответ: $\leq -1,8$.

6.39. Рассчитайте стандартный потенциал для пары $[\text{HgBr}_4]^{2-}/\text{Hg}$, если известно, что $\varphi^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В}$, $\beta_4 = 1 \cdot 10^{21}$. Определите, будет ли протекать реакция окисления ртути кислородом воздуха ($\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$) в присутствии бромоводородной кислоты в стандартных условиях.

Ответ: 0,23 В, да.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ардашникова Е.И., Мазо Г.Н., Тамм М.Е. // Вопросы и задачи к курсу неорганической химии: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 2000. – 96 с.
2. Коренев Ю.М., Григорьев А.Н., Желиговская Н.Н., Дунаева К.М. // Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями. М.: Мир, 2004 – 308 с.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. // Задачи по общей и неорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2004. – 383 с.
4. Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю., Логинова Г.П. // Общая и неорганическая химия в вопросах. М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. // Константы неорганических веществ. М.: Дрофа. 2006. – 685 с.
6. Михайлов В.А., Сорокина О.В., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н. // Химическое равновесие: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 197 с.
7. Савинкина Е.В., Давыдова М.Н., Сорокина О.В. // Стехиометрические расчеты. Расчеты по уравнениям реакций (учебно-методическое пособие). Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 2011. – 54 с.
8. Савинкина Е.В., Михайлов В.А., Киселёв Ю.М., Сорокина О.В., Аликберова Л.Ю., Давыдова М.Н. // Общая и неорганическая химия. Том 1. Законы и концепции / Под редакцией академика РАН А.Ю. Цивадзе. Учебник для высшей школы. М.: Лаборатория знаний, 2018. – 491 С.
9. Савинкина Е.В. Теоретические основы химии элементов [Электронный ресурс] // М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2019. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Савинкина Елена Владимировна, д.х.н., профессор, кафедра неорганической химии имени А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет

Давыдова Маргарита Николаевна, к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии имени А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет