

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\approx T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/моль·град. Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремление к упорядочению (H) и стремление к беспорядку (TS). При $p = \text{const}$ общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG , можно найти из соотношения

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1) = \Delta H - T\Delta S;$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Таблица 2

Стандартные изобарные потенциалы образования

ΔG_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
BaCO ₃	К	—1138,8	FeO	К	—244,3
CaCO ₃	К	—1128,75	H ₂ O	Ж	—237,19
Fe ₃ CO ₄	К	—1014,2	H ₂ O	Г	—228,59
BeCO ₃	К	—944,75	CO	Г	—137,27
CaO	К	—604,2	CH ₄	Г	—50,79
BeO	К	—581,61	NO ₂	Г	+51,84
BaO	К	—528,4	NO	Г	+86,69
CO ₂	Г	—394,38	C ₂ H ₂	Г	+209,20

Таблица 3

Стандартные абсолютные энтропии некоторых веществ

Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль·град	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль·град
C	Алмаз	2,44	NH ₃	Г	192,50
C	Графит	5,69	CO	Г	197,91
S	Ромб.	31,9	C ₂ H ₂	Г	200,82
FeO	К	54,0	O ₂	Г	205,03
H ₂ O	Ж	69,94	H ₂ S	Г	205,64
NH ₄ Cl	К	94,5	NO	Г	210,20
CH ₃ OH	Ж	126,8	CO ₂	Г	213,65

H ₂	Г	130,59	C ₂ H ₄	Г	219,45
Fe ₃ O ₄	К	146,4	Cl ₂	Г	222,95
CH ₄	Г	186,19	NO ₂	Г	240,46
HCl	Г	186,68	PCl ₃	Г	311,66
H ₂ O	Г	188,72	PCl ₅	Г	352,71
N ₂	Г	191,49			

Величина G называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль G потенциала или ΔG .

ΔG зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{x.p.} = \sum \Delta G_{обр}^{prod} - \sum \Delta G_{обр}^{ucx}.$$

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения любого потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG .

Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим, если $\Delta G > 0$ – процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия; при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta G = T\Delta S$.

Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых $\Delta H > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S > 0$, но $|T\Delta S| > |\Delta H|$ и тогда $\Delta G < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta G > 0$.

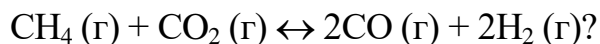
В табл. 2 и 3 даны стандартные изобарные потенциалы образования ΔG_{298}^0 и стандартные абсолютные энтропии S_{298}^0 некоторых веществ, значениями которых следует пользоваться при решении задач.

Пример 1. Что имеет большую энтропию: 1 моль кристаллического вещества или 1 моль его паров при той же температуре?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченного состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) имеют упорядоченное расположение и могут находиться лишь в некоторых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. 1 моль газа имеет гораздо больший объем, чем 1 моль кристалла, и возможность хаотичного движения

молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия моля паров вещества больше энтропии моля его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 2. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе

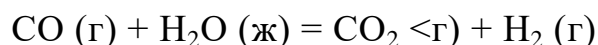


Решение. Для ответа на поставленный вопрос следует вычислить ΔG_{298}^0 прямой реакции. Значения ΔG_{298}^0 соответствующих веществ даны в табл. 2. Зная, что ΔG есть функция состояния и что ΔG для простых веществ, находящихся в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, равны нулю, находим ΔG_{298}^0 процесса:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= 2(-137,27) + 2(0) - (-50,79 - 394,38) = \\ &= + 170,63 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

То, что $\Delta G_{298}^0 > 0$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298 \text{ К}$ и равенстве давлений взятых газов 1 атм.

Пример 3. На основании стандартных теплот образования (табл. 1) и абсолютных стандартных энтропии веществ (табл. 3) вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



Решение. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; ΔH и ΔS - функции состояния, поэтому

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх}}^0 \quad \Delta S_{x.p.}^0 = \sum \Delta S_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исх}}^0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{x.p.}^0 &= (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = \\ &= + 2,85 \text{ кДж;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p.}^0 &= (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = \\ &= + 76,39 = 0,07639 \text{ кДж/моль-град;} \end{aligned}$$

$$\Delta G^0 = + 2,85 - 298 (0,07639) = - 19,91 \text{ кДж.}$$

Пример 4. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$; $\Delta H = +96,61 \text{ кДж}$.

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж/моль-град}$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия).

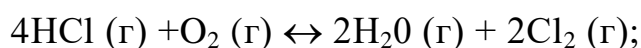
Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S; \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}$$

Следовательно, при температуре 696,5 К начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

101. Теплоты образования ΔH_{298}^0 оксида и диоксида азота соответственно равны +90,37 кДж и +33,85 кДж. Определите ΔS_{298}^0 и ΔG_{298}^0 для реакций получения NO и NO_2 из простых веществ. Можно ли получить эти оксиды при стандартных условиях? Какой из оксидов образуется при высокой температуре? Почему? *Ответ:* +11,94 Дж/моль·град; -60,315 Дж/моль·град; + 86,81 кДж; + 51,82 кДж.

102. При какой температуре наступит равновесие системы:

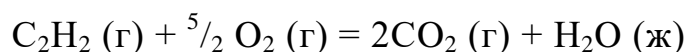


$$\Delta H = -114,42 \text{ кДж.}$$

Что является более сильным окислителем: хлор или кислород в этой системе и при каких температурах? *Ответ:* 891 К.

103. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$. Вычислите ΔG_{298}^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS_{298}^0 в этом процессе? *Ответ:* +24,19 кДж; +31,34 Дж/моль·град.

104. Реакция горения ацетилена протекает по уравнению



Вычислите ΔG_{298}^0 и ΔS_{298}^0 и объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции. *Ответ:* -1235,15 кДж; -216,15 Дж/моль·град.

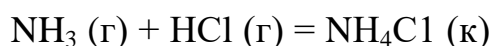
105. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS_{298}^0 для каждого

превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях. *Ответ:* а) 118,78 Дж/моль·град; б) –3,25 Дж/моль град.

106. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция, протекающая по уравнению $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$; $\Delta H = -2,85$ кДж. Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG_{298}^0 этой реакции. *Ответ:* + 19,91 кДж.

107. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$? Ответ мотивируйте, вычислив ΔG_{298}^0 прямой реакции. *Ответ:* –69,70 кДж.

108. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



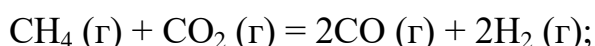
Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно? *Ответ:* –92,08 кДж.

109. При какой температуре наступит равновесие системы



Ответ: 385,5 К.

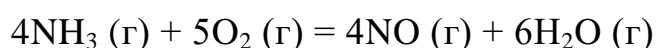
110. Эндотермическая реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода протекает по уравнению



$$\Delta H = + 247,37 \text{ кДж.}$$

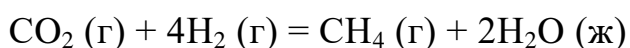
При какой температуре начнется - эта реакция? *Ответ:* 961,9 К.

111. Определите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению.



Вычисления сделайте на основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ.* –959,81 кДж.

112. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению

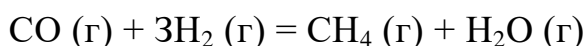


Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* $-130,86$ кДж.

113. Вычислите изменение энтропии в результате реакции образования аммиака из азота и водорода. При расчете можно исходить из S_{298}^0 соответствующих газов, так как ΔS с изменением температуры изменяется незначительно. Чем можно объяснить отрицательные значения ΔS ?
Ответ: $-198,26$ Дж/моль·град.

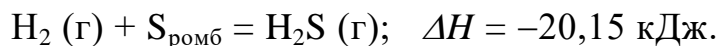
114. Какие из карбонатов: BeCO_3 , CaCO_3 или BaCO_3 можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG_{298}^0 реакций. *Ответ:* $+31,24$ кДж; $-130,17$ кДж; $-216,02$ кДж.

115. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



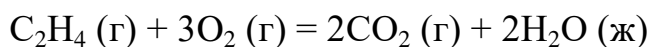
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* $-142,16$ кДж.

116. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению



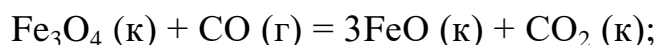
Исходя из значений S_{298}^0 соответствующих веществ определите ΔS_{298}^0 и ΔG_{298}^0 для этой реакции. *Ответ:* $+43,15$ Дж/моль·град; $-33,01$ кДж.

117. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* $-1331,21$ кДж.

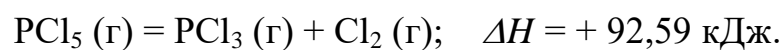
118. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению



$$\Delta H = +34,55 \text{ кДж.}$$

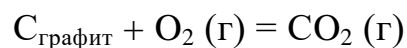
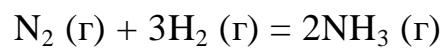
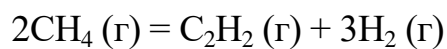
Ответ: $1102,4$ К.

119. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению



Ответ: 509 К.

120. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Почему в этих реакциях $\Delta S_{298}^0 > 0$; < 0 ; $\cong 0$? *Ответ:* 220,21 Дж/моль·град, -198,26 Дж/моль·град, 2,93 Дж/моль·град.