



Кубанский государственный университет

Буков Николай Николаевич

Неорганическая химия, часть 1

Факультет - химии и высоких технологий

Направление подготовки – 04.03.01 Химия (ОДО)

Курс - первый

Семестр - первый

Первый закон термодинамики, применение в химии: Закон Гесса, следствия из закона Гесса. Стандартное состояние вещества, стандартные энтальпии образования. Термохимические расчёты, основанные на законе Гесса, цикл Борна-Габера. Теплоёмкость веществ, зависимость теплового эффекта от температуры, теплоёмкость одно-, двух- и многоатомных идеальных газов, твердых тел, теоретическое объяснение правила Дюлонга и Пти. Понятие о равновесных процессах в химической термодинамике.

Самопроизвольное и несамопроизвольное протекание процессов. Второй закон термодинамики. Изменение энтропии в различных процессах (химическая реакция, нагревание вещества, фазовый переход). Третий закон термодинамики. Расчет абсолютных значений энтропии.

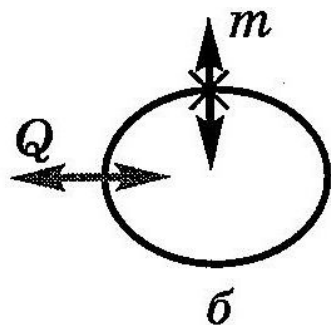
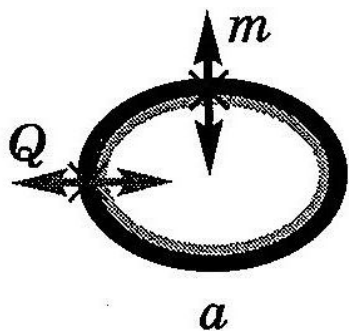
Критерии самопроизвольного протекания химических процессов в различных системах. Энергия Гиббса. Понятие о химическом потенциале. Термодинамический вывод закона действующих масс. Уравнение изотермы химической реакции. Зависимость константы равновесия от температуры. Принцип Ле Шателье.

Для установления возможности протекания химической реакции или фазового перехода не обязательно экспериментально проводить данный процесс. Ответ можно получить путем несложных расчетов не требующих особой математической подготовки.

При этом достаточно знания основ химической термодинамики и кинетики которые позволяют получить ответы на следующие вопросы:

1. Возможен ли данный процесс?
2. Если процесс возможен, то каков выход продуктов?
3. Как надо отрегулировать условия протекания процесса, чтобы увеличить выход продуктов реакции?

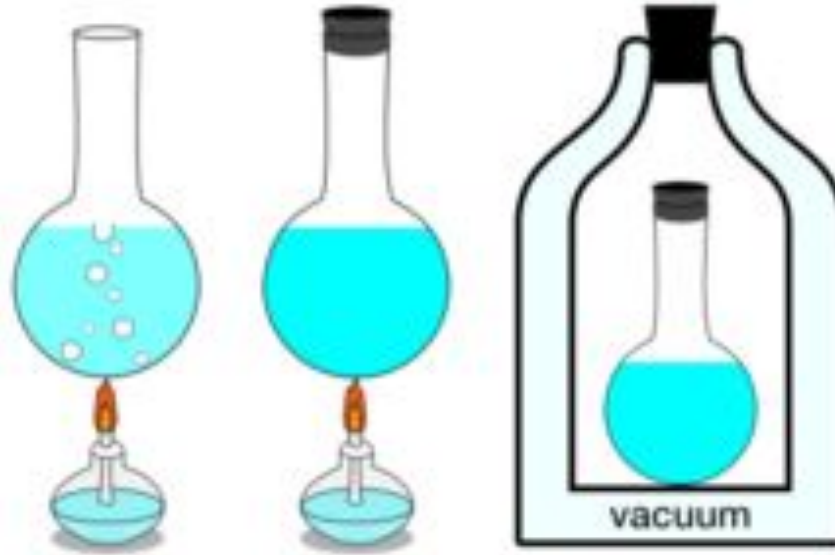
Химическая термодинамика, в частности, изучает энергетику химических реакций и фазовых переходов и направление протекания этих процессов в термодинамических системах.



1.1. Термодинамические системы: изолированная (а), закрытая (б) открыта (в)

- Я
- Главная характеристика любой термодинамической системы – внутренняя энергия U , которая определяется в основном кинетической энергией составляющих систему частиц (атомов, молекул, ионов, электронов, ядер и т. д.) и энергий их взаимодействия.
 - Строго говоря, абсолютное значение внутренней энергии не измерить, не рассчитать нельзя; можно только определить изменение внутренней энергии при переходе системы из начального состояния 1, в конечное 2:

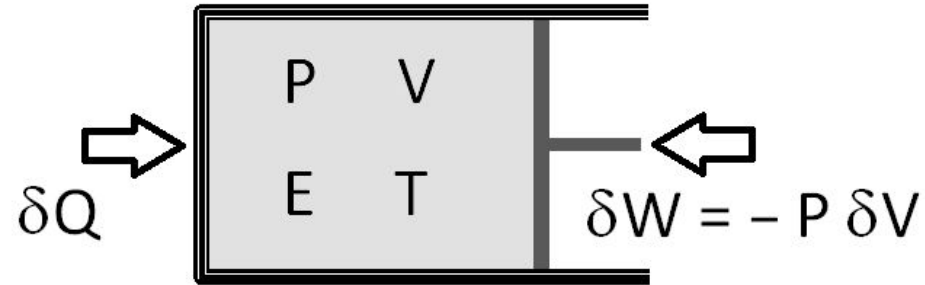
$$\Delta U = U_2 - U_1$$



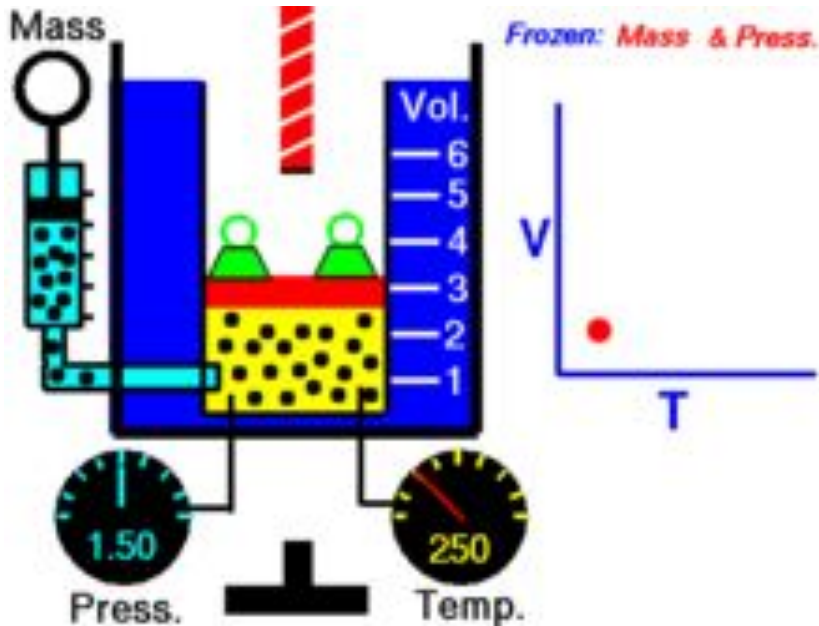
Жидкость в колбе без пробки — **открытая система**, границы образуют стенки колбы и поверхность раздела жидкость — атмосфера;

содержимое закрытой пробкой колбы — **закрытая система**, границы системы — стенки колбы и пробка;

содержимое помещённой в сосуд Дьюара и закрытой пробкой колбы — **изолированная система**



Простейшая закрытая термодинамическая система — газ в цилиндре с поршнем



Газ в цилиндре с поршнем — закрытая термодинамическая система; всё, что за пределами окрашенного жёлтым пространства, — внешняя среда

Наряду с внутренней энергией термодинамическую систему характеризует еще ряд параметров: не зависящие от количества вещества *интенсивные* параметры (температура T , давление P , мольная концентрация C) и зависящие от количества вещества *экстенсивные* параметры (например, объем V и масса m).

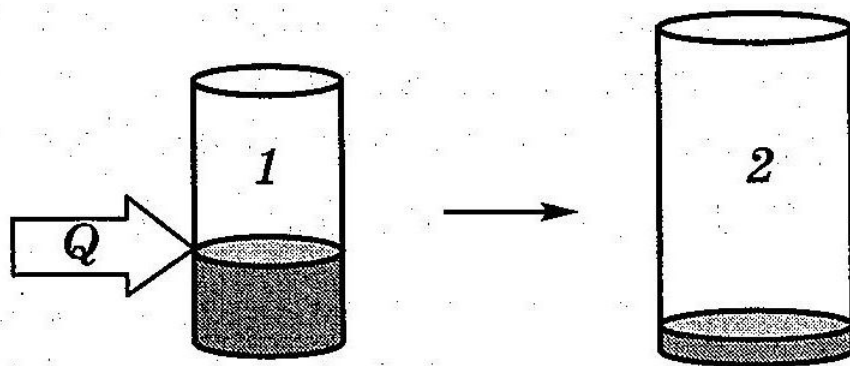


Рис. 1.2. Пример изменений, происходящих в системе при поглощении теплоты Q : 1 — начальное состояние; 2 — конечное состояние

теплота, сообщаемая системе извне, расходуется на увеличение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой:

$$Q = \Delta U + A + E + W \quad (1.3)$$

Это одна из формулировок *первого закона* термодинамики — частного случая всеобщего закона сохранения энергии.

Первое начало термодинамики (первый закон [термодинамики](#) (первый закон термодинамики)) — один из основных законов этой дисциплины, представляющий собой конкретизацию общефизического [закона сохранения энергии](#) (первый закон термодинамики) — один из основных законов этой дисциплины, представляющий собой конкретизацию общефизического закона сохранения энергии для [термодинамических систем](#) (первый закон термодинамики) — один из основных законов этой дисциплины, представляющий собой конкретизацию общефизического закона сохранения энергии для термодинамических систем, в которых необходимо учитывать [термические](#) (первый закон термодинамики) — один из основных законов этой дисциплины, представляющий собой конкретизацию общефизического закона сохранения энергии для термодинамических систем, в которых необходимо учитывать термические, [массообменные](#) (первый закон термодинамики) — один из основных законов этой дисциплины, представляющий собой конкретизацию общефизического закона сохранения энергии для термодинамических систем, в которых необходимо учитывать термические, массообменные и [химические процессы](#).

[1] - [Путилов К. А., Термодинамика, 1971](#), с. 39—40.

В форме закона сохранения (уравнения баланса энергии) первое начало используют в общем виде формулировка первого закона термодинамики будет звучать примерно так: [термодинамике потока](#) В форме закона сохранения (уравнения баланса энергии) первое начало используют в термодинамике потока и в [неравновесной](#) *Изменение внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое равно сумме количества теплоты, подведенной к системе извне и работе действующих на нее внешних сил.*

В равновесной термодинамике под первым законом термодинамики обычно подразумевают одно из следствий закона сохранения энергии, из чего проистекает отсутствие единообразия формулировок первого начала, используемых в учебной и научной литературе (И. А. Путилов и др. [Термодинамика](#) [1] — это один из основных законов этой дисциплины, представляющий собой конкретизацию общефизического закона сохранения энергии для термодинамических систем, в которых необходимо учитывать термические, массообменные и химические процессы).

Историческая справка

Первое начало термодинамики было сформулировано в середине [XIX века](#) Первое начало термодинамики было сформулировано в середине XIX века в результате работ немецкого учёного [Ю. Р. Майера](#) Первое начало термодинамики было сформулировано в середине XIX века в результате работ немецкого учёного Ю. Р. Майера, распространившего закон сохранения механической энергии сначала на термические (1842), а затем (1845) и на все немеханические явления, английского физика [Дж. П. Джоуля](#) Первое начало термодинамики было сформулировано в середине XIX века в результате работ немецкого учёного Ю. Р. Майера, распространившего закон сохранения механической энергии сначала на термические (1842), а затем (1845) и на все немеханические явления, английского физика Дж. П. Джоуля (1843), экспериментально обосновавшего новый закон, и немецкого физика [Г. Гельмгольца](#) (1847), который — не зная о работах Майера — распространил закон сохранения энергии на все её виды и сыграл решающую роль в том, что этот закон

Помимо рассмотренных выше функций в термодинамике используют величины, которые тождественны сумме нескольких термодинамических параметров. Так, функция состояния, называемая *энтальпией* H , равна сумме $H \equiv U + PV$.

При изобарных процессах ($P = \text{const}$) изменение энтальпии выражается уравнением:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

Если система при постоянном давлении P не совершает другой работы, кроме работы расширения, то изменение энтальпии равно теплоте Q_p :

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V = \Delta H$$

Раздел химической термодинамики, в котором изучают тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимией*.

В термохимических уравнениях *обязательно* указывается агрегатное состояние вещества и тепловой эффект реакции, как один из продуктов взаимодействия.

Необходимость указания агрегатного состояния веществ вызвана тем, что переход вещества из одного агрегатного состояния в другое сопровождается энергетическими затратами системы, например при конденсации водяного пара теплота выделяется: т.е. реакция экзотермическая – энергия системы понижается, энтальпия – отрицательная ($\Delta H < 0$)

Правила знаков для теплоты и работы

В научной и учебной литературе можно встретить варианты математического выражения для первого начала термодинамики, отличающиеся знаками (+ или -) перед количеством теплоты Q и работой W .

Отличия эти связаны с соглашениями, называемыми *правилами (системами) знаков для теплоты и работы*.

В термохимии мы будем придерживаться следующих положений:

1. Если $Q > 0$, то это означает, что теплота к системе *подводится* и реакция эндотермичная.
2. Если $Q < 0$, то это означает, что теплота от системы *отводится* и реакция экзотермичная.
3. Если $Q = 0$, то система или не обменивается теплотой с окружающей средой по одной из причин: либо она находится с ней в состоянии термодинамического равновесия, либо является адиабатически изолированной, или находится в состоянии стационарного теплообмена.

По сути, 1-й закон термодинамики представляет собой закон сохранения энергии. ***То есть энергия в замкнутой системе не исчезает и не берется из ниоткуда, она сохраняется, лишь меняя форму.***

Первый закон термодинамики, применение в химии: Закон Гесса, следствия из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, является количественной мерой изменения энтальпии системы ΔH :

$$Q_p = \Delta H$$

Энтальпия системы (H) – это тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении ($Q_p = \Delta H$). Как для любой функции состояния, для энтальпии системы нельзя определить абсолютное значение, а можно определить только изменение в ходе процесса ($\Delta H = H_1 - H_2$).

Для стандартных условий ($P = 101325 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$) ΔU^0 и ΔH^0 любого вещества – справочные величины.

Для реакции общего вида: $aA + bB = cC + dD + \Delta H^0_{\text{реакции}}$

изменение энтальпии реакции при стандартных условиях равно:

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = (c\Delta H^0_C + d\Delta H^0_D) - (a\Delta H^0_A + b\Delta H^0_B).$$

В случае экзотермической реакции $\Delta H < 0$ (система отдаёт теплоту во внешнюю среду), а в случае эндотермической, идущей с поглощением теплоты системой, $\Delta H > 0$.

Стандартное состояние вещества Когда идет речь об энтальпии вещества, необходимы сведения о температуре, давлении и физическом состоянии этого вещества. Обычно энтальпии веществ сравнивают в их *стандартных состояниях*:

стандартное состояние вещества относится к чистому веществу, находящемуся в точно определенном состоянии (твердом, жидком, газообразном) при давлении 1 атм.

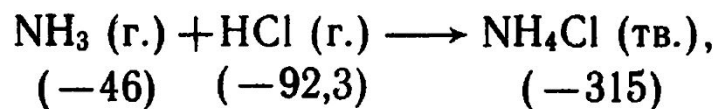
Изменения стандартной энтальпии при стандартных условиях Значение изменения энтальпии зависит от температуры, физических состояний (тв., ж., г.) реагентов и продуктов, давления газообразных реагентов и продуктов, и концентраций растворов. Изменения энтальпии, следовательно, относятся к стандартным условиям, их обозначают через ΔH_T° , указывая изменение энтальпии при температуре T .

Стандартные условия для газа — это давление в 1 атм, для растворов — концентрация, равная единице (единичная концентрация), для веществ — их обычные физические состояния при определенной температуре; последнее обстоятельство должно соблюдаться. Если температура не указана, т. е. записано ΔH° , то это означает, что $T = 298 \text{ К}$ (25°С).

Итак, ΔH обозначает теплоту, поглощенную при постоянном давлении, а ΔH° — при стандартных условиях.

ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Определение ΔH_p° Изменение стандартной энтальпии химической реакции может быть рассчитано из стандартных энтальпий образования всех продуктов и реагентов, принимающих в ней участие. Например, для взаимодействия аммиака и хлороводорода:



где цифры в скобках — стандартные энтальпии образования, кДж·моль⁻¹, стандартная энтальпия реакции такова:

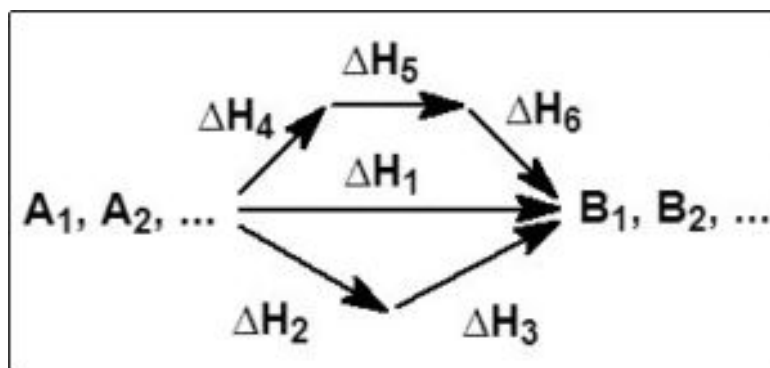
$$\Delta H_p^\circ = (-315) - (-46) - (-92,3) = -177 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Знак минус означает, что реакция экзотермична.

Стандартная энтальпия реакции зависит только от различия стандартных энтальпий реагентов и продуктов и не зависит от пути протекания реакции. Это сформулировано в законе Гесса (1840 г.):

По **закону Гесса**, энтальпия необратимой реакции, протекающей при постоянных давлении и объёме, не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Иными словами, энтальпия реакции, протекающей в указанных условиях, зависит только от вида или состояния исходных реагентов и продуктов реакции и не зависит от пути процесса.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Из закона Гесса следует два важных следствия.

Первое следствие.

Энтальпия (тепловой эффект) химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то энтальпию реакции называют *стандартной* и обозначают ΔH° или ΔH°_{298} . Верхний индекс отвечает стандартному давлению (101,3 кПа), нижний индекс соответствует стандартной температуре, принятой по международному соглашению равной 298 К.

Величина стандартной энтальпии реакции соответствует разности между энтальпиями исходного и конечного состояний реакции:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{кон.}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{исх.}}$$

Энтальпия конечного состояния определяются суммой стандартных энтальпий (теплот) образования веществ, получившихся в результате реакции. Энтальпия начального состояния определяется суммой стандартных энтальпий (теплот) образования веществ, вступающих в химическую реакцию.

Стандартной энтальпией образования вещества называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля этого вещества из простых веществ при стандартных условиях ($P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К).

Она измеряется в кДж/моль.

Теплота образования простого вещества, в наиболее устойчивой при стандартных условиях форме, принимается равной 0.

Например, стандартная энтальпия реакции: $aA + bB = cC + dD$

определяется по формуле: $\Delta H^0_{\text{реакции}} = (c\Delta H^0_{\text{C}} + d\Delta H^0_{\text{D}}) - (a\Delta H^0_{\text{A}} + b\Delta H^0_{\text{B}})$

где ΔH^0 – стандартная энтальпия образования соединения, значение которой приводится в соответствующих таблицах.

Второе следствие.

Энтальпия (тепловой эффект) химической реакции равна сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции (с учетом коэффициентов):

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^0_{\text{сгор. кон.}} - \sum \Delta H^0_{\text{сгор. исх.}}$$

Стандартная энтальпия сгорания (теплота сгорания) ($\Delta H^0_{\text{сгор.}}$) – это теплота, выделяющаяся при сгорании 1 моль вещества в кислороде при стандартных условиях с образованием оксида элемента в высшей степени окисления.

Теплоты сгорания негорючих веществ равны нулю.

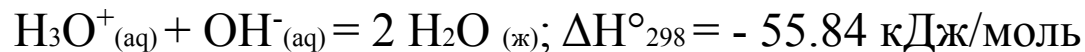
Данные по величинам стандартных энтальпий образования и сгорания многих веществ приводятся в справочных термодинамических таблицах.

Закон Гесса используется для расчета тепловых эффектов и изменения энтальпии химических реакций.

Два следствия из основного закона термохимии делают термохимические уравнения аналогичными математическим, т.е.;

В термохимических уравнениях реакций можно переносить члены из одной части в другую, почленно складывать, вычитать и сокращать формулы химических соединений. Однако, при этом следует учитывать коэффициенты в уравнениях реакций и агрегатное состояние веществ.

Так, энтальпия нейтрализации определяется реакцией:



В стандартных условиях, независимо от того, какая сильная кислота и какое сильное основание взяты в качестве реагентов, энтальпия реакции нейтрализации всегда имеет одинаковое значение.

Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ — теплота, поглощенная при образовании 1 моль вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в стандартных состояниях. Например, стандартную энтальпию образования хлорида натрия рассчитывают для реакции между твердыми молекулами натрия и газообразными молекулами хлора: Na (тв.) и Cl₂ (г.).

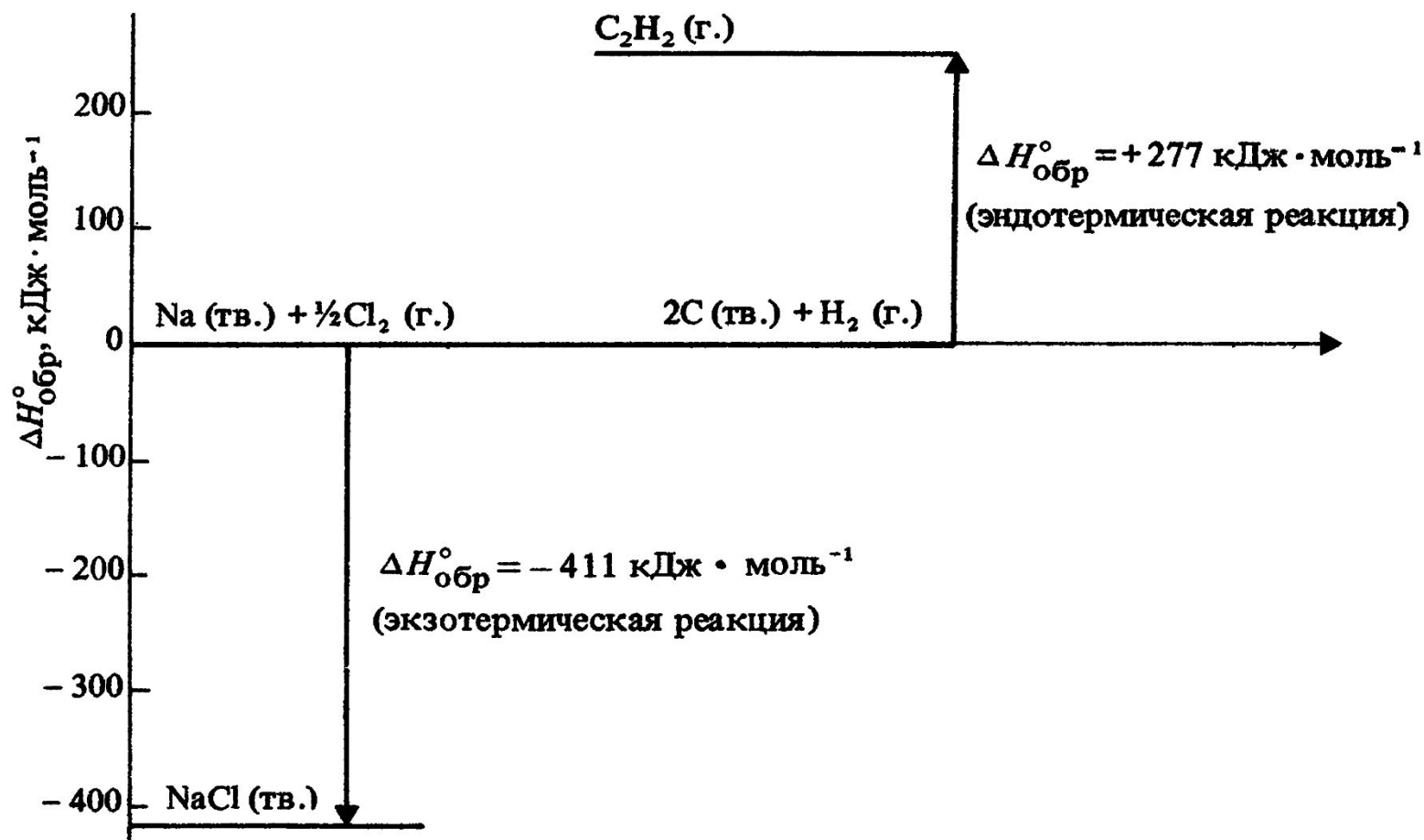


Рис. 10.2. Стандартная энтальпия образования

Из определения следует, что стандартные энтальпии образования всех простых веществ, находящихся в стандартных состояниях, принимаются равными нулю. На рис. 10.2 показано, каким образом значение $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ может быть отрицательным (для NaCl) или

Значение $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ для простых веществ равно нулю

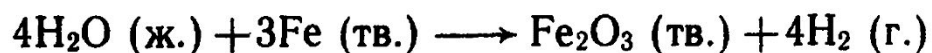
положительным (для C_2H_2). Если поглощенная энтальпия отрицательна, т. е. она выделяется, то реакция экзотермична.

Другие определения *Стандартная энтальпия сгорания* $\Delta H_{\text{ст}}^{\circ}$ — теплота, поглощаемая при полном сгорании 1 моль вещества в атмосфере кислорода при 1 атм. Поскольку в подобной реакции теплота обычно выделяется, значение $\Delta H_{\text{ст}}^{\circ}$ отрицательно.

Стандартная энтальпия гидрогенизации $\Delta H_{\text{г}}^{\circ}$ — теплота, поглощаемая в реакции превращения 1 моль ненасыщенного соединения в насыщенное в атмосфере водорода при 1 атм.

Стандартная теплота нейтрализации $\Delta H_{\text{н}}^{\circ}$ — теплота, поглощаемая в реакции взаимодействия кислоты и основания с образованием 1 моль H_2O при стандартных условиях.

Стандартная энтальпия реакции ΔH_p° — теплота, поглощаемая при 1 атм при взаимодействии определенного числа моль реагентов, задаваемого уравнением реакции. В реакции



нет оснований относить стандартную энтальпию к 1 моль железа или пара, или оксида Fe_2O_3 . Напротив, ее относят целиком к реакции, как она записана, т. е. к 4 моль пара и 3 моль железа.

Стандартная энтальпия растворения $\Delta H_{\text{раств}}^\circ$ — теплота, поглощаемая при растворении 1 моль вещества при 1 атм в определенном количестве растворителя, например, в 100 г или 1000 г, или в «неопределенном» количестве растворителя, т. е. объем его столь велик, что дальнейшее разбавление не сказывается на изменении значения теплоты.

Стандартная энтальпия атомизации $\Delta H_{\text{ат}}^\circ$ — энтальпия, поглощаемая при разложении вещества с образованием 1 моль атомов в газовой фазе при 1 атм.

Типовые расчеты

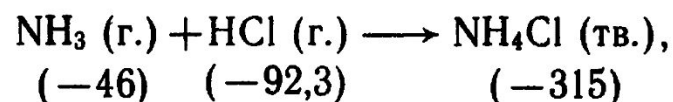
- Вычисление стандартных теплот (энтальпий) образования веществ по тепловым эффектам реакций и тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования реагирующих веществ.
- Расчет теплового эффекта реакции по стандартным теплотам сгорания реагирующих веществ.
- Расчеты, основанные на взаимосвязи внутренней энергии и энтальпии.

Таблица 1.1. Названия изменения энтальпий в некоторых процессах

Процесс	Название изменения энтальпии
$\text{NaCl(т)} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{г}) + \text{Cl}^-(\text{г})$	Энергия кристаллической решетки хлорида натрия
$\text{Na(т)} \rightleftharpoons \text{Na(г)}$	Энергия атомизации натрия
$\text{Na(г)} - \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{г})$	Потенциал ионизации атома натрия
$\text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{г})$	Энергия диссоциации молекулы хлора
$\text{Cl}(\text{г}) + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{г})$	Энергия сродства к электрону атома хлора
$\text{Na}^+(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{р-р})$	Энергия гидратации иона натрия
$\text{CO(г)} \rightleftharpoons \text{C(г)} + \text{O(г)}$	Энергия связи С—О в молекуле СО

ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Определение ΔH_p° Изменение стандартной энтальпии химической реакции может быть рассчитано из стандартных энтальпий образования всех продуктов и реагентов, принимающих в ней участие. Например, для взаимодействия аммиака и хлороводорода:



где цифры в скобках — стандартные энтальпии образования, кДж·моль⁻¹, стандартная энтальпия реакции такова:

$$\Delta H_p^\circ = (-315) - (-46) - (-92,3) = -177 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Знак минус означает, что реакция экзотермична.

Стандартная энтальпия реакции зависит только от различия стандартных энтальпий реагентов и продуктов и не зависит от пути протекания реакции. Это сформулировано в *законе Гесса* (1840 г.):

Закон Гесса если возможно несколько путей протекания реакции, то общее изменение энтальпии не зависит от того, по какому пути протекала реакция.

Закон Гесса — следствие первого закона термодинамики. На рис. 10.6 показаны — в виде энтальпийной диаграммы — пути протекания реакций: ΔH_1° — изменение стандартной энтальпии непосредственно по пути $A \rightarrow B$; $\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$ — изменение стандартной энтальпии, но «окольным» путем $A \rightarrow C \rightarrow B$. Если бы сумма $\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$ была меньше ΔH_1° , то можно было бы «создать» энергию получением A из B по пути 1 с последующим превращением A в B по пути 2. Но это противоречит первому закону термодинамики. Следовательно:

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ,$$

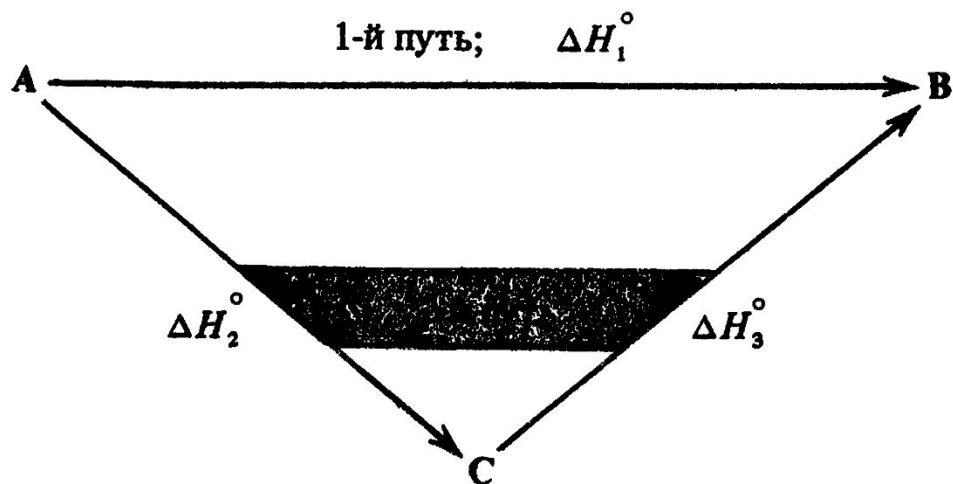


Рис. 10.6. Энтальпийная диаграмма

т. е. изменение стандартной энтальпии одинаково для различных путей протекания реакции. Кроме того, изменение стандартной энтальпии реакции $B \rightarrow A$ равно $-\Delta H_1^\circ$.

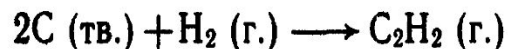
КОСВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

Значение $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ вещества
можно определить
непосредственно
экспериментально или
косвенно, используя
закон Гесса...

...т. е. по энтальпийной
диаграмме

В некоторых случаях стандартная энтальпия образования вещества может быть измерена непосредственно из теплоты, получаемой в результате реакции известных количеств простых веществ между собой. В других случаях это сделать трудно и поэтому стандартную энтальпию реакции находят косвенно.

Экспериментально стандартную энтальпию образования ацетилена определить невозможно, так как получение его из углерода и водорода



сопровождается образованием смеси различных углеводородов.

В данном случае на помощь приходит закон Гесса. Из рис. 10.7 следует, что изменения стандартных энтальпий по путям А и В одинаковы. Изменение стандартной энтальпии сгорания углерода и водорода до диоксида углерода и воды то же, что и сумма изменений стандартной энтальпии образования ацетилена из углерода и водорода и последующего сгорания C_2H_2 до CO_2 и H_2O . Итак:

$$\Delta H_A^\circ = \Delta H_{\text{обр}}^\circ + \Delta H_B^\circ;$$

$$\Delta H_A^\circ = 2 [\Delta H^\circ (\text{сгорание C})] + \Delta H^\circ (\text{сгорание H}_2);$$

$$\Delta H_B^\circ = \Delta H^\circ (\text{сгорание C}_2\text{H}_2).$$

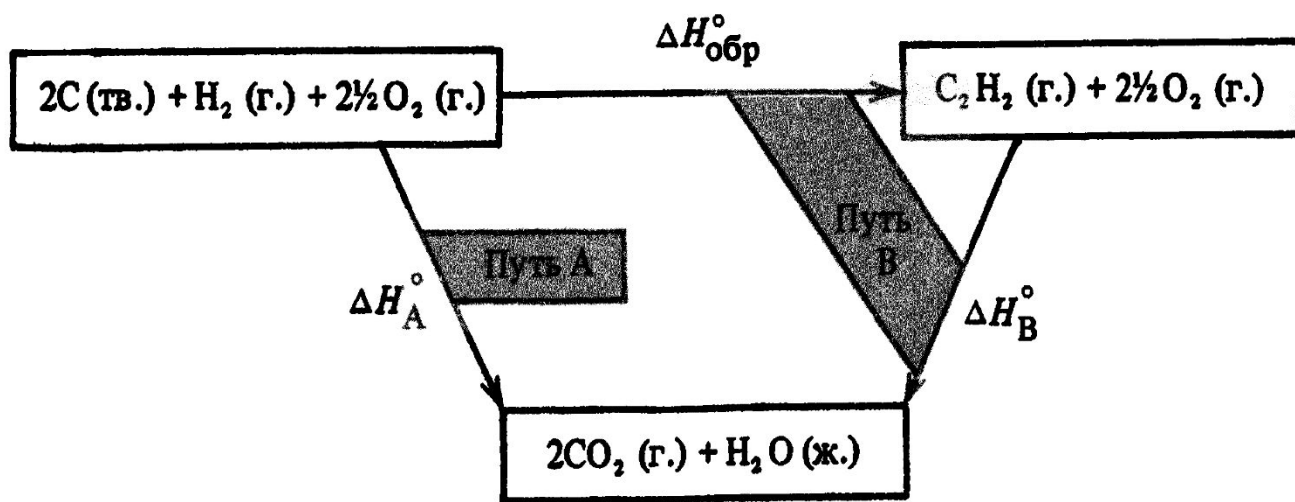
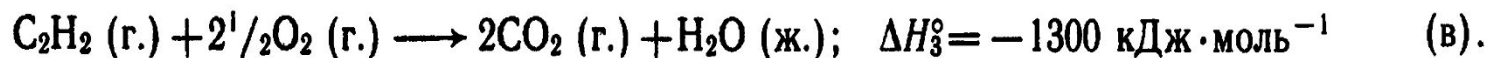
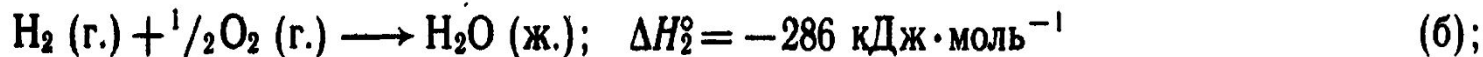
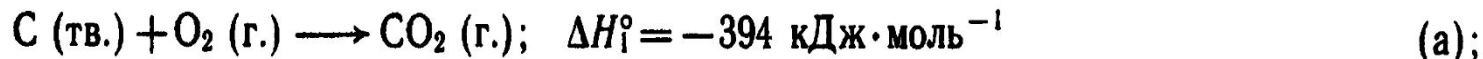


Рис. 10.7. Энтальпийная диаграмма для ацетилена

Измеренные с высокой точностью стандартные энтальпии сгорания равны:



Подстановка этих значений в уравнение

$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ = \Delta H_{\text{А}}^\circ - \Delta H_{\text{В}}^\circ$$

дает:

$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ = 2(-394) + (-286) - (-1300) = +226 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

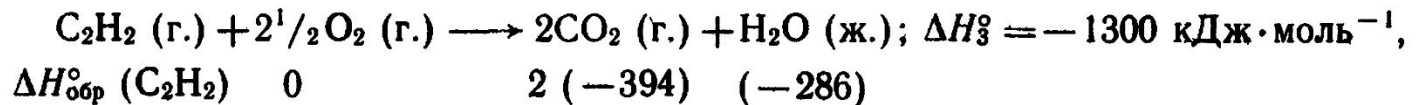
Это значение — стандартная энтальпия образования ацетилена, который является эндотермическим соединением, т. к. значение $\Delta H_{\text{обр}}^\circ > 0$.

Простой метод расчета значения $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$

Другой — более простой — метод вычислений включает три стадии.

I. Записывают уравнение реакции сгорания ацетилена, так как для него значение $\Delta H_{\text{ст}}^{\circ}$ может быть измерено.

II. Под каждым участником реакции записывают значения $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$. Из соотношений (а) и (б) видно, что для CO_2 и H_2O они равны: -394 и -286 кДж·моль $^{-1}$;



III. Так как

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= \Delta H_{\text{общ}}^{\circ} (\text{продукты}) - \Delta H_{\text{общ}}^{\circ} (\text{реагенты}); \\ \Delta H_{\text{ст}}^{\circ} &= -1300 = 2(-394) + (-286) = -\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_2), \text{ то} \\ \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_2) &= +226 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

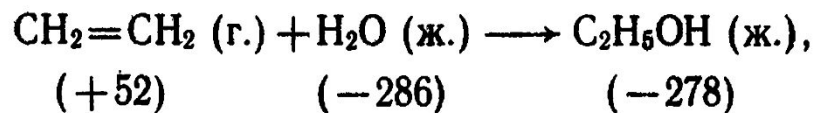
Как и ранее, $+226$ кДж·моль $^{-1}$ — это стандартная теплота образования ацетилена.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ

Как изменение физического состояния, так и химическая реакция сопровождаются изменением стандартной энтальпии, равным разности стандартных энтальпий продуктов и реагентов реакций. Стандартная энтальпия вещества — это его стандартная энтальпия образования.

Уравнение реакции гидратации этилена до этанола имеет вид:

Вычисление стандартной энтальпии реакции



где цифры в скобках — это значения $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ в кДж·моль⁻¹.

Стандартная энтальпия реакции равна:

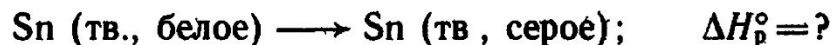
$$\Delta H_{\text{р}}^\circ = -278 - (52 - 286) = -44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

т. е. реакция экзотермична.

Или кратко:

$$\Delta H_{\text{р}}^\circ = \sum \Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{продукты}) - \sum \Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{реагенты}).$$

Другой метод вычислений проиллюстрируем на примере определения стандартной энтальпии реакции перехода одной аллотропической формы олова в другую:



Лучший способ определения ΔH_p° — изменение стандартных энтальпий сгорания каждой формы, как это показано на энтальпийной диаграмме рис. 10.8. Гесса:

Определение ΔH_p° по энтальпийной диаграмме

Метод расчета в этом примере прост.

$$\Delta H_p^\circ = \sum \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{ (реагенты)} - \sum \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{ (продукты)}.$$

$$\Delta H_p^\circ = \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{ (белое)} - \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{ (серое)} = -581,0 - (-583,5) = +2,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

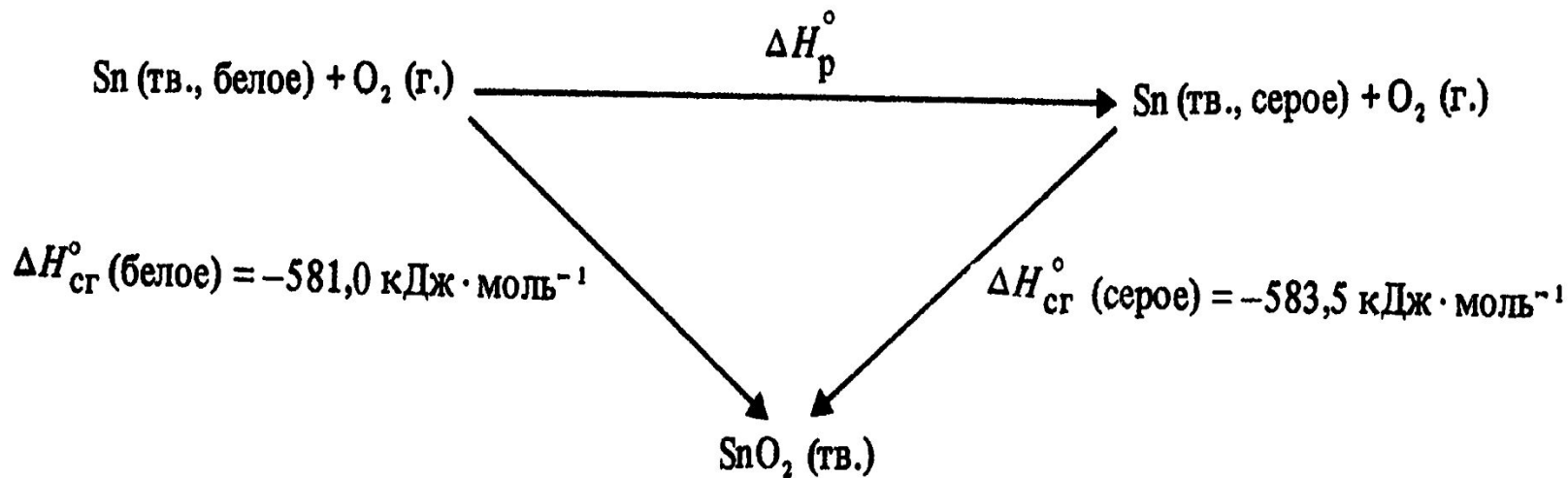
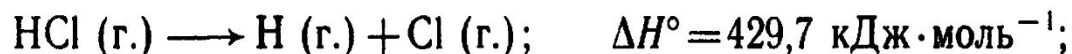


Рис. 10.8. Энтальпийная диаграмма для олова

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ РАЗРЫВА СВЯЗИ

Стандартную энтальпию разрыва связи можно измерить точно

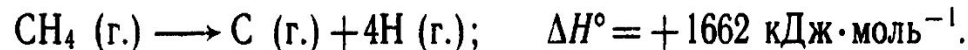
Стандартная энтальпия разрыва связи — это энергия, поглощаемая при разрыве связи двух атомов. Для диссоциации хлороводорода имеем:



т. е. стандартная энтальпия разрыва связи H — Cl в HCl равна 429,7 кДж·моль⁻¹. Это значение, определенное прецизионными спектроскопическими методами, является точным.

СРЕДНЯЯ СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ СВЯЗИ

Средние стандартные энтальпии связи -- это приближенные величины... Более сложный случай — определение значения стандартной энтальпии диссоциации С — Н-связи в метане. Энергия, необходимая для разрыва первой связи С — Н в метане, отличается от той, которая необходима для удаления атома водорода из радикалов $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_2\cdot$ или $\text{CH}\cdot$. В случае полной диссоциации:



Деление изменения стандартной энтальпии поровну между четырьмя связями дает среднее значение для С — Н-связи, равное $416 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это значение называют *средней стандартной энтальпией связи С — Н*.

...дающие приближенные значения ΔH_r° ...

Таблицы средних стандартных энтальпий связи составлены в предположении, что стандартная энтальпия связи одинакова для различных молекул. Но это грубое допущение. Поскольку стандартные энтальпии связи меняются от соединения к соединению, использование средних стандартных энтальпий связи дает только приближенные значения рассчитанных из них стандартных энтальпий реакции. Поэтому, когда это возможно, используют экспериментальные методы определения стандартных энтальпий реакции. Вычисления же на основе средних стандартных энтальпий связи проводят только для реакций, которые не поддаются экспериментальному изучению, например, реакций с участием веществ, не выделяемых в чистом виде.

...и часто называемых составляющими энергии связи

Среднюю стандартную энтальпию связи часто называют *составляющей* * энергии связи. Поэтому можно сказать, что составляющая энергии связи C — H равна $416 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сумма всех составляющих энергии связи соединения — это и есть стандартная энтальпия, поглощенная при атомизации последнего, находящегося в газообразном состоянии. Стандартная энтальпия образования углеводорода включает сумму составляющих энергии связи, а также стандартные энтальпии атомизации атомов углерода и водорода.

Метод вычисления ΔH_f°
по составляющим
энергии связи

Пример. Вычислите стандартную энтальпию образования этана, используя следующие данные. Средние стандартные энтальпии связи равны: С — С 348 и С — Н 416 кДж·моль⁻¹; стандартные энтальпии атомизации равны: С (тв.) 718 кДж·моль⁻¹ и $1/2$ Н₂ (г.)

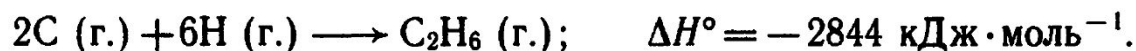
218 кДж на 1 моль образовавшихся атомов Н.

Решение. В молекуле С₂Н₆ присутствуют —

одна связь С — С; стандартная энтальпия: 348 кДж·моль⁻¹;

шесть связей С — Н; стандартная энтальпия: $416 \cdot 6 = 2496$ кДж·моль⁻¹.

Общая стандартная энтальпия связей: 2844 кДж·моль⁻¹. Это та энергия, которая выделяется при соединении атомов:

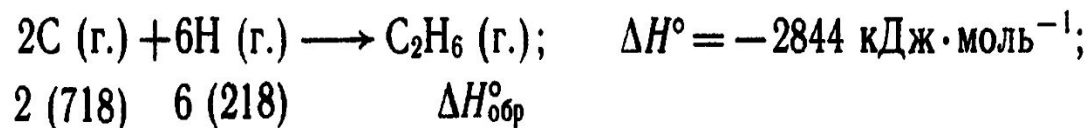


Стандартные энтальпии образования —

атомов С (г.) из атомов С (тв.): 718 кДж·моль⁻¹;

атомов Н (г.) из молекулы $1/2$ Н₂ (г.): 218 кДж·моль⁻¹.

Эти значения стандартной энтальпии каждой частицы можно подставить в уравнение:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{продукты}) - \Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{реагенты});$$

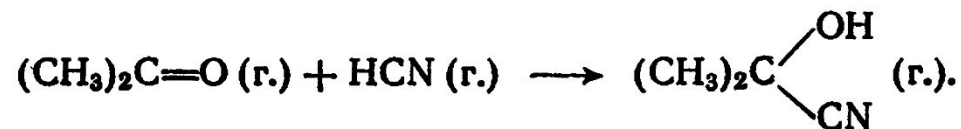
$$-2844 = \Delta H_{\text{обр}}^\circ - 2 (718) - 6 (218);$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

т. е. стандартная энтальпия образования этана равна $-100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Если изменение стандартной энтальпии реакции измерить нельзя, то можно найти приближенное значение, используя средние стандартные энтальпии связи. В течение реакции энергия должна подводиться для разрыва связей реагентов и выделяться при образовании связей в продуктах. Стандартная энтальпия реакции есть разность между суммами средних стандартных энтальпий связи продуктов и реагентов.

Пример. Вычислите изменение стандартной энтальпии реакции:



Метод вычисления ΔH_p°
по составляющим
энергии связи

Значения стандартных энтальпий связей
(в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$): $\text{C}=\text{O}$ 743; $\text{C}-\text{H}$ 412; $\text{C}-\text{O}$ 360;
 $\text{C}-\text{C}$ 348; $\text{H}-\text{O}$ 463.

Решение.

Разрыв связей:-

одна $\text{C}=\text{O}$; $\Delta H^\circ = 743 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

одна $\text{C}-\text{H}$; $\Delta H^\circ = 412 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Общее значение поглощенной стандартной энтальпии: $1155 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Возникновение связей:

одна $\text{C}-\text{O}$; $\Delta H^\circ = 360 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

одна $\text{O}-\text{H}$; $\Delta H^\circ = 463 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

одна $\text{C}-\text{C}$; $\Delta H^\circ = 348 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Общее значение выделившейся стандартной энтальпии: $-1171 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Изменение стандартной энтальпии реакции: $-1171 + 1155 = -16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

ЦИКЛ БОРНА — ГАБЕРА

Цикл Борна — Габеры — это способ применения закона Гесса к изменениям стандартной энтальпии в случае образования ионного соединения.

Образование ионного соединения можно представить последовательностью отдельных стадий

Рассмотрим реакцию взаимодействия натрия с хлором, в результате которой образуется хлорид натрия.

Эту реакцию можно рассматривать, как состоящую из следующих стадий (даже если сама по себе она и идет по-другому):

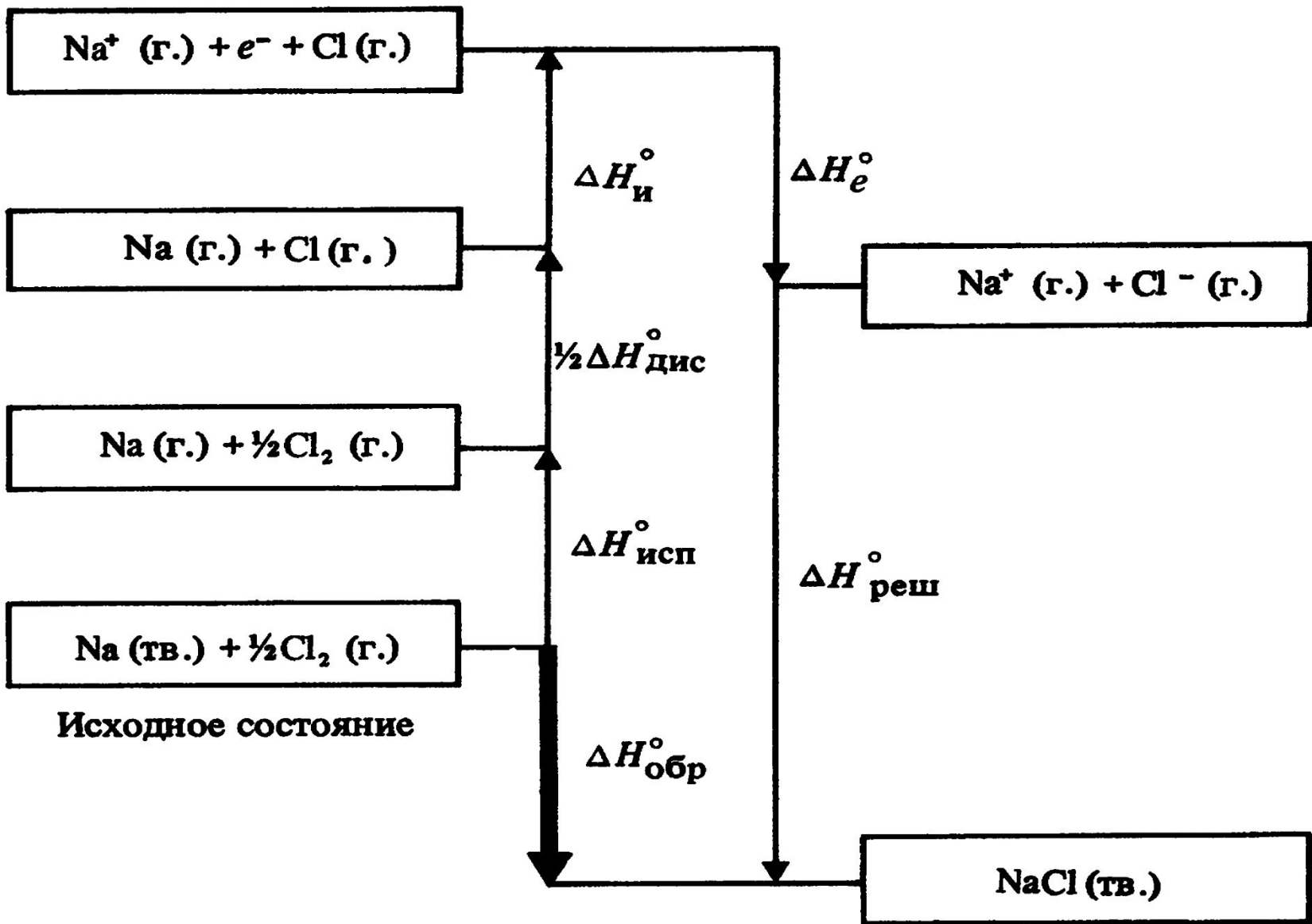
I. Испарение натрия — $\text{Na (тв.)} \longrightarrow \text{Na (г.)}$; $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$ — стандартная энтальпия испарения или сублимация натрия;

II. Ионизация натрия — $\text{Na (г.)} \longrightarrow \text{Na}^{+} \text{ (г.)} + e^{-}$; $\Delta H_{\text{и}}^{\circ}$ — стандартная энтальпия ионизации натрия;

III. Диссоциация молекул хлора — $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 \text{ (г.)} \longrightarrow \text{Cl (г.)}$; $\Delta H_{\text{дис}}^{\circ}$ — половина энтальпии диссоциации связи молекул хлора;

IV. Ионизация атомов хлора — $\text{Cl (г.)} + e^{-} \longrightarrow \text{Cl}^{-} \text{ (г.)}$; $\Delta H_{\text{э}}^{\circ}$ — сродство хлора к электрону;

V. Реакция между ионами — $\text{Na}^{+} \text{ (г.)} + \text{Cl}^{-} \text{ (г.)} \longrightarrow \text{NaCl (тв.)}$; $\Delta H_{\text{реш}}^{\circ}$ — стандартная энтальпия решетки.



Цикл Борна-Габера для хлорида натрия Конечное состояние

Определение ΔH° через
составляющие цикла
Борна — Габера

Изменения стандартной энтальпии можно определить как следующие:

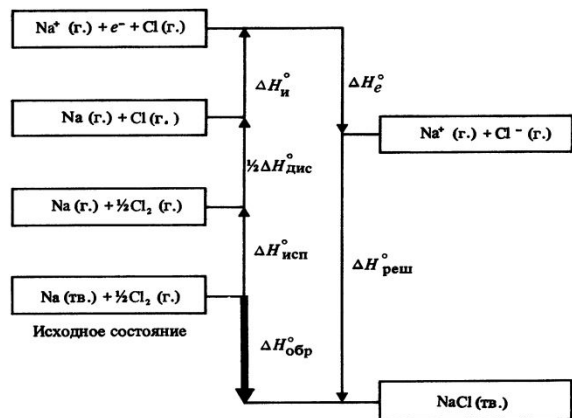
I. Стандартная энтальпия сублимации или парообразования — это энтальпия, поглощенная 1 моль натрия при испарении его атомов;

II. Стандартная энтальпия ионизации натрия — это энтальпия, необходимая для удаления 1 моль электронов из 1 моль газообразных атомов натрия;

III. Стандартная энтальпия диссоциации связи хлора — это энтальпия, необходимая для диссоциации 1 моль молекул хлора на атомы;

IV. Сродство хлора к электрону — это энтальпия, поглощаемая 1 моль атомов хлора при присоединении к ним 1 моль электронов для появления ионов хлора;

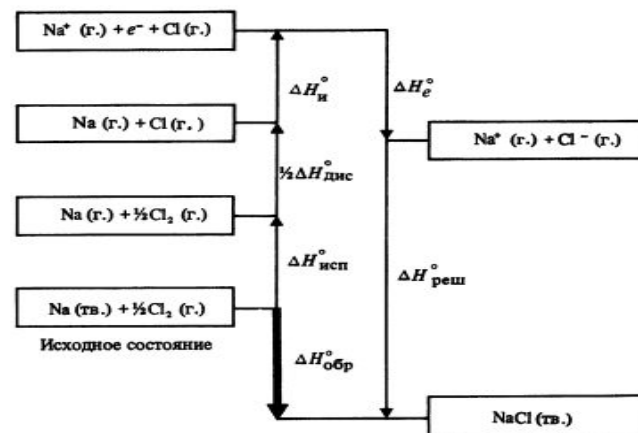
V. Стандартная энтальпия решетки — это энтальпия, поглощаемая 1 моль хлорида натрия при образовании из газообразных ионов натрия и хлора; она отрицательна. (Стандартная энтальпия диссоциации решетки — это энтальпия, поглощаемая 1 моль хлорида натрия при его диссоциации до газообразных ионов; она положительна).



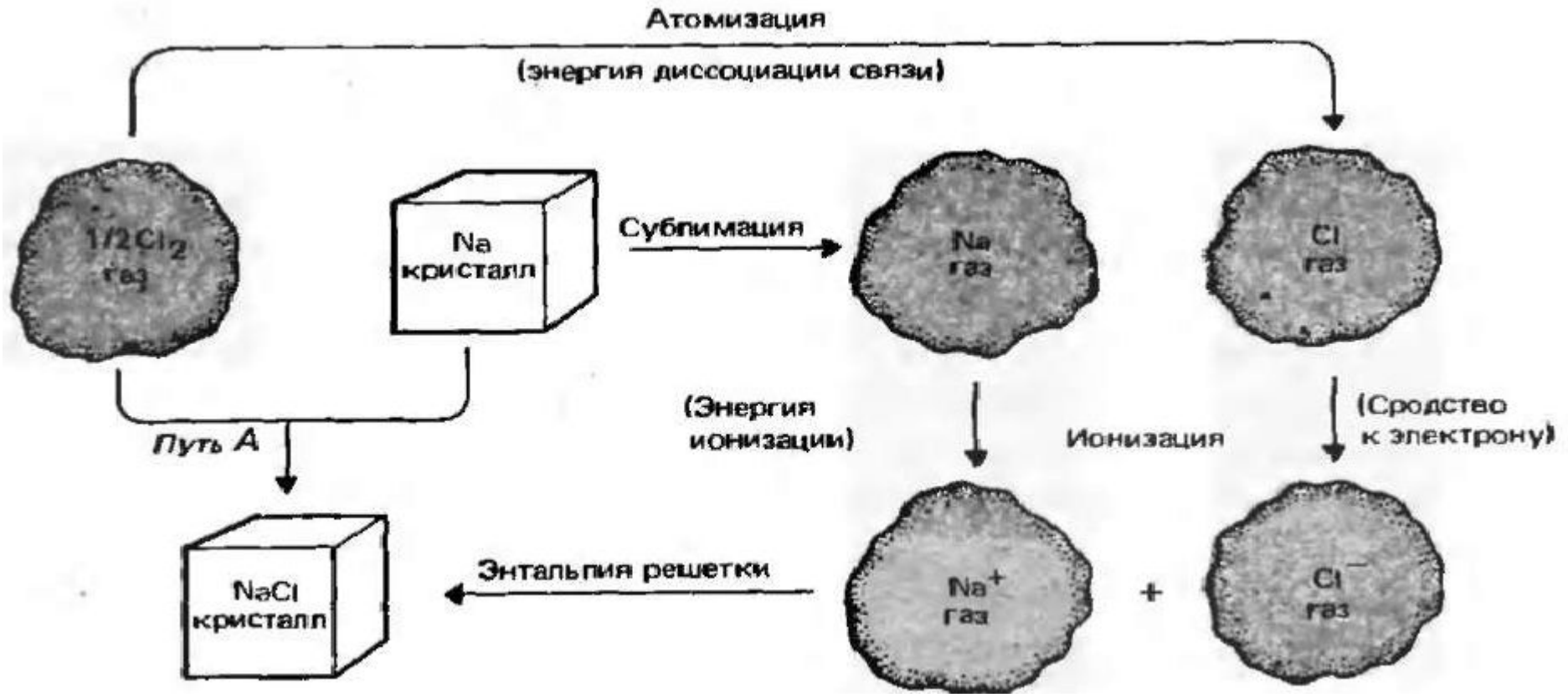
Изменения стандартных энтальпий в стадиях (I) — (V) графически представлены на рис. 10.9; стадии цикла Борна — Габера, идущие с поглощением энергии, обозначены стрелками, направленными вверх, а идущие с выделением энергии — стрелками, направленными вниз.

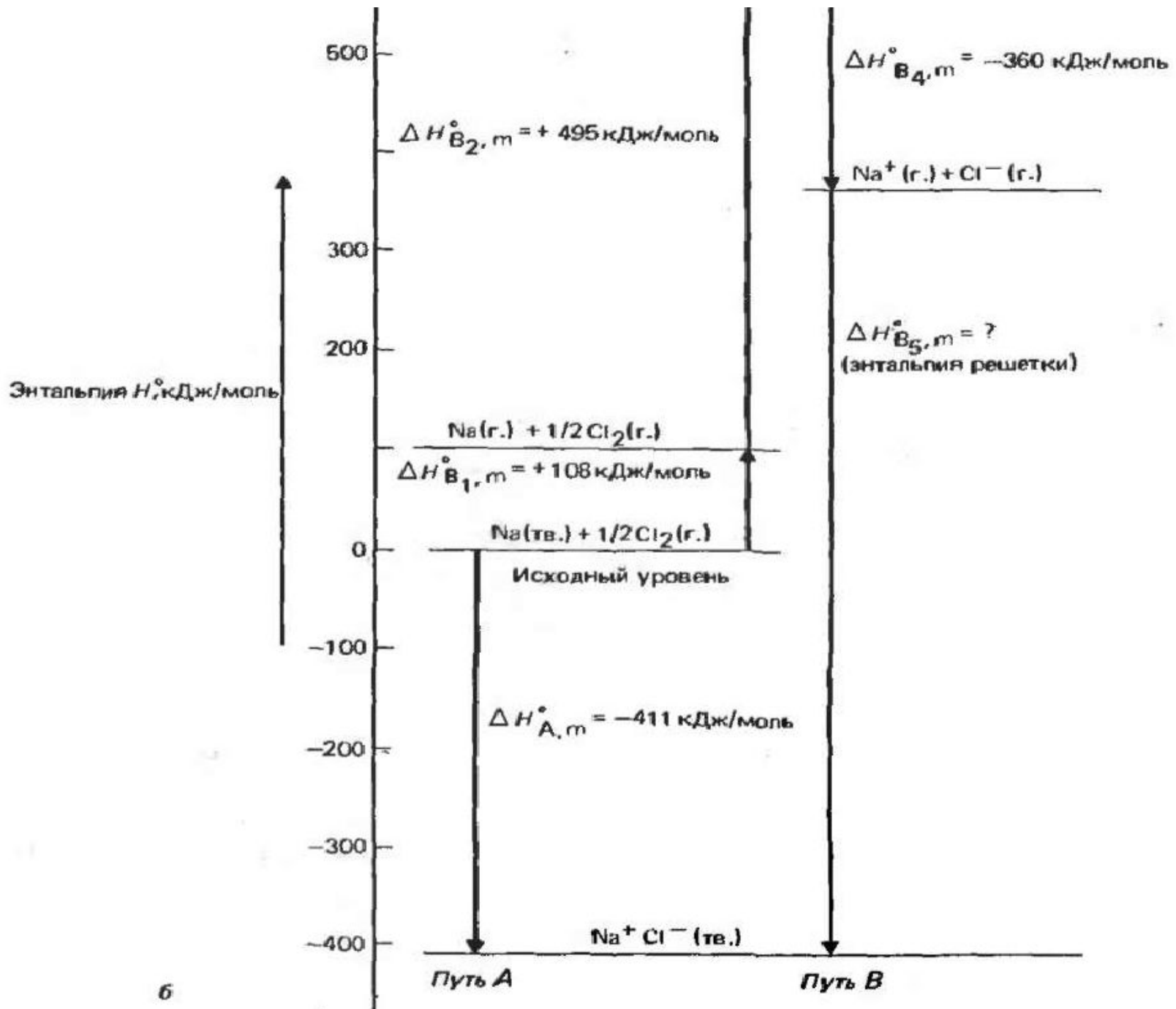
Использование закона Гесса в цикле Борна — Габера показывает, что сумма составляющих стандартных энтальпий стадии (I) — (V) равна разности стандартных энтальпий продукта (NaCl) и реагентов Na (тв.) и Cl₂ (г.), т. е. стандартной энтальпии образования хлорида натрия. Подстановка численных значений дает:

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = \Delta H_{\text{исп}}^{\circ} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дис}}^{\circ} + \Delta H_{\text{и}}^{\circ} + \Delta H_{\text{е}}^{\circ} + \Delta H_{\text{реш}}^{\circ} = +109 + 121 + 494 - 380 - 755 = -411 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$



Цикл Борна-Габера



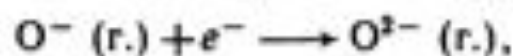


Практически, однако, проще измерить стандартные энтальпии образования, нежели найти любую из указанных составляющих.

Наиболее трудно экспериментально измерить электронное сродство, и цикл Борна — Габер часто служит для этой цели. На рис. 10.10 приведен цикл Борна — Габер для оксида магния. Изменение энтальпий ΔH_I° , ΔH_{II}° , ΔH_{III}° и ΔH_V° соответствуют изменениям в цикле для хлорида натрия. В случае кислорода значение ΔH_{IV}° — эндотермическая составляющая. Причина этого в том, что, хотя энергия и выделяется в процессе



но энергия, необходимая для присоединения второго электрона, испытывающего отталкивание от частицы O^- в процессе



делает энтальпию ΔH_{IV}° эндотермической. Экзотермической же составляющей является энтальпия решетки. Причина того, что образование ионной

Если энтальпия решетки — значительная экзотермическая величина, это может быть указанием на образование ионного соединения

решетки сопровождается значительным экзотермическим эффектом, объясняется малыми размерами ионов Mg^{2+} и O^{2-} и двузарядностью каждого из них. Когда эти противоположные заряды сближаются, выделяется большое количество энергии. Этот пример указывает на значимость энтальпии решетки в определении вероятности образования ионных соединений

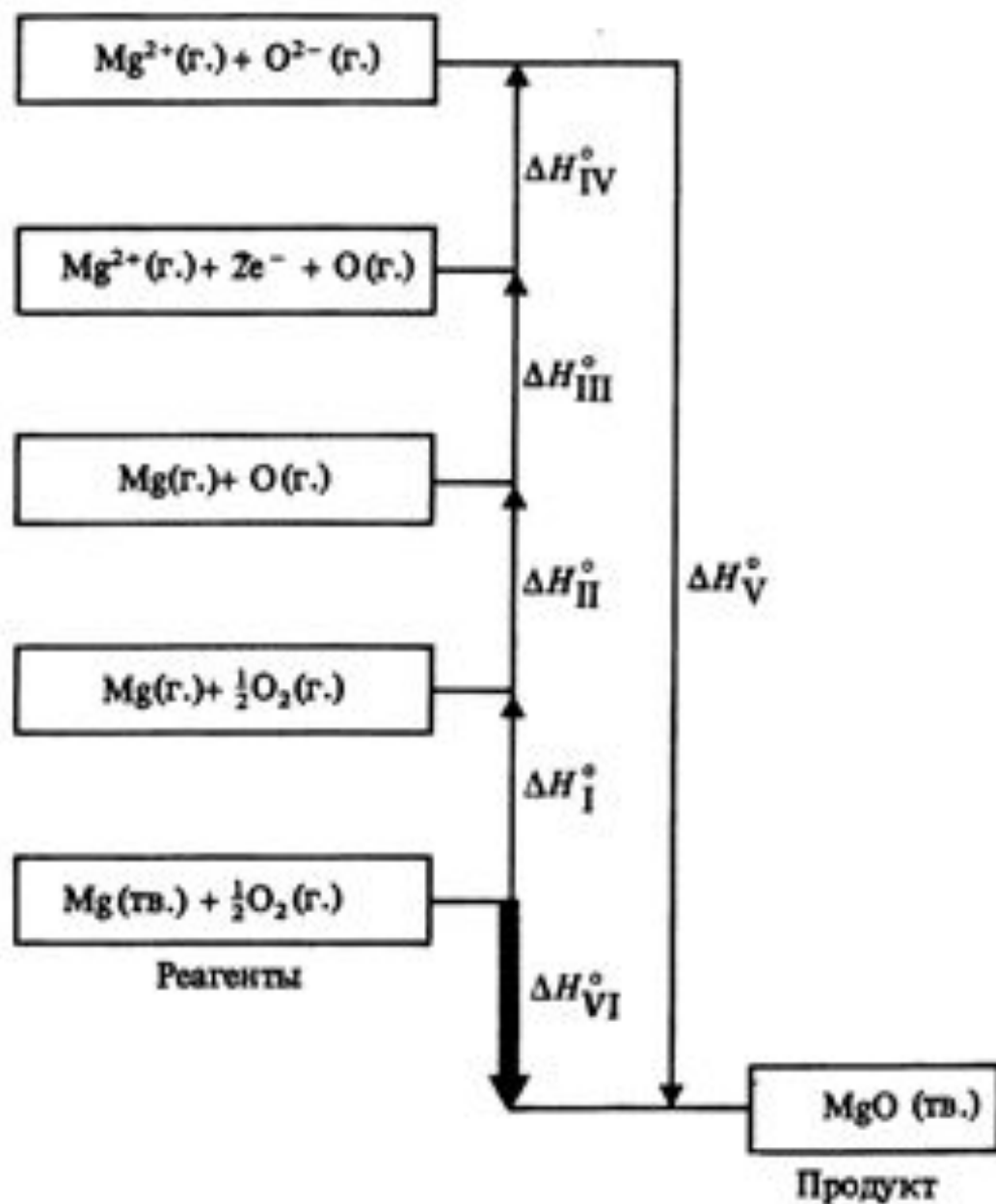


Рис. 10.10. Цикл Борна-Габера для оксида магния

ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ РАСТВОРЕНИЕ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Растворение солей требует энергии для разделения ионов... Растворение твердого ионного соединения сопровождается изменением двух энтальпийных составляющих:

I. Для отделения ионов от ионной решетки необходима энтальпия диссоциации решетки;

II. Отделившиеся ионы вступают во взаимодействие с молекулами растворителя. Если растворитель полярен, заряженный ион присоединяется к противоположно заряженному концу его молекулы. Энергия, высвобождающаяся за счет этих сил притяжения, идет на компенсацию энергии, необходимой для диссоциации решетки:

...Сольватация ионов высвобождает энергию...

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = \Delta H_{\text{дис. реш}}^{\circ} + \Delta H_{\text{сольв}}^{\circ}$$

(> 0) (< 0)

Если $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ отрицательна, растворение обуславливается энтальпийными соотношениями. Если же $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ положительна, растворение может носить эндотермический характер при условии действия энтропийной составляющей

...Значение $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ может быть положительным или отрицательным

Высокие отрицательные значения энтальпии сольватации делают воду хорошим растворителем

Так как молекулы воды имеют большой дипольный момент, между полярными молекулами и растворенными ионами возможно сильное взаимодействие. Вследствие этого энтальпия сольватации имеет высокое отрицательное значение, что делает воду хорошим растворителем. Неполярные растворители, такие, как углеводороды, не растворяют ионных веществ, поскольку энтальпия сольватации не отрицательна и не компенсирует положительной энтальпии диссоциации решетки.

Процесс растворения соли (ΔH_{sol}) условно можно разбить на два этапа: разрушение кристаллической решетки соли и взаимодействие ионов соли с молекулами растворителя (сольватация).

Разрушение кристаллической решетки сопровождается эндотермическим тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{cr}} > 0$), а сольватация – экзотермическим ($\Delta H_{\text{solv}} < 0$).

Изменение энтальпии в процессе растворения соли определяется соотношением энтальпии кристаллической решетки ΔH_{cr} и энтальпии сольватации ΔH_{solv} .

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{cr}} + \Delta H_{\text{solv}}$$

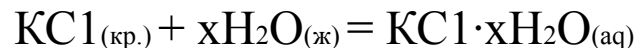
Энтальпия растворения – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе растворения при постоянном давлении, рассчитанное на единицу массы (г) или количества вещества (моль).

Энтальпия растворения зависит от природы растворителя и растворенного вещества, температуры и концентрации раствора.

Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

Интегральной энтальпией растворения называют изменение энтальпии процесса растворения некоторого (конечного) количества вещества в определенном (конечном) количестве вещества растворителя.

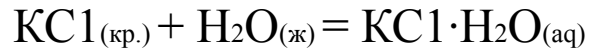
Например, растворение 1 моля кристаллического хлорида калия в x молях воды можно описать следующим уравнением:



Интегральная энтальпия растворения может быть измерена. Интегральная энтальпия растворения зависит от концентрации раствора.

Некоторые интегральные энтальпии растворения носят специальные названия и не могут быть измерены; их можно только рассчитать (цикл Борна-Габера).

Первая интегральная энтальпия растворения (или энтальпия растворения до бесконечного разбавления) – это изменение энтальпии процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя, например:



Полная интегральная энтальпия растворения – это энтальпия растворения, соответствующая насыщенному раствору.

Промежуточная энтальпия растворения – это изменение энтальпии процесса растворения 1 моля вещества в ненасыщенном растворе этого вещества, например:



Промежуточная энтальпия растворения зависит от концентраций исходного и конечного растворов.

Выражают промежуточную энтальпию растворения в единицах энергии, отнесённых к единице массы или количества вещества, вносимого в раствор при растворении (но не всего находящегося в растворе вещества).

Дифференциальной энтальпией растворения называют отнесенное к 1 молю изменение энтальпии процесса растворения бесконечно малого количества вещества в конечном количестве растворителя (раствора) или процесса растворения конечного количества вещества в бесконечно большом количестве растворителя (раствора), например:



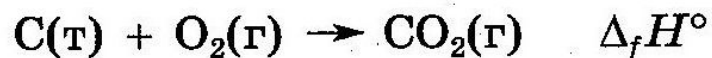
Дифференциальная энтальпия растворения зависит от концентрации раствора.

Калориметрически можно измерить теплоту, поглощаемую (выделяемую) в результате превращения исходных веществ (реагентов) в конечные продукты.

Для процесса растворения исходными веществами являются растворяемое вещество (соль) и растворитель (или раствор), продуктом – конечный раствор.

Пример 2. Определите энергию связи $C=O$ в молекуле CO_2 , если известно, что $\Delta_f H^\circ(CO_2) = -393,5$ кДж/моль, $\Delta_{ат} H^\circ(C) = 716,7$ кДж/моль, $\Delta_{дисс} H^\circ(O_2) = 498,4$ кДж/моль. Постройте энтальпийную диаграмму.

Решение. Энтальпия реакции $CO_2(г) \rightarrow C(г) + 2O(г)$ соответствует энергии разрыва двух связей $C=O$.



$$\Delta_r H^\circ = 2E_{C=O} = \Delta_{ат} H^\circ + \Delta_{дисс} H^\circ - \Delta_f H^\circ = 1608,6 \text{ кДж}$$

$$E_{C=O} = 804,3 \text{ кДж}$$

Энтальпийная диаграмма приведена на рис. П.1.1

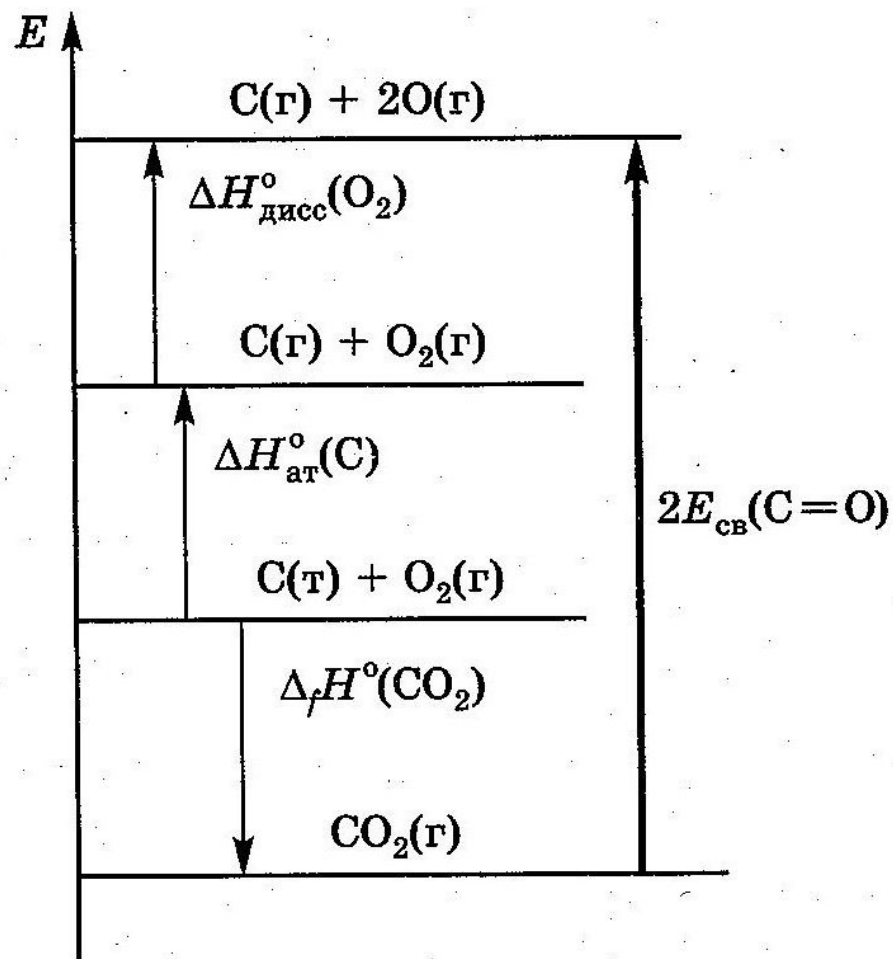


Рис. П.1.1. Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая расчет $E_{C=O}$ в молекуле CO_2

Первый закон термодинамики, применение в химии: Закон Гесса, следствия из закона Гесса. Стандартное состояние вещества, стандартные энтальпии образования.

Термохимические расчёты, основанные на законе Гесса, цикл Борна-Габера.

Теплоёмкость веществ, зависимость теплового эффекта от температуры, теплоёмкость одно-, двух- и многоатомных идеальных газов, твердых тел, теоретическое объяснение правила Дюлонга и Пти. Понятие о равновесных процессах в химической термодинамике.

Самопроизвольное и несамопроизвольное протекание процессов. Второй закон термодинамики. Изменение энтропии в различных процессах (химическая реакция, нагревание вещества, фазовый переход). Третий закон термодинамики. Расчет абсолютных значений энтропии.

Критерии самопроизвольного протекания химических процессов в различных системах. Энергия Гиббса. Понятие о химическом потенциале. Термодинамический вывод закона действующих масс. Уравнение изотермы химической реакции.

Зависимость константы равновесия от температуры. Принцип Ле Шателье.

До сих пор мы рассматривали процессы, происходящие без изменения температуры, — *изотермические* процессы. Однако внутренняя энергия системы и, естественно, энтальпия изменяются с температурой, причем количество теплоты, которое требуется для нагревания разных веществ, не может быть одинаковым. Способность вещества нагреваться характеризуют *теплоемкостью*.

Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 градус, называется *молярной теплоемкостью*.

Теплоемкость зависит от температуры, причем довольно сложным образом, а при температуре фазовых переходов меняется скачком (рис. 1.5). В расчетах обычно используют теплоемкость при постоянном давлении (c_p):

$$c_p = dH/dT \quad (1.7)$$

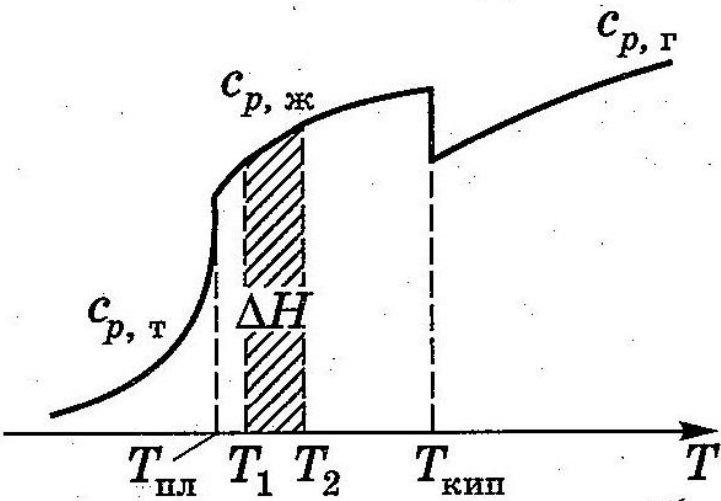


Рис. 1.5 Зависимость теплоемкости от температуры

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \sum \Delta_{\text{ф.п.}} H \quad (1.8)$$

Как видно из приведенных рисунков теплоемкости и энтальпии веществ при нагревании растут, и изменение энтальпии реакции в итоге меняется незначительно. Поэтому зачастую изменением энтальпии реакции при изменении температуры пренебрегают

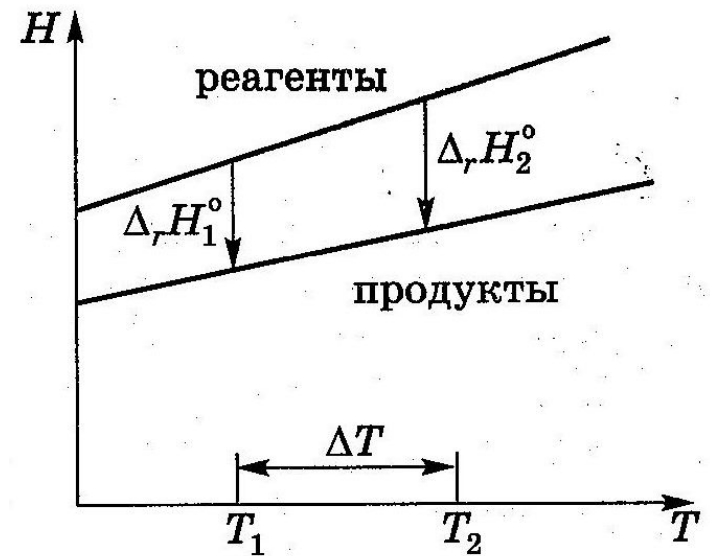
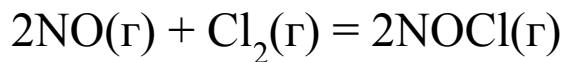


Рис. 1.6 Изменение энтальпии реакции при нагревании

Пример. Для реакции образования нитрозилхлорида определите энтальпию реакции ($\Delta_r H^\circ$) при температурах 298 К и 398 К; определите также изменение энтальпии хлора при нагревании от 298 до 398 К.



	NO(г)	Cl ₂ (г)	NOCl(г)
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	91,26	0	52,59
c_p , Дж/(моль·К)	29,86	33,93	39,37

Решение. Согласно закону Гесса $\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \cdot 52,59 - 2 \cdot 91,26 = -77,34$ кДж.

При увеличении температуры реакции энтальпия образования каждого компонента увеличивается. Например, для хлора при условии, что c_p не зависит от температуры: $\Delta H^\circ = c_p (T_2 - T_1) = 33,93 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 100 \text{ К} = 3393 \text{ Дж}/\text{моль}$.

Для реакции при температуре 398 К используем уравнение (1.8):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{398}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + [2c_p(\text{NOCl}) - 2c_p(\text{NO}) - 2c_p(\text{Cl}_2)] \cdot (T_2 - T_1) = \\ &= -77340 - 1491 = -78831 \text{ Дж или } -78,83 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Таким образом, повышение температуры реакции на 100 К приводит к изменению энтальпии реакции всего на 2%.

Типовые расчеты

- Расчеты, основанные на взаимосвязи внутренней энергии и энтальпии.
- Вычисление изменения энергии Гиббса. Определение возможности протекания процесса по величине изменения энергии Гиббса.
- Вычисление изменения энтропии различных процессов. Определение возможности протекания процесса по величине изменения энтропии реакции.
- Вычисление изменения энергии Гиббса химической реакции по значениям стандартных энтальпий и энтропий реагирующих веществ.
- Применение термодинамических функций для характеристики свойств и реакционной способности веществ.

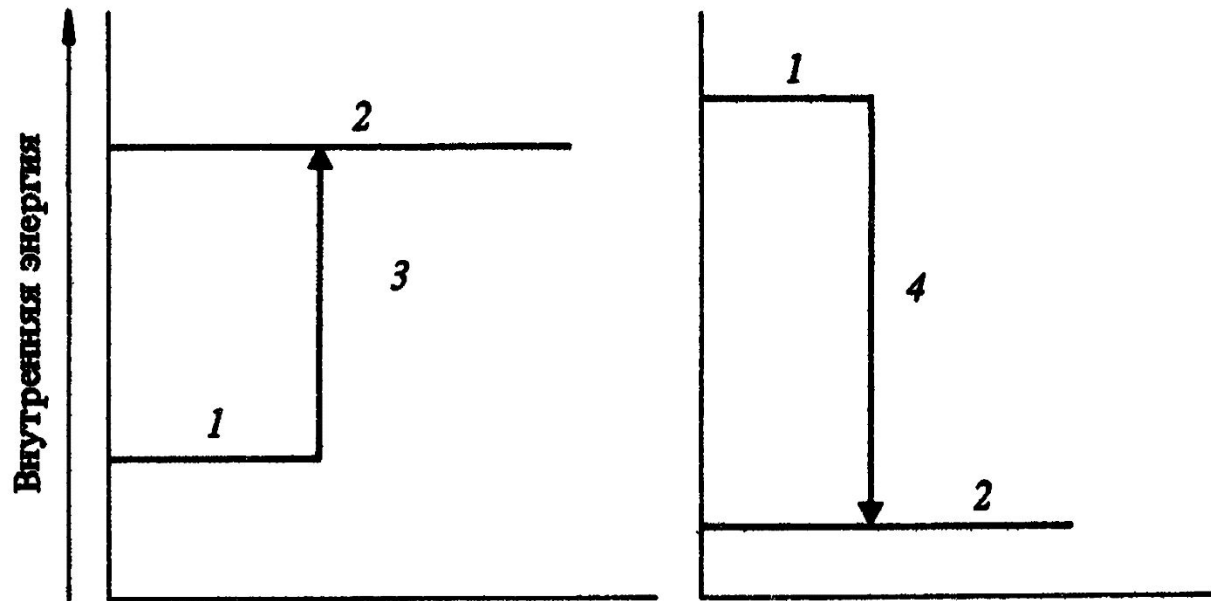


Рис. 10.1. Изменения теплоты, сопровождающие химические реакции:

1, 2 — реагенты и продукты; *3* — поглощенная теплота положительна; т. е. реакция эндотермична; *4* — теплота выделяется, следовательно, поглощенная теплота отрицательна и реакция экзотермична

С учетом того, что $P\Delta V$ — это работа расширения газа на ΔV при давлении P (разд. 7.4.3), находим:

$$\begin{array}{l} \text{Изменение} \\ \text{энтальпии} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Изменение} \\ \text{внутренней} \\ \text{энергии} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Совершенная} \\ \text{над окружающей} \\ \text{средой работа} \end{array} \quad (6)$$

Сравнивая (а) и (б), находим, что:

изменение энтальпии равно поглощенной теплоте при постоянном давлении.

Если $\Delta V > 0$, т. е. происходит расширение, то $\Delta H > \Delta U$;

если $\Delta V < 0$, т. е. происходит сжатие, то $\Delta H < \Delta U$;

если $\Delta V = 0$, т. е. реакция протекает без изменения объема, то $\Delta H = \Delta U$.

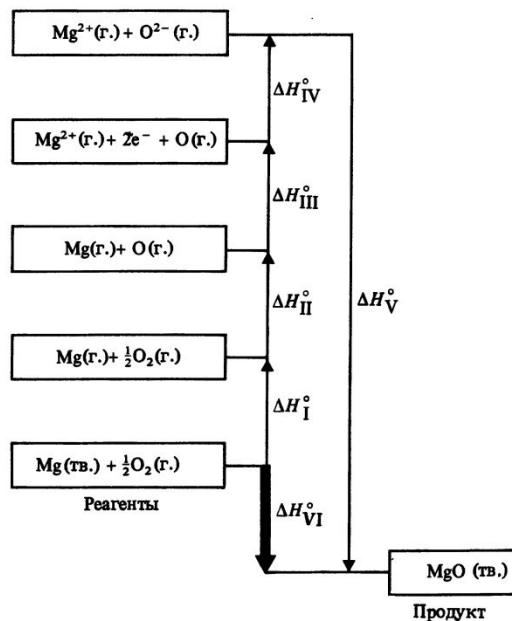
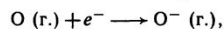


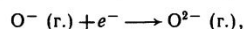
Рис. 10.10. Цикл Борна-Габера для оксида магния

Практически, однако, проще измерить стандартные энтальпии образования, нежели найти любую из указанных составляющих.

Наиболее трудно экспериментально измерить электронное сродство, и цикл Борна — Габера часто служит для этой цели. На рис. 10.10 приведен цикл Борна — Габера для оксида магния. Изменение энтальпий $\Delta H_{\text{I}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{II}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{III}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{V}}^{\circ}$ соответствуют изменениям в цикле для хлорида натрия. В случае кислорода значение $\Delta H_{\text{IV}}^{\circ}$ — эндотермическая составляющая. Причина этого в том, что, хотя энергия и выделяется в процессе



но энергия, необходимая для присоединения второго электрона, испытывающего отталкивание от частицы O^{-} в процессе



делает энтальпию $\Delta H_{\text{V}}^{\circ}$ эндотермической. Экзотермической же составляющей является энтальпия решетки. Причина того, что образование ионной решетки сопровождается значительным экзотермическим эффектом, объясняется малыми размерами ионов Mg^{2+} и O^{2-} и двузарядностью каждого из них.

Если энтальпия решетки — значительная экзотермическая величина, это может быть указанием на образование ионного соединения

Когда эти противоположные заряды сближаются, выделяется большое количество энергии. Этот пример указывает на значимость энтальпии решетки в определении вероятности образования ионных соединений (см. Вопрос 3 ниже).

Если $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ отрицательна, растворение обуславливается энтальпийными соотношениями. Если же $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ положительна, растворение может носить эндотермический характер при условии действия энтропийной составляющей

...Значение $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ может быть положительным или отрицательным

Высокие отрицательные значения энтальпий сольватации делают воду хорошим растворителем

Так как молекулы воды имеют большой дипольный момент, между полярными молекулами и растворенными ионами возможно сильное взаимодействие. Вследствие этого энтальпия сольватации имеет высокое отрицательное значение, что делает воду хорошим растворителем. Неполярные растворители, такие, как углеводороды, не растворяют ионных веществ, поскольку энтальпия сольватации не отрицательна и не компенсирует положительной энтальпии диссоциации решетки.