

Тема 4. Енергетика хімічних реакцій

Ця тема є вступом до **хімічної термодинаміки** – розділу хімії, який вивчає енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні процеси, а також напрямки та межі їх самочинного протікання.

1.1. Загальні поняття і величини хімічної термодинаміки

Об'єктами вивчення термодинаміки є система, яка перебуває у певному енергетичному стані та має певний фазовий склад, і термодинамічний процес.

Системою називається сукупність взаємодіючих речовин, які уявно або фактично відокремлені від навколишнього середовища.

Фаза – це гомогенна частина системи, що характеризується однаковими фізичними і хімічними властивостями та складом і відокремлюється від інших частин системи поверхнею розділу, при переході через який відбувається стрибкоподібне змінювання властивостей.

За природою системи поділяються на:

- **ізолювані**, в яких відсутні енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем;
- **закриті**, що обмінюються з навколишнім середовищем лише енергією;
- **відкриті, або незамкнуті**, які обмінюються з навколишнім середовищем і речовиною і енергією.

За фазовим складом системи поділяються на:

- **гомогенні**, що містять тільки одну фазу (наприклад, суміш газів);
- **гетерогенні**, які складаються з декількох фаз, відокремлених одна від одної поверхнею розділу (наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві рідини, що не змішуються між собою).

Стан системи описується за допомогою **термодинамічних параметрів** – певних характеристик, при зміні яких змінюється і стан усієї системи. До термодинамічних параметрів належать тиск, температура, концентрація тощо.

Щоб не порушувалася термодинамічна рівновага системи з навколишнім середовищем, процес повинний здійснюватися дуже повільно, а в ідеалі – нескінченно довго. При цьому можуть змінюватися всі або окремі параметри системи. Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на типи:

- ізобарні ($p = \text{const}$);
- ізохорні ($V = \text{const}$);
- ізотермічні ($T = \text{const}$);
- адіабатичні ($q = \text{const}$).

При сталості двох параметрів процес належить до комбінованих; це відбивається в його назві, наприклад, ізобарно-ізотермічний процес, якщо $p, T = \text{const}$.

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних **функцій стану, або характеристичних функцій**, які мають дві основні особливості:

-- їх значення не залежать від способу (або шляху) досягнення даного стану системи, а визначаються лише станом самої системи, тобто її термодинамічними параметрами;
-- значення характеристичних функцій залежать від кількості або маси речовини, тому їх відносять до одного моля речовини.

Найчастіше застосовуються такі характеристичні функції: внутрішня енергія **U**, ентальпія **H**, ентропія **S** та енергія Гіббса **G**.

4.1.1. Внутрішня енергія. Перший закон термодинаміки

Хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії у вигляді теплоти, світла, випромінювання, роботи тощо. Виділення енергії внаслідок взаємодії речовин доводить, що у них ця енергія існувала у захованій формі ще до реакції. Така захована енергія, яка звільнюється під час хімічних реакцій і при фізичних явищах (конденсація пари, кристалізація рідин) являє собою внутрішню енергію.

Внутрішня енергія – це функція стану, яка характеризує здатність системи до здійснення роботи або до передавання теплоти. Вона складається з усіх видів енергії системи (енергії руху та взаємодії молекул, атомів, ядер та інших частинок), за винятком кінетичної енергії руху системи як єдиного цілого і потенціальної енергії її положення.

Внутрішня енергія, як і будь-яка характеристична функція, залежить тільки від стану системи, тому неможливо виміряти її абсолютне значення, однак можна встановити її змінення ΔU при переході системи з одного стану в інший:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

де U_2 і U_1 – відповідно внутрішня енергія у кінцевому і початковому станах. Вимірюється внутрішня енергія у Дж/моль.

Оскільки неізолювана система здатна обмінюватися з навколишнім середовищем енергією у вигляді теплоти Q і роботи A , тому змінення внутрішньої енергії ΔU вимірюють за допомогою роботи і теплоти.

Теплота Q – це кількісна міра хаотичного руху частинок даної системи.

Енергія більш нагрітого тіла передається у формі теплоти менш нагрітому тілу. При цьому не відбувається перенесення речовини від одного тіла до іншого.

Робота A – це кількісна міра напрямленого руху частинок, або міра енергії, що передається від однієї системи до іншої за рахунок переміщення речовини під дією певних сил (наприклад, гравітаційних).

Теплота і робота вимірюються у джоулях (Дж) або кілоджоулях (кДж).

Додатними вважаються робота ($A > 0$), що виконується системою проти дії зовнішніх сил, і теплота, ($Q > 0$), яка підводиться до системи.

На відміну від внутрішньої енергії U теплота Q і робота A залежать від способу проведення процесу, тому вони не належать до характеристичних функцій. Співвідношення між зміненням внутрішньої енергії ΔU , теплотою Q і роботою A встановлює **перший закон термодинаміки**:

теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і на її роботу над навколишнім середовищем

$$Q = \Delta U + A. \quad (1)$$

Перший закон термодинаміки є вираженням універсального закону збереження енергії, згідно з яким енергія не може виникати нізвідкіль і зникати нікуди, однак може перетворюватися з однієї форми в іншу.

4.1.2. Ентальпія системи та її змінення

Для більшості хімічних взаємодій, які найчастіше протікають за ізобарних умов ($p = \text{const}$), єдиним видом роботи є робота розширення:

$$A = p \Delta V,$$

де p – зовнішній тиск, $\Delta V = V_2 - V_1$ – змінення об'єму системи від початкового V_1 до кінцевого V_2 .

З урахуванням цього рівняння (1) за умов постійного тиску набуває вигляду:

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V. \quad (2)$$

Якщо замість ΔU і ΔV підставити відповідні значення, одержуємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (3)$$

Сума $(U + pV)$ позначається через H і називається ентальпією.

Ентальпія – це функція стану, що за умов постійного тиску характеризує внутрішню енергію системи та її здатність до виконання роботи.

Як й інші характеристичні функції, ентальпія залежить від кількості речовини, тому її змінення ΔH відносять до одного моля і вимірюють у кДж/моль.

При підстановці H у рівняння (3) одержуємо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (4)$$

Отже, в ізобарному процесі теплота, що підводиться до системи, дорівнює зміненню ентальпії системи.

4.1.3. Тепловий ефект хімічних реакцій

Тепловим ефектом хімічної реакції називається змінення енергії системи внаслідок взаємодії речовин.

Згідно з першим законом термодинаміки теплота реакції не є функцією стану, оскільки залежить від способу проведення процесу, тобто від шляху переходу системи із початкового у кінцевий стан.

Однак хімічні реакції найчастіше відбуваються при постійному тиску, тому, крім особливо зазначених винятків, розглядають ізобарні умови, а тепловий ефект хімічної реакції називають також **ентальпією хімічної реакції** ΔH_T , де індекс T позначає температуру процесу.

*Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартному стані за стандартних умов, то тепловий ефект реакції називається **стандартною ентальпією хімічної реакції** ΔH_{298}^0 .*

Стандартними умовами вважаються: $T = 298\text{K}$ і $p = 10^5\text{ Па}$, а стандартні стани наведені у табл. 2.

Таблиця 2 – Умови стандартного стану речовини

Стан речовини	Ознаки стандартного стану
Проста тверда речовина	Кристалічний стан
Проста рідка речовина	Хімічно чиста рідина
Газоподібний	Парціальний тиск 10^5 Па
Розчинений	Концентрація 1 моль/л

Для більшості хімічних реакцій змінення теплового ефекту у межах температур і тисків, які мають практичне значення, відносно невелике, тому для приблизних розрахунків можна знехтувати залежністю ΔH від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним, тобто $\Delta H_T \sim \Delta H_{298}^0$.

4.1.4. Ентальпія утворення

*Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук, стійких за умов 298 K і 10^5 Па , називається **ентальпією, або теплотою утворення цієї речовини.***

Ентальпію утворення позначають $\Delta H_{\text{утв}}$ або ΔH_f , де індекс f походить від початкової букви англійського слова formation.

Ентальпію утворення простих речовин, стійких за умов 298 K і 10^5 Па , вважають такою, що дорівнює нулю.

Якщо одна і та сама проста речовина може перебувати у різних станах, то нульове значення ΔH_f має фаза або модифікація, найстійкіша при 298K і 10^5Па , наприклад, газоподібний кисень, рідкий бром, білий фосфор, біле оливо, ромбічна сірка.

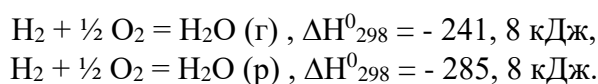
*Теплові ефекти реакцій утворення речовин за стандартних умов називаються **стандартними ентальпіями утворення** $\Delta H_{\text{утв},298}^0$, або $\Delta H_{f,298}$.*

Значення $\Delta H_{f,298}$ для декількох тисяч сполук наведені у термохімічних довідниках.

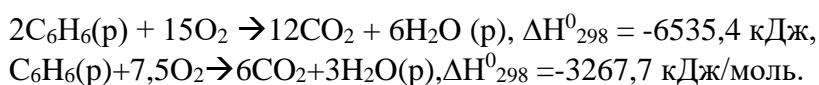
4.2. Основи термохімії

Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

Для термохімічних розрахунків використовують **термохімічні рівняння**, в яких зазначаються агрегатний стан кожної речовини і тепловий ефект реакції. Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: г – газоподібний, р – рідкий, т – твердий, к – кристалічний, р-н – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O_2 , N_2 , Al_2O_3 при 298 К, то їх можна не зазначати. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте коефіцієнтами перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини, тобто ΔH^0_{298} відносять до одного моля. У цих рівняннях допускається використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль для однієї з вихідних або кінцевих речовин, наприклад:



4.2.1. Термохімічні розрахунки. Закон Гесса

При термохімічних розрахунках слід пам'ятати **перший закон термохімії**, відомий ще під назвою “закон Лавуазьє-Лапласа” (1784 р.):

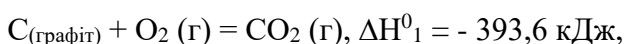
ентальпія утворення даної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладання, взятій з протилежним знаком.

Наприклад, $\Delta H^0_{\text{утв.}}(H_2O) (г) = - \Delta H^0_{\text{розкл.}}(H_2O) (г)$.

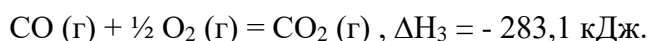
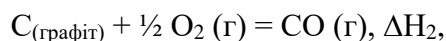
Незалежність теплоти хімічної реакції від шляху процесу за ізобарно-ізотермічних умов ($p, T = \text{const}$) була встановлена на основі експериментальних досліджень і має назву **закону Гесса**, або другого закону термохімії.

тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її протікання, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Розглянемо закон Гесса на конкретному прикладі. Одержання оксиду вуглецю (IV) можна здійснювати двома різними способами: при безпосередній взаємодії простих речовин



або через проміжну стадію утворення CO і подальшого його горіння за рівняннями



Відповідно до закону Гесса тепловий ефект утворення CO₂ із простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO₂ через проміжну стадію

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

У розглянутій схемі експериментально визначають теплові ефекти ΔH_1 і ΔH_3 , а тепловий ефект ΔH_2 , який виміряти дуже важко, можна розрахувати:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж.}$$

Закон Гесса використовують для обчислення теплових ефектів реакцій, які неможливо визначити експериментально. Із закону Гесса випливає наслідок

тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції з протилежним знаком

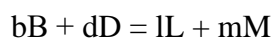
$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{зворотн.}}$$

Таким чином, закон Гесса показує, що яким би шляхом не протікала реакція, її тепловий ефект буде однаковим, якщо при цьому не змінюється кінцевий і вихідний стани системи.

Закон Гесса дає можливість розрахувати ентальпію хімічної реакції. Згідно з **наслідком із закону Гесса,**

ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

Тепловий ефект реакції загального вигляду

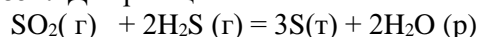


обчислюється за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = l\Delta H_{\text{f,L}}^0 + m\Delta H_{\text{f,M}}^0 - b\Delta H_{\text{f,B}}^0 - d\Delta H_{\text{f,D}}^0.$$

Приклад 1. Обчислити тепловий ефект реакції між оксидом сірки (IV) та сірководнем за даними ентальпій утворення речовин (кДж/моль): $\Delta H_{\text{f}}^0(\text{SO}_2) = -296,9$; $\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{S}) = -20,15$; $\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O})_{(\text{р})} = -285,84$. Чи належить ця реакція до екзотермічних?

Розв'язок. Для реакції



тепловий ефект обчислюється за допомогою закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = 3\Delta H_f^0(\text{S}) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{SO}_2) - 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$= 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4 \text{ кДж.}$$

Оскільки $\Delta H_{298}^0 < 0$, то реакція екзотермічна.

Оскільки ентальпія хімічної реакції є наслідком руйнування одних хімічних зв'язків і утворення інших, то за відомими значеннями енергії хімічних зв'язків можна обчислити ентальпію хімічної реакції або за відомою ентальпією – енергію зв'язку.

4.3. Ентропія та її змінення в хімічних реакціях

При вивченні хімічних процесів надзвичайно важливо оцінити можливість їх протікання, а також напрямок і межі самочинного перебігу реакцій за даних умов, тобто визначити хімічну спорідненість.

Хімічна спорідненість – це прагнення речовини до взаємодії.

Найбільша хімічна спорідненість притаманна речовинам з високими відновними або окиснювальними властивостями.

4.3.1. Самочинні процеси

Самочинними називаються такі процеси, що протікають без підведення енергії ззовні, тобто без витрати роботи.

Виходячи із спостережень, Бертоло (1867р.) сформулював **принцип самочинного перебігу** хімічних реакцій:

Самочинно протікають лише ті процеси, що супроводжуються виділенням теплоти.

Однак, як свідчить досвід, умова $\Delta H < 0$ не може бути вичерпним критерієм, оскільки існують і самочинні ендотермічні процеси, в яких $\Delta H > 0$ (наприклад, розчинення NH_4NO_3 і KCl у воді), і навпаки, деякі екзотермічні реакції за стандартних умов не здійснюються, наприклад, синтез рідкого н-гептану C_7H_{16} або аміаку NH_3 .

Отже, крім ентальпійного фактору, існує й інша рушійна сила самочинного перебігу процесів – це здатність частинок (молекул, іонів, атомів) до хаотичного руху, внаслідок якого система набуває найбільш імовірного стану і переходить із більш впорядкованого стану в менш впорядкованого. Так, якщо через отвір сполучити дві посудини з індивідуальними газами, то через деякий час гази змішаються, а система із більш упорядкованого стану (індивідуальний газ) перейде до менш упорядкованого (суміш газів). Імовірність зворотного переходу в упорядкований стан, коли суміш газів самочинно розподіляється на індивідуальні гази, практично дорівнює нулю.

4.3.2. Ентропія хімічних реакцій

Для оцінки ступеня неупорядкованості введено спеціальну термодинамічну функцію – ентропію S .

Ентропія – це характеристична функція, яка є мірою неупорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи.

Основною властивістю ентропії є її збільшення

($\Delta S > 0$) у будь-якій замкнутій системі, що змінює свій стан у напрямку рівноваги, якій притаманні максимальна неупорядкованість частинок і найбільші значення ентропії ($\Delta S = 0$).

Кількість мікростанів, з яких складається макроскопічний стан системи, називається термодинамічною імовірністю W .

Оскільки на практиці число частинок у системі величезне, термодинамічна імовірність має дуже високі значення, тому користуються логарифмом термодинамічної імовірності $\ln W$, що пов'язаний з ентропією залежністю:

$$S = k \ln W, \quad (5)$$

де k - стала Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), яка в свою чергу пов'язана з молярною сталою: $k = R/N_A$. З урахуванням цього зв'язку для одного моля речовини ($\nu = 1$ моль) рівняння (5) набуває вигляду:

$$S = R \ln W. \quad (6)$$

Із (6) видно, що ентропія, як і молярна стала R ($R = 8,314$ Дж/моль·К), вимірюється у Дж/моль·К.

Ентропія речовини у стандартному стані називається стандартною ентропією S^{0}_{298} .

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки змінення ентропії ΔS , але й її абсолютні значення. Це впливає із сформульованого Планком (1911 р.) постулату, який називається **третім законом термодинаміки**:

при абсолютному нулі ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.

У міру віддалення від абсолютного нуля при підвищенні температури зростає швидкість руху частинок, збільшується кількість мікростанів, тому підвищується термодинамічна імовірність і, відповідно, ентропія (рис. 1). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється неупорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ($\Delta S_{\text{плавл}}$, $\Delta S_{\text{кип}}$).

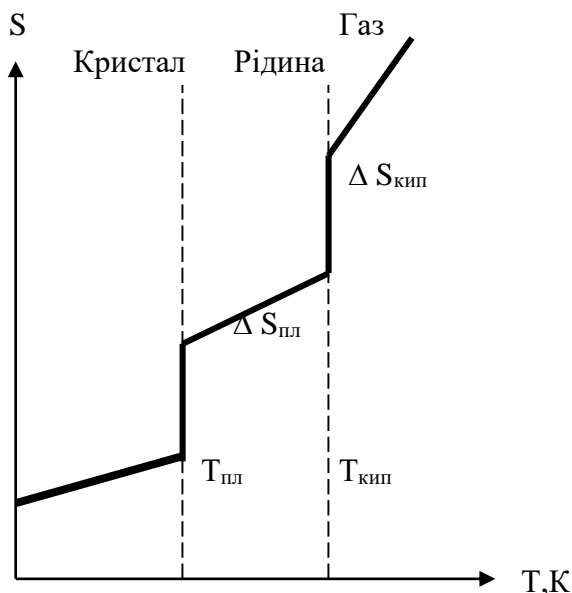


Рисунок 4.1 – Змінення ентропії речовини при підвищенні температури

Значення ентропії складним чином відображує всю сукупність властивостей сполуки. На величину ентропії речовин впливають різні фактори:

-- *агрегатний стан* (ентропія зростає при переході із твердого стану в рідкий, і особливо, у газоподібний);

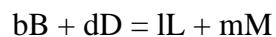
-- *молекулярна маса* (ентропія збільшується із зростанням молекулярної маси у ряді близьких за властивостями речовин, наприклад, для кисню (Дж/моль·К)

$$S^0_{298}(O) = 161; S^0_{298}(O_2) = 205; S^0_{298}(O_3) = 239);$$

-- *будова твердого тіла* (ентропія речовини з більш упорядкованою кристалічною решіткою нижча за ентропію тієї самої речовини з менш упорядкованою кристалічною структурою, а ентропія речовини в аморфному стані вища ніж ентропія цієї речовини у кристалічному стані);

Оскільки ентропія є функцією стану, то її змінення ΔS при протіканні хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції за винятком суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Змінення ентропії системи (або просто ентропія хімічної реакції) для реакції загального вигляду



дорівнює

$$\Delta S = (lS_L + mS_M) - (bS_B + dS_D).$$

4.3.3. Другий закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки має декілька формулювань. Для систем, в яких відсутні енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем, він формулюється так:

в ізольованих системах самочинно протікають тільки ті процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.

Другий закон термодинаміки не є абсолютним законом природи, подібно до першого закону, а має статистичний характер, тобто поширюється лише на системи, які складаються з великої кількості частинок.

Хімічні реакції, які у більшості випадків відбуваються в неізольованих системах, не підлягають другому закону термодинаміки. Частина процесів протікає зі зменшенням ентропії і супроводжується змінням внутрішньої енергії (тепловий ефект) завдяки тому, що система обмінюється енергією з навколишнім середовищем. Коли хімічні реакції відбуваються із зменшенням ентропії, то зростає ентропія навколишнього середовища. Наприклад, хімічні реакції в організмі будь-якої живої істоти супроводжуються зменшенням ентропії, тому що збільшується впорядкованість системи. Але організм одержує енергію з навколишнього середовища (повітря, харчі), внаслідок чого зростає ентропія саме навколишнього середовища.

Під час протікання хімічних реакцій система обмінюється енергією з навколишнім середовищем, тобто вона не є ізольованою. При цьому, як правило, змінюються і ентропія і ентальпія.

Отже, в хімічних реакціях виявляються дві тенденції. Перша пов'язана з прагненням системи до утворення міцних зв'язків між частинками і виникнення більш складних сполук, що супроводжується зниженням внутрішньої енергії системи. За ізобарно-ізотермічних умов це характеризується **ентальпійним фактором** і виражається через ΔH (кДж/моль). Друга тенденція виявляється у прагненні до роз'єднування частинок, до безпорядку і зростанню ентропії. Ця тенденція характеризується **ентропійним фактором** і кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію $T\Delta S$ (кДж/моль).

4.4. Напрявленість хімічних реакцій

4.4.1. Енергія Гіббса як критерій самочинного протікання процесів

Ентальпійний і ентропійний фактори, що відображають дві протилежні тенденції, не можуть бути вичерпним критерієм самочинного протікання процесів. Для ізобарно-ізотермічних процесів їх об'єднує функція, яка називається **енергією Гіббса процесу** (ΔG) і дорівнює:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (7)$$

Енергія Гіббса вимірюється у кДж/моль.

Рівняння (7) можна записати у вигляді:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S. \quad (8)$$

Із (8) видно, що ентальпія хімічної реакції містить дві частини. Перший член рівняння (ΔG) дорівнює максимальній роботі A_p^{\max} , яку може виконати система при рівноважному проведенні процесу за ізобарно-ізотермічних умов, тобто

енергія Гіббса – це частина енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу

$$-\Delta G = A_p^{\max}. \quad (9)$$

Знак мінус позначає, що система може виконати роботу над навколишнім середовищем при зменшенні енергії Гіббса у результаті реакції. Оскільки енергію Гіббса можна перетворити у роботу, то її іноді називають **вільною енергією**.

Другий член правої частини рівняння (8) – ентропійний фактор являє собою частину енергетичного ефекту, яку неможливо перетворити у роботу. Ця частина розсіюється у навколишнє середовище у вигляді теплоти, тому ентропійний фактор $T\Delta S$ називають **зв'язаною енергією**.

Енергія Гіббса є критерієм самочинного протікання хімічної реакції. Хімічна реакція принципово можлива, якщо енергія Гіббса зменшується, тобто

$$\Delta G < 0. \quad (10)$$

Рівняння (10) є умовою можливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку. Якщо

$$\Delta G > 0, \quad (11)$$

то реакція не може відбуватися самочинно. Рівняння (11) є умовою неможливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку. Нарешті, якщо

$$\Delta G = 0, \quad (12)$$

то реакція протікає як у прямому, так і в зворотному напрямку, а система перебуває у стані рівноваги. Порівнюючи рівняння (7) та (12), неважко визначити температуру $T_{\text{рівн}}$, при якій настає стан рівноваги

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{рівн}} \Delta S = 0,$$

звідки $\Delta H = T_{\text{рівн}} \Delta S$,

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S. \quad (13)$$

На основі рівняння (13) можна обчислити температуру, вище якої відбувається змінювання знаку енергії Гіббса.

Знак енергії Гіббса ΔG дозволяє визначити з достатньою вірогідністю напрямок самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями ΔH і ΔS .

Розглянемо декілька випадків.

1. Екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) завжди протікають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молів газоподібних речовин і, відповідно, $\Delta S > 0$. При цьому енергія Гіббса набуває від'ємних значень, $\Delta G < 0$.

2. Якщо у результаті екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$) кількість молів газу зменшується ($\Delta S < 0$), то за умов низьких температур ентальпійний фактор переважає над ентропійним ($|\Delta H| > |T \Delta S|$) і $\Delta G < 0$, тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку. Однак після досягнення рівноважної температури $T_{\text{рівн}}$ співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів змінюється ($|\Delta H| < |T \Delta S|$), а енергія Гіббса набуває додатних значень ($\Delta G > 0$), тому стає неможливим самочинний перебіг прямої реакції, але протікає зворотна реакція.

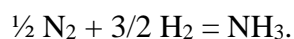
3. Ендотермічна реакція ($\Delta H > 0$), у результаті якої зменшується кількість молів газоподібних речовин ($\Delta S < 0$), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди $\Delta G > 0$.

4. Якщо внаслідок ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$) збільшується кількість молів газоподібних речовин і відповідно ентропія системи ($\Delta S > 0$), то за низьких температур, коли $|\Delta H| > |T \Delta S|$, самочинно пряма реакція відбуватися не може ($\Delta G > 0$), а за умов високих температур ($T > T_{\text{рівн}}$) пряма реакція протікає самочинно.

4.4.2. Енергія Гіббса утворення речовини

Змінення енергії Гіббса системи при утворенні 1 моля сполуки із простих речовин, стійких при 298 K, називається енергією Гіббса утворення цієї сполуки ΔG_f .

Наприклад, енергія Гіббса утворення аміаку $\Delta G_f(\text{NH}_3(\text{г}))$ дорівнює енергії Гіббса реакції



Енергія Гіббса утворення простих речовин N_2 і H_2 вважається такою, що дорівнює нулю: $\Delta G_f(\text{N}_2) = 0$;

$$\Delta G_f(\text{H}_2) = 0.$$

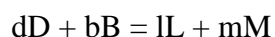
Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах (див. табл.1), то енергія Гіббса утворення називається **стандартною енергією Гіббса** даної речовини ΔG^0_f .

4.4.3. Енергія Гіббса хімічних реакцій

Як і будь-яка термодинамічна функція, енергія Гіббса є функцією стану, тому її значення не залежать від шляху протікання процесу, а лише від початкового і кінцевого станів системи.

Енергію Гіббса хімічної реакції можна обчислити як суму енергій Гіббса утворення продуктів реакції за винятком суми енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Енергія Гіббса хімічної реакції загального вигляду



розраховується згідно з формулою:

$$\Delta G = l \Delta G_L + m \Delta G_M - d \Delta G_D - b \Delta G_B.$$

*Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається **стандартною енергією Гіббса хімічної реакції** ΔG^0*

і є критерієм самочинного протікання реакції за стандартних умов для вихідних речовин і продуктів реакції.

Зв'язок між ΔG і ΔG^0 виражається **рівнянням ізотерми Вант-Гоффа**, яке для наведеної реакції записується у вигляді:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P^L)^l \cdot (P^M)^m}{(P^D)^d \cdot (P^B)^b}, \quad (14)$$

або

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P^l_L \cdot P^m_M}{P^d_D \cdot P^b_B}, \quad (15)$$

де P^L, P^M, P^D, P^B – відносні парціальні тиски відповідних речовин; C_L, C_M, C_D, C_B – концентрації розчинених речовин.

Відношення під знаками логарифмів у рівняннях (14) і (15) є константами рівноваги K_p і K_c відповідно, які кількісно характеризують стан хімічної рівноваги. Враховуючи це, для стандартних умов рівняння (14) і (15) набувають вигляду

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p = - RT 2,303 \lg K_p \quad (16)$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c = - RT 2,303 \lg K_c \quad (17)$$

звідки

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \text{ або } \lg K_p = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}, \quad (18)$$

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \text{ або } \lg K_c = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}. \quad (19)$$

Користуючись рівняннями (18) і (19), можна обчислити значення константи рівноваги за даної температури T.