

Лекція 2. ОСНОВИ БІОЕНЕРГЕТИКИ

1. Поняття про біоенергетику.
2. Основні поняття та величини хімічної термодинаміки.
3. Перший закон термодинаміки. Внутрішня енергія.
4. Теплові ефекти хімічних реакцій. Ентальпія.
5. Ентропія. Термодинамічна імовірність.
6. Другий і третій закони термодинаміки.
7. Енергія Гіббса. Напрямок перебігу хімічних реакцій.
8. Висновки
9. Питання для самоперевірки

1. ПОНЯТТЯ ПРО БІОЕНЕРГЕТИКУ

Обмін речовин в організмі нерозривно пов'язаний з обміном і перетворенням енергії. Більшість реакцій біосинтезу, скорочення м'язів, передача нервового імпульсу, функціонування іонного транспорту крізь клітинні мембрани і робота спеціалізованих внутрішньоклітинних структур сполучені зі споживанням енергії. В основі всіх процесів життєдіяльності лежить постійний обмін речовин і енергії між організмом і оточуючим середовищем, тому всі живі організми належать до **відкритих систем**.

За характером взаємодії з навколишнім середовищем системи бувають:

- ізольована система;
- замкнута система;
- відкрита система.



Рис. 1. Основні види обміну речовиною та енергією в термодинамічних системах

Співвідношення між кількістю енергії, яка надходить із їжею, і кількістю енергії, що виділяється в зовнішнє середовище, являє собою **енергетичний баланс організму**.

Обмін енергії включає процеси вивільнення, трансформації, накопичення й використання енергії, що утворюється під час розпаду певних речовин в організмі. Кожна органічна речовина, яка входить до складу живої матерії, має запас потенційної енергії, за рахунок якої може бути здійснена робота.

Розділ хімії, який вивчає перетворення й використання енергії в живих клітинах, має назву **біоенергетика (або біохімічна термодинаміка)**.

Біоенергетика розглядає три питання:

1. Джерела енергії.
2. Способи перетворення і накопичення енергії.
3. Шляхи використання енергії.

Біоенергетика – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає перетворення енергії у біологічних системах, а саме: шляхи перетворення біосубстратів в організмі, які є джерелом енергії для його життєдіяльності (фотосинтез, гліколіз, тканинне дихання тощо); механізм трансформації енергії окиснення в енергію, нагромаджену в макросполуках (АТФ, креатинфосфат, АДФ та ін.); механізм використання макроергічних (багатих енергією) сполук для здійснення в організмі різних видів роботи.

Однак, енергетика процесів біологічного обміну речовин відрізняється від енергетичних реакцій, що здійснюються в неживій природі та ґрунтується на трьох основних принципах.

Першою особливістю біоенергетики є те, що *організм не може використовувати теплову енергію для роботи, і вона йде переважно для підтримання постійної температури тіла. Другою особливістю біоенергетики* є те, що *вивільнення енергії відбувається поступово, малими порціями, у ланцюзі послідовних процесів*. Якби вся енергія виділялася б одночасно, то міг статися «енергетичний вибух», і жива система не змогла б засвоїти та використати цю енергію за короткий період. **Третя особливість біоенергетики** полягає в тому, що потенційна хімічна енергія, що знаходиться в хімічних зв'язках молекул вуглеводів, ліпідів, білків тощо, при вивільненні під час їх розпаду, може накопичуватися в інших речовинах, які є біологічними акумуляторами енергії. Вони набули назву високоенергетичних або макроергічних сполук.

Корисною енергією для клітин є тільки вільна енергія (ΔG) - це кількість внутрішньої енергії системи, яка може бути перетворена на роботу.

Енергія, необхідна для життєдіяльності організму, поступає з їжею у вигляді вуглеводів, білків та жирів. В організмі відбувається їх окиснення до більш простих речовин. Енергія, яка при цьому вивільнюється, перетворюється в інші види енергії, а саме: теплоту, необхідну для підтримки сталої температури тіла; роботу, що здійснює організм при різних рухах. Також в організмі відбувається утворення нових складних речовин, на що витрачається енергія, що звільнилася.

Обмін речовин у живій клітині тісно пов'язаний з обміном енергії. Більшість реакцій біосинтезу, функціонування систем йонного транспорту через клітинні мембрани та робота спеціалізованих внутрішньоклітинних структур є **ендоенергетичними** процесами. Порушення енергетичного обміну часто виступає в якості важливої ланки патогенезу цілого ряду захворювань. Тому його корекція фармакологічними препаратами складає основу профілактики і лікування цих захворювань.

Біоенергетика і порушення обміну речовин.

Гіпоенергетичні стани. Для постійного синтезу АТФ клітинам необхідна наявність субстратів дихання (донори H^+ і e^-) і кисню, як їх кінцевого акцептора (при відсутності кисню вже через 2-3 хв настає смерть). Разом з тим запасів АТФ в клітинах практично не існує. Наприклад, у серцевому м'язі людини міститься не більше одного г АТФ, а для роботи серця протягом хвилини за відносного спокою організму необхідна енергія, що відповідає мінімум 40 г АТФ. Тобто, синтез АТФ у клітинах серця повинен здійснюватися безперервно і з великою швидкістю. Порушення будь-якого етапу метаболізму, що призводять до припинення синтезу АТФ, смертельні для клітини. **Різноманітні стани, при яких знижений синтез АТФ, об'єднують терміном «гіпоенергетичні».**

Їх причинами можуть бути:

- недостатня кількість субстратів окиснення;

- голодування
- неможливість використання субстратів окиснення (наприклад, при захворюванні цукровим діабетом);
- недостатня кількість ферментів дихального ланцюга
- гіповітамінози вітамінів РР, В₂, які входять до їх складу;
- блокування процесів окисного фосфорильовання;
- зменшення активності АТФ-синтази при токсичних ураженнях;
- гіпоксія тощо.

Найбільш часта причина гіпоенергетичних станів – гіпоксія, яка може виникнути: а) при недоліку кисню у вдихуваному повітрі; б) при захворюваннях легенів і порушеннях легеневої вентиляції; в) при порушеннях кровообігу, спричинених захворюваннями серця, спазмом і тромбозом судин; г) крововтраті; д) при спадкових чи набутих генетичних порушеннях структури гемоглобіну.

2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВЕЛИЧИНИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка – наука, що вивчає взаємоперетворення різних видів енергії, які пов’язані з переходом між тілами у формі тепла і роботи. Хімічна термодинаміка вивчає не тільки співвідношення між хімічною та іншими видами енергій, а також досліджує можливості мимовільного проходження хімічного процесу у конкретних умовах за допомогою термодинамічних методів. Термодинамічні методи дають змогу з’ясувати, які хімічні перетворення можуть проходити мимовільно; як потрібно змінювати умови (Т, Р, С) для спрямованого проходження хімічної реакції; дозволяють визначити теплові ефекти і максимальну (мінімальну) кількість роботи, яка може бути одержана (витрачена) при проходженні хімічного процесу.

Залежно від наявності межі поділу фаз розрізняють:

- **гомогенні системи** - це однорідні системи, які не мають поверхні поділу фаз (змішування газів чи рідин, при цьому рідини повинні бути розчинні одна в одній; у істинних розчинах, але не спостерігаються у живому організмі);
- **гетерогенні системи** складаються з окремих фаз, які мають поверхню поділу і різні фізико-хімічні властивості (кров, лімфа).

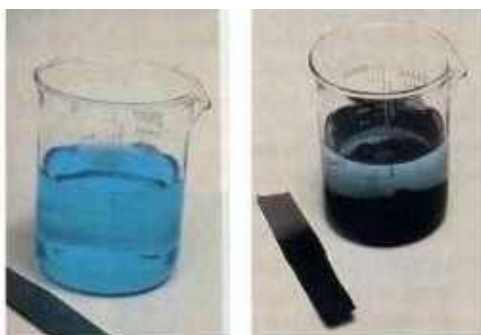


Рис.2. Приклади гомогенної та гетерогенної систем: справа – розчин купрум (II) сульфату (гомогенна система); зліва - той же розчин після взаємодії з залізною пластинкою (гетерогенна система).

Гетерогенні реакції відбуваються на межі поділу фаз. Всі ферментативні реакції, що проходять в організмі, належать до гетерогенних реакцій.

Фазою називають *гомогенну частку гетерогенної системи, яка має однаковий хімічний склад, фізичні та хімічні властивості і відокремлена від інших частин поверхнею поділу, перехід через яку призводить до зміни її властивостей* (Т- тверда, Р- рідина, Г - газ).

Термодинамічна система характеризується **станом**, тобто сукупністю її властивостей. Величини, які характеризують окремі властивості термодинамічної системи, називають

термодинамічними параметрами. Термодинамічні параметри – це певні характеристики, що мають важливі відмінні ознаки: змінення їх величин приводить до зміни стану всієї системи. Термодинамічні параметри, як і більшість фізичних величин, можуть бути **інтенсивними** чи **екстенсивними**.

Інтенсивні параметри – це характеристики, значення яких не залежить від розміру системи, наприклад, **температура, густина, концентрація, тиск**.

При розділенні системи на декілька підсистем, у кожній зберігається однакове значення термодинамічного параметру.

Екстенсивні параметри – це термодинамічні параметри, що залежать від розміру системи. Їх значення є адитивною величиною, оскільки складається з суми відповідних значень окремих підсистем, наприклад: **маса, об'єм, кількість речовини**.

Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на типи:

- **ізобаричні процеси** ($P = \text{const}, \Delta P = 0$);
- **ізохоричні процеси** ($V = \text{const}, \Delta V = 0$);
- **ізотермічні процеси** ($T = \text{const}, \Delta T = 0$);
- **адіабатичні процеси** ($Q = \text{const}, \Delta Q = 0$).

Рівняння стану $f(P, V, T) = 0$. Залежність різних термодинамічних процесів при сталості одного параметра наведена на рис. 3.

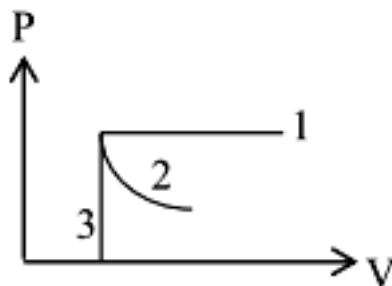


Рис.3. Графічне зображення термодинамічних процесів: 1- ізобаричний ($P = \text{const}$); 2 - ізотермічний ($T = \text{const}$); 3 - ізохоричний ($V = \text{const}$).

Якщо $T = \text{const}$, процес **ізотермічний** (широко використовують у науково-дослідницькій роботі, наприклад у термостатах). Якщо $P = \text{const}$, процес **ізобаричний** (використовують при лікуванні деяких захворювань у барокамерах). **Ізохорний** процес відбувається при $V = \text{const}$ (хімічні перетворення при одержанні деяких діючих речовин фармацевтичних виробництв). Крім того, розрізняють **комбіновані процеси**: **ізобарно-ізотермічні** процеси: $P = \text{const}, T = \text{const}$ (приблизно відбуваються в організмі людини в нормі); **ізохорно-ізотермічні процеси**: $V = \text{const}, T = \text{const}$ (хімічна, фармацевтична промисловості).

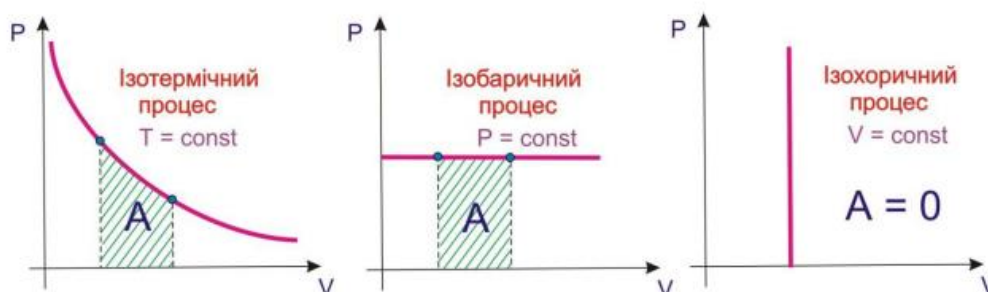


Рис.4. Термодинамічні процеси: ізотермічний; ізобаричний; ізохоричний.

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних залежностей, які називаються **функція стану** (або характеристична функція, або термодинамічна функція), які мають дві основні особливості: **їх значення не залежать від способу (або шляху) досягнення даного стану системи, а визначаються лише станом самої системи, який описується за допомогою термодинамічних параметрів**. Тому

змінення термодинамічних функцій) дорівнює різниці між значеннями термодинамічних параметрів у кінцевому і вихідному станах системи (змінення позначають грецькою буквою Δ – дельта);

Значення характеристичних функцій залежать від кількості (або маси) речовини, тому їх відносять до одного моля речовини.

До функцій стану відносять: **G** (енергію Гіббса), **U** (внутрішню енергію), **H** (ентальпію), **S** (ентропію).

Визначено, що зміна величин цих функцій не залежить від шляху переходу, який був здійснений, а залежить тільки від початкових (E_1, U_1, H_1, S_1) та кінцевих (E_2, U_2, H_2, S_2) станів. Повна енергія системи складається з кінетичної енергії рухомих частин системи, потенціальної енергії впливу на систему зовнішніх силових полів та внутрішньої енергії системи.

Внутрішня енергія U – це функція стану, яка 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 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:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1)$$

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

Значення ΔU додатне ($\Delta U > 0$), якщо внутрішня енергія системи зростає ($U_2 > U_1$), і від'ємне ($\Delta U < 0$) при зменшенні внутрішньої енергії системи ($U_2 < U_1$).

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

Ентальпія залежить від кількості речовини, тому її змінення ΔH відносять до одного моля і вимірюють у (кДж/моль).

Якщо реагенти і продукти реакції перебувають у **стандартному стані**, то тепловий ефект реакції називається **стандартною ентальпією хімічної реакції**

H^0_{298} верхній індекс вказує на стандартний тиск, а нижній індекс вказує на стандартну температуру

Стандартними умовами вважаються: $T=298\text{ K}$ (або $t=25^\circ\text{C}$) і $P=101325\text{ Па}$ (101,325 кПа)

+ Q = $-\Delta H$ екзотермічна реакція

- Q = $+\Delta H$ ендотермічна реакція

Ентропія (S) – це термодинамічна функція, яка є мірою неупорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи.

Основною властивістю ентропії є її збільшення ($S_2 > S_1, \Delta S > 0$) у будь-якій замкнутій системі, що змінює свій стан у напрямку рівноваги, якій притаманні максимальна неупорядкованість частинок і найбільші значення ентропії ($\Delta S_{\text{рівноваги}} = 0$).

Вільна енергія (G) – енергія, яка може бути максимально перетворена на роботу: $A_{P_{\text{max}}} = -\Delta G$; $A_{V_{\text{max}}} = -\Delta F$. Оскільки у мимовільному процесі $A_{\text{max}} > 0$, то $\Delta G < 0$ і $\Delta F < 0$. Якщо $\Delta G > 0$ і $\Delta F > 0$, то мимовільно процеси у прямому напрямку не відбуваються. Процес є рівноважним при $\Delta G = 0$ і $\Delta F = 0$.

Зміна вільної енергії в ході реакції (при постійних температурі та тиску) виражається формулою:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

де ΔG – вільна енергія (енергія Гібса); ΔH – ентальпія (тепловміст системи); T – абсолютна температура; ΔS – ентропія системи (яка характеризує ступінь її неупорядкованості та зростає при самовільних процесах).

Якщо значення ΔG *негативне*, то *реакція перебігає самовільно* і супроводжується зменшенням вільної енергії (екзергонічні реакції). Якщо значення ΔG *позитивне*, то *реакція буде перебігати тільки при надходженні вільної енергії ззовні* (ендергонічні реакції). При $\Delta G = 0$ *система набуває рівноваги*.

Життєво важливі процеси в організмі - реакції синтезу, м'язове скорочення, проведення нервового імпульсу, транспорт через мембрани отримують енергію шляхом хімічного сполучення з окисними реакціями, в результаті яких відбувається вивільнення енергії. Для сполучення ендергонічних реакцій з екзергонічними реакціями потрібні акумулятори енергії в організмі, в яких запасється приблизно 50 % енергій (рис. 5).

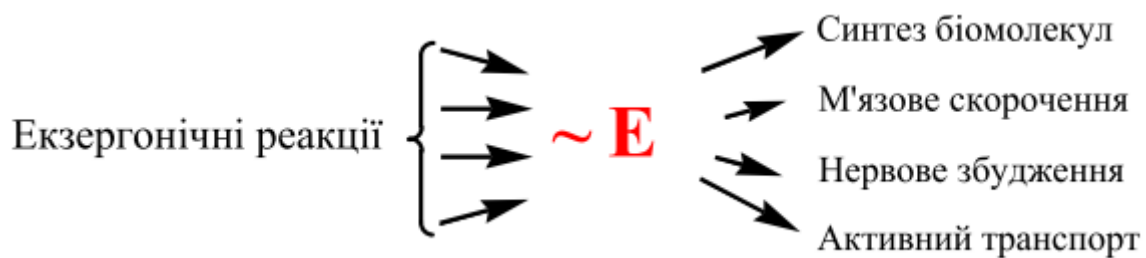


Рис. 5. Спряження екзергонічних та ендергонічних процесів.

Для поєднання ендергонічних та екзергонічних реакцій необхідно, щоб вони мали спільну проміжну сполуку, яка б виступала як переносник хімічної енергії. Такими зв'язуючими агентами є сполуки, що містять макроергічні зв'язки, тобто «багаті енергією».

3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

Між термодинамічною системою та навколишнім середовищем може відбуватися обмін енергією у вигляді теплоти і роботи.

Теплота Q – це енергія, що передається від одного тіла до іншого при безпосередньому контакті і залежить тільки від їх температур, але не пов'язана з перенесенням речовини. Теплота, одержана системою, називається підведеною і вважається додатною ($Q > 0$). І навпаки, віддана системою теплота називається відведеною і вважається від'ємною ($Q < 0$).

Теплота Q є кількісною мірою хаотичного руху частинок даної системи, а **робота A** – кількісною мірою напрямленого руху частинок, або мірою енергії, що передається від однієї системи до іншої за рахунок переміщення речовини під дією певних сил (наприклад, гравітаційних).

Робота A – це енергія, що передається одним тілом іншому при їх взаємодії, не залежить від температури цих тіл і не пов'язана з передаванням теплоти. Додатною вважаються робота ($A > 0$), що виконується системою проти дії зовнішніх сил, а від'ємною ($A < 0$) – робота, яку навколишнє середовище виконує щодо системи. Теплота і робота вимірюються у кілоджоулях (кДж).

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*

$$Q = \Delta U + A \quad (3)$$

Він має декілька формулювань:

- енергія не створюється і не знищується;
- неможливо створити вічний двигун першого роду;
- у будь-якій ізольованій системі загальна кількість енергії не змінюється.

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 на іншу*.

Робота, яка виконується системою, часто призводить до її розширення. Якщо система не виконує іншої роботи, то роботу розширення можна розрахувати, скориставшись рівнянням:

Якщо в системі відбувається хімічна реакція, яка не призводить до зміни об'єму, то і робота, що виконується такою системою, також дорівнює нулю. В такому випадку вся поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи:

$$A = p\Delta V \quad (4)$$

Частіше відбуваються реакції за умов сталого тиску. Такими є всі реакції, що виконуються у відкритому лабораторному посуді, також всі природні процеси, що відбуваються на поверхні Землі. Під час таких реакцій тиск не змінюється і дорівнює атмосферному (101,3 кПа). У процесах, що відбуваються з умови сталого тиску, вся теплота, підведена до системи витрачається не тільки на збільшення внутрішньої енергії, але й на здійснення роботи $A = p\Delta V$, внаслідок якої збільшується об'єм системи:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (5)$$

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 отримуємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1) \quad (6)$$

Сума $(U + P \cdot V)$ позначається через H і називається ентальпією. Отже, отримуємо вираз:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

Тепловий ефект ізобаричного процесу – хімічної реакції, яка відбувається за умови сталого тиску - дорівнює зміненню ентальпії (спрощено теплоти або ентальпії процесу).

4. ТЕПЛОВІ ЕФЕКТИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ЕНТАЛЬПІЯ.

Ентальпію хімічної реакції ΔH х.р. не слід ототожнювати з теплотою Q , незважаючи на те, що їх чисельні значення можуть співпадати. Величина Q вказує на кількість теплоти, що виділилася у навколишнє середовища ($+Q$) чи поглинулася з нього ($-Q$) під час реакції за будь-яких умов і при довільній кількості речовини. На відміну від теплоти Q *ентальпія ΔH_T віднесена чітко до 1 моль речовини за ізобаричних умов ($P = \text{const}$)*.

На тепловий ефект реакції впливає декілька чинників, у тому числі:

- агрегатний (чи фазовий) стан вихідних речовин і продуктів реакції;
- температура.

Для хімічних реакції змінення теплового ефекту в межах температур і тисків, що мають практичне значення, відносно невелике, тому для не дуже точних розрахунків можна знехтувати залежністю ΔH від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним, $\Delta H_T \sim \Delta H^0_{298}$; умови перебігу реакції – при сталому тиску чи при сталому об'ємі.

Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук називається ентальпія утворення речовини, або теплота утворення 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: $\Delta H_f = 0$.

Тепловий ефект реакції утворення речовин за стандартних умов називається стандартна ентальпія утворення $\Delta H^0_{298 \text{ утв.}}$, (або ΔH^0_{f298}).

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

Для термохімічних розрахунків використовують термохімічні рівняння.

Термохімічні рівняння – це рівняння реакцій, в яких вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції, а коефіцієнтів перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини.

Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: *г* – газоподібний, *р* – рідкий, *т* – твердий, *кр* – кристалічний, *р-н* – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O_2 , N_2 , Al_2O_3 , то їх як правило не вказують.

Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



При термохімічних розрахунках слід пам'ятати перший закон термохімії, відомий ще під назвою закон Лавуазьє-Лапласа (1784 р.): При розкладі складної сполуки на прості речовини поглинається (чи виділяється) стільки теплоти, скільки її виділяється (чи поглинається) при утворенні такої ж кількості складної сполуки із простих».

З оглядом на сучасний стан розвитку термодинаміки перший закон термохімії формулюється так: $\Delta H_{\text{утв.}}$ складної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладання, взятій з протилежним знаком.

$$\Delta H^0_{\text{утв. (складн. реч-ни)}} = -\Delta H^0_{\text{розкл. (складн. реч-ни)}}$$

Незалежність теплоти хімічної реакції від шляху процесу за ізобарно-ізотермічних умов ($P, T = \text{const}$) була встановлена на основі експериментальних досліджень і має назву **закон Гесса**, або **другий закон термохімії**: тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її перебігу, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції.

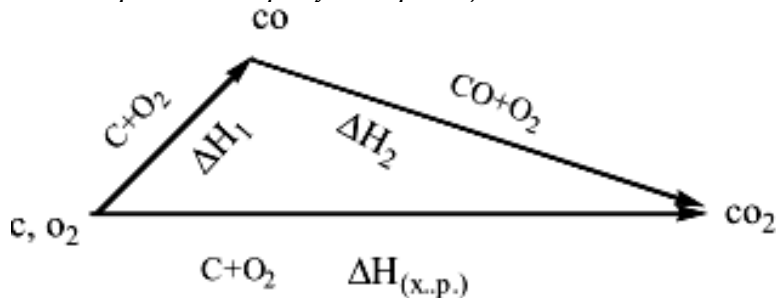


Рис. 6. Графічне зображення закону Гесса.

Перший наслідок закону Гесса: тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком (рис.7):

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



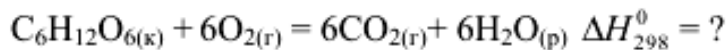
Рис. 7. Графічне зображення першого наслідку закону Гесса.

Закон Гесса доводить, що яким би шляхом не перебігала реакція, її тепловий ефект буде однаковим, якщо при цьому не змінюється кінцевий і вихідний стани системи.

Для розрахунків теплових ефектів використовують **другий наслідок із закону Гесса: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції мінус сума ентальпій утворення початкових речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції:**

$$\Delta H_{298}^0(x.p.) = \sum \Delta H_{298}^0(\text{прод.}) - \sum \Delta H_{298}^0(\text{вих. реч.})$$

Приклад 1. Розрахувати тепловий ефект хімічної реакції окиснення глюкози.



$$\Delta H_{298}^0, \text{ кДж/моль: } -1273 \quad 0 \quad -393,5 \quad -285,8$$

Вкористовуючи наслідок закону Гесса знаходимо:

$$\Delta H_{298(x.p)}^0 = 6(-393,5) + 6(-285,8) - (-1273) - 6(0),$$

$$\Delta H_{298(x.p)}^0 = -2802,8 \text{ (кДж/моль).}$$

Реакція окиснення глюкози є екзотермічною.

Перебіг хімічних реакцій дуже часто супроводжується фазовими чи поліморфними перетвореннями, які супроводжуються енергетичними ефектами. *Процеси переходу твердого тіла у рідину (плавлення) і газ (сублімація), рідини у газ (пароутворення), кристалічного стану в аморфний, менш стійкої модифікації у більш стійку є **ендотермічними**.* Зворотні процеси – кристалізації, конденсації, переходу аморфного стану до кристалічного – протікають **екзотермічно**. Теплові ефекти фазових та поліморфних перетворень, як правило, суттєво менші, ніж теплові ефекти хімічних реакцій.

Застосування закону Гесса надзвичайно поширює можливості термохімії, дозволяючи виконувати точні розрахунки ентальпій утворення цілої низки речовин, дослідні дані для яких важко було одержати з технічних причин. На основі закону Гесса обчислюються термодинамічні функції, що використовуються у безлічі термохімічних і термодинамічних розрахунків.

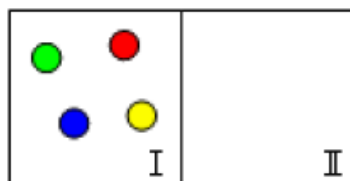
5. ЕНТРОПІЯ. ТЕРМОДИНАМІЧНА ЙМОВІРНІСТЬ

Ентропія – це термодинамічна функція, яка є мірою невпорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи.

Ентропія є величиною відносною. Будь-яка форма енергії може перейти в тепло, але виходячи з другого закону термодинаміки частина енергії витрачається на корисну роботу, а частина залишається неначе зв'язаною. Зв'язана енергія витрачається на перехід системи до максимального хаосу внаслідок зміни розташування молекул, що виражається зміною ентропії (ΔS , Дж/моль К).

Основною властивістю ентропії є її збільшення ($S_2 > S_1$, $\Delta S > 0$) у будь-якій замкнутій системі, що змінює свій стан у напрямку рівноваги, якій притаманні максимальна неупорядкованість частинок і найбільші значення ентропії ($\Delta S_{\text{рівноваги}} = 0$).

Розглянемо ще один уявний експеримент. Нехай є ізольована система, розділена перетинкою на дві рівні частини, в одній з яких міститься чотири молекули (рис.8)



Якщо прибрати перетинку, можливі наступні варіанти

Співвідношення кількості частинок у першій та другій половинах посудини	Можливий розподіл частинок по першій та другій половинах посудини	Термодинамічна імовірність W
4:0		$W_1 = 1$
3:1		$W_2 = 4$
2:2		$W_3 = 6$
1:3		$W_4 = 4$
0:4		$W_5 = 1$
$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 16$		

Рис.8. Можливі варіанти розподілу чотирьох молекул по двох половинах посудини і термодинамічна імовірність (W) стану системи

Кількість мікростанів, з яких складається даний макроскопічний стан системи, називається термодинамічна імовірність W.

Загальний макростан цієї системи описується термодинамічною ймовірністю:

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16.$$

На практиці мають справу з величезним числом частинок у системі, що позначається на великих значеннях термодинамічної імовірності, тому користуються не абсолютною величиною W, а її логарифмом $\ln W$, який пов'язаний з ентропією залежністю:

$$S = k \cdot \ln W,$$

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

$$S = R \ln W.$$

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

Ентропія зростає мимовільно ($\Delta S > 0$) за рахунок збільшення руху частинок при нагріванні, випаровуванні, розриві зв'язків атомів у молекулах і ін. Математичний вираз другого закону термодинаміки

$$\Delta S \geq Q/T,$$

де Q – тепловий ефект; T – температура процесу; знак „ \geq ” показує, що процес зворотний. ентропія S – це термодинамічна функція, тому, як і для будь-якої іншої термодинамічної функції, її змінення (ΔS) не залежить від шляху переходу системи з початкового у кінцевий стан, отже **змінення ентропії ΔS під час перебігу хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції за винятком суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:**

$$\Delta S_{x.p} = \Delta S_f \text{ продуктів} - \Delta S_f \text{ реагентів.}$$

6. ДРУГИЙ І ТРЕТІЙ ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ.

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки змінення ентропії ΔS , але й її абсолютні значення. Це впливає із сформульованого Планком постулату, більше відомого як **третій закон термодинаміки: при абсолютному нулі (0 К) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.**

У міру віддалення від абсолютного нуля при підвищенні температури зростає енергія та швидкість руху частинок, збільшується кількість мікростанів, тому підвищується термодинамічна імовірність i , відповідно, ентропія (рис. 9). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється неупорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ($\Delta S_{\text{плавл}}$, $\Delta S_{\text{кип}}$).

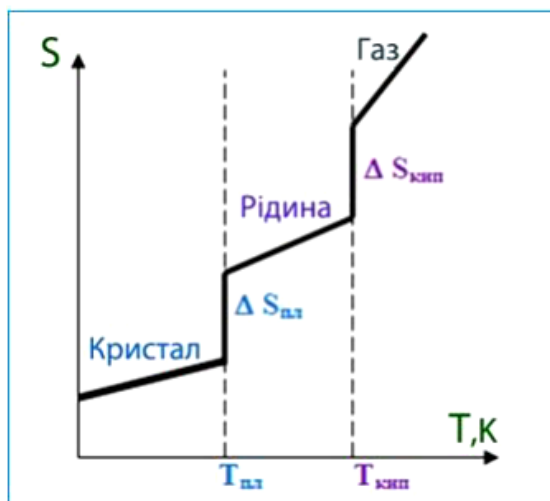


Рис. 9. Характер змінення ентропії (ΔS) речовини під час фазових перетворень при підвищенні температури

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 атомарного і молекулярного кисню та озону:

$$S(\text{O}) = 161 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S(\text{O}_2) = 205 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S(\text{O}_3) = 239 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

- **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;

- **ізотопний склад,** наприклад, для важкої і звичайної води: $S(\text{D}_2\text{O}) > S(\text{H}_2\text{O})$;

- **будова молекул,** наприклад, ентропія ізомерів нормальної будови менше, ніж розгалужених, наприклад: $S(\text{ізобутану}) > S(\text{н-бутану})$.

З поняттям ентропія пов'язаний другий закон термодинаміки, що має декілька формулювань. Для систем, в яких відсутні енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем, він формулюється так.

Другий закон термодинаміки: в ізольованих системах самочинно перебігають 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 перебігу 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 цю тенденцію описує **ентальпійний фактор**, який виражається через ΔH (кДж/моль). Друга тенденція виявляється у прагненні до роз'єднання частинок, до безладу і зростання ентропії. Ця **ентропійний фактор**, який кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію $T \cdot \Delta S$ (кДж/моль).

7. ЕНЕРГІЯ ГІББСА. НАПРЯМ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.

Принцип самочинного перебігу хімічних реакцій: самочинно перебігають лише ті процеси, що супроводжуються виділенням теплоти.

Енергія Гіббса ΔG є критерієм самочинного перебігу хімічної реакції, тому знак перед чисельним значенням ΔG («+» чи «-») дозволяє зробити висновок про принципову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції.

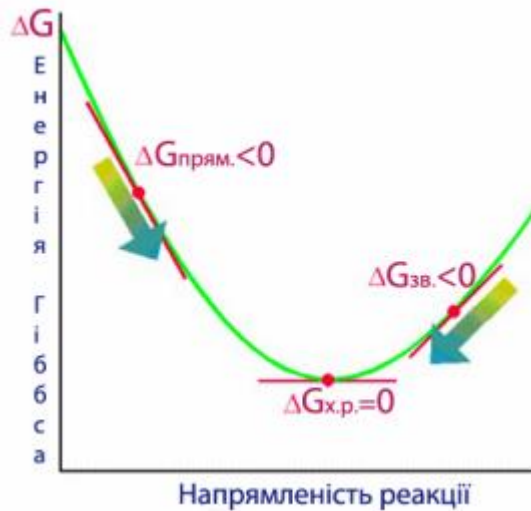


Рис.10. Енергія Гіббса – критерій можливості самочинного перебігу реакцій: пряма реакція відбувається самочинно якщо $\Delta G < 0$, і навпаки, при цьому неможливий самочинний перебіг зворотної реакції, для якої $\Delta G > 0$. За умови $\Delta G = 0$ у реакційній системі встановлюється рівновага

1. Зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є принципово можливим (рис.9).
2. Збільшення енергії Гіббса ($\Delta G > 0$) є умовою неможливості самочинного перебігу прямої реакції за даних умов.
3. Якщо енергія Гіббса не змінюється ($\Delta G = 0$), то можливий самочинний перебіг реакції як у прямому, так і у зворотному напрямку, тобто система перебуває у стані рівноваги.

Змінення енергії Гіббса системи при утворенні одного моля сполуки із простих речовин, стійких при 298 К, називається **енергією Гіббса утворення** цієї сполуки ΔG_f . Енергія Гіббса утворення простих речовин вважається такою, що дорівнює нулю: $\Delta G_{f(\text{прост.реч.})} = 0$.

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: $\Delta G_{x.p} = \Delta G_{f\text{прод}} - \Delta G_{f\text{реагєнтів}}$ Якщо

реагенти і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається стандартною енергією Гіббса хімічної реакції $\Delta G^0_{x.p}$. і є критерієм самочинного перебігу реакції за стандартних умов для вихідних речовин і продуктів реакції. Для стандартних умов рівняння **ізотерми Вант-Гоффа** набувають вигляду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT \cdot 2,303 \lg K_p,$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -RT \cdot 2,303 \lg K_c,$$

звідки можна обчислити значення константи рівноваги за даної температури Т:

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

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

Термодинамічні потенціали: **вільна енергія Гіббса G** (P,T-const) та **вільна енергія Гельмгольца F** (V,T-const), які виражають зміну ентальпії та його ймовірність (ентропію). Якщо $\Delta H \neq 0$ і $\Delta S \neq 0$, то можливість мимовільного проходження реакції визначається за рівняннями: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (P,T – const), $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (V,T-const). Вільна енергія – енергія, яка може бути максимально перетворена на роботу: $A_{P\text{max}} = -\Delta G$; $A_{V\text{max}} = -\Delta F$. Оскільки у мимовільному процесі $A_{\text{max}} > 0$, то $\Delta G < 0$ і $\Delta F < 0$. Якщо $\Delta G > 0$ і $\Delta F > 0$,

то мимовільно процеси у прямому напрямку не відбуваються. Процес є рівноважним при $\Delta G = 0$ і $\Delta F = 0$.

Приклад 2 Розглянемо, чи буде мимовільно відбуватися процес окиснення глюкози ($T = 298,15 \text{ K}$), якщо $\Delta H_{298}^0(\text{x.p}) = -2801,7 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta S_{298}(\text{x.p}) = +259,3 \text{ Дж/моль K}$.

Згідно з основним рівнянням термодинаміки $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ реакція буде мимовільно проходити, якщо $\Delta G_{298}^0(\text{x.p}) < 0$. Розрахуємо зміну вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G_{298}^0(\text{x.p}) = \Delta H_{298}^0(\text{x.p}) - T\Delta S_{298}(\text{x.p})$$

$$\Delta G_{298}^0(\text{x.p}) = -21801,7 - 259,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 = -2879 \text{ (кДж/моль)}.$$

Реакція буде відбуватися мимовільно при зазначеній температурі.

Таблиця 2. Напрямок і умови проходження процесу

ΔH	ΔS	Напрямок і умови проходження процесу
+	+	Реакція може проходити мимовільно тільки при високих температурах
+	-	Реакція не відбувається незалежно від температури
-	-	Реакція відбувається мимовільно при низьких температурах
-	+	Реакція відбувається мимовільно при будь-якій температурі

Таблиця 3. Встановлення напрямку перебігу реакції

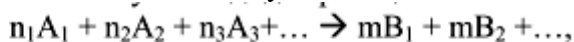
ΔH	ΔS	ΔG	Напрямок перебігу реакції	Приклад реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Перебіг прямої реакції можливий за будь-якої температури	$\text{C}_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	Перебіг прямої реакції можливий при низьких температурах, а при високих – зворотної	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Перебіг прямої реакції нездійснений за будь-якої температури	$\text{CO} \leftarrow \text{C}_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	Перебіг прямої реакції можливий при високих температурах, а при низьких – зворотної	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$

8. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ Хімічна термодинаміка показує можливий чи ні мимовільний процес у зазначених умовах. Розрахунки, проведені для окиснення глюкози у стандартних умовах, показують, що процес відбувається. На практиці глюкоза довгий час лежить на повітрі без змін, а в організмі ця реакція відбувається досить швидко. Тому існують і інші фактори, які впливають на проходження хімічної реакції. **Розділ фізичної хімії, який вивчає швидкості і механізми проходження хімічних реакцій, називають хімічною кінетикою.** Закони хімічної кінетики використовують для пояснення механізмів

біохімічних реакцій (нормального та злоякісного росту тканини), кінетичної оцінки ефективності лікування, досягнення максимального виходу продуктів реакції. Хімічна кінетика пов'язана з хімічним виробництвом. На базі хімічної кінетики виникла самостійна галузь фармакології – фармакінетика, яка вивчає розподілення введених в організм лікувальних препаратів, період напіввиведення їх з організму. Результати досліджень кінетики хімічних реакцій використовують для розрахунків технологічних процесів. Важливою кількісною характеристикою хімічного перетворення є швидкість хімічної реакції. **Швидкістю хімічної реакції** називають *зміну концентрації будь-якої речовини, що бере участь у хімічній реакції, за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенної реакції) або на одиницю поверхні поділу фаз (для гетерогенної реакції):*

$$\bar{w} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

де \bar{w} - середня швидкість реакції. Функцію залежності швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих компонентів називають кінетичним рівнянням хімічного перетворення. **Швидкість гомогенної хімічної реакції прямо пропорційна концентраціям реагуючих речовин, взятих у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції** (закону діючих мас, К.Гульдберг і П.Вааге). Він є одним із постулатів хімічної кінетики. У загальному вигляді для реакції



швидкість хімічної реакції дорівнює

$$W = k \cdot C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdot C_{A_3}^{n_3} \cdot \dots,$$

де k – стала хімічної реакції, яка показує, з якою швидкістю відбувається хімічна реакція при концентраціях реагуючих речовин 1 моль/л. Вона **не залежить від концентрації реагуючих речовин**, але **залежить від температури**; $n_1, n_2, n_3 \dots$ - порядок реакції. Залежність швидкості реакції від температури. Швидкість хімічної реакції будь-якого порядку залежить від температури. При невеликих температурах ($< 200^\circ\text{C}$) ця залежність визначається **правилом Вант-Гоффа: при підвищенні температури на 10°C швидкість більшості реакцій збільшується у 2-4 рази**. Математично ця залежність відображається так:

$$\gamma = -k_{T+10}/k_T, \text{ або } W_T = W_0 \gamma^{\Delta T/10},$$

де γ - температурний коефіцієнт (2-4); W_0, W_T – відповідно початкова швидкість і швидкість реакції при температурі T . У живому організмі температурні інтервали обмежені, тому що при температурах більше 42°C відбуваються зміни у будові білків (денатурація) та настає інактивація ферментів. Процеси звичайно проходять у невеликому інтервалі температур ($-10-45^\circ\text{C}$), у рослинному світі до $+60-70^\circ\text{C}$. Відомо, що ферментативні процеси характеризуються більш високими значеннями температурних коефіцієнтів ($\gamma = 7-10$).

Активованій комплекс – це перехідний стан системи під час перебігу хімічної реакції, коли старі зв'язки в молекулах вихідних реагентів вже послаблені, але ще не розірвані, а нові зв'язки в молекулах продуктів реакції тільки намітилися, але не утворилися



Рис.10. Енергетична діаграма для одностадійної реакції: 1 – некаталітична реакція, 2 – каталітична реакція.

Каталізатори – це речовини, які в незначній кількості впливають на швидкість хімічної реакції. Встановлено, що: - каталізатор залишається хімічно незмінним, але бере участь у хімічному процесі; - каталізатори виявляють селективність (вибірковість); - одна масова частка каталізатора викликає перетворення великої кількості частинок вихідних речовин; - каталізатори не впливають на істинну рівновагу системи і не змінюють константу рівноваги (однаково прискорюють пряму і зворотну реакції); - активність каталізатора залежить від наявності сторонніх домішок. Прискорювачі каталітичних процесів називаються **активаторами (промоторами)**. Речовини, які знижують швидкість реакції є **інгібіторами**. Залежно від агрегатного стану каталізатору і реагуючих речовин розрізняють **гомогенний і гетерогенний каталіз**.

ВИСНОВКИ

1. Всі хімічні процеси супроводжуються **енергетичними ефектами**, тобто виділенням чи поглинанням енергії, яка може виявлятися в різних формах.
2. Дослідженням енергетичних ефектів хімічних реакцій, напрямків їх протікання і можливості їх самочинного перебігу займається **хімічна термодинаміка**, об'єктом вивчення якої є **термодинамічна система і термодинамічний процес**.
3. Властивості та стан системи описуються за допомогою **термодинамічних параметрів** (тиск, температура, об'єм, концентрація, маса, густина тощо) і **термодинамічних функцій** (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса). Відмінною особливістю термодинамічних функцій є незалежність їх змінення від шляху переходу системи із початкового у кінцевий стан – змінення термодинамічних функцій визначаються лише характеристиками самих станів.
4. Хімічна термодинаміка базується на важливих законах. **Перший закон термодинаміки**, відповідно до якого **теплота, що підводиться до системи, витрачається на прирощення її внутрішньої енергії та виконання роботи системою проти дії зовнішніх сил**, є за своєю сутністю фактично вираженням універсального закону природи – закону збереження енергії. Практичні розрахунки теплових ефектів реакцій виконуються на основі законів термохімії.
5. Принципову можливість самочинного перебігу хімічних реакцій, а також напрямок і межі їх протікання оцінюють на підставі змінення термодинамічних функцій. **Самочинними вважаються ті процеси, що відбуваються в системі без підведення енергії ззовні чи без здійснення сторонньої роботи над системою. Рухливими силами** самочинного перебігу хімічних процесів є **два фактори: ентальпійний**, який характеризує прагнення системи до мінімуму енергії, і **ентальпійний**, зумовлений прагненням системи набути найбільш імовірного за даних умов стану.
6. Термодинамічна ймовірність визначається кількістю мікростанів, через які реалізується макростан системи. Відносно ймовірність стану характеризує **ентропія – термодинамічна функція, яка є мірою неупорядкованості системи**. Найважливіша термодинамічна функція – **енергія Гіббса – характеризує ту частину енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу**.
7. Змінення термодинамічних функцій дозволяє судити про напрям самочинного перебігу реакції. Остаточним критерієм є енергія Гіббса: якщо вона зменшується ($\Delta G < 0$), то за даних умов самочинний перебіг реакції принципово можливий; у тому випадку, коли енергія Гіббса не змінюється ($\Delta G = 0$), система перебуває у стані рівноваги; при зростанні енергії Гіббса ($\Delta G > 0$) реакція самочинно перебігати не здатна.
8. **Другий закон термодинаміки про можливість самочинного протікання реакцій за умови зростання ентропії** має статистичний характер і є безперечно справедливим лише для ізольованих систем.
9. **Третій закон термодинаміки: при абсолютному нулі (0 K) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю**.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Що є предметом вивчення хімічної термодинаміки?
2. Що називається системою, фазою?
3. Охарактеризуйте типи систем залежно від характеру їх взаємодії з навколишнім середовищем. Наведіть приклади ізольованих, закритих і відкритих систем.
4. Охарактеризуйте типи систем залежно від їх фазового складу. Наведіть приклади гомогенних і гетерогенних систем.
5. Чи тотожними є поняття «агрегатний стан» і «фазовий стан»? Поясніть різницю між ними для рідкої системи вода–газ; для твердої системи графіт–алмаз.
6. Що називається термодинамічними параметрами? Які параметри належать до інтенсивних, а які – до екстенсивних?
7. У чому полягає різниця між рівноважним і нерівноважним станами системи?
8. Що таке термодинамічний процес? Охарактеризуйте типи термодинамічних процесів.
9. Назвіть основні ознаки термодинамічних функцій. Перелічіть їх.
10. Визначте поняття «внутрішня енергія», «теплота», «робота», в яких одиницях вони вимірюються? В якому випадку ці величини набувають додатного значення, а в якому – від'ємного?
11. Сформулюйте перший закон термодинаміки. У чому полягає його універсальний характер?
12. Яка термодинамічна функція називається ентальпією, в яких одиницях вона вимірюється?
13. Що таке ентальпія утворення речовини, ентальпія хімічної реакції? В якому випадку ці функції вважаються стандартними?
14. Чи допустимо ототожнювати ентальпію хімічної реакції $\Delta H_{\text{х.р.}}$ з теплотою Q ? У чому полягає різниця між ними?
15. Які чинники впливають на величину ентальпії?
16. Назвіть ознаки термохімічних рівнянь.
17. Сформулюйте перший і другий закони термохімії.
18. Сформулюйте перший і другий наслідки закону Гесса. Як застосовувати їх для практичних розрахунків?
19. Які процеси називаються самочинними? Наведіть приклади.
20. Охарактеризуйте ентальпійний і ентропійний фактори, що є рушійними силами самочинного перебігу процесів.
21. Що називається термодинамічною імовірністю стану системи? Чи збігається сутність понять термодинамічної та математичної імовірності?
22. Поясніть, у чому полягає різниця між мікро- і макростаном системи.
23. З якою термодинамічною функцією та яким чином пов'язана термодинамічна ймовірність.
24. Що називається ентропією, стандартною ентропією? В яких одиницях вона вимірюється?
25. Як обчислюється змінення ентропії при проходженні хімічної реакції?
26. Сформулюйте другий і третій закони термодинаміки. Чи належить другий закон термодинаміки до універсальних законів природи?
27. Від яких чинників і як залежить ентропія?
28. Що називається енергією Гіббса, стандартною енергією Гіббса, в яких одиницях вона вимірюється?
29. Що таке зв'язана енергія, вільна енергія?
30. Для яких речовин ентальпія утворення сполуки ΔH_f і енергія Гіббса утворення сполуки ΔG_f дорівнюють нулю?
31. Яка термодинамічна функція є остаточною критерієм самочинного перебігу хімічної реакції?
32. Як за знаком енергії Гіббса визначити принципову можливість самочинного протікання реакції за певних умов?

33. Як за допомогою змінення термодинамічних функцій встановити температуру рівноваги?

34. Розгляньте типові випадки визначення напрямку самочинного перебігу реакції при тій чи іншій температурі залежно від співвідношення величин ΔG , ΔH і ΔS .