

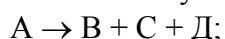
1 КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічні реакції – це явища, при яких відбуваються перетворення одних речовин у інші без змінювання складу атомних ядер.

Різноманітність хімічних реакцій, кількість яких не піддається підрахункам, неможливо охопити єдиною універсальною класифікацією, тому їх поділяють за певними спільними ознаками. Для хімічних процесів між неорганічними реагентами найчастіше використовуються такі класифікації.

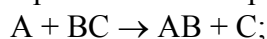
1 За ознакою **змінювання характеру і кількості** вихідних речовин та кінцевих продуктів усі реакції поділяються на типи:

-- **реакції розкладання**, в яких з однієї складної речовини утворюється декілька продуктів. У загальному вигляді:

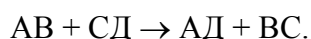


-- **реакції сполучення**, в яких з декількох речовин відносно простого складу утворюється одна більш складніша речовина: $A + B + C \rightarrow D$;

-- **реакції заміщення**, в яких проста речовина заміщує складову частину складної речовини, внаслідок чого утворюються інші проста та складна речовини:



-- **реакції обміну**, в яких молекули складних речовин обмінюються своїми складовими частинами:



2 За ознакою **змінювання валентних станів** атомів виділяють *окисно-відновні* реакції та *реакції невалентних перетворень*.

3 За ознакою **теплових ефектів** реакції поділяються на *екзотермічні*, що супроводжуються виділенням теплоти, і *ендотермічні*, при яких теплота поглинається.

4 Залежно **від напрямку перебігу** реакції поділяються на *оборотні*, які характеризуються одночасним протіканням прямої і зворотної реакцій, і *необоротні*, що йдуть в одному напрямку до повного витрачання одного з реагентів. Як правило, необоротні реакції мають одну з наступних ознак: а) продукти, що одержуються, виходять з реакційного середовища у вигляді осаду чи газу; в) утворюються малодисоційовані сполуки (вода, слабка кислота, слабка основа); с) виділяється велика кількість теплоти (горіння, вибух).

5 За **агрегатним чи фазовим станом** реакції поділяються на *гомогенні*, при яких речовини, що містяться в системі, відокремлюються одна від одної межною поверхнею, і *гетерогенні*, що характеризуються наявністю поверхні розподілу фаз.

6 За характером **енергетичної дії** виділяють такі реакції: *термохімічні*, при яких енергія підводиться у формі теплоти; *фотохімічні*, які відбуваються під дією світла чи супроводжуються випромінюванням світлової енергії; *електрохімічні*, які протікають під впливом електричної енергії або самі є її джерелом.

7 Залежно **від природи реагуючих частинок** реакції можуть бути *молекулярними*, *іонними* чи *радикальними*.

8 За наявністю **стороннього впливу на швидкість реакції** вони поділяються на *каталітичні* та *некаталітичні*.

Одна й та ж сама реакція залежно від ознаки, що розглядається, може класифікуватися по-різному. Наприклад, синтез NH_3 із N_2 і H_2 у присутності каталізатора є реакцією сполучення і одночасно належить до окисно-відновних, гомогенних, молекулярних, каталітичних, термохімічних і оборотних реакцій.

2 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Окисно-відновними називаються хімічні реакції, при яких змінюються ступені окиснення у атомів одного або декількох елементів, що входять до складу вихідних речовин.

2.1 Ступінь окиснення

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в молекулі, який визначається, виходячи з припущення, що молекула складається з одноатомних іонів.

При цьому знак заряду гіпотетичного іона встановлюється з урахуванням полярності ковалентного зв'язку та зміщення спільних електронних пар у бік атома більш електронегативного елемента, який набуває від'ємного ступеня окиснення, а атом з меншою електронегативністю – додатного. Ступінь окиснення записується арабськими цифрами угорі над символом хімічного елемента з попереднім знаком “+” або “-”,

наприклад, $\overset{+2}{\text{Fe}}, \overset{-3}{\text{N}}, \overset{+1}{\text{H}}$. Слід зазначити, що заряди іонів у сполуках на відміну від ступеня окиснення записуються арабськими цифрами із знаком “+” або “-” після цифри і розміщуються угорі справа від символів хімічних елементів, наприклад, Mg^{2+} , Cl^- , PO_4^{3-} .

Визначається ступінь окиснення атомів у сполуках, виходячи з таких положень.

- Атоми елементів у простій сполуці мають нульовий ступінь окиснення: $\overset{0}{\text{N}_2}, \overset{0}{\text{O}_3}, \overset{0}{\text{S}_8}, \overset{0}{\text{P}_4}, \overset{0}{\text{Ne}}$.
- Ступінь окиснення кисню у складних сполуках дорівнює -2 , за винятком пероксидів ($\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$), озонідів ($\text{KO}_3^{-1/3}$), надпероксидів ($\text{K}_2\text{O}_4^{-1/2}$), фторидів кисню ($\overset{+2}{\text{OF}_2}, \overset{+1}{\text{O}_2\text{F}_2}$).
- Водень у складних сполуках має ступінь окиснення $+1$, крім гідридів активних металів ($\overset{-1}{\text{CaH}_2}, \overset{-1}{\text{NaH}}$).
- Фтор, як найбільш електронегативний елемент, у складних сполуках виявляє ступінь окиснення -1 .
- Ступінь окиснення лужних металів у сполуках дорівнює $+1$, а лужноземельних $+2$.
- У нейтральних молекулах та кристалах алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю, а у будь-якому іоні – заряду іона. Завдяки цьому можна визначити ступінь окиснення атомів усіх елементів у молекулі або іоні, наприклад:
 $\overset{+2}{\text{Ba}}\overset{x-2}{\text{SO}_4} \quad +2 + X + 4 \cdot (-2) = 0, \quad X = -2 - 4 \cdot (-2) = +6,$
 $\overset{2x-2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}} \quad 2X + 7 \cdot (-2) = -2, \quad X = 1/2 (-2 - 7 \cdot (-2)) = +6.$
- Вищий (максимальний) ступінь окиснення для більшості елементів визначається за номером групи періодичної системи. Так, марганець знаходиться у сьомій групі, тому його вищий ступінь окиснення дорівнює $+7$. Винятком з цього положення є елементи (у дужках зазначається їх вищий ступінь окиснення): кисень ($+2$), фтор (0), бром ($+5$), підгрупа міді ($+3$), залізо ($+6$), кобальт ($+4$), нікель ($+3$), рутеній ($+7$), паладій ($+4$), іридій ($+6$), платина ($+6$), криптон ($+2$).

8 Нижчий (мінімальний) ступінь окиснення для атомів елементів IVA-VIIA - підгруп розраховується із співвідношення: (№ групи – 8), наприклад, селен є елементом VIA - підгрупи, тому його нижчий ступінь окиснення: 6-8 = -2. Для більшості інших елементів нижчий ступінь окиснення дорівнює нулю.

Розглянемо деякі особливості визначення ступеня окиснення на прикладі сполук NH₃ і NO₂. В аміаку азот як більш електронегативний атом (χ = 3,0) порівняно

$$-3 +1$$

з воднем (χ = 2,1) має від'ємний ступінь окиснення NH₃. В оксиді азоту (IV) більш електронегативним є кисень (χ = 3,5), тому атом азоту в цьому випадку набуває вже

$$+4 -2$$

додатного ступеня окиснення (NO₂).

У цілому ступінь окиснення атомів у сполуках може

бути додатним (Cu(OH)₂, SO₂, KMnO₄), від'ємним (H₂S, AlN), дорівнювати нулю (Fe(CO)₅, HCHO) або набувати

$$-1/2 \quad +2,5$$

дробових значень (K₂O₄, Na₂S₄O₆).

Ступінь окиснення не слід ототожнювати з валентністю атомів навіть тоді, коли їх абсолютні значення випадково збігаються. Валентність визначається кількістю зв'язків, якими даний атом сполучається з іншими, тому вона не може мати від'ємних значень або дорівнювати нулю. Наприклад, чотиривалентний атом вуглецю виявляє

$$-4 \quad +4 \quad -1$$

різні ступені окиснення у сполуках: CH₄, CO₂, C₂H₂,

CH₃OH, HCOOH.

Ступінь окиснення також немає нічого спільного з дійсним, або ефективним зарядом атомів у сполуках.

$$+3 \quad +6$$

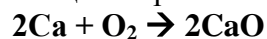
Наприклад, хром у сполуках CrCl₃ і K₂CrO₄ має ефективні заряди відповідно +1,2 і 0,2.

Необхідно пам'ятати, що ступінь окиснення є поняттям умовним і певною мірою формальним, однак, не зважаючи на це, він набув широкого використання при вивченні окисно-відновних властивостей речовин і при розрахунках коефіцієнтів у окисно-відновних реакціях.

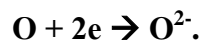
2.2 Загальні поняття про окисно-відновні процеси

Більшість хімічних реакцій супроводжується змінюванням електронної густини або навіть електронних конфігурацій атомів реагуючих речовин, а це, в свою чергу, приводить до змінювання ступенів окиснення елементів.

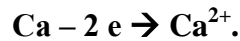
В окисно-відновних реакціях змінювання ступенів окиснення зумовлене **зміщенням або повним переходом електронів** від атомів одного елемента до атомів іншого. Наприклад, горіння кальцію за рівнянням



супроводжується переходом двох електронів атома кальцію до атома кисню, внаслідок чого утворюються негативно заряджені іони кисню, які набувають стабільної електронної конфігурації 2s²2p⁶:



Атом кальцію, який віддає два 4s-електрони, теж набуває стабільної електронної конфігурації (3s²3p⁶), перетворюючись у позитивний іон:



Процес віддавання атомом електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення, називається **окисненням**, а процес приєднання електронів, при якому ступінь окиснення зменшується, – **відновленням**.

Ці ж самі назви зберігаються і в тому випадку, коли електрони лише зміщуються від якогось атома (процес окиснення) або до нього (процес відновлення). Обидва процеси є обов'язковими та взаємозалежними складовими однієї загальної реакції і відбуваються одночасно, тому неможливо протікання відновлення без окиснення і навпаки.

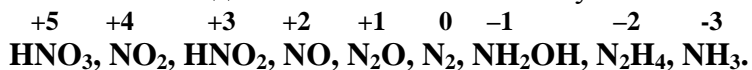
Речовина, що містить атоми елемента, які приєднують електрони і зменшують свій ступінь окиснення, називається **окисником**, а речовина, атоми елемента якої віддають електрони і підвищують свій ступінь окиснення, називається **відновником**.

2.3 Відновники і окисники

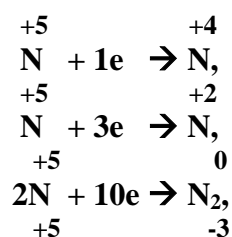
Окисно-відновні властивості речовин залежать від будови атомів і положення елементів у періодичній системі, а також від значення ступеня окиснення елементів, що входять до складу сполуки. У малих періодах із зростанням порядкового номера елемента зменшується атомний радіус, а кількість валентних електронів на зовнішньому шарі збільшується, тому послаблюється здатність атома віддавати електрони і, навпаки, посилюється здатність приєднувати їх, тобто відновні властивості зменшуються, а окисні – зростають.

У головних підгрупах у міру збільшення заряду ядра зростає як кількість електронних шарів, так і радіус атома, зовнішні електрони розміщуються все далі від ядра і дужче екрануються внутрішніми електронними шарами. Через те полегшується віддавання електронів (отже, посилюється відновна активність) і ускладнюється їх приєднання (послаблюються окисні властивості атомів елементів).

Ступінь окиснення, який виявляє атом у речовині, теж істотно впливає на окисно-відновні властивості. Із зростанням ступеня окиснення збільшується окисна здатність атомів елемента, а із зниженням - навпаки, збільшується їх відновна властивість. Для прикладу розглянемо послідовність азотвмісних сполук:

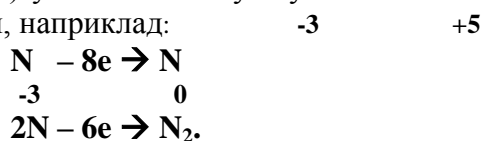


Азотна кислота HNO_3 , в якій азот(+5) виявляє максимальний ступінь окиснення, характеризується лише окисними властивостями і може тільки відновлюватися за однією із схем:

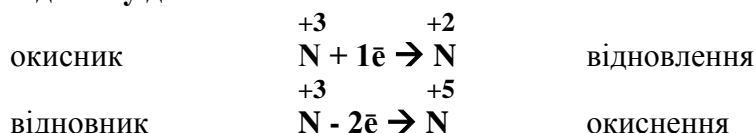




Аміак NH_3 містить азот(-3) у мінімальному ступені окиснення, тому він може бути лише відновником і окиснюватися, наприклад:



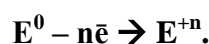
Сполуки, в яких азот перебуває у проміжних ступенях окиснення (від +4 до -2), залежно від умов можуть виявляти як окисний, так і відновний характер, тобто **окисно-відновну двоїстість**:



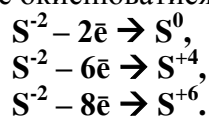
2.3.1 Типові відновники

До типових відновників належать такі групи сполук.

- Нейтральні атоми**, на зовнішньому рівні яких міститься невелика кількість електронів (1-4): метали та деякі неметали (H_2 , B, C, Si). У цій групі відновників особливо важливі метали IA-, IIА-підгруп, Al, Zn, Fe, а також лантаноїди і актиноїди. Відновні властивості металів у реакціях, що протікають у водних розчинах, зменшуються від початку до кінця ряду напружень металів: Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H_2 , Cu, Hg, Ag, Pb, Au. У хімічних реакціях усі вони віддають електрони і окиснюються за схемою:

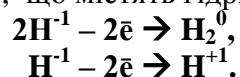


- Негативно заряджені іони неметалів E^{n-}** , які здатні віддавати не тільки надлишкові електрони, але і власні електрони зі свого зовнішнього електронного шару. Наприклад, сульфід-іон може окиснюватися до вільної сірки і до більш високих ступенів окиснення:

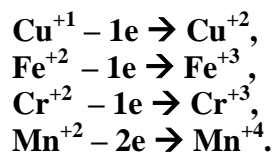


При однаковому негативному заряді відновна властивість іонів зростає із збільшенням атомного радіуса. Так, серед галогенід-іонів відновні властивості посилюються в ряді: Cl^{-1} , Br^{-1} , I^{-1} . Фторид-іон F^{-1} відновних властивостей взагалі не виявляє.

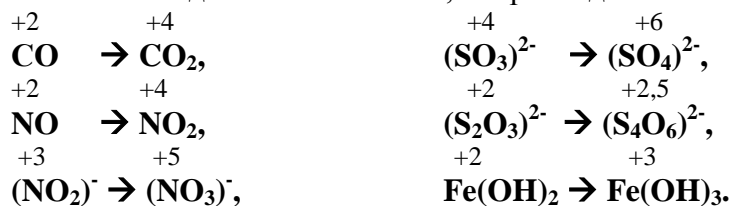
До цієї ж групи відновників належать також гідриди лужних та лужноземельних металів (NaN , CaH_2), що містять гідрид-іон H^{-} , який легко окиснюється:



- Іони деяких металів у низьких ступенях окиснення**, які здатні виявляти і більш високі ступені окиснення, наприклад:



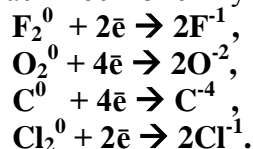
4 Складні іони або молекули, що містять атоми у проміжних ступенях окиснення, теж виявляють відновні властивості, наприклад:



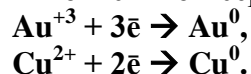
2.3.2 Типові окисники

До типових окисників належать такі групи сполук.

1 Нейтральні атоми і молекули неметалів. Найсильніші окисники серед простих речовин містяться у VII А- і VI А- підгрупах (атоми цих елементів можуть приєднувати відповідно один або два електрони), а найслабкіші – атоми елементів IV А- підгрупи, які приєднують аж чотири електрони. У межах однієї підгрупи із зростанням порядкового номера окисні властивості зменшуються, тому найактивнішим окисником є фтор.

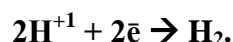


2 Позитивно заряджені іони металів, які здатні приєднувати електрони і відновлюватися. Окисні властивості іонів металів у реакціях, що перебігають у водних розчинах, зменшуються від кінця ряду напружень до його початку, тобто найсильнішим окисником серед позитивно заряджених іонів металів є золото (+3):

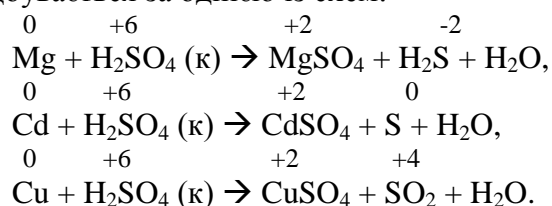


Якщо металу притаманні змінні ступені окиснення, то його окиснювальна властивість тим сильніша, чим вищий ступінь окиснення виявляють атоми метала. Наприклад, Cu^{3+} є більш сильним окисником, ніж Cu^{2+} .

3 Позитивно заряджені іони водню, що містяться у розчинах кислот (за винятком азотної) виявляють окисні властивості, тому можуть окиснювати метали, які стоять у ряді напружень до водню, а самі при цьому відновлюються:



4 Складні молекули чи іони, що містять атоми елементів у максимальному (або достатньо високому) ступені окиснення: концентровані H_2SO_4 і HNO_3 та їх солі; ClO_3^- , MnO_4^- , MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ тощо. При цьому глибина і характер відновлення залежать від умов реакції: типу відновника, концентрації реагента, середовища, розчинника, температури. Наприклад, концентрована сірчана кислота може відновлюватися по-різному залежно від положення металу в ряді напружень: чим активніший метал і вища концентрація H_2SO_4 , тим глибше її відновлення, яке відбувається за однією із схем:



Розведена азотна кислота може відновлюватися

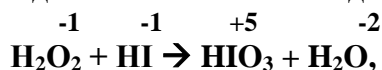


металами до NO, N₂O, N₂, NH₃ (або NH₄NO₃, якщо HNO₃ береться у надлишковій кількості). У цьому випадку спостерігається зворотна залежність: чим активніший метал і більш розведена кислота, тим глибше вона відновлюється.

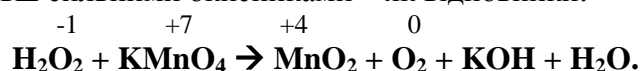
Характер відновлення перманганат-іону залежить від середовища: в кислому MnO₄⁻ відновлюється до Mn⁺², у нейтральному – до Mn⁺⁴, у лужному – до Mn⁺⁶.

2.3.3 Окисно-відновна двоїстість

Деякі речовини, що містять атоми елементів у проміжному ступені окиснення, залежно від умов реакції можуть виявляти відновні або окисні властивості. Наприклад, H₂O₂ та інші пероксиди з більш сильними відновниками поведуть себе як окисники:

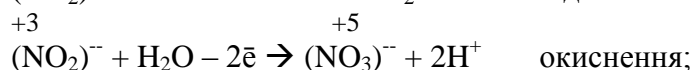
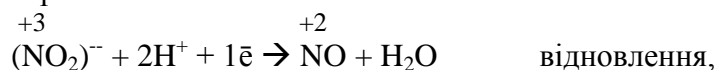


а з більш сильними окисниками – як відновники:

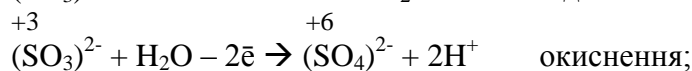
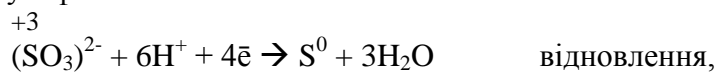


Аналогічні властивості характерні і для багатьох інших сполук:

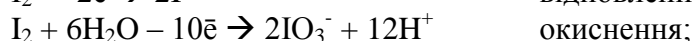
-- нітрити



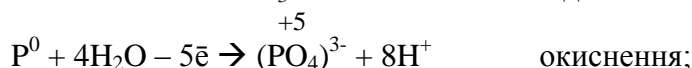
-- сульфіти



-- вільні хлор, бром, іод



-- фосфор



-- сірка



2.4 Рівняння окисно-відновних реакцій

Будь-який окисно-відновний процес можна умовно поділити на дві напівреакції: окиснення і відновлення. Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно

оцінити окисно-відновні властивості речовин та визначити речовину-окисник, до складу якої входять атоми елемента у максимальному (або близькому до нього) ступені окиснення, та речовину-відновник, що містить атоми елемента в низькому ступені окиснення. Далі виходячи з хімічного характеру кожного з цих елементів, слід спрогнозувати склад сполук, що утворюються внаслідок напівреакцій окиснення та відновлення, а також склад побічних продуктів, і розставити коефіцієнти.

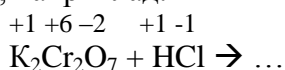
При складанні окисно-відновних реакцій застосовують два методи: електронного балансу та іонно-електронний. Обидва методи ґрунтуються на умові:

в окисно-відновних реакціях кількість електронів, які віддає відновник, повинна дорівнювати кількості електронів, яку приймає окисник.

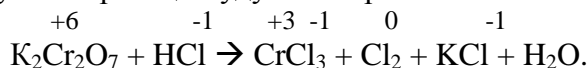
2.4.1 Метод електронного балансу

При використанні цього методу застосовують такий алгоритм.

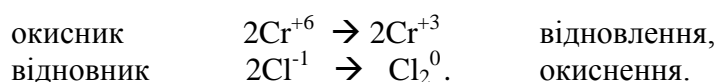
- 1 Записують у молекулярній формі реагуючі речовини, вказуючи ступені окиснення всіх елементів, наприклад:



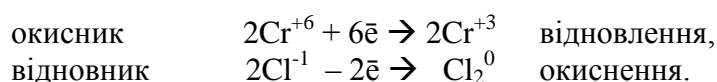
- 2 Визначають, яка сполука виступатиме у ролі окисника, а яка – у ролі відновника. У наведеному прикладі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ містить хром(+6) у максимальному ступені окиснення, тому він може бути тільки окисником, який у кислому середовищі відновляється до Cr^{+3} . А сполука HCl , в якій хлор(-1) виявляє мінімальний ступень окиснення, буде відновником. Найімовірніше, що хлор(-1) окиснюється до вільного хлору. Очевидно, що продуктами реакції будуть такі речовини:



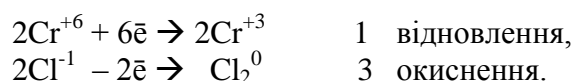
- 3 Зазначають елементи із змінними ступенями окиснення, вказуючи елемент-окисник і елемент-відновник. При цьому необхідно враховувати кількість атомів кожного елемента, що міститься у сполуці. Оскільки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ має два атоми хрому(+6), то згідно із законом збереження маси і утворюватися будуть два атоми хрому, але вже в іншому ступені окиснення, що обов'язково відображається коефіцієнтами. Подвоювати кількість атомів за допомогою індексів припускається тільки у випадку простої речовини:



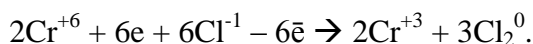
- 4 Розраховують кількість електронів, що приймає окисник і віддає відновник:



- 5 Підбирають множники (основні коефіцієнти) для обох напівреакцій так, щоб після множення на них кількість електронів, які приймає окисник, дорівнювало кількості електронів, які віддає відновник. У схемі електронного балансу ці множники записуються за вертикальною рисою напроти відповідних напівреакцій:



- 6 Складають рівняння напівреакцій з урахуванням знайдених основних коефіцієнтів та скорочують електрони:



- 7 Переносять одержані коефіцієнти у схему окисно-відновної реакції:



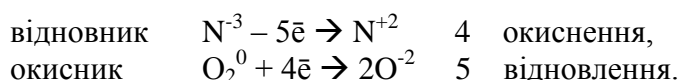
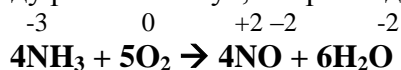
- 8 Підраховують коефіцієнти для тих речовин, атоми яких не змінили своїх ступенів окиснення. Слід звернути увагу, що не вся соляна кислота відновлюється до Cl_2 , частина її використовується для утворення солей CrCl_3 і KCl , тому коефіцієнт перед HCl повинен ураховувати й ті атоми хлору, що не змінили ступеня окиснення:



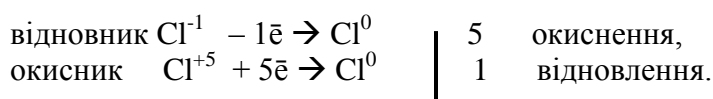
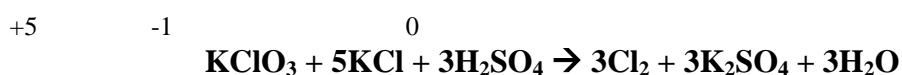
2.5 Типи окисно-відновних реакцій

Окисно-відновні реакції поділяють на три типи.

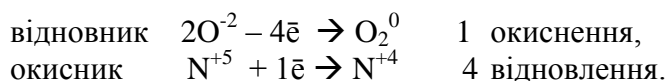
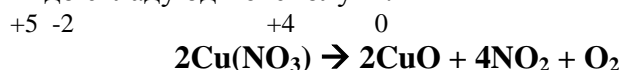
- 1 **Міжмолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких елемент-окисник і елемент-відновник входять до складу різних сполук, наприклад:



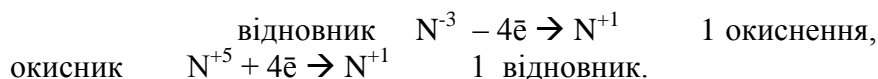
До цього типу належать також реакції між різними речовинами, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення:



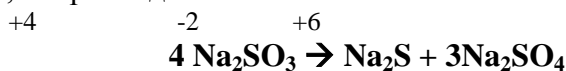
- 2 **Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких елемент-окисник і елемент-відновник входять до складу однієї сполуки.



До цього типу належать і реакції розкладання речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення:



3 Диспропорціювання – це такі окисно-відновні реакції, які супроводжуються одночасним зменшенням і збільшенням ступеня окиснення атомів одного й того ж самого елемента, що входить до складу молекул однієї сполуки. Реакціям диспропорціювання підлягають лише речовини, що містять елемент у проміжному ступені окиснення, наприклад:



відновник	$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{-2}$	3 окиснення,
окисник	$\text{S}^{+4} + 6\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$	1 відновлення.

3 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.

3.1 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:

- **ізольовані**, 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.

Стан системи може бути:

- **рівноважним**, якщо термодинамічні параметри однакові в усіх точках системи і не змінюються самочинно протягом часу;
- **нерівноважні**, якщо термодинамічні параметри з часом змінюються самочинно, тобто без витрати роботи іззовні.

*Перехід системи із одного рівноважного стану в інший, при якому змінюються термодинамічні параметри, називається **термодинамічним процесом**.*

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**.

3.1.1 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.

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 ($U_2 < U_1$).

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 , теплою 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.

3.1.2 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.

3.1.3 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 у двох випадках теплота набуває ознак характеристичної функції. По-перше, коли система перебуває в ізохорних умовах ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), тоді $Q_v = \Delta U + p\Delta V = \Delta U$, тобто теплота дорівнює зміненню внутрішньої енергії системи. По-друге, за ізобарних умов ($p = \text{const}$, $\Delta p = 0$) теплота дорівнює зміненню ентальпії: $Q_p = \Delta H$.

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. 1.

Таблиця 1 – 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 $\Delta H_T \sim \Delta H_{298}^0$.

3.1.4 Ентальпія утворення

Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук, стійких за умов 298 К і 10^5 Па, називається ентальпією, або теплою 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 К 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 298К і 10^5 Па, 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 $\Delta H_{f,298}$.*

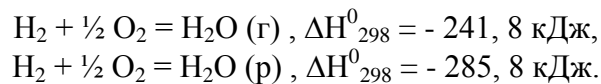
Значення $\Delta H_{f,298}$ для декількох тисяч сполук наведені у термохімічних довідниках.

3.2 Основи термохімії

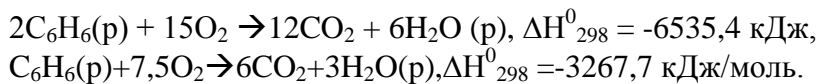
Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

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_{298}^0 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:



3.2.1 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.

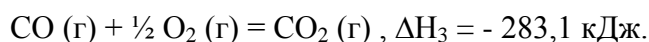
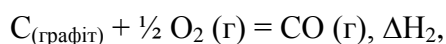
Наприклад, $\Delta \text{H}_{\text{утв.}}^0 (\text{H}_2\text{O}) (\text{г}) = -\Delta \text{H}_{\text{розкл.}}^0 (\text{H}_2\text{O}) (\text{г})$.

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 $\text{C}_{(\text{графіт})} + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO}_2 (\text{г}), \Delta \text{H}_1^0 = -393,6 \text{ кДж}$,

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



Відповідно до закону Гесса тепловий ефект утворення CO_2 із простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO_2 через проміжну стадію

$$\Delta \text{H}_1 = \Delta \text{H}_2 + \Delta \text{H}_3.$$

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

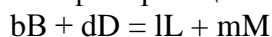
$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{зворотн.}}$$

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:

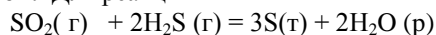
$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = l\Delta H_{\text{f,L}}^0 + m\Delta H_{\text{f,M}}^0 - b\Delta H_{\text{f,B}}^0 - d\Delta H_{\text{f,D}}^0.$$

На основі закону Гесса можна розрахувати ентальпію утворення будь-якої речовини, якщо відомі ентальпії утворення усіх інших речовин і ентальпія хімічної реакції наприклад:

$$\Delta H_{\text{f,M}}^0 = (\Delta H_{\text{x.p.}}^0 - l\Delta H_{\text{f,L}}^0 + d\Delta H_{\text{f,D}}^0 + b\Delta H_{\text{f,B}}^0)/m.$$

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

Розв'язок. Для реакції



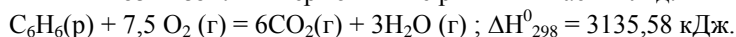
тепловий ефект обчислюється за допомогою закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 3\Delta H_{\text{f}}^0(\text{S}) + 2\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{SO}_2) - 2\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{S}) = \\ &= 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

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

Приклад 2. Тепловий ефект реакції горіння моля рідкого бензолу з утворенням диоксиду вуглецю і водяної пари дорівнює $-3135,58$ кДж. Написати термохімічне рівняння і обчислити ентальпію утворення $\text{C}_6\text{H}_6(\text{р})$.

Розв'язок. Термохімічне рівняння має вигляд:



Згідно із законом Гесса тепловий ефект цієї реакції:

$$\Delta H_{298}^0 = 6\Delta H_{\text{f}}^0(\text{CO}_2) + 3\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{р})}) - 7,5\Delta H_{\text{f}}^0(\text{O}_2),$$

звідки ентальпія утворення бензолу:

$$\Delta H_{\text{f}}^0(\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{р})}) = 6\Delta H_{\text{f}}^0(\text{CO}_2) + 3\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - 7,5\Delta H_{\text{f}}^0(\text{O}_2) - \Delta H_{298}^0.$$

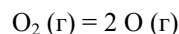
Користуючись довідковими даними щодо ентальпій утворення відповідних речовин, одержимо:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{f}}^0(\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{р})}) &= 6(-393,51) + 3(-241,83) - 7,5 \cdot 0 - (-3135,58) = \\ &= +49,03 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

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.

Приклад 3. Обчислити енергію зв'язку, або енергію дисоціації молекули O_2 , якщо за довідковими даними $\Delta H_{f,O}^0 = 247,5$ кДж/моль.

Розв'язок.



$$\Delta H_{\text{дис}}^0(O_2) = 2\Delta H_f^0(O) - \Delta H_f^0(O_2) = 2 \cdot 247,5 - 0 = 495 \text{ кДж/моль}$$

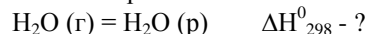
$$\text{тобто } E_{O-O} = E_{\text{дис.}}(O_2) = \Delta H_{\text{дис.}}^0(O_2).$$

При протіканні хімічних реакцій дуже часто відбуваються фазові чи поліморфні перетворення, які супроводжуються енергетичними ефектами. Процеси переходу твердого тіла у рідину (плавлення) і газ (сублімація), рідини у газ (пароутворення), кристалічного стану в аморфній, 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.

Приклад 4. Обчислити ентальпію конденсації водяної пари. Чи виділяється при цьому теплота?

Розв'язок. Термохімічне рівняння



Скористаємося наслідком закону Гесса і табличними даними

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_f^0(H_2O_{(р)}) - \Delta H_f^0(H_2O_{(г)}) = \\ &= -241,8 - (-285,8) = +44 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Оскільки $\Delta H_{298}^0 > 0$, то процес конденсації водяної пари є ендотермічним, теплота поглинається.

Застосування закону Гесса надзвичайно поширює можливості термохімії, дозволяючи виконувати точні розрахунки ентальпій утворення цілого ряду речовин, дослідні дані для яких важко було одержати з технічних причин.

На основі закону Гесса обчислюються термодинамічні функції, що використовуються при безлічі термохімічних і термодинамічних розрахунків.

3.3 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.

3.3.1 Самочинні процеси

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

Прикладами самочинних хімічних процесів є утворення іржі на металах, реакція натрію з водою, розчинення солі у воді тощо.

Рушійними силами самочинного протікання процесів є два фактори: прагнення системи до мінімуму енергії і прагнення до досягнення найбільш імовірного за даних умов стану. Перший фактор, який одержав назву ентальпійного, виявляється у змінній ентальпії. Відомо, що безліч хімічних реакцій протікає самочинно з виділенням енергії (екзотермічні процеси) і зниженням тепловмісту системи ($\Delta H < 0$). 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.

3.3.2 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 ($\Delta S = 0$).

Рівномірний розподіл частинок між окремими ділянками об'єму здійснюється лише як середній за часом. У кожний даний момент внаслідок хаотичного руху спостерігається тимчасове збільшення концентрації частинок на одних ділянках об'єму і зменшення її на інших – флуктуації густини. Макроскопічний стан усієї системи в цілому може існувати при різному розподілі частинок (тобто при різних мікроскопічних станах) і буде характеризуватися мікростанами складових частин, які описуються миттєвими координатами частинок та швидкостями різних видів руху в різних напрямках.

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 i , відповідно, ентропія (рис.1). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється неупорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ($\Delta S_{\text{плавл}}$, $\Delta S_{\text{кип}}$).

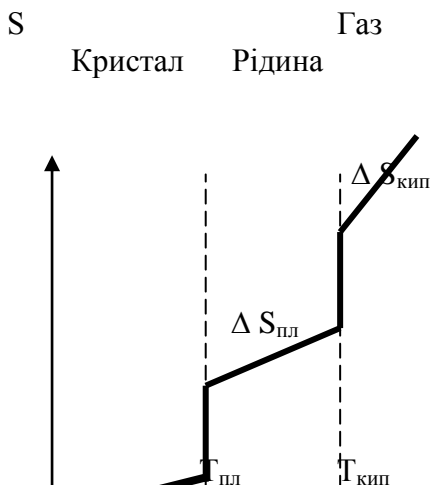


Рисунок 1 – Змінення ентропії речовини при підвищенні температури

Значення ентропії складним чином відображає 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)

$$S^0_{298}(\text{O}) = 161; S^0_{298}(\text{O}_2) = 205; S^0_{298}(\text{O}_3) = 239;$$

-- *будова твердого тіла* (ентропія речовини з більш упорядкованою кристалічною решіткою нижча за ентропію тієї самої речовини з менш упорядкованою кристалічною структурою, а

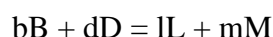
ентропія речовини в аморфному стані вища ніж ентропія цієї речовини у кристалічному стані);

-- ізотопний склад (наприклад, для важкої і звичайної води: $S_{298}^0(\text{D}_2\text{O}) > S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})$);

-- будова молекул ($S_{298}^0(\text{ізобутану}) < S_{298}^0(\text{н-бутану})$).

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

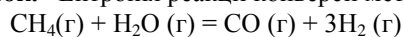


дорівнює

$$\Delta S = (lS_{\text{L}} + mS_{\text{M}}) - (bS_{\text{B}} + dS_{\text{D}}).$$

Приклад 5. На основі довідкових даних щодо значень ентропії відповідних речовин обчислити ентропію реакції конверсії метану.

Розв'язок. Ентропія реакції конверсії метану



за стандартних умов дорівнює:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{CO}) + 3 S_{298}^0(\text{H}_2) - S_{298}^0(\text{CH}_4) - S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,70 = 214,39 \text{ (Дж/моль}\cdot\text{K)}. \end{aligned}$$

Як видно із прикладу, ентропія системи в результаті реакції зросла, тобто ентропія реакції додатна, $S > 0$.

Оскільки ентропія речовини у газоподібному стані істотно вища, ніж у рідкому і твердому станах, то ентропія реакції додатна, якщо внаслідок процесу збільшується число молей газу.

3.3.3 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 зміненням 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).

3.4 Напрявленість хімічних реакцій

3.4.1 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.

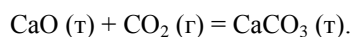
3 Ендотермічна реакція ($\Delta H > 0$), у результаті якої зменшується кількість молів газоподібних речовин ($\Delta S < 0$), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди $\Delta G > 0$.

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.

Розглянуті чотири типи процесів подані у табл. 2.

Приклад 6 Визначити інтервал температур, за яких реакція $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ протікає у прямому напрямку, а за яких – в зворотному.

Розв'язок. На основі довідкових даних щодо ентальпій та ентропій утворення відповідних речовин обчислимо змінення ентропії і тепловий ефект реакції



Оскільки ентропія є функцією стану, її змінення внаслідок хімічної реакції дорівнює

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= S_{298}^0 (\text{CaCO}_3) - S_{298}^0 (\text{CaO}) - S_{298}^0 (\text{CO}_2) = 92,88 - 39,7 - 213,68 = \\ &= -160,5 \text{ Дж/моль К} = -0,1605 \text{ кДж/моль К}. \end{aligned}$$

Згідно із законом Гесса тепловий ефект реакції дорівнює

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \Delta H_f^0(\text{CaCO}_3) - \Delta H_f^0(\text{CaO}) - \Delta H_f^0(\text{CO}_2) = \\ &= -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,1 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

За стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$) енергія Гіббса

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H - T\Delta S = -178,1 - 298(-0,1605) = -130,3 \text{ кДж/моль K.}$$

$\Delta G_{298}^0 < 0$, тому за стандартних умов самочинно протікає пряма реакція.

Для визначення рівноважної температури, при якій відбувається змінювання знака енергії Гіббса, скористуємося умовою

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S$$

і будемо вважати, що ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0 мало змінюються при підвищенні температури. Тоді

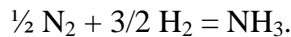
$$T_{\text{рівн}} = \frac{-178,1}{-0,1605} = 1109,7 \text{ K}$$

Отже, при температурах, нижче 1109,7 K самочинно буде протікати пряма реакція, а вище 1109,7 K – зворотна.

3.4.2 Енергія Гіббса утворення речовини

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

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



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

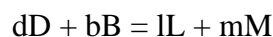
Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах (див. табл.1), то енергія Гіббса утворення називається **стандартною енергією Гіббса** даної речовини ΔG_f^0 .

3.4.3 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:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P_L) \cdot (P_M)}{(P_D) \cdot (P_B)}, \quad (14)$$

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^l , P_M^m , P_D^d , P_B^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

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

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

звідки

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

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

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