

Тема 6 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ І ТЕРМОХІМІЇ

- 1 Загальні поняття та величини хімічної термодинаміки
- 2 Внутрішня енергія. Перший закон термодинаміки
- 3 Ентальпія. Тепловий ефект реакції
- 4 Основи термохімії
- 5 Самочинні процеси
- 6 Ентропія. Термодинамічна імовірність
- 7 Другий і третій закони термодинаміки
- 8 Напрямок перебігу хімічних реакцій. Енергія Гіббса
- 9 Приклади розв'язання типових задач
- 10 Висновки
- 11 Питання для самоперевірки

6.1 ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ТА ВЕЛИЧИНИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Хімічна термодинаміка – розділ хімії, що вивчає енергетичні ефекти, які супроводжують хімічні процеси, а також напрямки та межі їх самочинного перебігу.

Термін *термодинаміка* походить від двох коренів: *термо* – тепло і *динаміка* – рух, сила. Тобто дослівно *термодинаміка* – це у першу чергу встановлення законів про теплову енергію хімічних реакцій. Об'єктами вивчення термодинаміки є система, яка перебуває у певному енергетичному стані та має певний фазовий склад, і термодинамічний процес.

Термодинамічна система (або просто **система**) – це 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 поділу, при переході через який відбувається стрибкоподібне зміння властивостей.

Термодинамічні системи (або просто системи) прийнято класифікувати за різними ознаками.

1. За характером взаємодії з навколишнім середовищем системи бувають:

- **Ізольована система**, в якій відсутні енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем. Зазвичай вважається, що абсолютно ізольованих систем у земних умовах не існує, але у грубому наближенні як приклад ізольованої системи можна навести термос (рис. 6.1) – за умови, що спостереження за ним ведеться дуже короткий проміжок часу;

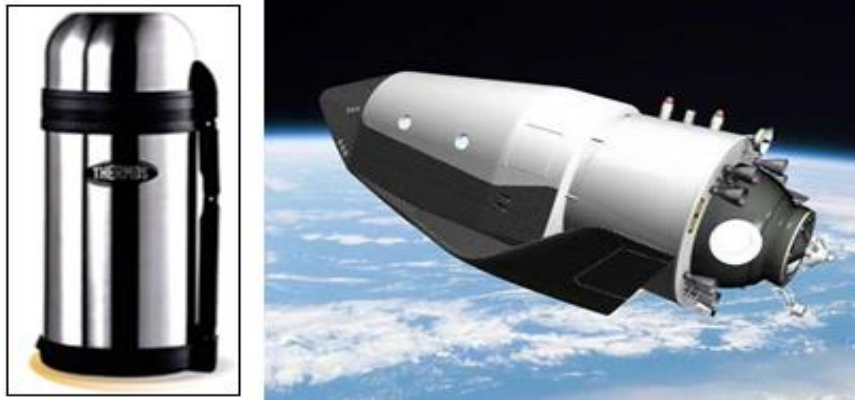


Рисунок 6.1 – Приклади умовно ізолюваних систем

- **Закрита система**, що обмінюється з навколишнім середовищем лише енергією (рис. 6.2);



Рисунок 6.2 – Приклади закритих систем

- **Відкрита система**, або **незамкнута**, яка обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною і енергією (рис. 6.3).



Рисунок 6.3 – Приклади відкритих систем

2. За фазовим складом системи поділяються на:

- **Гомогенна система**, що містить тільки одну фазу, наприклад, суміш газів, однорідний розплав солей чи розчин (рис. 6.4);
- **Гетерогенна система**, яка складаються з декількох фаз, відокремлених одна від одної поверхнею поділу (рис. 6.5), наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві рідини, що не змішуються між собою: вода і гас.

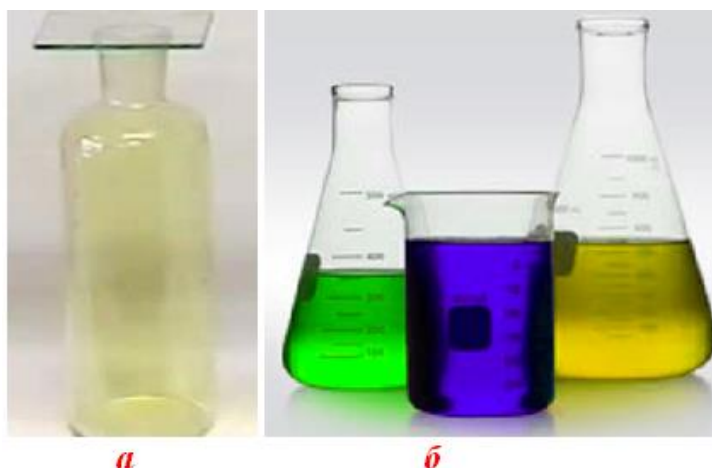


Рисунок 6.4 – Приклади гомогенних систем: а) суміш газів; б) водні розчини індивідуальних солей

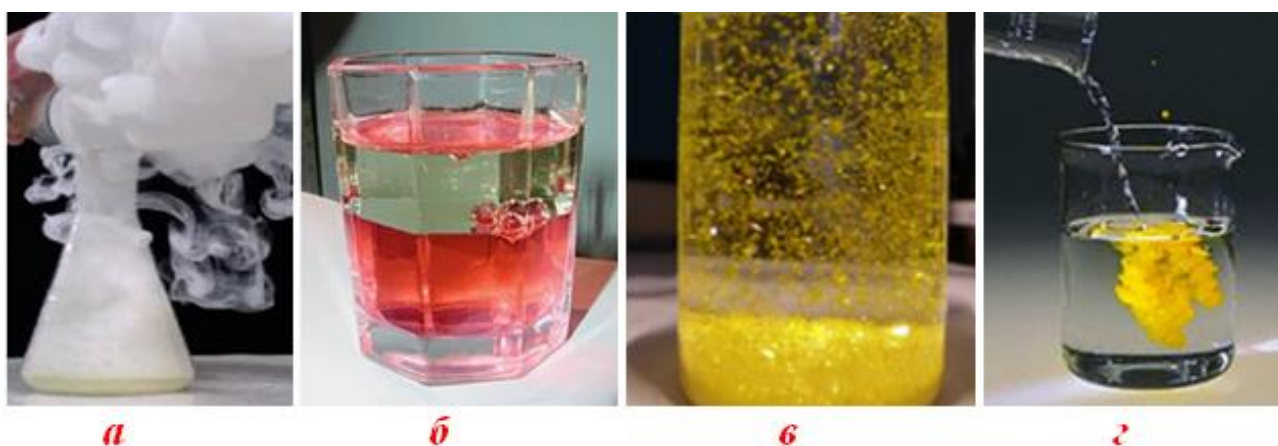


Рисунок 6.5 – Приклади гетерогенних систем: а) рідина-газ; б) рідина-рідина; в) газ-тверда фаза; г) рідина-тверда фаза

Фазовий стан неприпустимо плутати з агрегатним станом. Ці поняття співпадають тільки для газів (наприклад, CO і CO_2 , N_2 і NO), які повністю змішуються завдяки високій кінетичній енергії газових молекул та їх невпорядкованому руху. З рідким агрегатним станом справа виглядає інакше. При змішуванні водних розчинів речовин, що не взаємодіють між собою (наприклад KOH і NaOH), вони складатимуть одну рідку фазу і будуть гомогенною системою. З іншого боку, вода і рослинна олія, хоч і перебувають в одному агрегатному стані, але уявляють собою окремі фази, що мають різний склад, різні фізичні та хімічні властивості і – головне – відокремлюються одна від одної межею поділу. Те ж саме стосується і твердого агрегатного стану. Так, якщо міцно притиснути один до одного графіт і алмаз – дві алотропні модифікації карбону, вони не стануть однією фазою, оскільки мають поверхню поділу і різні кристалічні структури та, як наслідок, відрізняються за своїми властивостями.

Стан системи описується за допомогою фізичних величин, які називаються 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, потужність.

Стан системи може бути таким:

- **Рівноважний стан**, якщо термодинамічні параметри однакові в усіх точках системи і не змінюються самочинно протягом часу;
- **Нерівноважний стан**, якщо термодинамічні параметри з часом змінюються самочинно, тобто без витрати енергії (або виконання роботи) ззовні.

Перехід системи із одного стану в інший, при якому змінюються термодинамічні параметри, – це **термодинамічний процес**.

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 (рис. 6.6):

- **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** ($Q = \text{const}$, $\Delta Q = 0$).

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

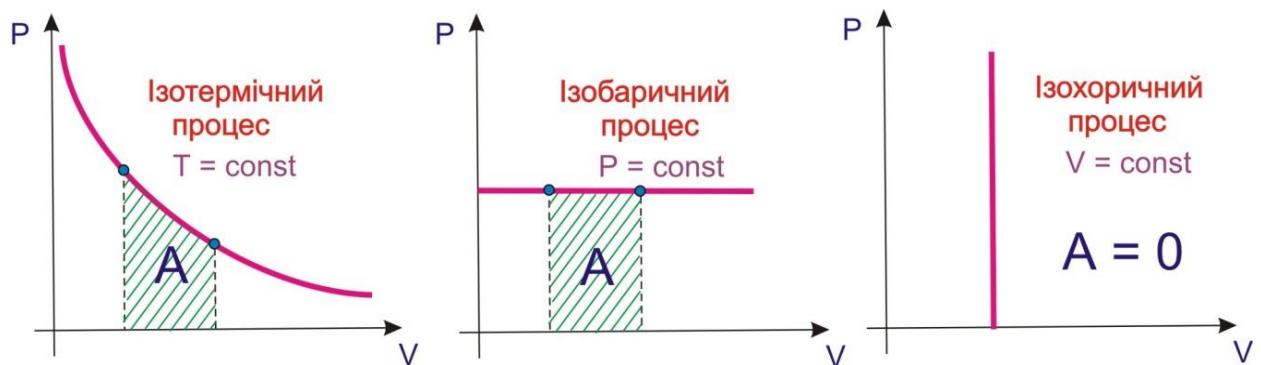


Рисунок 6.6 – Термодинамічні процеси: ізотермічний; ізобаричний; ізохоричний

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.

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

6.2 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 в них ця енергія існувала у прихованій формі ще до початку реакції. Така прихована енергія, яка звільнюється під час хімічних реакцій і при фізичних явищах (конденсація пари, кристалізація рідин) являє собою внутрішню енергію.

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:

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

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 ($U_2 < U_1$).

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

$$Q = \Delta U + A. \quad (6.1)$$

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 на іншу.

6.3 ЕНТАЛЬПІЯ. ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЇ

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

$$A = P \cdot \Delta V,$$

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 вираз першого закону термодинаміки (6.1) за умов постійного тиску набуває вигляду:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (6.2)$$

Символ Q_p позначає теплоту за умови перебігу процесу при постійному тиску ($P = \text{const}$).

Якщо розписати змінення величин ΔU і ΔV через відповідні значення, одержуємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1). \quad (6.3)$$

Сума $(U + P \cdot V)$ позначається через H і називається *ентальпією*.

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].

При підстановці $H = U + P \cdot V$ у рівняння (6.3) одержуємо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (6.4)$$

Отже, в ізобаричному процесі (за умови $P = \text{const}$) підведена теплота дорівнює зміненню ентальпії системи.

Змінення ентальпії ΔH системи внаслідок взаємодії речовин за умов постійного тиску називається **тепловий ефект хімічної реакції**.

Згідно з першим законом термодинаміки теплота реакції Q 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, за ізобаричних умов теплота дорівнює зміненню ентальпії:

$$Q_p = \Delta H.$$

По-друге, коли система перебуває в ізохоричних умовах ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), другий член у рівнянні (6.2: $Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$) перетворюється на нуль і тоді теплота дорівнює зміненню внутрішньої енергії системи:

$$Q_v = \Delta U + p \Delta V = \Delta U.$$

Слід звернути увагу, що індекси у символах позначення теплоти (Q_p і Q_v) вказують відповідно на ізобаричні ($P = \text{const}$, $\Delta P = 0$) та ізохоричні ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$) умови.

Оскільки хімічні реакції найчастіше відбуваються при постійному тиску, то, крім особливо зазначених винятків, розглядають ізобаричні умови, а **тепловий ефект хімічної реакції називають** також **ентальпія хімічної реакції ΔH_T** , де замість індексу T вказують температуру процесу.

Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартному стані, то тепловий ефект реакції називається **стандартна ентальпія хімічної реакції ΔH_{298}^0** .

Стандартні умови – це: $T=298\text{K}$ (або $t=25^\circ\text{C}$) і $P=101325\text{Па}$, а стандартні стани речовин наведені у табл. 6.1. Необхідно пам'ятати, що **стандартні стани речовин** не залежать від температури.

Таблиця 6.1 – Стандартний стан речовини

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

Для більшості хімічних реакцій змінення теплового ефекту звичайно є відносно невеликим, тому для його розрахунків можна знехтувати залежністю ΔH від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним, тобто $\Delta H_T \sim \Delta H^0_{298}$.

Якщо у результаті реакції ентальпія системи зменшується ($H_2 < H_1$, $\Delta H < 0$), то зрозуміло, що теплота виділяється в навколишнє середовище, тобто перебігає **екзотермічний процес**. І навпаки, збільшення ентальпії системи ($H_2 > H_1$, $\Delta H > 0$) внаслідок хімічної реакції свідчить про поглинання системою теплоти з оточуючого середовища, тобто про **ендотермічний процес** (рис. 6.7).

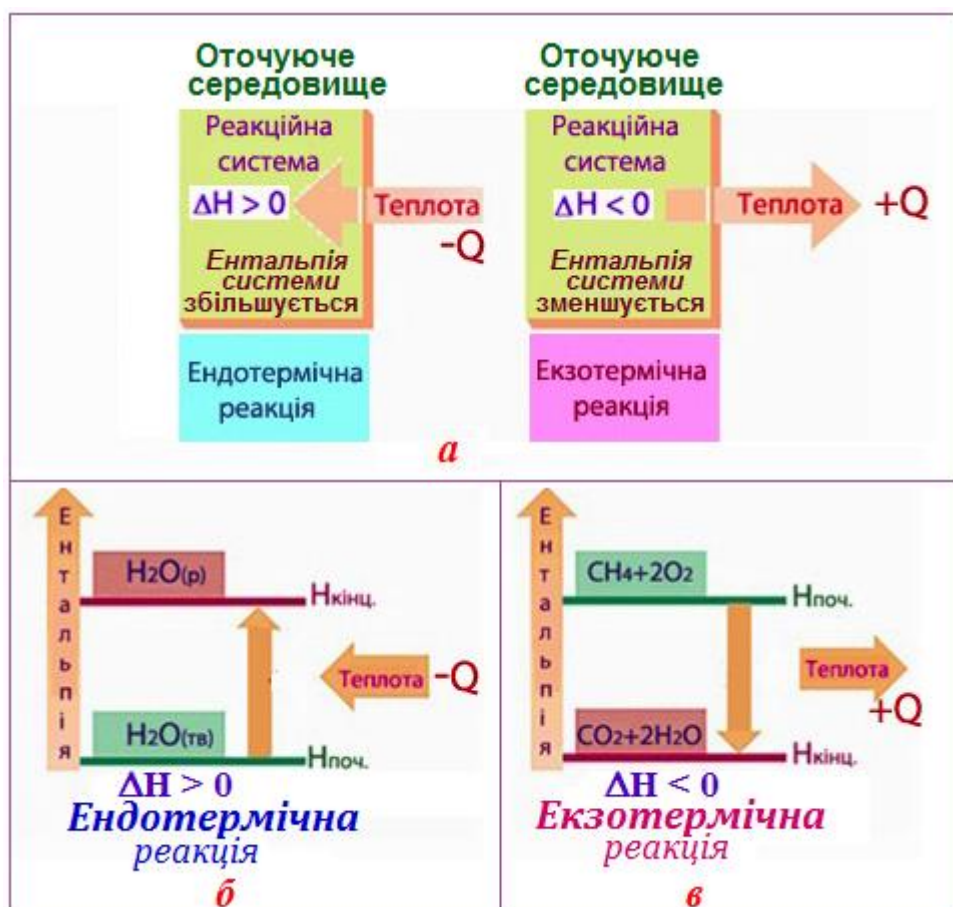


Рисунок 6.7 – Ендо- і екзотермічні реакції:

- а) співвідношення між знаком теплоти ($\pm Q$) і змінення ентальпії ($\pm \Delta H$); б) ендотермічний процес фазового перетворення $H_2O_{(тв)} \rightarrow H_2O_{(р)}$; в) екзотермічна реакція $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Ентальпію хімічної реакції $\Delta H_{х.р.}$ 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 від теплоти Q ентальпія ΔH_T віднесена чітко до 1 моль речовини за ізобаричних умов ($P = \text{const}$).

Іншою суттєвою відмінністю є знак («+» чи «-») перед величинами Q і ΔH . Величина $\Delta H_{\text{х.р.}}$ характеризує тепловий стан реакційної системи, а Q – оточуючого середовища. Екзотермічні реакції супроводжуються виділенням теплоти, отже тепловміст у системі зменшується ($\Delta H_{\text{продуктів}} < \Delta H_{\text{реагентів}}$, $\Delta H_{\text{х.р.}} < 0$), а в оточуючому середовищі, навпаки, – зростає (+Q). А при ендотермічних реакціях спостерігається зворотна залежність: за рахунок поглинання теплоти з оточуючого середовища ентальпія системи зростає ($\Delta H_{\text{продуктів}} > \Delta H_{\text{реагентів}}$, $\Delta H < 0$), а теплота у середовищі, навпроти, зменшується (-Q) (рис. 6.8). Очевидно, що для обох випадків кількість теплоти і ентальпія реакції мають протилежні знаки, тому можна вивести залежність:

$$\Delta H = -Q / \nu \text{ або } Q = -\Delta H \cdot \nu, \quad (6.5)$$

де ν – кількість речовини, моль.

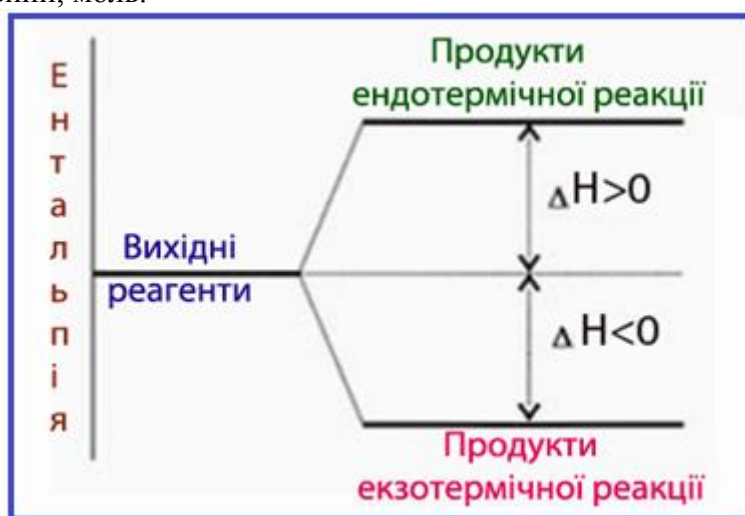


Рисунок 6.8 – Змінення ентальпії внаслідок екзо- і ендотермічної реакції

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, $\Delta H_T \sim \Delta H_{298}^0$;
- 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 298K і 10^5 Па , вважають такою, що дорівнює нулю:

$$\Delta H_{\text{утв(прості реч-ни)}} = 0.$$

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

Тепловий ефект реакції утворення речовин за стандартних умов називається **стандартна ентальпія утворення** $\Delta H_{\text{утв.298}}^0$, (або $\Delta H_{f,298}^0$).

Значення стандартних ентальпій утворення ($\Delta H_{f,298}^0$) для декількох тисяч сполук наводяться у термохімічних довідниках.

6.4 ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

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

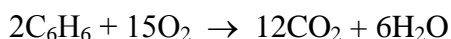
Для термохімічних розрахунків використовують термохімічні рівняння.

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.

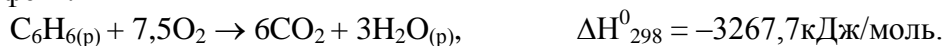
Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: *г* – газоподібний, *р* – рідкий, *т* – твердий, *кр* – кристалічний, *р-н* – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O_2 , N_2 , Al_2O_3 , то їх як правило не вказують. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте в них дозволяється використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль переважно для однієї з вихідних або кінцевих речовин. Наприклад, хімічному рівнянню реакції



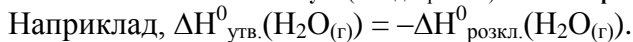
відповідає термохімічне рівняння, в якому відображається згоряння 1 моль бензену, вказуються фазові стани речовин, використовуються дробові коефіцієнти та наводиться тепловий ефект:



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: *Ентальпія утворення складної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладання, взятій з протилежним знаком*.

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



Незалежність теплоти хімічної реакції від шляху процесу за ізобарно-ізотермічних умов (**P, T = 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*.

Якщо уявити, що від реагентів із початкового стану (рис. 6.9) можна перейти до продуктів реакції у кінцевий стан декількома шляхами через різні проміжні стадії, кожна з яких має власний тепловий ефект $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots, \Delta H_8$, то відповідно до закону Гесса, тепловий ефект ΔH_1 прямого переходу від початкового стану в кінцевий пов'язаний з тепловими ефектами інших переходів рівністю:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = \Delta H_7 + \Delta H_8.$$

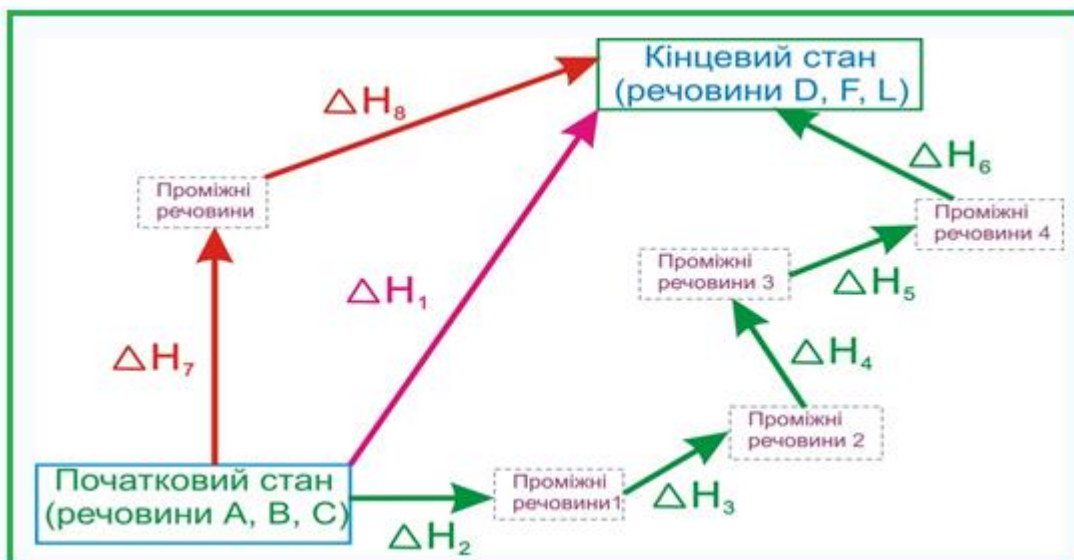


Рисунок 6.9 – Ілюстрація закону Гесса для умовної реакції $A + B + C = D + F + L$

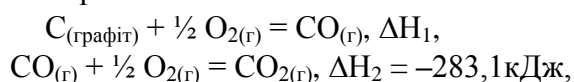
Аналогічна залежність справедлива і для фазових перетворень, наприклад (рис. 6.10), від твердого стану речовина може перейти у газоподібний внаслідок або безпосередньої сублімації, або послідовного протікання процесів плавлення і випаровування речовини. При цьому теплові ефекти перетворень співвідносяться згідно із законом Гесса:

$$\Delta H_{\text{сублімації}} = \Delta H_{\text{плавлення}} + \Delta H_{\text{випаровування}}$$



Рисунок 6.10 – Теплові ефекти фазових переходів

Закон Гесса використовують для багатьох хімічних розрахунків, у тому числі для обчислення теплових ефектів реакцій, які технічно складно чи зовсім неможливо встановити експериментально. Наприклад, перейти від графіту і O_2 до карбон (IV) оксиду можна двома способами (рис. 6.11): або через проміжну стадію утворення CO і подальшого його доокиснення за рівняннями



або при безпосередній взаємодії простих речовин

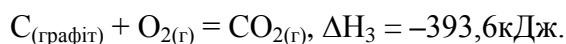


Рисунок 6.11 – Теплові ефекти реакцій утворення CO_2 двома способами

Згідно з законом Гесса тепловий ефект утворення CO_2 з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO_2 через проміжну стадію:

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

У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти ΔH_2 і ΔH_3 , а тепловий ефект ΔH_1 , який виміряти надзвичайно складно, обчислюють:

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

Із закону Гесса випливають важливі наслідки.

Перший наслідок закону Гесса: тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком (рис. 6.12):

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

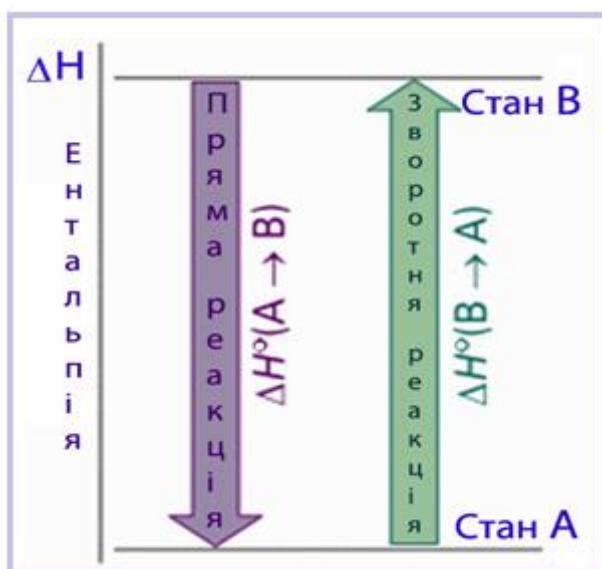
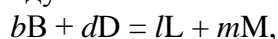


Рисунок 6.12 – Перший наслідок закону Гесса

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.

Другий наслідок закону Гесса: ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

Другий наслідок закону Гесса дає можливість розрахувати ентальпію хімічної реакції. Для реакції загального вигляду



де символами В, D, L, М зашифровані формули речовин, а буквами b, d, l, m – коефіцієнти перед ними, **тепловий ефект** обчислюється на основі другого наслідку закону Гесса:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = l\Delta H_{f,L}^0 + m\Delta H_{f,M}^0 - b\Delta H_{f,B}^0 - d\Delta H_{f,D}^0. \quad (6.6)$$

На основі закону Гесса можна розрахувати **ентальпія утворення** будь-якої речовини, якщо відомі ентальпії утворення усіх інших речовин і ентальпія хімічної реакції, наприклад, ентальпія утворення складної сполуки М обчислюється так:

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

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

Перебіг хімічних реакцій дуже часто супроводжується фазовими чи поліморфними перетвореннями, які теж характеризуються власними 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 цілого ряду 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.

6.5 САМОЧИННІ ПРОЦЕСИ

При вивченні хімічних процесів надзвичайно важливо оцінити принципову можливість чи неможливість їх перебігу, а також напрямок і межі самочинного перебігу реакцій за даних умов.

Самочинні процеси – це такі змінення у системі, що відбуваються без підведення енергії ззовні (тобто без здійснення роботи над системою).

Як приклади самочинних фізичних процесів можна навести передавання теплоти від нагрітого тіла холодному (рис. 6.13 а), здатність молекул газу займати весь об'єм посудини (рис. 6.13 б), а приклади хімічних реакцій – утворення іржі на металах, розчинення солі у воді тощо.

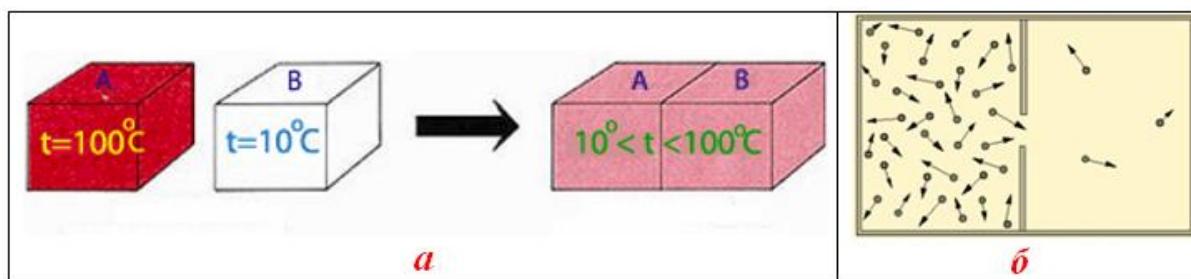


Рисунок 6.13 – Самочинні фізичні процеси: а) передача теплоти від гарячого тіла холодному і вирівнювання температури при контакті обох тіл; б) самочинне розповсюдження молекул газу по всьому об'єму посудини

Рушійними силами самочинного перебігу процесів є два фактори:

- прагнення системи до мінімуму енергії;
- прагнення до досягнення найбільш імовірного за даних умов стану.

Перший чинник, який одержав назву **ентальпійний фактор**, виявляється у зміненні ентальпії. Це пояснюється так: під час будь-якої хімічної реакції відбувається розрив зв'язків у молекулах вихідних реагентів, який потребує витрати енергії, і одночасно – утворення нових зв'язків у молекулах продуктів реакції, яке, навпаки, супроводжується виділенням енергії. Зрозуміло, що з більшою імовірністю самочинно процес буде перебігати у тому випадку, коли витрата енергії на руйнування зв'язків компенсується виграшем енергії при їх утворенні. Іншими словами, якщо енергії виділяється більше, ніж витрачається, тобто $\Delta H_{x.p.} < 0$.

І дійсно, безліч хімічних реакцій протікає самочинно з виділенням енергії і зниженням тепловмісту системи (тобто, екзотермічні процеси, $\Delta H < 0$). Виходячи із спостережень, Бертло (1867 р.) сформулював свою гіпотезу, відому нині як **принцип самочинного перебігу хімічних реакцій**: *самочинно перебігають лише ті процеси, що супроводжуються виділенням теплоти.*

Однак досвід свідчить, що умова $\Delta H < 0$ не може бути вичерпним критерієм, оскільки поряд з самочинними екзотермічними процесами відома достатня кількість і самочинних ендотермічних процеси, для 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 амоніаку NH_3 .

При вивченні хімічних процесів надзвичайно важливо оцінити принципову можливість чи неможливість їх перебігу, а також напрямок і межі самочинного протікання реакцій за даних умов.

Що ж може служити рушійною силою ендотермічних реакцій і тих процесів, що не супроводжуються тепловими ефектами? Уявимо простий дослід (рис. 6.14). Якщо через отвір сполучити дві посудини – з бурим газом NO_2 і безбарвним азотом N_2 , що перебувають за однакових умов (температура, тиск), то через деякий час забарвлення в обох посудинах вирівнюється. Оскільки між газами NO_2 і N_2 не відбувається взаємодії (зв'язки не руйнуються і не утворюються), то тепловий ефект відсутній, $\Delta H = 0$. З цього впливає, що, ентальпійний фактор не може вважатися рушійною силою такого процесу.

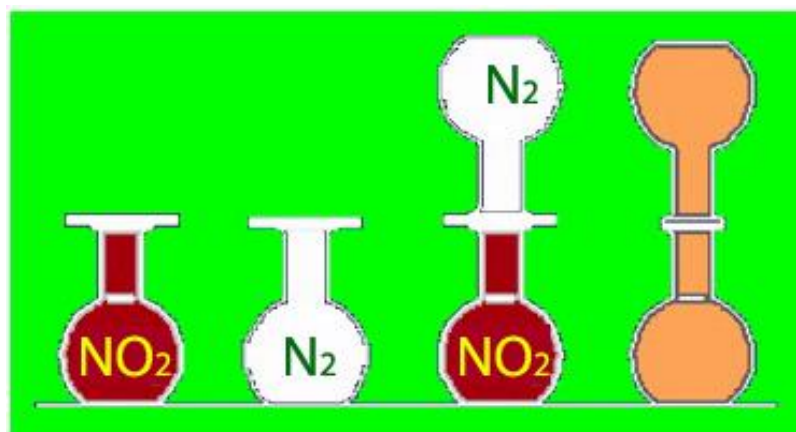


Рисунок 6.14 – Самочинне змішування бурого газу NO_2 і безбарвного азоту N_2

6.6 ЕНТРОПІЯ. ТЕРМОДИНАМІЧНА ІМОВІРНІСТЬ

Очевидно, що крім ентальпійного фактору, існує й інша рушійна сила самочинного перебігу процесів. Виявилось, що такою рушійною силою є здатність частинок (молекул, іонів, атомів) до хаотичного руху, внаслідок якого система набуває *найбільш імовірного стану* і переходить із більш упорядкованого стану (індивідуальні гази) у менш

упорядкований (суміш газів). Імовірність зворотного переходу в упорядкований стан, коли суміш газів самочинно розподіляється на індивідуальні гази, практично дорівнює нулю, тому що такий процес потребує затрати енергії ззовні.

Описаний дослід (рис. 6.14) є спрощеною ілюстрацією до загального закону природи, згідно з яким *статистичні системи* (тобто такі, що складаються з величезної кількості частинок) *завжди прагнуть досягти найбільш неупорядкованого стану*.

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

Ентропія – 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 ($\Delta S_{\text{рівноваги}} = 0$).

Розглянемо ще один уявний експеримент. Нехай є ізольована система, розділена перетинкою на дві рівні частини, в одній з яких міститься чотири молекули (рис. 6.15).

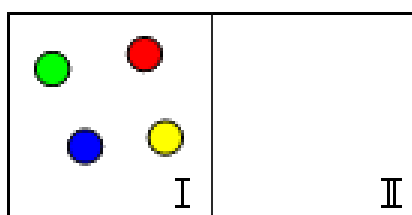


Рисунок 6.15 – Модель ізольованої системи, що розділена на дві рівні частини і містить чотири молекули

Якщо в деякий момент прибрати перетинку, то завдяки хаотичному руху молекул можуть виникати різні варіанти розподілу частинок по обох частинах посудини. Кожний варіант – це окремий мікростан системи (рис. 6.16).

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		$W_5 = 1$
$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 16$		

Рисунок 6.16 – Можливі варіанти розподілу чотирьох молекул по двох половинах посудини і термодинамічна імовірність (W) стану системи

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 даний макроскопічний стан системи, називається **термодинамічна імовірність** W .

Поняття **термодинамічна імовірність** не слід плутати з поняттям **математична імовірність**. Математична імовірність ω – це границя (\lim) відношення числа n можливих варіантів очікуваної події до числа дослідів (чи спостережень) N при необмеженому зростанні цього числа ($N \rightarrow \infty$):

$$\omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N}$$

Математична імовірність майже завжди має дробове значення ($\omega < 1$). І тільки імовірність абсолютно достовірної події може дорівнювати одиниці. А в статистичній фізиці використовується теорема про множення ймовірностей, відповідно до якої *імовірність одночасного перебігу декількох незалежних випадкових подій дорівнює добутку їх імовірностей*, тобто термодинамічна імовірність W_T виражається формулою

$$W_T = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!}$$

Можна підрахувати термодинамічну імовірність для розглянутої моделі (рис. 6.16). Першому і п'ятому розподілу (для яких співвідношення молекул у I і II частинах системи відповідно дорівнюють 4 : 0 і 0 : 4) відповідає термодинамічна імовірність $W_1 = W_5 = 1$. Для другого і четвертого положень (3 : 1 і 1 : 3): $W_2 = W_4 = 4$. Для третього положення (2 : 2) – $W_3 = 6$. Тоді загальний макростан системи описується термодинамічною імовірністю:

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

Зрозуміло, що при розподілі чотирьох молекул газу по двох частинах системи може реалізуватися ситуація, при якій всі молекули опиняться в одній половині посудини. Зовсім інша справа, якщо система буде складатися не з чотирьох, а припустимо з $N = 10^{20}$ молекул – менше одного моля. Для такої кількості молекул імовірність зайняти тільки одну половину посудини практично дорівнює нулю. Обчислення показують, що для того, щоб всі $N = 10^{20}$ молекул одразу зібралися разом в одній половині посудини на період тривалістю всього 0,001 с, необхідно проводити спостереження протягом проміжку часу, що виражається в астрономічних одиницях і дорівнює числу з тридцятьма мільярдами знаків (для довідки: за астрономічну одиницю часу прийнятий період у 10^{13} років). Тобто імовірність такого розподілу фактично дорівнює нулю.

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:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (6.7)$$

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 (6.7) набуває вигляду:

$$S = R \ln W. \quad (6.8)$$

Із (3.8) 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 **стандартна ентропія** S^0_{298} .*

Нагадаємо з попередньої теми, що *стандартні умови* – це: температура $T=298\text{K}$ (або $t=25^\circ\text{C}$) і тиск $P=101325\text{Па}$, а стандартні стани речовин наведені в табл. 6.1. Необхідно пам'ятати, що *стандартний стан речовини* не залежить від температури.

6.7 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 K) 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 і, відповідно, ентропія (рис. 6.17). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється неупорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ($\Delta S_{\text{плав.}}$, $\Delta S_{\text{кип.}}$).

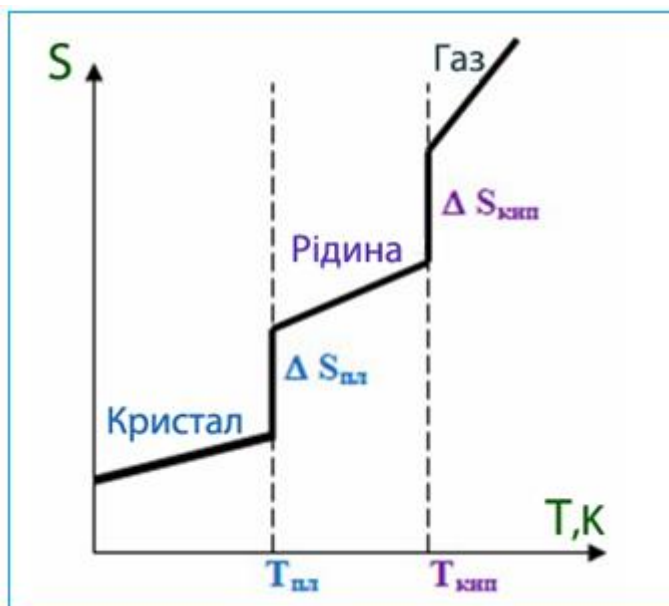


Рисунок 6.17 – Характер змінення ентропії (ΔS) речовини під час фазових перетворень при підвищенні температури

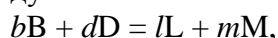
Значення ентропії складним чином відображує всю сукупність властивостей сполуки. На величину ентропії речовин впливають різні фактори:

- *агрегатний стан*. Ентропія зростає при переході із твердого стану в рідкий, і особливо, у газоподібний (рис. 6.17);
- *молекулярна маса*. Ентропія збільшується із зростанням молекулярної маси у ряді близьких за властивостями речовин, наприклад, для атомарного і молекулярного кисню та озону: $S^0_{298}(\text{O}) = 161$ Дж/моль·К; $S^0_{298}(\text{O}_2) = 205$ Дж/моль·К; $S^0_{298}(\text{O}_3) = 239$ Дж/моль·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: $S^0_{298}(\text{D}_2\text{O}) > S^0_{298}(\text{H}_2\text{O})$;
- *будова молекул*, наприклад, ентропія ізомерів нормальної будови менше, ніж розгалужених, наприклад: $S^0_{298}(\text{ізобутану}) > S^0_{298}(\text{n-бутану})$.

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**:

$$\Delta S_{\text{х.р}} = \sum S_{\text{ф.продуктів}} - \sum S_{\text{ф.вих.речовин}} \quad (6.9)$$

Для реакції загального вигляду



де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами b , d , l , m – коефіцієнти перед ними, змінення ентропії системи (або просто ентропії хімічної реакції) дорівнює:

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

При якісному оцінюванні змінення ентропії реакції корисно пам'ятати правило:

Оскільки ентропія речовини у газоподібному стані істотно вища, ніж у рідкому і твердому станах, то ентропія реакції додатна ($\Delta S > 0$), якщо внаслідок процесу збільшується кількість молей газу.

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-ізоермічних 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).

6.9 НАПРЯМ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ЕНЕРГІЯ ГІББСА

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

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (6.10)$$

Енергія Гіббса вимірюється в [кДж/моль].

Рівняння (6.10) можна перетворити у вигляд:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \quad (6.11)$$

Із (6.11) 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-ізоермічних умов. Інакше кажучи, **енергія Гіббса** – це частина енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу:

$$-\Delta G = A_p^{\max}. \quad (6.12)$$

Знак мінус позначає, що система здатна виконати роботу над навколишнім середовищем тільки за рахунок зменшення енергії Гіббса внаслідок реакції. Оскільки енергію Гіббса можна перетворити в роботу, то її іноді називають **вільна енергія**.

Другий член правої частини рівняння (6.11) – **ентропійний фактор** – являє собою частину енергетичного ефекту, яку неможливо перетворити у роботу. Ця частина розсіюється у навколишнє середовище у вигляді теплоти, тому ентропійний фактор $T\Delta S$ – це **зв'язана енергія**.

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

1. Зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є **принципово можливим** (рис. 6.18).
2. Збільшення енергії Гіббса ($\Delta G > 0$) є ознакою **неможливості** самочинного протікання прямої реакції за даних умов.
3. Якщо енергія Гіббса не змінюється ($\Delta G = 0$), то можливе самочинне протікання реакції як у прямому, так і у зворотному напрямках, тобто система перебуває у **стані рівноваги**.

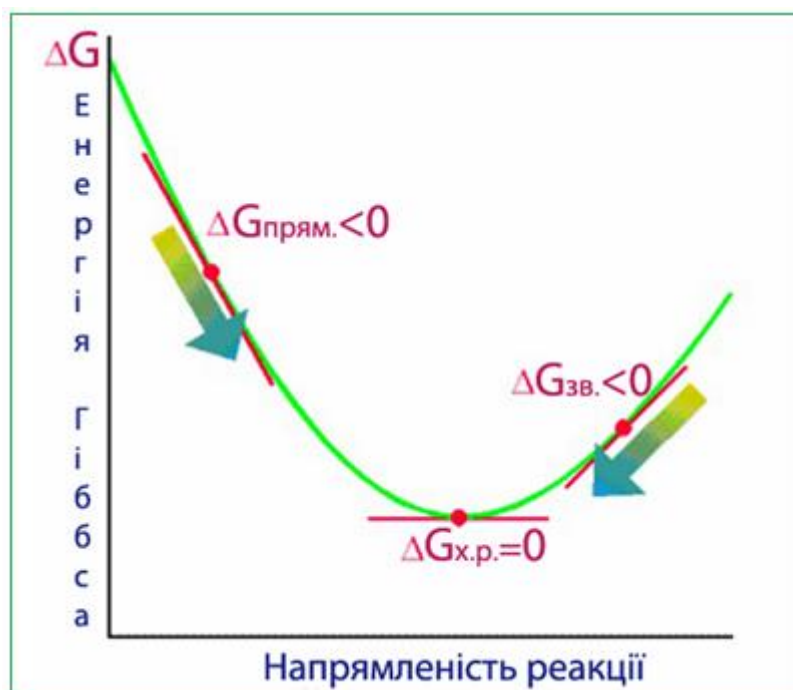


Рисунок 6.18 – Енергія Гіббса – критерій самочинного перебігу реакцій: пряма реакція проходить самочинно якщо $\Delta G < 0$, і навпаки, при цьому неможливо самочинне протікання зворотної реакції, для якої $\Delta G > 0$. За умови $\Delta G = 0$ у реакційній системі встановлюється рівновага

В стані рівноваги енергія Гіббса не змінюється, тому $\Delta G = 0$. З іншого боку енергія Гіббса визначається рівнянням (6.11: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Порівнюючи обидва рівняння, неважко визначити температуру $T_{\text{рівн}}$, при якій настає стан рівноваги:

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

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

звідки температура, при якій в системі настає рівновага:

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S. \quad (6.13)$$

На основі рівняння (6.13) можна обчислити температуру, вище якої знак енергії Гіббса змінюється на протилежний і, як наслідок, відбувається зміння напрямку протікання реакції з прямого на зворотний.

Знак енергії Гіббса ΔG дозволяє визначити з достатньою вірогідністю напрямок самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями ΔH і ΔS при певній температурі. Розглянемо декілька типових випадків (табл. 6.2).

1. Екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) завжди перебігають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молекул газоподібних речовин і, відповідно, зростає ентропія $\Delta S > 0$. При цьому енергія Гіббса набуває від'ємних значень, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.
2. Якщо у результаті екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$) ентропія зменшується ($\Delta S < 0$), то за умов низьких температур ($T < T_{\text{рівн}}$) ентальпійний фактор переважає над ентропійним ($|\Delta H| > |T\Delta S|$) і $\Delta G < 0$, тобто реакція самочинно перебігає в прямому напрямку. Однак після досягнення рівноважної температури $T_{\text{рівн}}$ співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів змінюється ($|\Delta H| \ll |T\Delta S|$), а енергія Гіббса набуває додатних значень ($\Delta G > 0$), тому стає неможливим самочинний перебіг прямої реакції, але перебігає зворотна реакція.
3. Ендотермічна реакція ($\Delta H < 0$), у результаті якої зменшується ентропія ($\Delta S < 0$), не може протікати самочинно в прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди $\Delta G > 0$.
4. Якщо внаслідок ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$) збільшується ентропія системи ($\Delta S > 0$), то за низьких температур ($T < T_{\text{рівн}}$), коли $|\Delta H| > |T\Delta S|$, самочинно пряма реакція відбуватися не може ($\Delta G > 0$), а за високих температур ($T > T_{\text{рівн}}$) пряма реакція перебігає самочинно.

Таблиця 6.2 – Вплив температури на напрямок хімічних реакцій

ΔH	ΔS	ΔG	Напрямок самочинного перебігу реакції	Приклад реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Перебіг прямої реакції можливий при будь-якій температурі	$C_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$	При низьких температурах можливий перебіг прямої реакції, а при високих – зворотної	$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Перебіг прямої реакції нездійснений при будь-якій температурі	$CO \leftarrow C_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}O_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	При високих температурах можливий перебіг прямої реакції, а при низьких – зворотної	$CH_4 + 2H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$

Змінення енергії Гіббса системи при утворенні одного моля складної сполуки із простих речовин, стійких при 298K, називається **енергія Гіббса утворення сполуки** ΔG_f .

Енергія Гіббса утворення простих речовин вважається такою, що дорівнює нулю:

$$\Delta G_{f(\text{прост.реч.})} = 0.$$

Наприклад, енергія Гіббса утворення амоніаку $\Delta G_f(NH_{3(г)})$ дорівнює енергії Гіббса реакції $1/2 N_2 + 3/2 H_2 = NH_3$.

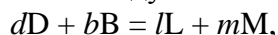
Якщо сполука і вихідні прості речовини, з яких вона утворена, перебувають при стандартних умовах і в стандартних станах (табл. 6.1), то енергія Гіббса називається **стандартна енергія Гіббса утворення сполуки** ΔG_f^0 .

Як і будь-яка термодинамічна функція, енергія Гіббса є функцією стану, тому її значення не залежать від шляху протікання процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

Енергія Гіббса хімічної реакції обчислюється як сума енергій Гіббса утворення продуктів реакції за винятком суми енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta G_{x,p} = \sum G_{f,\text{прод}} - \sum G_{f,\text{вих.речовин}} \quad (6.14)$$

Для хімічної реакції загального вигляду



де символами В, D, L, М зашифровані формули речовин, а буквами b, d, l, m – коефіцієнти перед ними, змінення енергії Гіббса розраховується згідно з формулою:

$$\Delta G = l\Delta G_{f,L} + m\Delta G_{f,M} - d\Delta G_{f,D} - b\Delta G_{f,B}.$$

Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається **стандартна енергія Гіббса хімічної реакції** $\Delta G^0_{x.p.}$ і є критерієм самочинного протікання реакції за стандартних умов для вихідних речовин і продуктів реакції.

Зв'язок між енергією Гіббса ΔG і стандартною енергією Гіббса ΔG^0 виражає **рівняння ізотерми Вант-Гоффа**, яке для наведеної реакції записується так:

$$\Delta G' = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P'_L)^l \cdot (P'_M)^m}{(P'_D)^d \cdot (P'_B)^b}, \quad (6.15)$$

або:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C^l_L \cdot C^m_M}{C^d_D \cdot C^b_B}, \quad (3.16)$$

де P'_L, P'_M, P'_D, P'_B – відносні парціальні тиски відповідних газоподібних речовин; C_L, C_M, C_D, C_B – концентрації розчинених речовин.

Відношення під знаками логарифмів у рівняннях (6.15) і (6.16) є константами рівноваги K_p і K_c відповідно, які кількісно характеризують стан хімічної рівноваги. Враховуючи це, для стандартних умов рівняння ізотерми Вант-Гоффа (6.15) і (6.16) набувають вигляду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT \cdot 2,303 \lg K_p, \quad (3.17)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -RT \cdot 2,303 \lg K_c, \quad (3.18)$$

звідки можна обчислити значення константи рівноваги за даної температури Т:

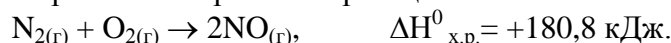
$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}, \quad \text{або} \quad \lg K_p = \frac{\Delta G^0}{2,303 \cdot RT}; \quad (6.19)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^0}{RT}, \quad \text{або} \quad \lg K_c = -\frac{\Delta G^0}{2,303 \cdot RT}. \quad (6.20)$$

6.9 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 6.1. Визначити кількість теплоти, що поглинається при утворенні 11,2 л NO за стандартних умов, якщо тепловий ефект реакції $\Delta H^0_{x.p.} = +180,8$ кДж.

Розв'язок. Складаємо термохімічне рівняння реакції



Обчислюємо кількість речовини NO:

$$v(NO) = V/V_M = 11,2 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,5 \text{ моль.}$$

З урахуванням рівняння (6.5), яке зв'язує довільну кількість теплоти з тепловим ефектом реакції, маємо:

$$Q = -\Delta H \cdot v = -180,0 \text{ кДж/моль} \cdot 0,5 \text{ моль} = -45,2 \text{ кДж.}$$

Приклад 6.2. Обчислити ентальпію конденсації водяної пари. Чи виділяється при цьому теплота?

Розв'язок. Термохімічне рівняння конденсації водяної пари має вигляд:



Скористаємося наслідком закону Гесса і довідниковими даними:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_f(H_2O_{(p)}) - \Delta H^0_f(H_2O_{(g)}) = -285,8 - (-241,8) = -44 \text{ кДж.}$$

У результаті конденсації водяної пари ентальпія зменшується ($\Delta H^0_{298} < 0$), тобто система виділяє теплоту, тому процес конденсації є ендотермічним.

Приклад 6.3. Скласти термохімічне рівняння реакції згоряння етанолу, якщо відомо, що при спалюванні 4,6 г C_2H_5OH виділяється 136,7 кДж теплоти.

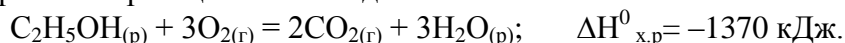
Розв'язок. Для складання термохімічного рівняння необхідно обчислити тепловий ефект реакції у розрахунку на 1 моль C_2H_5OH . Знайдемо кількість речовини етанолу:

$$\nu(C_2H_5OH) = m/M = 4,6 / 46 = 0,1 \text{ моль.}$$

Відповідно до умови задачі кількість теплоти $Q = 136,7$ кДж, тоді тепловий ефект реакції

$$\Delta H = -Q / \nu = -137 / 0,1 = -1370 \text{ кДж/моль.}$$

Термохімічне рівняння реакції має вигляд:

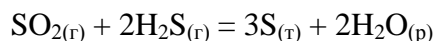


Приклад 6.4. Обчислити тепловий ефект реакції між сульфур (IV) оксидом і сірководнем за даними ентальпій утворення речовин (кДж/моль):

$$\Delta H^0_f(SO_2) = -296,9; \quad \Delta H^0_f(H_2S) = -20,15; \quad \Delta H^0_f(H_2O)_{(p)} = -285,84.$$

Чи належить ця реакція до екзотермічних?

Розв'язок. Для заданої реакції



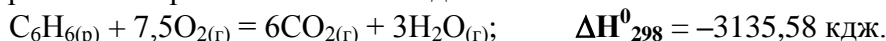
тепловий ефект обчислюється за наслідком закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298} &= 3\Delta H^0_f(S) + 2\Delta H^0_f(H_2O) - \Delta H^0_f(SO_2) - 2\Delta H^0_f(H_2S) = \\ &= 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Оскільки в результаті реакції ентальпія системи зменшується ($\Delta H^0_{298} < 0$), то відбувається виділення теплоти, отже, реакція екзотермічна.

Приклад 6.5. Тепловий ефект реакції згоряння 1 моль рідкого бензену з утворенням карбон диоксиду і водяної пари дорівнює $-3135,58$ кДж. Написати термохімічне рівняння і обчислити ентальпію утворення $C_6H_{6(p)}$.

Розв'язок. Термохімічне рівняння має вигляд:



Згідно із законом Гесса тепловий ефект цієї реакції:

$$\Delta H^0_{298} = 6\Delta H^0_f(CO_2) + 3\Delta H^0_f(H_2O_{(r)}) - \Delta H^0_f(C_6H_{6(p)}) - 7,5\Delta H^0_f(O_2),$$

звідки ентальпія утворення рідкого бензену:

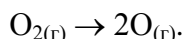
$$\Delta H^0_f(C_6H_{6(p)}) = 6\Delta H^0_f(CO_2) + 3\Delta H^0_f(H_2O_{(r)}) - 7,5\Delta H^0_f(O_2) - \Delta H^0_{298}.$$

Користуючись довідковими даними щодо ентальпій утворення відповідних речовин, одержимо:

$$\Delta H^0_f(C_6H_{6(p)}) = 6 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-241,83) - 7,5 \cdot 0 - (-3135,58) = +49,03 \text{ кДж/моль.}$$

Приклад 6.6. Обчислити енергію зв'язку, або енергію дисоціації молекули O_2 , якщо за довідковими даними $\Delta H^0_{f,O} = +247,5$ кДж/моль.

Розв'язок. Перебіг хімічної реакції супроводжується руйнуванням одних хімічних зв'язків і утворенням інших, тому за відомими величинами енергії зв'язків можна обчислити ентальпію хімічної реакції або, навпаки, за відомим значенням ентальпії – енергію зв'язку. Рівняння дисоціації молекули кисню на два атоми:



Виходячи з наслідку закону Гесса, знайдемо ентальпію процесу дисоціації молекули O_2 :

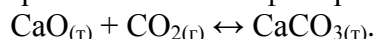
$$\Delta H^0_{\text{дис}}(O_2) = 2\Delta H^0_f(O) - \Delta H^0_f(O_2) = 2 \cdot 247,5 - 0 = +495 \text{ кДж/моль,}$$

Енергія зв'язку дорівнює тепловому ефекту дисоціації молекули на атоми:

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

Приклад 6.7. Визначити інтервал температур, за яких реакція $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ протікає у прямому напрямку, а за яких – у 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 $\Delta S^0_{x.p.}$ дорівнює різниці ентропій утворення продуктів реакції та вихідних речовин:

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

Згідно із законом Гесса розрахуємо тепловий ефект:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{x.p.} &= \Delta H^0_f(\text{CaCO}_3) - \Delta H^0_f(\text{Ca}) - \Delta H^0_f(\text{CO}_2) = \\ &= -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,1 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Для заданої реакційної системи ($\text{CaO}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(r)}$) пряма реакція – екзотермічна ($\Delta H^0_{x.p.} < 0$), вона супроводжується зменшенням ентропії ($\Delta S^0_{x.p.} < 0$).

Спираючись на дані табл. 6.2, можна зробити попередній висновок, що за низьких температур ($T < T_{\text{рівн}}$) самочинно буде протікати саме пряма реакція, а за високих ($T > T_{\text{рівн}}$) – зворотна. Однак точнішу відповідь одержимо на підставі розрахунків енергії Гіббса. За стандартних умов ($T = 298 \text{ К}$) змінення енергії Гіббса залежить від співвідношення ентальпійного і ентропійного факторів:

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

Як показують розрахунки, внаслідок прямої реакції енергія Гіббса зменшується ($\Delta G^0_{298} < 0$), що доводить можливість самочинного перебігу реакції.

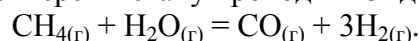
Для визначення рівноважної температури, при якій відбувається зміна знака енергії Гіббса, скористаємося умовою $T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S$, і будемо вважати, що $\Delta H^0_{x.p.}$ і $\Delta S^0_{x.p.}$ мало змінюються при підвищенні температури. Тоді

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

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

Приклад 6.2. На основі довідкових даних щодо значень ентропії утворення відповідних речовин обчислити ентропію реакції конверсії метану.

Розв'язок. Ентропія реакції конверсії метану проходить згідно з рівнянням



Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, можна якісно оцінити змінення ентропії: вона повинна зростати ($\Delta S^0_{x.p.} > 0$), оскільки в результаті реакції утворюється більша кількість газових молекул, ніж вступає в реакцію. Це свідчить про посилення неупорядкованості системи і, як наслідок, – про збільшення ентропії.

Ентропія – функція стану, тому її змінення визначається тільки початковим і кінцевим станами системи:

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

Як підтверджують розрахунки, ентропія системи в результаті реакції дійсно зростає, $\Delta S^0_{x.p.} > 0$.

6.10 ВИСНОВКИ

Всі хімічні процеси супроводжуються енергетичними ефектами, тобто виділенням чи поглинанням енергії, яка може виявлятися в різних формах. 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.

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.

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 термодинаміки.

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.

Рушійними 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. Термодинамічна імовірність визначається кількістю мікростанів, через які реалізується макростан системи. Відносну імовірність 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.

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.

Хімічна термодинаміка базується на важливих законах. Перший закон термодинаміки є по своїй сутності вираженням універсального закону природи – закону збереження енергії. Другий закон термодинаміки про можливість самочинного протікання реакцій за умови зростання ентропії має статистичний характер і є безперечно справедливим лише для ізольованих систем.

6.11 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 $\Delta H_{x.p.}$ 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 імовірність.
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 остаточним 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 .