

**Термохімія**

Хімічне перетворення, хімічна реакція – це якісний стрибок, при якому зникають одні речовини і утворюються інші. При цьому відбувається перебудова електронних структур атомів, іонів і молекул, яка супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, світла, електричної енергії і т.п. - тобто перетворенням хімічної енергії в інший вид енергії.

*Теплота, яка поглинається або виділяється в процесі реакції називається тепловим ефектом реакції.*

Найбільш важливі для хімії форми обміну енергією – *теплота і робота.*

**Теплота** є кількісною мірою неупорядкованого, хаотичного руху частинок, які утворюють дані тіла або систему (молекул, атомів, електронів і т.д.). При цьому в процесі обміну енергією у формі теплоти частина енергії тіла, яке володіє більш високою температурою, передається тілам з більш низькою температурою аж до вирівнювання температур.

**Робота** навпаки є кількісною мірою впорядкованого руху або переміщення частинок в деякому напрямленому силовому полі. Наприклад, роботу  $A$  розширення системи від початкового об'єму  $V_1$  до кінцевого  $V_2$  під дією постійного тиску ( $p = \text{const}$ ) виражають співвідношенням:

$$A = p(V_2 - V_1).$$

Якщо до системи підвести деяку кількість теплоти  $Q$ , то в загальному вона може використовуватись на зміну внутрішньої енергії системи ( $\Delta U$ ) та виконання роботи ( $A$ ) проти сил, які діють ззовні на дану систему (зовнішній тиск, поверхневий натяг і т.д.).

Математично закон збереження енергії можна записати наступним чином:

$$Q = \Delta U + A.$$

**Внутрішня енергія** – це повна енергія системи (за винятком потенціальної і кінетичної енергії системи в цілому), тобто це повна енергія частинок, які складають дану речовину. Вона (повна енергія) складається з кінетичної і потенціальної енергії частинок.

**Кінетична енергія** – це енергія поступального, коливального і обертального руху частинок.

**Потенціальна енергія** – це енергія, яка обумовлена силами притягання і відштовхування, які діють між частинками.

Отже, в цілому,  $\Delta U$  складається з енергії руху молекул, енергії руху атомів в молекулах і енергії міжмолекулярного зв'язку.

При ізохорному процесі ( $\Delta V = \text{const}$ ) зміни об'єму системи не відбувається ( $\Delta V = 0$ ), тоді і робота  $A = 0$ . Таким чином переходу системи з стану 1 в стан 2 відповідає рівність:

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

де  $Q_v$  – тепловий ефект реакції при  $\Delta V = \text{const}$ ;  $U_2$ ,  $U_1$  – внутрішня енергія системи в стані 1 і 2 відповідно;  $\Delta U$  – зміна внутрішньої енергії, при переході системи з стану 1 в стан 2.

Отже, якщо хімічна реакція відбувається при постійному об'ємі, то виділення або поглинання теплоти  $Q_v$  пов'язане лише із зміною внутрішньої енергії системи, тобто зміна внутрішньої енергії рівна взятому з протилежним знаком тепловому ефекту реакції.

При ізобарному процесі  $p = \text{const}$  тепловий ефект  $Q_p$  рівний:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V,$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1),$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Введемо позначення  $H = U + pV$ , тоді

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

Величину  $H$  називають *ентальпією* або *тепловміст* системи. Ентальпію можна розглядати як енергію розширеної системи.

Позитивна величина зміни ентальпії  $\Delta H$  відповідає збільшенню ентальпії або поглинанню теплоти системою.

Негативна зміна ентальпії  $\Delta H$  відповідає зменшенню ентальпії або виділенню теплоти системою.

Отже, при ізобарно-ізотермічному процесі ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) зміна ентальпії рівна взятому з протилежним знаком тепловому ефекту реакції.

Таким чином, при ізохорному процесі ( $V = \text{const}$ ) тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії  $\Delta U$ , а при ізобарному – зміні ентальпії системи  $\Delta H$ .

Між внутрішньою енергією і ентальпією системи існує зв'язок:

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

Оскільки, легше досліджувати процеси при сталому тиску, і переважна більшість хімічних реакцій відбувається при сталому тиску, то для характеристики енергетичних ефектів застосовують зміну ентальпії  $\Delta H$ .

Коли заходить мова про ентальпію речовини, необхідними є дані про температуру, тиск, фізичний стан цієї речовини. Частіше всього ентальпії речовин порівнюють в їх стандартних умовах:

Стандартні умови речовини відносяться до чистої речовини, яка знаходиться в точно визначеному стані (тв., рід., газ) при тиску 1 атм.

Значення зміни ентальпії залежить від: температури, фізичного стану (тв., рід., газ) реагентів і продуктів, тиску газоподібних реагентів і продуктів, концентрації розчинів. Отже, зміна ентальпії, відповідно, відноситься до стандартних умов. Її позначають як  $\Delta H^0$  – означає стандартні умови;  $\Delta H_T$  – зміна ентальпії при температурі  $T$ .

Стандартні умови для газу – це тиск 1 атм.; для розчинів – концентрація рівна 1, для речовин – їх звичайні фізичні стани при певній температурі. Якщо температура не вказана, а записано  $\Delta H^0$ , то це означає, що  $T = 298\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Отже, стандартні теплові ефекти позначають:  $\Delta H_{298}^0$  ( $\Delta U_{298}^0$ )

Теплоти утворення сполук, виміряні при стандартних умовах називають стандартними і позначають:  $\Delta H_{f, 298}^0$ , або **стандартна ентальпія утворення (formation)** – теплота, яка поглинається при утворенні 1 моль речовини з

простих речовин, які її складають, і ці речовини повинні знаходитись в стандартних мовах. Наприклад,  $\Delta H_f^0(\text{NaCl})$  розраховують для реакції між твердими молекулами Na і газоподібними молекулами  $\text{Cl}_2$ :



Теплоти утворення простих речовин вважають такими, що дорівнюють нулю.

Якщо речовина існує в кількох алотропних видозмінах, то за нуль приймають теплоту утворення модифікації, стійкої за стандартних умов (графіт, білий фосфор, ромбічна сірка і т.д.). Для інших модифікацій простих речовин теплоти утворення відрізняються від нуля і мають назву *теплот поліморфних перетворень*.

Під час *екзотермічних* процесів теплота виділяється, а ентальпія зменшується, тобто величина  $\Delta H$  від'ємна. Під час *ендотермічних* процесів, навпаки, ентальпія зростає, а величина  $\Delta H$  додатна. Для порівняння теплових ефектів різних процесів їх відносять до одного моля речовини і користуються стандартним тепловим ефектом  $\Delta H^0_{298}$ .

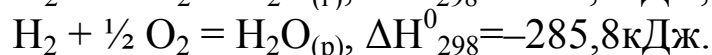
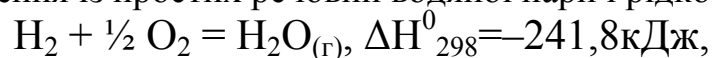
## Основи термохімії

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

Для термохімічних розрахунків використовують *термохімічні рівняння*.

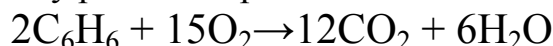
**Термохімічні рівняння** – це рівняння реакцій, в яких вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції, а коефіцієнтів перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини.

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<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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:

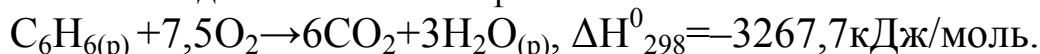


Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте в них дозволяється використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль переважно для однієї з вихідних або кінцевих речовин.

Наприклад, хімічному рівнянню реакції



відповідає термохімічне рівняння, в якому відображається згоряння 1 моль бензену, вказуються агрегатні 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.), який спочатку був сформульований так: «При розкладанні складної сполуки на прості поглинається (чи виділяється) стільки теплоти, скільки її виділяється (чи поглинається) при утворенні такої ж кількості складної сполуки із простих».

Сучасне формулювання **першого закону термохімії**: Ентальпія утворення складної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладу, взятій з протилежним знаком.

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

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 **другого закону термохімії**.

**Закон Гесса** – 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.) можна перейти до продуктів реакції у кінцевий стан декількома шляхами через різні проміжні стадії, кожна з яких має власний тепловий  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ , ...  $\Delta H_8$ , то відповідно до

закону Гесса, тепловий ефект  $\Delta H_1$  прямого переходу від початкового стану в кінцевий пов'язаний з тепловими ефектами інших переходів рівністю:

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

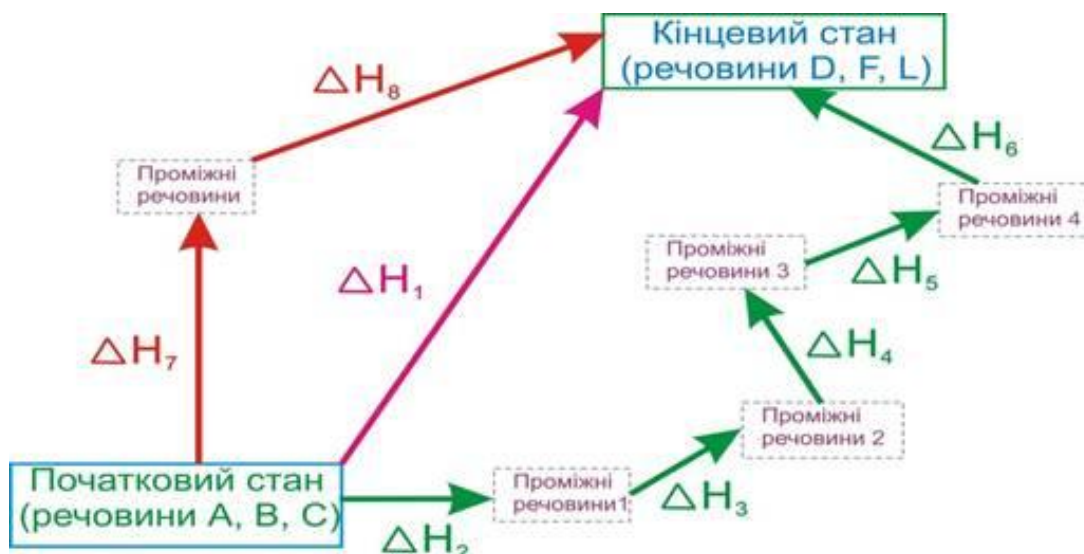


Рис. Ілюстрація до закону Гесса для реакції  $A + B + C = D + F + L$

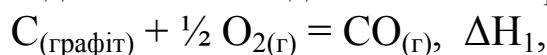
Аналогічна залежність справедлива і для фазових перетворень, наприклад (рис.), від твердого стану речовина може перейти у газоподібний внаслідок або безпосередньої сублімації, або послідовного протікання процесів плавлення і випаровування речовини. При цьому теплові ефекти перетворень співвідносяться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

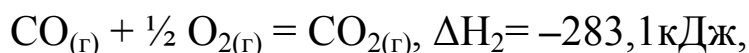
$$\Delta H_{\text{сублімації}} = \Delta H_{\text{плавлення}} + \Delta H_{\text{випаровування}}$$



Рис. 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.): або через проміжну стадію утворення  $CO$  і подальшого його доокиснення за рівняннями





або при безпосередній взаємодії простих речовин

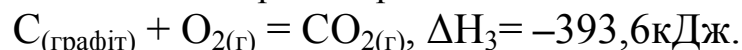


Рис. Теплові ефекти реакцій утворення  $\text{CO}_2$  двома способами

Згідно з законом Гесса тепловий ефект утворення  $\text{CO}_2$  з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення  $\text{CO}_2$  через проміжну стадію:

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

У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти  $\Delta H_2$  і  $\Delta H_3$ , а тепловий ефект  $\Delta H_1$ , виміряти який 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:**

1) тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком (рис.):

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

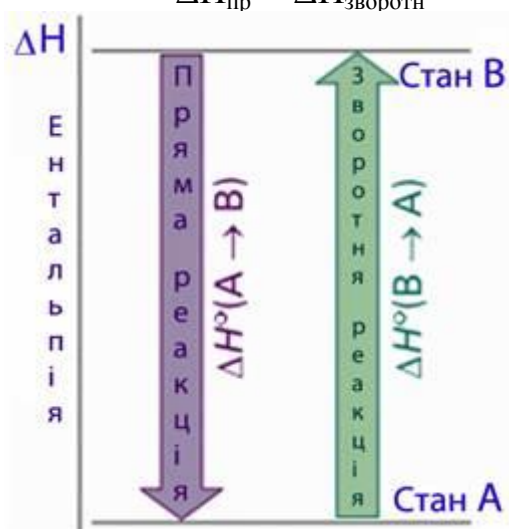


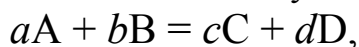
Рис. Перший наслідок закону Гесса

Отже, 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 різниці між сумою ентальпій утворення продуктів реакції та сумою ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

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



**тепловий ефект** обчислюється на основі другого наслідку закону Гесса:

$$\Delta H^0 = (c\Delta H^0_f C + d\Delta H^0_f D) - (a\Delta H^0_f A + b\Delta H^0_f B)$$

Отже із закону Гесса випливає:

1. Тепловий ефект утворення складної речовини чисельно дорівнює тепловому ефекту її розкладу.

2. Якщо із двох різних початкових речовин досягається один і той самий кінцевий результат, то різниця теплових ефектів обох реакцій дорівнює тепловому ефекту переходу із одного початкового стану в другий.

3. Якщо із одного і того ж початкового стану досягається двох різних кінцевих сигналів, то різниця теплових ефектів цих реакцій дорівнює тепловому ефекту переходу із одного кінцевого стану в інший.

4. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів  $Q_{np}$  і сумою теплот утворення вихідних речовин  $Q_{вих}$  з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів речовини в рівнянні реакції:

$$Q_{реакції} = Q_{np} - Q_{вих}$$

5. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот згорання продуктів реакції і сумою теплот згорання продуктів реакції з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів речовин у рівнянні реакції:

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

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.

**Теплоємність** – кількість теплоти, яка поглинається системою при нагріванні її на 1°C. *Теплоємність* – термодинамічна величина, яка визначається виразом:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \frac{\delta Q}{dT}$$

де  $\Delta Q$  - кількість теплоти, яка надана системі і яка викликала зміну температури на  $\Delta T$ . Відношення кінцевих різниць  $\Delta Q/\Delta T$  називається середньої теплоємністю, відношення нескінченно малих величин  $dQ/dT$  – істинної теплоємності. Оскільки  $dQ$  не є повним диференціалом функції стану, то і теплоємність залежить від шляху переходу між двома станами системи. Розрізняють теплоємності: питому теплоємність [Дж/(г\*К)], молярну теплоємність [Дж/(моль\*К)].

З другого закону термодинаміки випливає, що теплоємність пропорційна похідній від *ентропії системи S за температурою T* при сталості зовнішньої сили або термодинамічної координати (позначається індексом z):

$$C_z = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_z$$

Найбільш важливими видами теплоємності є теплоємність  $C_V$  при постійному об'ємі  $V$  і теплоємність  $C_P$  при постійному тиску  $P$ .

$$\left( \frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_P = \Delta C_P \quad \left( \frac{d(\Delta U)}{dT} \right)_V = \Delta C_V$$

*Інтегральна форма закону:*

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2} &= \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P(T) dT & \Delta U_{T_2} &= \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V(T) dT \\ \Delta H_{T_2} &= \Delta H_{T_1} + \Delta C_P(T_2 - T_1) & \Delta U_{T_2} &= \Delta U_{T_1} + \Delta C_V(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

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. ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ )

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.

### ***Ентропія. Другий закон термодинаміки***

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 процеси, що перебігають без підведення енергії ззовні.

Як приклади самочинних фізичних процесів можна навести передавання теплоти від нагрітого тіла холодному (рис.а), здатність молекул газу займати весь об'єм посудини (рис.б).

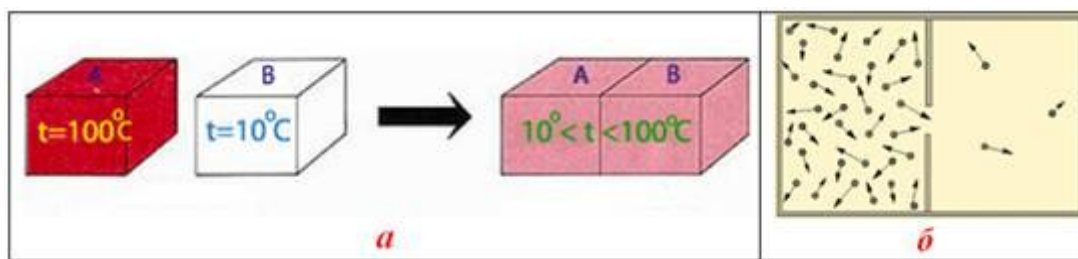


Рис. Самочинні фізичні процеси

Рушійними силами самочинного перебігу процесів є два фактори:

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

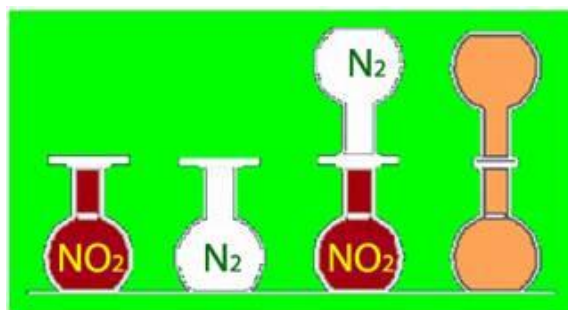
Перший фактор, який одержав назву *ентальпійного*, виявляється у змінній ентальпії. Це пояснюється так: під час будь-якої хімічної реакції відбувається розрив зв'язків у молекулах вихідних реагентів, який потребує витрати енергії, і одночасно – утворення нових зв'язків у молекулах продуктів реакції, яке 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  $\Delta H_p < 0$ .

Виходячи із спостережень, Бертоло (1867р.) сформулював свою гіпотезу, відому нині як

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

Однак існують самочинні ендотермічні процеси (наприклад, розчинення  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $\text{KCl}$  у воді), і навпаки, деякі екзотермічні реакції за стандартних умов не здійснюються (наприклад, синтез амоніаку  $\text{NH}_3$ ). У такому разі що ж може служити рушійною силою ендотермічних реакцій і тих процесів, що не супроводжуються тепловими ефектами?

Уявимо простий дослід (рис.). Якщо через отвір сполучити дві посудини – з бурим газом  $\text{NO}_2$  і безбарвним азотом  $\text{N}_2$ , що перебувають за однакових умов (температури, тиску), то через деякий час забарвлення в обох посудинах вирівнюється.

Рис. Самочинне змішування бурого газу  $\text{NO}_2$  і безбарвного азоту  $\text{N}_2$ 

Оскільки між газами  $\text{NO}_2$  і  $\text{N}_2$  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.

Отже, крім ентальпійного фактору, існує й інша рушійна сила самочинного перебігу процесів – це здатність частинок (молекул, йонів, 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 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 – *ентропію S*.

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

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

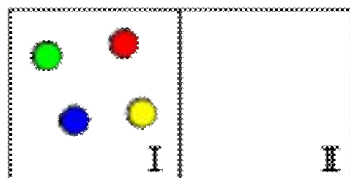


Рис. Модель ізольованої системи, що розділена на дві рівні частини і містить чотири молекули

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

*Таблиця.* Можливі варіанти розподілу чотирьох молекул по двох половинах посудини і термодинамічна імовірність стану системи

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

Співвідношення кількості молекул у першій та другій половинах посудини	Можливий розподіл молекул в обох 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		$W_5 = 1$

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  $W$** .

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:

$$S = k \ln W,$$

де  $k$  – стала Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К), яка в свою чергу пов'язана з універсальною молярною сталою  $R$  і числом Авогадро  $N_A$  ( $k = R/N_A$ ).

З урахуванням цього зв'язку для одного моля речовини ( $\nu = 1$  моль) рівняння набуває вигляду:

$$S = R \ln W.$$

Із рівня 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  $S_{298}^0$** .

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки змінення ентропії  $\Delta S$ , але й її абсолютні значення. Це впливає із сформульованого Планком (1911 р.) постулату, більше відомого як **III-й закон термодинаміки**: при абсолютному нулі (0 К) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.

У міру віддалення від абсолютного нуля при підвищенні температури зростає енергія та швидкість руху частинок, збільшується кількість мікростанів, тому підвищується термодинамічна імовірність і, відповідно, ентропія (рис.). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється неупорядкованість системи, тому *ентропія змінюється стрибкоподібно*.



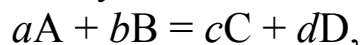
Рис. Характер змінення ентропії ( $\Delta S$ ) речовини під час фазових перетворень при підвищенні температури

На величину ентропії речовин *впливають різні фактори*:

- *агрегатний стан*. Ентропія зростає при переході із твердого стану в рідкий, і особливо, у газоподібний;
- *молекулярна маса*. Ентропія збільшується із зростанням молекулярної маси у ряді близьких за властивостями речовин, наприклад, для атомарного і молекулярного кисню та озону:  $S^0_{298}(\text{O})=161 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;  $S^0_{298}(\text{O}_2)=205 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;  $S^0_{298}(\text{O}_3)=239 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;
- *будова твердого тіла*. Ентропія речовини з більш упорядкованою кристалічною ґраткою 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:  $S^0_{298}(\text{ізобутану}) > S^0_{298}(\text{н-бутану})$ .

**Ентропія  $S$**  – це термодинамічна функція, тому, як і для будь-якої іншої термодинамічної функції, її змінення ( $\Delta S$ ) не залежить від шляху переходу системи з початкового у кінцевий стан, отже **змінення ентропії  $\Delta S$  під час перебігу хімічної реакції дорівнює різниці суми ентропій продуктів реакції суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів**:

Для реакції загального вигляду



**тепловий ефект** обчислюється на основі другого наслідку закону Гесса:

$$\Delta S = (cS_f, C + dS_f, D) - (aS_f, A + bS_f, B)$$

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, у яких відсутній енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем, він формулюється так:

**Енергія Гіббса** – це частина енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

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

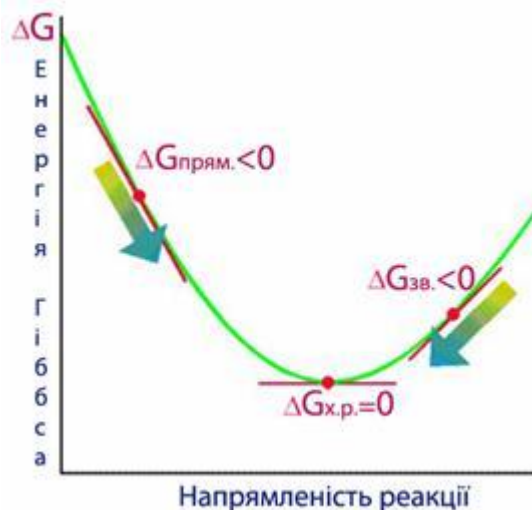


Рис. Зміна енергії Гіббса як критерій можливості самочинного перебігу реакцій

Знак енергії Гіббса  $\Delta G$  дозволяє визначити з достатньою вірогідністю напрямок самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями  $\Delta H$  і  $\Delta S$  при певній температурі. Розглянемо декілька типових випадків (табл.).

- Екзотермічні реакції ( $\Delta H < 0$ ) завжди перебігають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молів газоподібних

речовин і, відповідно, зростає ентропія  $\Delta S > 0$ . При цьому енергія Гіббса набуває від'ємних значень,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

- Якщо у результаті екзотермічної реакції ( $\Delta H < 0$ ) ентропія зменшується ( $\Delta S < 0$ ), то за умов низьких температур ентальпійний фактор переважає над ентропійним ( $|\Delta H| > |T\Delta S|$ )  $\Delta G < 0$ , тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку. Однак після досягнення рівноважної температури  $T_{\text{рівн}}$  співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів змінюється ( $|\Delta H| \ll |T\Delta S|$ ), а енергія Гіббса набуває додатних значень ( $\Delta G > 0$ ), тому стає неможливим самочинний перебіг прямої реакції, але перебігає зворотна реакція.
- Ендотермічна реакція ( $\Delta H > 0$ ), у результаті якої зменшується ентропія ( $\Delta S < 0$ ), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди  $\Delta G > 0$ .
- Якщо внаслідок ендотермічної реакції ( $\Delta H > 0$ ) збільшується 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 високих температур ( $T > T_{\text{рівн}}$ ) пряма реакція перебігає самочинно.

Таблиця. Вплив температури на напрямок хімічних реакцій

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Напрямок самочинного перебігу реакції	Приклад реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Перебіг прямої реакції можливий при будь-якій температурі	$C_{\text{графит}} + 1/2O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	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	$CO \leftarrow C_{\text{графит}} + 1/2O_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	При високих температурах можливий перебіг прямої реакції, а при низьких – зворотної	$CH_4 + 2H_2O(g) \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$

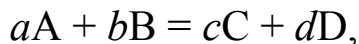
Змінення енергії Гіббса системи при утворенні одного моля сполуки із простих речовин, стійких при 298K, називається **енергія Гіббса утворення** цієї сполуки ( $\Delta G_f$ ).

Енергія Гіббса утворення простих речовин вважається такою, що дорівнює нулю:  $\Delta G_f(\text{прост. реч.}) = 0$ .

Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса утворення називається **стандартна енергія Гіббса** даної речовини  $\Delta G_f^0$ .

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 різниця між сумою енергій Гіббса утворення продуктів реакції та сумою енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.



**енергія Гіббса** обчислюється на основі другого наслідку закону Гесса:

$$\Delta G = (c\Delta G_f, C + d\Delta G_f, D) - (a\Delta G_f, A + b\Delta G_f, B)$$

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