

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
до виконання самостійної роботи  
з дисципліни “Хімія” (розділ “Енергетика та  
імовірність хімічної взаємодії”) для студентів  
усіх спеціальностей**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**  
на засіданні Вченої ради  
академії  
Протокол №     від     .08

УДК 54.01

Методичні вказівки до виконання самостійної роботи з дисципліни “Хімія” (розділ “Енергетика та імовірність хімічної взаємодії”) для студентів усіх спеціальностей. / Укл.: Л.Є. Ісаєва, Н.В. Дворникова, І.Ю. Лев.– Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009.– 29 с.

Рекомендується розділ хімії, в якому ставиться та вирішується питання, чому реакції перебігають у різному ступені та вводиться поняття про спонтанну реакцію. Розглядається загальна, термодинамічно – кінетична закономірність в енергетиці і рівноважних оборотних реакцій. Призначені для студентів усіх спеціальностей.

Друкується за авторською редакцією.

Укладачі: Л.Є. Ісаєва, асистент  
Н.В. Дворникова, канд. хім. наук, доц.  
І.Ю. Лев, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний за випуск Г.Ю. Самойленко, канд. техн. наук, доц.

Рецензент В.В. Величко, канд. хім. наук, доц. (НМетАУ)

Підписано до друку 05.01.09. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк плоский.  
Облік.-вид.арк. 1,70. Умов. друк.арк. 1,68. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України  
49600, м.Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна,4

---

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ

## ВСТУП

Шановні Студенти!

У цих методичних вказівках ми звертаємося до Вас як до серйозних людей, які розуміють, що тільки самостійна зацікавлена навчальна праця зможе розвинути інтерес до самовдосконалення.

Пропонований Вашій увазі розділ хімії є дуже важливим, тому що в ньому ставиться та вирішується питання, чому реакції перебігають у різному ступені та вводиться поняття про спонтанну реакцію. Замислитесь, чому йдуть хімічні реакції?

Це складний розділ хімії. Але не втрачайте надії. Деякі наші формулювання можуть здатися Вам незвичайними, різкими, але ж Ви формуєте себе для сьогодення та майбутнього. Вдумайтеся в них; не поспішайте сказати собі - це складно, цього я не розумію, це я відкину. Перечитайте ще раз.

Вказівки побудовані таким чином, що Ви знайдете відповіді на поставлені питання та будете в змозі самостійно переконатися щодо вірності набутих знань.

При роботі над рукописом автори враховували попередні розробки викладачів кафедри загальної та органічної хімії НМетАУ: Р.Ф. Доронкіної, В.В. Давидова, Л.Д. Круглової.

Кожен підрозділ складається з трьох частин. У першій, інформаційній, частині наведені основні теоретичні положення. У другій, контролюючій, частині наведені питання та варіанти можливих відповідей. Правильність відповідей можна оцінити за інформацією додатка, наведеного наприкінці вказівок. Якщо обрана відповідь виявиться невірною, зверніться до третьої, пояснюючої, частини, вивчення якої дозволить зміцнити знання підрозділу.

Хай щастить!

# 1. ОСОБЛИВА ПРИКМЕТА ЕНЕРГІЇ – “ЕНРОПІЙНІСТЬ”

## *І н ф о р м а ц і я*

Мірою руху матерії є енергія, яка рівноважно складається з потенційної та кінетичної складових (потенційного та кінетичного компонентів). *Потенційна складова* - форма накопичення, “приховування”; *кінетична складова* – форма “розбазарювання”, демонстрування.

Невичерпною рушійною силою змін у світі служить протиріччя між тенденцією всякої системи *зменшити* частку потенційної складової і тенденцією *збільшити* частку кінетичної складової.

З усіх численних форм прояву енергії тільки теплота не приймає вигляду потенційної складової. Теплота і “запасається”, і “розбазарюється” виключно кінетично. Вона не може “приховуватися” у системі подібно до ядерного, хімічного, електричного та інших різновидів енергії. Теплоту “виказує” температура – “віддача” від закономірно неупорядкованого руху мільярдів корпускул структур матеріальних об'єктів. Специфічність теплової форми прояву енергії, енергії безладного, “глибинного”, руху полягає саме в тім, що теплота не може перейти цілком в інші види енергії або ж у роботу.

Остання обставина привела до фізичного пізнання особливої сторони якості руху матерії – *ентропії*. Слово ентропія може бути витлумачено як “спрямованість усередину”. У статистично-імовірному розумінні ентропія – це міра імовірності стану з найбільш безладно рівноважним розподілом енергії всередині системи. Термін *ентропія* фіксує об'єктивну, абсолютну властивість енергії у вигляді кінетичної складової залишатися тільки “недоторканою”, частково вилученою з обігу на макрорівні та розподіленою по мікростанах (квантових станах).

У прикладному, фізичному сенсі ентропія – це міра “вади” кінетичної складової як продуцента; параметр непродуктивної енергії, віднесений до одиниці кількості та одиниці абсолютної температури (цей параметр, що позначається символом “S”, скрізь вживають, підмінюючи поняттям *ентропія* поняття “енергія ентропії” або ентропійність).

Заради зручності розмірність “Дж/К·моль”, стосовно до величини ентропії хімічної сполуки, називають “ентропійною одиницею” (e.o.).

Як усякий об'єкт матеріального світу, хімічна сполука наділена енергією, розподіленою в ній у формі потенційної та кінетичної складових. Перша з них, потенційна, у границях прояву хімічної форми руху матерії, закладена в

хімічних зв'язках та в координації організуючих речовину структурних одиниць. Друга, кінетична, є мірою всіх видів руху в межах структури сполуки (усілякі переміщення ядер, електронів, атомів, молекул, іонів), які спільно обумовлюють певну закономірну неупорядкованість у хімічній конструкції, обумовлену ентропією.

Очевидно, що неупорядкованість є тим більшою, чим, по-перше, є більш незалежними одна від одної структурні одиниці речовини (атоми, молекули, іони) і чим, по-друге, якісно і кількісно складнішою є хімічна конструкція. Таким чином (див. наведену нижче таблицю), по-перше, ентропія сполук у газоподібному стані є набагато більшою за ентропію сполук у рідкому і твердому станах; по-друге, виграють в ентропійності (у першому наближенні) сполуки, що мають у своєму складі більшу кількість атомів. Потім дається ознака різниці в “укомплектованості” хімічної конструкції електронами – на користь сполуки, яка отримала більше, ніж “конкуренти”. Тут буде доречно порівняти величини ентропії HCN, CS<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> (табл).

Таблиця

## Зіставлення хімічної конструкції, агрегатного стану та ентропії сполук

Формула хімічної сполуки	Структурні підобиці			Агрегатний стан	Ентропія (е.о.)
	“атомність”	“елементність”	укомплектова- ність електронами		
H <sub>2</sub>	2	1	2	Газ	131
HCl	2	2	18	Газ	187
HCN	3	3	14	Газ	202
HC	3	3	14	Рідина	113
CS <sub>2</sub>	3	2	38	Газ	238
CS <sub>2</sub>	3	2	38	Рідина	151
CHCl <sub>3</sub>	5	3	58	Газ	296
CHCl <sub>3</sub>	5	3	58	Рідина	203
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	2	46	Газ	304
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	2	46	Рідина	209
ClF <sub>5</sub>	6	2	62	Газ	311
S <sub>8</sub>	8	1	128	Газ	431
S	1	1	16	Кристал	32
Br <sub>2</sub>	2	1	70	Газ	245
Br <sub>2</sub>	2	1	70	Рідина	152
I <sub>2</sub>	2	1	106	Кристал	116
Hg	1	1	80	Рідина	76
Tl	1	1	81	Кристал	64
Tl <sub>2</sub> O	3	2	170	Кристал	126
Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	3	210	Кристал	231
La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	17	3	258	Кристал	319

### **Контрольні питання та варіанти відповідей**

1. Якою складовою (потенційною, кінетичною) загального запасу енергії хімічної сполуки є кожний з нижченаведених параметрів:

Параметр	Символ	Наочний приклад
Температура сполуки	T	298 K (кімнатна)
Енергія хімічного зв'язку	E	-432 кДж/моль (H-Cl)
Ентропія (“ентропійність”)	S	38 е.о. (CaO)
Енергія утворення кристалічної структури	U	-1044 кДж/моль (LiF)

	Потенційною	Кінетичною
1.	T, U	S, E
2.	T, E, S	U
3.	E, U	T, S
4.	U	T, E, S

2. Який розклад числових значень ентропії є доступним та узгоджується з агрегатним станом та хімічною конструкцією сполук:

	O <sub>2</sub> (г)	Na(к)	Na <sub>2</sub> O(к)	N <sub>2</sub> O(г)
1.	205 е.о.	220 е.о.	75 е.о.	51 е.о.
2.	220 е.о.	51 е.о.	205 е.о.	75 е.о.
3.	220 е.о.	75 е.о.	51 е.о.	205 е.о.
4.	205 е.о.	51 е.о.	75 е.о.	220 е.о.?

3. Який розклад числових значень ентропії є достовірним та відповідає укомплектованості електронами атомів, що утворюють перелічені метали:

	Al(к)	Ga(к)	In(к)	Tl(к)
1.	28 е.о.	58 е.о.	41 е.о.	64 е.о.
2.	41 е.о.	28 е.о.	58 е.о.	64 е.о.
3.	28 е.о.	41 е.о.	58 е.о.	64 е.о.
4.	58 е.о.	41 е.о.	28 е.о.	64 е.о.?

4. Який розклад числових значень ентропії є доступним та відповідає укомплектованості електронами молекул перелічених простих двоатомних газів:

	$F_2 (г)$	$Cl_2 (г)$	$Br_2 (г)$	$I_2 (г)$
1.	223 е.о.	203 е.о.	245 е.о.	260 е.о.
2.	203 е.о.	223 е.о.	245 е.о.	260 е.о.
3.	203 е.о.	260 е.о.	245 е.о.	223 е.о.
4.	260 е.о.	223 е.о.	245 е.о.	203 е.о.?

### ***Пояснення та доповнення***

1. Потенційна складова запасу енергії хімічної сполуки “криється” у хімічних зв'язках та (або) у кристалічній структурі. Кінетичну складову характеризують параметри, які мають відношення до руху в “надрах” сполуки – руху на мікрорівні.

2. Ентропії речовин у газоподібному стані є набагато більшими, ніж у кристалічних. Отже, величину ентропії кисню (двоатомний газ) та величину ентропії Нітроген (I) оксиду (триатомний газ) потрібно обирати з числових значень 205 та 220, а величину ентропії Натрію (одноатомна кристалічна конструкція) та величину ентропії Натрію оксиду (триатомна кристалічна конструкція) – з 51 та 75.

3. Метали, утворені атомами елементів, “прописаних” в тій самій підгрупі Періодичної системи, є аналогічними один одному (одноатомні, одноелементні) хімічними конструкціями. Розходження у величинах їх ентропії обумовлені, головним чином, різною укомплектованістю електронами. Величина ентропії зростає зі збільшенням кількості електронів в атомі елемента, що “породжує” метал.

4. Прості газоподібні речовини, утворені атомами елементів VII A – групи Періодичної системи, є двоатомними одноелементними сполуками з аналогічною хімічною конструкцією. Величина ентропії цих речовин є тим більшою, чим повніше укомплектовані електронами їх молекули.



## 2. ЗАПАС ЕНЕРГІЇ ХІМІЧНОЇ СПОЛУКИ ТА ІНШІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРЕМУДРОЦІ

### *І н ф о р м а ц і я*

Загальний запас енергії хімічної сполуки оцінюється за величиною ентальпії її утворення, а хімічна ініціативна частка цього запасу - за вільною енергією Гібса (утворення) сполуки. Ентропія (символ “S”), ентальпія (символ “ΔH”), вільна енергія Гібса (символ “ΔG”) є чимось на зразок “енергетичних акцій”, які сполука вкладає у виробництво хімічної форми руху матерії – у хімічну взаємодію. Взаємодія є причиною реакцій, а реакції – наслідком взаємодії.

Усю сукупність хімічних властивостей сполуки можна представити як її невід’ємну здатність видозмінюватися. Виявляється ця здатність тільки через взаємодію (через рух) – у реакціях. Спонукальним моментом реакції є умови, які визначаються у макромасштабі складом передреакційної системи і температурою (данина хімічній термодинаміці), а в мікромасштабі – енергією активації (данина хімічній кінетиці).

В енергетичному плані термодинамічна оцінка хімічної системи – це оцінка її енергетичних можливостей і “творчої” працездатності.

Кінетична оцінка – це оцінка енергетичного “комфорту” для хімічної взаємодії; оцінка темпу (хімічних) змін.

На дотримання закону збереження (і перетворення) енергії, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гібса будь-якої складеної хімічної системи складається, відповідно, з ентальпій, ентропій, вільної енергії Гібса сполук, які цю систему утворюють.

Оскільки реальна, відкрита система обмінюється енергією з навколишнім середовищем при постійному (наприклад, атмосферному) тиску, до загального запасу енергії, крім внутрішньої енергії “U”, входить також робота “A”, що безперервно здійснюється системою проти сил зовнішнього тиску. Величину фактичного загального запасу енергії такої системи дає сума  $\Delta U + A$ , яка позначається символом “ΔH”. Параметр, що відповідає цьому символі, уподібнюється самостійній фізичній величині, яку і називають ентальпією.

Ентальпія (утворення) хімічної сполуки може бути величиною позитивною або негативною. Причому, якщо  $\Delta H_{\text{утв}} > 0$ , запас енергії сполуки є ніби запозиченим, і вона (сполука), будучи з самого початку нестійкою, “жадає реакцій”.

Показовим є те, що “запозичений” запас енергії не притаманний таким широко розповсюдженим кристалічним сполукам, як солі, гідроксиди, оксиди, величини ентальпії утворення яких є завжди негативними. Причому, чим більш негативними вони є (з меншим запасом енергії з'єднання), тим більш “насичена” структурними одиницями (атомами, іонами) кристалічна структура речовини, і тим ближче ця речовина до ідеальної іонної.

Менший запас енергії, по-перше, “потурає” виникненню сполуки і, по-друге, “оберігає” останню, як може, від нових реакцій.

Оскільки взаємодії все ж таки бути, і реакцій не уникнути, ентальпіям (утворення) всіх як зникаючих, так і виникаючих сполук, призначено рішуче впливати на ентальпії реакцій, що відбуваються. Створюючись, реакції (за тепловим характером) виявляються або екзотермічними, що супроводжуються виділенням тепла, або ендотермічними, які супроводжуються поглинанням тепла. Термодинамічну систему знаків ентальпій реакцій та ентальпій (утворень) сполук приймають, виходячи з умови: тепло віддано – “мінус”; тепло отримано – “плюс”. Отже, якщо  $\Delta H < 0$ , то реакція є екзотермічною; якщо  $\Delta H > 0$  – ендотермічною.

Величину (і знак) ентальпії реакції можна встановити експериментально за зміною температури реакційної системи, “замкненої” у калориметр.

Кількість тепла, що виділяється (що поглинається) в ході реакції, дорівнює добутку різниці початкової та кінцевої температур на параметр теплоємності системи  $\sum m_i c_i$ :

$$Q = (T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}}) \sum m_i c_i,$$

де  $m_i c_i$  - відповідно маса та питома теплоємність кожного, окремо взятого, компонента калориметричної системи.

Кількість тепла,  $Q$ , залежить, звичайно ж, і від кількості сполук, що вводяться в реакцію. В свою чергу, величина ентальпії реакції, пропорційна величині  $Q$ , остаточно визначається стехіометрією. А саме, якщо в рівнянні реакції  $n_i$  - стехіометричний коефіцієнт при ключовій хімічній сполуці (тобто сполуці, кількість якої,  $n$  моль, задана), то

$$\Delta H = - Q \cdot n_i / n \quad \text{або} \quad \Delta H = Q \cdot n_i / n,$$

відповідно для екзотермічних або ендотермічних реакцій.

Різниця  $(T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}})$  при екзотермічних реакціях є негативною, при ендотермічних – позитивною. Цей математичний факт пророкує “алгебраїчну долю” ентальпії: тепло віддане – “мінус”; тепло отримане – “плюс”.

### **Контрольні питання та варіанти відповідей**

1. Який з представлених розчинів (нітрат магнію, хлорид барію, фосфат калію, перхлорат натрію) є найбільш неупорядкованим, а який найменш:

Компонент розчину	Кількість	“Особиста” ентропія елемента
(A) $Mg^{2+}_{(p)}$ - катіони	0,5 моль	-120 е.о.
$NO_3^-_{(p)}$ - аніони	1,0 моль	147 е.о.
(B) $Ba^{2+}$ - катіони	1,0 моль	9 е.о.
$Cl^-_{(p)}$ - аніони	2,0 моль	56 е.о.
(C) $K^+_{(p)}$ - катіони	1,5 моль	101 е.о.
$PO_4^{3-}_{(p)}$ - аніони	0,5 моль	-220 е.о.
(D) $Na^+_{(p)}$ - катіони	0,5 моль	59 е.о.
$ClO_4^-_{(p)}$ - аніони	0,5 моль	188 е.о.

Супроводити відповідь числом (з точністю до десятих), вказавши величину ентропії найбільш неупорядкованого розчину; розмірність – Дж/К.

1. (A),(B); S=...; 2. (B),(C); S=...; 3. (A),(D); S=...; 4.(C),(D); S=....

2. Запас енергії якої з позначених газових сумішей (при кімнатній температурі та атмосферному тиску) є найбільшим; якої – найменшим:

Компонент суміші	Уведено у суміш	“Особиста” ентальпія компонента
(A) $C_2H_6$ (г)	2,24 л. (н.у.)	- 85 кДж/моль
$C_2H_4$ (г)	--,,--,,--	+55 --,,--,,--
$CH_3Cl$ (г)	--,,--,,--	- 86 --,,--,,--
$CH_4$ (г)	2,24 л. (н.у.)	- 75 кДж/моль
(B) $C_2H_2$ (г)	--,,--,,--	+ 226 --,,--,,--
$CH_3F$ (г)	--,,--,,--	- 247 --,,--,,--

	$C_2H_6$ (г)	2,24 л. (н.у.)	- 85 кДж/моль
(C)	$C_2H_4$ (г)	--,,--,,--	+ 55 --,,--,,--
	$C_2H_5Cl$ (г)	--,,--,,--	- 112 --,,--,,--
	$CH_4$ (г)	2,24 л. (н.у.)	- 75 кДж/моль
(D)	$C_2H_2$ (г)	--,,--,,--	+ 226 --,,--,,--
	$C_2H_5F$ (г)	--,,--,,--	- 262 --,,--,,--

Супроводити відповідь числом (з точністю до десятих), вказавши величини ентальпії суміші, що має найменший запас енергії; розмірність – кДж.

1. (A),(B);  $\Delta H^0 = \dots$ ;      2. (B),(C);  $\Delta H^0 = \dots$ ;  
 3. (C),(D);  $\Delta H^0 = \dots$ ;      4. (A),(D);  $\Delta H^0 = \dots$

3. Який розклад числових значень ентальпії (утворення) є достовірним і узгоджується з хімічною конструкцією перелічених кристалічних речовин:

	$MgO_{(к)}$	$MgCl_{2(к)}$	$Mg(OH)_{2(к)}$	$MgSO_{4(к)}$
1.	-601 кДж/моль	-925 кДж/моль	-641 кДж/моль	-1280 кДж/моль
2.	-601 --,,--	-641 --,,--	-925 --,,--	-1280 --,,--
3.	-641 --,,--	-601 --,,--	-1280 --,,--	-925 --,,--
4.	-925 --,,--	-1280 --,,--	-601 --,,--	-641 --,,--?

4. Наведені величини ентальпій та кількостей учасників реакцій, що починаються та закінчуються в калориметрі при однаковій початковій температурі та цілком подібних інших умовах. У ході якої з реакцій температура системи підвищується максимально; у ході якої – мінімально:

- (A)  $LiNH_{2(к)} + H_2O_{(рід)} \rightarrow NH_{3(г)} + Li^+_{(рід)} + OH^-_{(рід)}$ ;  $\Delta H^0 = -88$  кДж  
 0,125 моль
- (B)  $Na_2O_{2(к)} + 2 H_2O_{(рід)} \rightarrow H_2O_{2(рід)} + 2 Na^+_{(рід)} + 2 OH^-_{(рід)}$ ;  $\Delta H^0 = -49$  кДж  
 0,140 моль
- (C)  $CaC_{2(к)} + 2 H_2O_{(рід)} \rightarrow C_2H_{2(г)} + Ca(OH)_{2(к)}$ ;  $\Delta H^0 = -125$  кДж  
 0,050 моль
- (D)  $SiCl_{4(рід)} + 3 H_2O_{(рід)} \rightarrow H_2SiO_{3(т)} + 4 H^+_{(рід)} + 4 Cl^-_{(рід)}$ ;  $\Delta H^0 = -328$  кДж  
 0,020 моль.

1. (A), (C)      2. (A), (B)      3. (B), (C)      4. (B),(D)?

## *Пояснення та доповнення*

1. Найбільш невпорядкована система (зокрема, розчин) – це система з найбільшою величиною ентропії. Величина ентропії складеної системи (розчину) складається з величини ентропій компонентів (протиіонів) системи (розчину). При додаванні враховуються “особиста” ентропія та кількість кожного компонента (протиіона).

2. Найбільший запас енергії має система (зокрема, суміш газів) з алгебраїчно найбільшою величиною ентальпії; найменший – з алгебраїчно найменшою. Величина ентальпії газової суміші складається з величин ентальпій утворення компонентів (газоподібних речовин), що входять до складу суміші. При додаванні враховуються “особиста” ентальпія (ентальпія утворення) та кількість кожної газоподібної речовини.

3. Величина ентальпії утворення солей, гидроксидів, оксидів є тим більш негативною, чим більш “насичена” структурними одиницями (атомами, іонами) кристалічна структура речовини. Отже, величини ентальпій  $MgSO_4$  (шестиатомна хімічна конструкція) та  $Mg(OH)_2$  (п’ятиатомна хімічна конструкція) потрібно обрати з числових значень (-641) та (-1280), а величини ентальпій  $MgO$  (двоатомна конструкція) та  $MgCl_2$  (триатомна конструкція) – з числових значень (-601) та (-925).

4. Кількість тепла, що виділяється в ході реакції, є пропорційною величині ентальпії та кількості співреагента води:  $Q = \Delta H \cdot n / n_i$ , оскільки стехіометричний коефіцієнт при формулі співреагента води в рівняннях даних реакцій дорівнює одиниці ( $n_i = 1$ ),  $Q = \Delta H \cdot n$ ; з іншого боку, для екзотермічних реакцій, що здійснюються у калориметрі, є справедливою рівність:

$$(T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}}) \sum m_i c_i = -Q \quad \text{або} \quad (T_{\text{кін}} - T_{\text{поч}}) \sum m_i c_i = Q.$$

Таким чином, оскільки, згідно з умовою, параметр теплоємності всіх чотирьох калориметричних систем і температура початку реакції є однаковими, максимально підвищуватися буде температура в ході реакції, яка супроводжується виділенням великої кількості тепла (і навпаки).

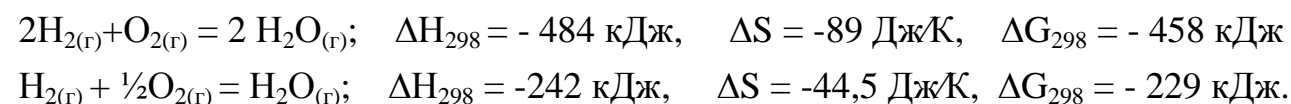
### 3. ЄДНІСТЬ, АЛЕ НЕ ОДНОГОЛОСНІСТЬ “ВІЛЬНОЇ” ТА “ЗВ’ЯЗАНОЇ” ЕНЕРГІЇ. ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ПРОРОЦТВО ВЗАЄМОДІЇ

#### *І н ф о р м а ц і я*

Взаємодія є компромісом двох протилежних намагань хімічної системи, що оновлюється; зменшити енергію у формі потенційної складової та збільшити енергію у формі кінетичної складової. Першому намаганню сприяє зниження температури, другому – її підвищення.

Прагнення зменшити енергію потенційної складової (запасу енергії) дає поштовх до формування хімічних зв'язків та координації. А прагнучи збільшити енергію кінетичної складової, система досягає відносної неупорядкованості – “компромісного” максимуму ентропії. Показником цього боку енергетики хімічних змін служить ентропія реакції (символ “ $\Delta S$ ”, розмірність – Дж/К). Якщо ентропія системи збільшується, то  $\Delta S > 0$ ; якщо вона зменшується –  $\Delta S < 0$ .

Загальним підсумком вищезгаданого компромісу може вважатися ентальпія реакції (символ “ $\Delta H_{(T)}$ ”, розмірність - кДж), тобто кількість тепла, що виділяється або поглинається при взаємодії. Причому, кількість тепла, що відповідає величині  $\Delta H_{(T)}$ , є жорстко пов'язаною зі стехіометричним рівнянням, яке відбиває реакцію (таке ж саме “пов'язане” положення і у кількості енергії, що відповідає величині  $\Delta S$  або величині  $\Delta G_{(T)}$ ). Наприклад, обидва пропоновані нижче записи, хімічний та енергетичний, відображують ту ж саму реакцію:



Вони є справедливими та достовірними з тієї простої причини, що величини ентальпії, ентропії та вільної енергії Гібса є пропорційними кількості матерії. (І отже, у стехіометричному записі – кількості хімічних компонентів реакційної системи).

У передреакційній системі ентальпійний та ентропійний фактори (і разом, і окремо) можуть діяти як на користь змін: наприклад, коли  $\Delta H_{(T)} < 0$  або  $\Delta S > 0$ ; так і проти них: наприклад, коли  $\Delta H_{(T)} > 0$  або  $\Delta S < 0$ .

Неважко передбачити, що при збільшенні в системі кількості речовини в газоподібному стані, ентропія (системи) буде зростати (і дуже відчутно), а при зменшенні – зменшуватися.

Найменша частина запасу енергії неодмінно буде “непродуктивно відсортованою” у вигляді тепла, коли, в ході змін, система опиниться в рівновазі з навколишнім середовищем, вона повинна дорівнювати добутку абсолютної температури на зміну ентропії системи. Добуток  $T\Delta S$  представляє “зв'язану енергію”. Цей добуток – міра “ліноців” запасеної енергії. Частина загального запасу енергії, що залишається, характеризує “вільну енергію”, на яку система може напевно покладатися у своїй “хімічній творчості”.

Вільну енергію відкритої системи при постійному зовнішньому (наприклад, атмосферному) тиску називають вільною енергією Гібса (символ “ $\Delta G$ ”, розмірність – кДж).

Оскільки загальний запас енергії складається з вільної та зв'язаної,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S; \text{ і, отже, } \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Перетворюючись на роботу хімічної взаємодії (певною мірою витрачаючись), вільна енергія зменшується. “Самовзаємодія” протилежностей здійснюється за рахунок цього зменшення. Тому коли реакція “здійснюється сама по собі”, тобто без надходження енергії ззовні,  $\Delta G$  реакції виявиться негативною величиною. Таким чином, термодинамічна система знаків величин  $\Delta G$  реакцій та  $\Delta G$  (утворення) сполук є тією самою, що і для величини  $\Delta H$ : якщо вільної енергії Гібса поменшало – “мінус”; якщо прибуло – “плюс”.

Термодинамічне пророцтво взаємодії – це облік енергетичних змін системи, який ведеться від кінцевого стану (від передбачуваного результату реакції або того, що спостерігається) на базі наслідків із закону збереження та перетворення енергії.

Ентальпія (ентропія, вільна енергія Гібса) хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій (ентропій, вільних енергій Гібса) утворення компонентів постреакційної системи мінус сума ентальпій (ентропій, вільних енергій Гібса) утворення компонентів передреакційної системи.

Таким чином, потрібний термодинамічний параметр реакції знаходиться за параметрами окремих компонентів шляхом простої підстановки їх табличних (стандартних) значень ( $T=298\text{K}$ ,  $P=1\text{ат}$ ), згідно зі стехіометричним рівнянням, у потрібну рівність (див. 1.; 2.; 3.), де  $n_i$  – стехіометричний коефіцієнт при відповідному компоненту.

### 1. Обчислення ентальпії реакції

$$\Delta H_{298}^0 = (\text{сума окремих ентальпій сполук, що "виникають"}) \text{ мінус (сума окремих ентальпій сполук, що "зникають")} =$$
$$= \sum n_i \cdot \Delta H_i^0 - \sum n_i \cdot \Delta H_i^0$$

“виникаюча”    “зникаюча”.

### 2. Обчислення ентропії реакції

$$\Delta S_{298}^0 = (\text{сума окремих ентропій сполук, що "виникають"}) \text{ мінус (сума окремих ентропій сполук, що "зникають")} =$$
$$= \sum n_i \cdot \Delta S_i^0 - \sum n_i \cdot \Delta S_i^0$$

“виникаюча”    “зникаюча”

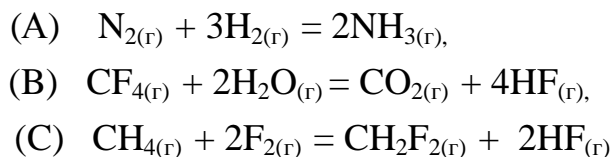
### 3. Обчислення вільної енергії Гібса

$$\Delta G_{298}^0 = (\text{сума окремих вільних енергій Гібса сполук, що "виникають"}) \text{ мінус (сума окремих вільних енергій Гібса сполук, що "зникають")} =$$
$$= \sum n_i \cdot \Delta G_i^0 - \sum n_i \cdot \Delta G_i^0$$

“виникаюча”    “зникаюча”.

## **Контрольні питання та варіанти відповідей**

1. Який розклад числових значень  $\Delta S^0$  відповідає дійсній зміні ентропії в ході реакцій, представлених стехіометричними рівняннями:



$\Delta S^0$ , Дж/К

	(A)	(B)	(C)
1.	270	-201	2
2.	2	-201	270
3.	-201	270	2
4.	270	2	-201 ?

2. Яким є тепловий характер (екзотермічний, ендотермічний) кожної з реакцій, термодинамічно позначених нижче:

Реакція (A)  $\Delta G^0 = 78$  кДж,  $T = 300$ К,  $\Delta S^0 = 0,129$  кДж/К.

Реакція (B) запас енергії в початковому стані,  $\sum n_i \Delta H_i^0 = -138$  кДж; у кінцевому стані  $\sum n_i \Delta H_i^0 = -315$  кДж.

Реакція (C)  $\Delta G_{400}^0 = -28$  кДж,  $T = 400$ К,  $\Delta S^0 = 0,744$  кДж/К.



Реакція (D) вільна енергія Гібса в початковому стані,  
 $\sum n_i \Delta G_i^0 = 19,4$  кДж; у кінцевому стані,  $\sum n_i \Delta G_i^0 = 3,2$  кДж,  
 $T = 300\text{K}$ ,  $\Delta S^0 = 0,022$  кДж/К.

1. (A) – ендотермічна; інші екзотермічні.
2. (A), (C) – ендотермічні; (B), (D) – екзотермічні.
3. (A), (D) – ендотермічні; (B), (C) – екзотермічні.
4. (A), (B) – ендотермічні; (C), (D) – екзотермічні?

3. Яка з реакцій, за представленою інформацією, супроводжується найбільшим зменшенням ентальпії:

Реакція (A)  $\Delta G^0 = -2$  кДж,  $T = 300\text{K}$ ,  $\Delta S^0 = 0,012$  кДж/К.

Реакція (B)  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$   
 $-242 \quad -111 \quad -394 \quad 0$  ( $\Delta H^0_{\text{утв}}$ , кДж/моль).

Реакція (C)  $\text{HSO}_4^-_{(р)} + \text{OH}^-_{(р)} = \text{SO}_4^{2-}_{(р)} + \text{H}_2\text{O}_{(р)}$ . У ході реакції, що спостерігається в калориметрі, утвориться 0,1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $(T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}}) = (292,2 - 300,2) = (-8,0^\circ)$ ;  $\sum m_i S_i = 912,5$  Дж/К.

Реакція (D)  $\text{NOCl}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(рід)} = \text{HNO}_{2(р)} + \text{Cl}^-_{(р)} + \text{H}^+_{(р)}$ .  
 При взаємодії 0,2 молів оксохлориду азоту та води виділяється тепло,  $Q = 10,6$  кДж.

Супроводити відповідь числом, вказавши величину ентальпії обраної реакції.

1. (A),  $\Delta H^0 = \dots$  2. (B),  $\Delta H^0 = \dots$  3. (C),  $\Delta H^0 = \dots$  4. (D),  $\Delta H^0 = \dots$  ?

4. Яка з реакцій, охарактеризованих нижче, супроводжується найбільшим зменшенням вільної енергії Гібса:

Реакція (A)  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ ;  $\Delta S^0_{298} = -0,147$  кДж/К;  
 $\Delta H^0_{\text{утв}}$ , кДж/моль = 91 0 34.

Реакція (B)  $\text{CH}_{4(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)} = \text{CH}_2\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{HCl}_{(г)}$ ;  
 $\Delta G^0_{\text{утв}}$ , кДж/моль = -51 0 -69 -95

Реакція (C)  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{COCl}_{2(г)}$ ,  $\Delta H^0_{298} = -109$  кДж;  
 $S^0_{298}$ , е.о. = 198 223 282.

Реакція (D)  $2\text{N}_2\text{O}_{(г)} + \text{C}_{(к)} = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{N}_{2(г)}$ ;  
 $\Delta H^0_{\text{утв}}$ , кДж/моль = 82 0 -394 0;  
 $S^0_{298}$ , е.о. = 220 6 214 192,5.

Супроводити відповідь числом (з точністю до цілих), вказавши величину вільної енергії Гібса обраної реакції.

1. (A),  $\Delta G^0_{298} = \dots$  2. (B),  $\Delta G^0_{298} = \dots$  3. (C),  $\Delta G^0_{298} = \dots$  4. (D),  $\Delta G^0_{298} = \dots$  ?

## Пояснення та доповнення

1. Ентропія системи сильно зростає при збільшенні в ній (сумарної) кількості речовин в газоподібному стані; значно зменшується – при зменшенні їх кількості; і змінюється відносно незначно, якщо в ході реакції (сумарна) кількість газоподібних речовин залишається незмінною. Достовірні відомості щодо зміни кількості хімічних сполук в ході взаємодії дають стехіометричні коефіцієнти в рівняннях реакцій. Тому, (у першому контрольному питанні) зіставляючи коефіцієнти в лівій та правій частинах рівнянь реакцій (А), (В) та (С), можна встановити, що:

а) в ході реакції (А) кількість газоподібних речовин зменшується, тому що на кожні зникаючі (сумарно) 4 моля газів виникає всього 2 моля, і, отже, ентропія реакції є сильно негативною величиною;

б) в ході реакції (В) кількість газоподібних речовин збільшується, тому що на кожні зникаючі (сумарно) 3 моля газів виникає 5 молів, і, отже, ентропія реакції є великою (позитивною) величиною;

в) в ході реакції (С) на кожні зникаючі (сумарно) 3 моля газів виникає (сумарно) 3 моля, і, отже, ентропія реакції є малопозитивною або малонегативною величиною.

2. У другому питанні потрібно, виходячи з представленої в умові інформації, визначити величину ентальпії кожної реакції.

Реакція (А),  $\Delta H = \Delta G + T \Delta S = \dots$

Реакція (В),  $\Delta H =$  (Запас енергії в системі в кінцевому стані) мінус  
(запас енергії системи в початковому стані) або  
$$\Delta H = \sum n_i \Delta H_i - \sum n_i \Delta H_i = \dots$$
  
(виникаюче) (зникаюче)

Реакція (С),  $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$ .

Реакція (D),  $\Delta G = \sum n_i \Delta G_i - \sum n_i \Delta G_i = \dots$   
(кінцевий стан) (початковий стан).

$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = \dots$

Про тепловий характер реакції судять за знаком величини ентальпії. Якщо ця величина позитивна ( $\Delta H > 0$ ) – реакція ендотермічна, якщо негативна ( $\Delta H < 0$ ) – екзотермічна.

3. Величину ентальпії кожної з реакцій у третьому питанні визначають, виходячи з представлених умов; відповідно:

Реакція (А),  $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$ .

Реакція (В),  $\Delta H =$  (запас енергії в кінцевому стані) мінус (запас енергії в початковому стані) або  $\sum n_i \Delta H_i - \sum n_i \Delta H_i = \dots$   
(виникаючої) (зникаючої).

Реакція (С),  $Q = (T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}}) \cdot \sum m_i c_i$  (у джоулях), а потім,  
 $\Delta H = Q / n \cdot 1000$  (у кілоджоулях).

Реакція (D),  $\Delta H = Q / n$ .

Найбільшим зменшенням ентальпії супроводжується реакція, величина ентальпії якої має найбільш негативне значення.

У ході рішення четвертого питання, величину вільної енергії Гібса знаходять, оперуючи, зокрема реакцією (В), рівнянням  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S$ , заздалегідь (виходячи з умов) визначаючи  $\Delta H$  і (або)  $\Delta S$  реакції (А), (С) і (D):

реакція (А)  $\Delta H = \sum n_i \Delta H_i - \sum n_i \Delta H_i = \dots$   
(кінцевий стан) (початковий стан)

реакція (С)  $\Delta S = \sum n_i S_i - \sum n_i S_i = \dots$   
(кінцевий стан) (початковий стан)

реакція (D)  $\Delta H = \sum n_i \Delta H_i - \sum n_i \Delta H_i = \dots$   
(кінцевий стан) (початковий стан)

реакція (В)  $\Delta G^0 = \sum n_i \Delta G_i - \sum n_i \Delta G_i = \dots$   
(кінцевий стан) (початковий стан)

Найбільшим спадом вільної енергії Гібса супроводжується реакція, вільна енергія Гібса якої має найбільш негативне значення.

#### 4. ЕНЕРГЕТИЧНІ КОРЕНІ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

##### *І н ф о р м а ц і я*

Вільна енергія Гібса є “енергетичним макрокапіталом” реакційної системи як для “взаєморозрахунків” всередині хімічної реакційної системи, так і між системою та навколишнім середовищем (довкіллям). Цей макрокапітал дозволяє “фінансувати” роботу хімічної взаємодії аж до моменту рівноваги всередині системи з навколишнім середовищем. Запас енергії хімічної системи в рівноважному стані зрівнюється зі зв'язаною енергією. Тому рівноважна ситуація (всередині системи) припускає дві рівності:

$$\Delta G = 0 \quad \text{та} \quad \Delta H = T \Delta S.$$

Друга з цих рівностей дозволяє визначити температуру, при якій у реакційній системі буде досягнутий стан рівноваги, з величиною константи, що дорівнює одиниці.

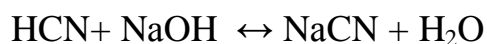
У рівновагу з навколишнім середовищем система приходить тоді, коли дорівнюватиме нулю сума вільної енергії Гібса системи та вільної енергії Гібса навколишнього середовища:

$$\Delta G + \Delta G_{\text{довк}} = 0 \quad \text{або} \quad \Delta G = - \Delta G_{\text{довк}}.$$

Якщо стандартна вільна енергія Гібса передбачуваних хімічних змін не перевищує 40 кДж, то, згідно з термодинамічним “кодексом”, відповідна реакція повинна бути оборотною, рівноважною. При цьому вона може бути і цілком відчутною.

Стисло говорячи, хімічна рівновага є термодинамічно очевидним фактом у всіх ситуаціях, коли стандартні вільні енергії Гібса зустрічних (прямої та зворотної) реакцій потрапляють в енергетичний інтервал від -40 кДж до +40 кДж.

У розділі “Хімічна рівновага” розглядають зазвичай причини того, що більшість хімічних реакцій до кінця не доходять. Основною причиною цього є те, що продукти прямих реакцій можуть взаємодіяти між собою шляхом зворотних реакцій. Наприклад, у продуктах реакції



завжди присутній NaOH. У таких оборотних процесах закономірно змінюються як концентрації відповідних реагентів, так і швидкість прямої –  $V_1 = k_1 [\text{HCN}] \cdot [\text{NaOH}]$  і зворотної –  $V_2 = k_2 [\text{NaCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  реакцій. У певних умовах швидкість прямої реакції дорівнює рівній швидкості зворотної реакції –  $V_1 = V_2$ . Рівновага, що наступила, зберігається в часі постійною не внаслідок відсутності процесів, а унаслідок протікання їх одночасно в двох протилежних напрямках з однаковою швидкістю.

Виходячи з **кінетичних** умов, рівновага таких реакцій характеризується станом рівноваги, визначеним константою хімічної рівноваги  $K$

$k_1 [\text{HCN}] \cdot [\text{NaOH}] = k_2 [\text{NaCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ ;  $k_1/k_2 = [\text{NaCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{HCN}] \cdot [\text{NaOH}]$ , де  $k_1/k_2$  – співвідношення констант швидкостей обох реакцій ( $k_1$  – прямій і  $k_2$  – зворотної) є константа хімічної рівноваги –

$$K = k_1/k_2 = [\text{NaCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{HCN}] \cdot [\text{NaOH}].$$

Як ви пам'ятаєте, ця формула має назву математичного запису **закону дії мас**.

Існує просте співвідношення між константою рівноваги  $K$  і величиною вільної енергії Гібса –  $\Delta G^0$  відповідного хімічного процесу

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln K_T$$

або, оскільки газова стала  $R=8,314$  Дж/град·моль, а перехід від натуральних логарифмів до десяткових –  $\ln K = 2,302 \lg K$ , отримуємо:

$$\Delta G_T^0 = - 0,019 \cdot T \lg K.$$

Більш вигадливо виглядає залежність величини константи рівноваги від ентальпії прямої реакції:

$$\lg K_2 / K_1 = -(1/T_2 - 1/T_1) \cdot \Delta H^0 / 0,019;$$

до рівняння входять дві рівноважні температури ( $T_1$  і  $T_2$ ); величини констант рівноваги, які відповідають цим температурам, ( $K_1$  і  $K_2$ );  $\Delta H^0$  – середнє значення ентальпії в інтервалі від  $T_1$  до  $T_2$ .

Рівності

$$\Delta G^0 = - 0,019 T \lg K \quad \lg K_2 / K_1 = -(1/T_2 - 1/T_1) \cdot \Delta H / 0,019$$

обґрунтовують загальне правило: підвищення температури призводить до зменшення величини константи рівноваги, якщо пряма реакція є екзотермічною ( $\Delta H^0 < 0$ ), або ж до збільшення величини константи, якщо пряма реакція – ендотермічна ( $\Delta H^0 > 0$ ). Аналогічно змінюється при підвищенні температури константа рівноваги у залежності від знака величини вільної енергії Гібса прямої реакції: зменшується, якщо  $\Delta G < 0$ , або ж збільшується, якщо  $\Delta G > 0$ .

Термодинамічна умова хімічної рівноваги ( $\Delta G=0$ ) буде реалізовуватися тоді, коли константа рівноваги  $K=1$ , тобто  $\lg K=0$ .

Таким чином, хімічна рівновага, виходячи з кінетичних уявлень, є рівновага швидкостей обох реакцій, що протилежно йдуть (прямої і зворотної):

$$V_1 = V_2,$$

а виходячи з **термодинамічних** уявлень, рівновага є рівність нулю величини зміни вільній енергії Гібса:

$$\Delta G^0 = 0.$$

Формально, в стані рівноваги, при  $\Delta G$ , коли константа рівноваги  $K=1$ , вплив температури на зміну величини ентропії визначається виразом

$$\Delta S = \Delta H / T.$$

Для кращого уявлення про енергетичне коріння хімічної рівноваги, повернемося ще один раз до поняття ентропія.

**Ентропія**, характеризує стан системи за допомогою чисел, що виміряють імовірність можливих мікростанів речовини ( $\omega$ ). Тобто, чим упорядкованішою є система (чи речовина), тим менш її можливих мікростанів ( $\omega_1$ ) порівняно з менш упорядкованою системою, яка характеризується більшим числом мікростанів ( $\omega_2$ ), отже  $\omega_1 < \omega_2$ . Однак характеризувати стан системи прийнято не самою імовірністю реалізації цього мікростану, а величиною, пропорційною логарифму імовірності, яку назвали **ентропією** – **S** :

$$S = (2,3 R/N_A) \lg \omega,$$

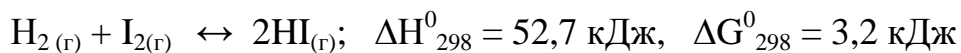
де  $R$  – універсальна газова стала;  $N_A$  – число Авогадро.

Одже, при переході речовини від упорядкованого стану (кристал) у рідкий чи газуватий, ентропія речовини зростає. Тобто ентропія ( $S$ ) – це міра неупорядкованості системи: нагрівання, плавлення, випарювання, утворення розчинів збільшують неупорядкованість; ентропія при цьому зростає.

На відміну від ентальпії, коли і для хімічних сполук, і для процесів визначають тільки зміну ентальпії ( $\Delta H$ ), для ентропії речовини визначають абсолютні її значення –  $S$ . Це пов'язано з тим, що ентропія речовини за температурою абсолютного нуля та ідеальної структури і чистоти дорівнює нулю. Ентропію одного моль речовини, визначену експериментально за стандартних умов, називають стандартною ентропією ( $S^0$ ) і виражають у Дж/(моль·К) або на градус.

### ***Контрольні питання та варіанти відповідей***

1. Які з наведених нижче тверджень є дійсними, стосовно до хімічної рівноваги:



(величини ентальпії та енергії відносяться до прямої реакції).

1. Пряма реакція – екзотермічна; зворотна ендотермічна.
2. У ході прямої реакції, при утворенні 2 молів HI, запас енергії системи збільшиться на 52,7 кДж.
3. У ході прямої реакції, при утворенні 2 молів HI, запас енергії системи збільшиться на 3,2 кДж.
4. При  $T = 298 \text{ К}$  величина константи рівноваги не дорівнює одиниці?

2. Для якої (яких) з перелічених рівноважних систем константа рівноваги при зазначеній температурі дорівнює одиниці:

- (A)  $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{к})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ ;  $T = 350\text{K}$ ,  $\Delta H^0 = 52,7 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S^0 = 0,165 \text{ кДж/К}$   
 (B)  $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$ ;  $T = 409\text{K}$ ,  $\Delta H^0 = 90 \text{ кДж}$ ,  
 $S^0 = 198_{\text{е.о.}} \quad 131_{\text{е.о.}} \quad 240_{\text{е.о.}}$   
 (C)  $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{Г})\text{X}} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{r})}$ ;  $T = 600\text{K}$ ,  $\Delta G^0_{600} = -2,8 \text{ кДж}$ .  
 (D)  $2\text{NO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}$ ;  $T = 324\text{K}$ ,  $\Delta S^0 = -0,167 \text{ кДж/К}$ ,  
 $\Delta H^0_{\text{утв}} = 34 \text{ кДж/моль} \quad 11 \text{ кДж/моль}$ .  
 1. (A);      2. (B), (C);      3. (C);      4. (B), (D)?

3. У якій з реакційних систем, представлених нижче, рівновага встановиться при найбільш високій температурі:

- (A)  $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$ ;  $\Delta H^0 = 206 \text{ кДж}$   
 $S^0 = 186_{\text{е.о.}} \quad 189_{\text{е.о.}} \quad 198_{\text{е.о.}} \quad 131_{\text{е.о.}}$   
 (B)  $\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ ;  $\Delta S^0 = -0,174 \text{ кДж/моль}$   
 $\Delta H^0_{\text{утв}} = -394 \quad 0 \quad -75 \quad -242 \text{ (кДж/моль)}$   
 (C)  $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$   
 $S^0 = 198_{\text{е.о.}} \quad 189_{\text{е.о.}} \quad 214_{\text{е.о.}} \quad 0$   
 (D)  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})} = \text{O}_{2(\text{r})} + 4\text{HCl}_{(\text{r})}$ ;  $\Delta H^0 = 114 \text{ кДж/моль}$ ,  
 $\Delta S^0 = 0,129 \text{ кДж/К}$

Супроводити відповідь числом, вказавши температуру з точністю до цілих.

1. (A),  $T = \dots$       2. (B),  $T = \dots$       3. (C),  $T = \dots$       4. (D),  $T = \dots$

4. Як змінюється (збільшується, зменшується), при підвищенні температури, величина константи рівноваги кожної з позначених реакційних систем:

- (A)  $2\text{HI}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{к})}$ ;  $\Delta H^0_{298} = -52,7 \text{ кДж}$   
 (B)  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ ;  $\Delta G^0_{298} = 4,5 \text{ кДж ?}$

1. (A) - збільшується, наприклад,  $K_{298} = 2,60$ ;  $K_{400} = 3,60$   
 (B) - збільшується, наприклад,  $K_{298} = 0,13$ ;  $K_{400} = 0,22$ .  
 2. (A) - зменшується,  $K_{298} = 3,60$ ;  $K_{400} = 2,60$   
 (B) - збільшується,  $K_{298} = 0,13$ ;  $K_{400} = 0,22$ .  
 3. (A) - зменшується,  $K_{298} = 3,60$ ;  $K_{400} = 2,60$   
 (B) - зменшується,  $K_{298} = 0,22$ ;  $K_{400} = 0,13$ .  
 4. (A) - збільшується,  $K_{298} = 2,60$ ;  $K_{400} = 3,60$   
 (B) - зменшується,  $K_{298} = 0,22$ ;  $K_{400} = 0,13$ .

## ***Пояснення та доповнення***

1. Тепловий характер реакції визначається за знаком величини ентальпії: “мінус” - екзотермічна; “плюс” – ендотермічна.

На характер та величину зміни запасу енергії системи при хімічній взаємодії вказує величина ентальпії реакції: знак “плюс” вказує на те, що запас енергії збільшується; знак “мінус” – на те, що зменшується.

Константа рівноваги дорівнює одиниці тільки за умови, що вільна енергія Гібса прямої реакції (при відповідній температурі) дорівнює нулю.

2. Використовуючи відомості про представлені реакції (A), (B), (D) в другому питанні визначають (за необхідністю) додатково ентропію реакції ( $\Delta S^0$ , кДж/К) або ентальпію реакції ( $\Delta H^0$ , кДж), а потім температуру, при якій константа рівноваги буде дорівнювати одиниці:

$$T = \Delta H^0 / \Delta S^0 = \dots$$

У випадку реакції (C), у цьому ж питанні виходять з умови, що константа рівноваги дорівнює одиниці, якщо вільна енергія Гібса прямої реакції при відповідній температурі дорівнює нулю.

3. Відповідаючи на третє питання, чинять так само, як і при вирішенні другого питання.

4. Рівноважні хімічні системи підкоряються загальному правилу: підвищення температури приводить до зменшення величини константи рівноваги, якщо пряма реакція є екзотермічною ( $\Delta H < 0$ ), або ж до збільшення константи рівноваги, якщо пряма реакція є ендотермічною ( $\Delta H > 0$ ); аналогічно, при підвищенні температури змінюється константа рівноваги в залежності від знака величини вільної енергії Гібса прямої реакції – зменшується, якщо  $\Delta G^0 < 0$ , або ж збільшується, якщо  $\Delta G^0 > 0$ .

## **5. ЕНЕРГЕТИКА ТЕМПУ ХІМІЧНИХ ЗМІН**

### ***Інформація***

Термодинамічне право на взаємодію ( $\Delta G < 0$ ) – тільки “ліцензія”, яка дозволяє хімічній саморух. Чи відбудуться зміни негайно або затримаються на невизначений термін, залежить цілком і виключно від “мікроенергоситуації” у системі. Оскільки реакція є “справою” масивів мікрооб'єктів, це – явище, яке підкоряється статистичним закономірностям. Темп взаємодії та продуктивність (швидкість) реакції на макрорівні пропорційні кількості мікрооб'єктів, особистий запас енергії яких не нижче певного мінімуму, регламентованого



характером “хімічного демонтажу” вихідних структур. Цей мінімум зветься енергією активації (системи “Ea”, розмірність – кДж/моль).

Чим більшою є енергія активізації (чим більш складний “демонтаж”), тим більше затримка саморуху, тобто повільніше реакція.

Зазвичай реакції відбуваються дуже швидко, якщо енергія активації не перевищує 40 кДж/моль. Саме такий стан справ з безліччю неорганічних реакцій у водяному середовищі (T ~ 298 K).

При величині енергії активації 80-90 кДж/моль (і T~298 K) реакції перебігають не дуже швидко, але і не потребують тривалого часу.

Але хімічних змін на макрорівні при кімнатній температурі не буде, якщо енергія активації є близькою до 160 кДж/моль або перевищує цю величину. У такій несприятливій для взаємодії обстановці реакції стають помітними, лише починаючи з температури 600 K (327<sup>0</sup>C).

Отже, хімічна реакція – це термодинамічно і кінетично спрямована зміна системи на мікро – макрорівнях, обумовлена взаємодією конкретних протилежностей.

Зміни у відкритій хімічній системі, з такою або іншою швидкістю взаємодії, без постачання енергії ззовні, можливі тільки в напрямку зменшення вільної енергії Гібса.

Існує загальна, термодинамічно – кінетична закономірність в енергетиці рівноважних, оборотних реакцій: різниця енергій активації ендотермічної та зворотної їй, екзотермічної, реакції дорівнює ентальпії ендотермічної реакції

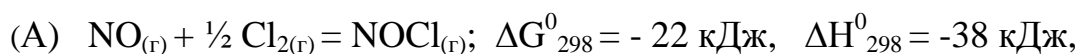
$$E_{a(\text{енд})} - E_{a(\text{екз})} = \Delta H_{\text{екз}} \text{ (зворотна різниця енергій активації дорівнює ентальпії екзотермічної реакції).}$$

Темп взаємодії та швидкість реакцій збільшуються при нагріванні. Згідно із класичним правилом Вант Гоффа, підвищення температури реакційної системи на кожні десять градусів приводить до збільшення швидкості реакції в 2 – 4 рази.

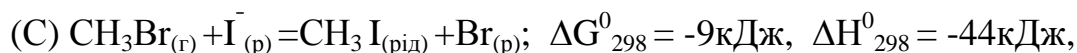
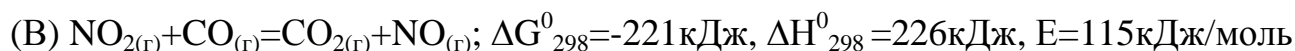
Число, яке показує, у скільки саме разів збільшиться швидкість даної реакції під тепловим впливом “десятиградусного” нагрівання, зветься температурним коефіцієнтом швидкості (символ - „γ“). Чим більшою є величина енергії активації, тим значнішим є вплив фактора температури на взаємодію, і тим більшою величина температурного коефіцієнта швидкості (реакції).

### Контрольні питання та варіанти відповідей

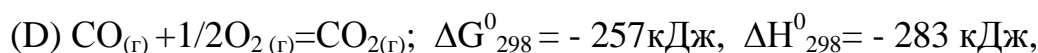
1. У яких реакційних системах оборотні реакції неможливі і термодинамічно, і кінетично (наведені відомості про енергетику прямих реакцій):



$E = 16$  кДж/моль



$E = 77$  кДж/моль



$E = 120$  кДж/моль

1. (A), (B)      2. (A),(C)      3. (B),(D)      4. (C),(D).

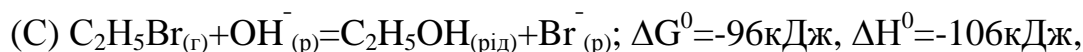
2. У якій реакційній системі як пряма, так і зворотна реакції відбуваються відчутно і дуже швидко вже при кімнатній температурі:



$E = 146$  кДж/моль



$E = 38$  кДж/моль



$E = 90$  кДж/моль



$E = 5,4$  кДж/моль.

Супроводити відповідь числом, вказавши величину енергії активації зворотної реакції у виділеній системі.

1. (A),  $E = \dots$       2. (B),  $E = \dots$       3. (C),  $E = \dots$       4. (D),  $E = \dots$

3. Яка ( які ) з представлених реакцій може (можуть) проходити спонтанно і дуже швидко при кімнатній температурі:



1. (B)      2. (A), (D)      3. (B), (D)      4. (C).

4. У якій послідовності зростає числове значення температурного коефіцієнта “ $\gamma$ ” реакцій, що відбуваються в рівноважних системах:



1. Прямая (В), зворотна (В), зворотна (А), пряма (А).

2. Зворотна (А) пряма (В), пряма (А), зворотна (В).

3. Зворотна (А), пряма (А), пряма (В), зворотна (А).

4. Прямая (В), зворотна (А), пряма (В), зворотна (А).

### **Пояснення та доповнення**

1. Ознака термодинамічної неможливості реакції – велика (позитивна) величина стандартної вільної енергії Гібса ( $\Delta G^0_{298} \gg 40 \text{ кДж}$ ); ознакою кінетичної неможливості реакції є висока енергія активації ( $E_a > 160 \text{ кДж/моль}$ ). Для визначення величини енергії активації пропонованих зворотних, ендотермічних реакцій варто використовувати рівність:  $E_{a(\text{енд})} - E_{a(\text{екз})} = \Delta H^0_{\text{енд}}$  (різниця енергії активації ендотермічної реакції та енергії активації зворотної їй екзотермічної реакції дорівнює ентальпії ендотермічної реакції).

2. Відчутно і дуже швидко при кімнатній температурі можуть відбуватися реакції, величина вільної енергії Гібса яких менше 40 кДж, а енергія активації не перевищує 40 кДж/моль.

Для визначення величини енергії активації пропонованих зворотних реакцій варто використовувати рівність:  $E_{a(\text{енд})} - E_{a(\text{екз})} = \Delta H^0_{\text{енд}}$ .

3. Спонтанно і дуже швидко при кімнатній температурі можуть відбуватися реакції, вільна стандартна енергія Гібса яких є негативною величиною ( $\Delta G^0_{298} < 0$ ), а енергія активації ( $E_a$ ) не перевищує 40 кДж/моль.

4. Виходячи з наявних відомостей про прямі реакції в рівноважних системах (А) та (В), визначають енергію активації зворотних реакцій.

Чим більшою є величина енергії активації, тим значнішим є вплив фактора температури на взаємодію, тобто, тим більше величина температурного коефіцієнта швидкості реакції.

### Відповіді на питання контролюючих частин підрозділів

Номери параграфів	Номери правильних відповідей у підрозділах			
	1	2	3	4
1	3	4	3	2
2	4 ( $\Delta S=123,5$ )	2 ( $\Delta H= - 14,2$ )	2	1
3	3	2	3 ( $\Delta H73$ )	4 ( $\Delta G^0= - 603$ )
4	2 i 4	4	3 ( $T=976 K$ )	2
5	3	4 ( $E=30$ )	2	2

## Література

1. Кириченко В.І. Загальна хімія. – Київ.: Вища школа, 2005. – 650 с.
2. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филипов Г.Г., Шаповал В.Н., Теоретические основы общей химии. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2001. – 719 с.
3. Общая и неорганическая химия, т.1, Теоретические основы химии /Под ред. А.Ф. Воробьева – М.: Академкнига, 2004. – 317 с.
4. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.
5. Слейбо У., Персон Т. Общая химия. – М.: Мир, 1979. – 550 с.

## Зміст

Вступ.....	3
1. Особлива прикмета енергії – ентропійність.....	4
2. Запас енергії хімічної сполуки та інші термодинамічні премудрощі.....	9
3. Єдність, але не одноголосність “вільної” та “зв'язаної” енергій. Термодинамічне пророцтво взаємодії.....	14
4. Енергетичні корені хімічної рівноваги.....	19
5. Енергетика темпу хімічних змін.....	24
Відповіді на питання контролюючих частин підрозділів.....	28
Література .....	29