

**ЕНЕРГЕТИКА  
ХІМІЧНИХ  
ПРОЦЕСІВ**

Одна з найважливіших особливостей хімічних реакцій полягає в тому, що їх протікання супроводжується зміною енергії

Чому?

***Деякі поняття  
хімічної  
термодинаміки***

***Системою називають умовно  
виділені з оточуючого середовища  
окреме тіло або групу тіл, які  
взаємодіють між собою***

Систему називають ***ізолюваною***, якщо між нею і оточуючим середовищем не відбувається обміну речовинами та енергією (відсутній масо- та теплообмін)

Якщо не відбувається масообмін, але можливий теплообмін, систему називають ***закритою***

Якщо між системою і зовнішнім середовищем можливий і масо- і теплообмін, систему називають **відкритою**

Стан системи характеризується **термодинамічними властивостями** або **функціями стану системи**, до яких належать температура, тиск, об'єм, концентрації

## **інтенсивні**

(температура, тиск, концентрація та ін.), якими характеризується кожна частина системи, та **екстенсивні**, які залежать від кількості речовини або маси.

До екстенсивних належать, крім маси, об'єм, тепловміст, значення яких в певній частині системи не мають фізичного змісту.

Речовини, що входять до складу системи, можуть бути з неї виділені і існувати поза системою, називають **компонентами**.

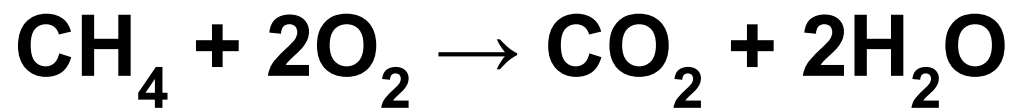
# **Теплові ефекти**

## **Внутрішня енергія й ентальпія**

Хімічні реакції відбуваються з виділенням або поглинанням енергії.

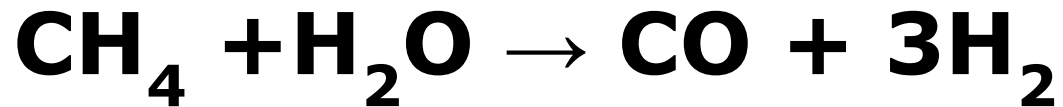
Енергетичні ефекти в реакціях виявляються в різних формах: **теповій, механічній, електричній, світловій**

Так, під час згоряння речовин енергія **виділяється у вигляді теплоти та світла**





## Реакції



протікають з **поглинанням** теплоти

Реакції фотосинтезу в рослинах перебігають з **поглинанням** квантів світла, тобто **світлової енергії**

Робота **гальванічного елемента** або акумулятора є прикладом **виділення електричної енергії** внаслідок перебігу хімічної реакції, а процеси **електролізу** — навпаки, **поглинання електричної енергії** при перебігу реакцій

При згорянні бензину у двигуні внутрішнього згорання енергія хімічної реакції перетворюється у **механічну роботу** та **теплоту**

Відомо, що хімічні перетворення — це руйнування **хімічних зв'язків** між атомами в вихідних речовинах, замість яких виникають нові зв'язки в продуктах реакції.

Оскільки енергії хімічних зв'язків у вихідних сполуках і продуктах реакції неоднакові, різниця енергій виділяється або поглинається у вигляді теплового ефекту реакції.

Слід зазначити, що на тепловий ефект реакції впливає також зміна енергії **міжмолекулярної взаємодії**, а отже агрегатний стан речовин та деякі інші фактори

$E_{зв.}$ ,  $E_{ММВз.}$  є складовими частинами внутрішньої енергії системи (U)

# Внутрішня енергія системи $U$

— це термодинамічна функція, яка включає в себе всі види енергії (енергію руху всіх молекул, коливань атомів, руху всіх електронів, в тому числі електронів хімічного зв'язку, внутрішньоядерну енергію і т.ін.),

крім кінетичної і потенціальної енергії системи як єдиного цілого

Абсолютну величину внутрішньої енергії неможливо визначити, можна тільки визначити її зміну, тобто різницю між кінцевим і початковим станами системи

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Відповідно до закону збереження енергії, який називають **першим законом термодинаміки**, значення внутрішньої енергії  $U$  залишається сталим, якщо не відбувається тепловий обмін системи з оточуючим середовищем ( $\Delta U = 0$ )

Якщо до системи підвести теплоту  $Q$ , вона буде витрачатись на зміну внутрішньої енергії й роботу проти зовнішніх сил:

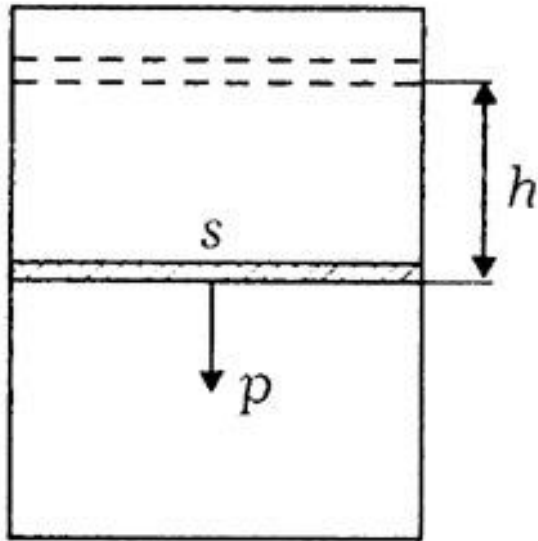
$$Q = \Delta U + A$$

Розглянемо систему, що представляє собою газ, який знаходиться у циліндрі, закритому поршнем.

Якщо поршень закріпити нерухомо, об'єм системи не змінюється ( $\Delta V = 0$ ), робота розширення  $A$  дорівнює нулю ( $A = 0$ ) і вся підведена до системи теплота за сталого об'єму ( $Q_v$ ) витрачається на збільшення її внутрішньої енергії:

$$Q_v = \Delta U$$





Якщо підводити до системи теплоту за сталого тиску газу ( $Q_p$ ) і дати можливість поршню вільно рухатись, то при розширенні система виконає роботу

$$A = Fh = pSh$$

де  $F$  — сила, що діє на поршень;

$h$  — висота переміщення поршня;

$p$  — тиск;  $S$  — площа поршня.

Оскільки  $Sh = \Delta V$  — зміна об'єму, то

$$\mathbf{A = p\Delta V = p(V_2 - V_1)}$$

$$\mathbf{Q_p = \Delta U + A =}$$

$$\mathbf{\Delta U + p(V_2 - V_1) =}$$

$$\mathbf{U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) =}$$

$$\mathbf{(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)}$$

$$H = U + pV$$

- **ентальпія** або тепловміст системи

Тобто

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

**В екзотермічних процесах за сталого об'єму система виділяє теплоту за рахунок того, що її внутрішня енергія зменшується:**

$$U_2 < U_1 \quad \text{тобто} \quad \Delta U < 0$$

**за сталого тиску**

$$H_2 < H_1 \quad \text{тобто} \quad \Delta H < 0$$

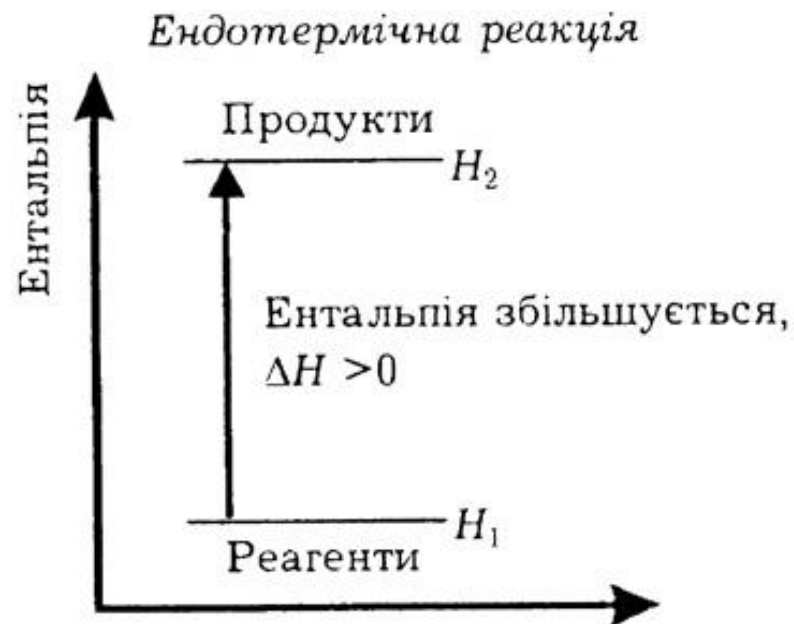
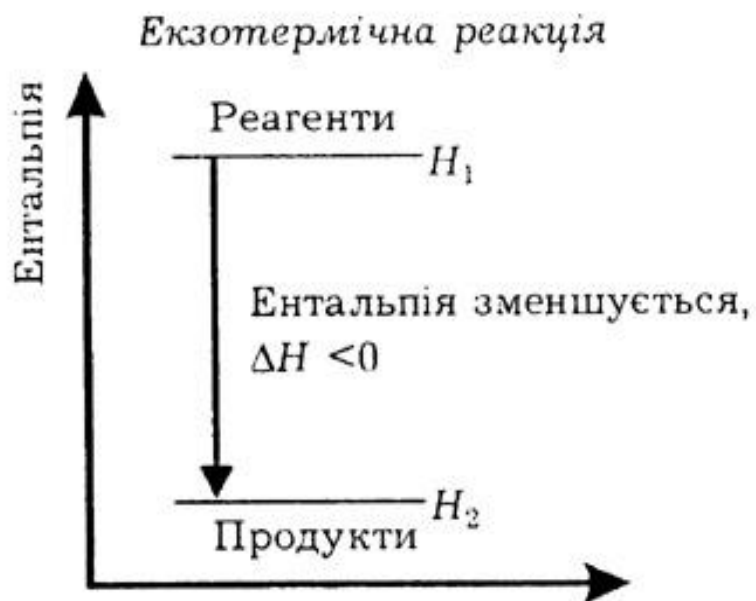
В **ендотермічних** процесах система вбирає теплоту, запас її енергії зростає :

$$\mathbf{U_2 > U_1} \quad \mathbf{\Delta U > 0} \quad (\mathbf{V = const})$$

$$\mathbf{H_2 > H_1} \quad \mathbf{\Delta H > 0} \quad (\mathbf{P = const})$$

Виміри за умови  $P = \text{const}$   
найбільш зручні

# Зміни енергії системи в екзотермічному та ендотермічному процесі



# Термохімічні рівняння

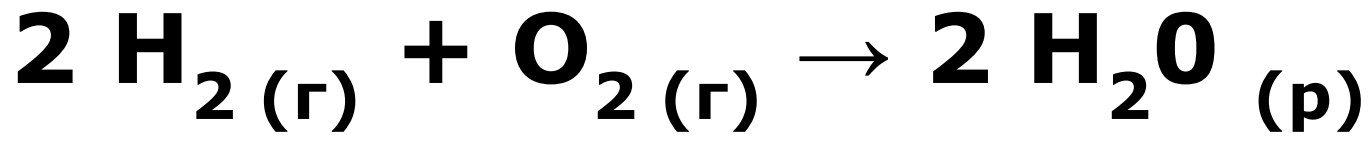
Рівняння хімічних реакцій, в яких наводяться агрегатні стани речовин та тепловий ефект реакції, називають **термохімічними**

***Значення теплового ефекту відносять до таких кількостей молів реагуючих речовин і продуктів реакції, які відповідають стехіометричним коефіцієнтам.***

Теплові ефекти залежать від агрегатного стану речовин і умов, в яких відбувається реакція, тому в термохімічних рівняннях називають агрегатний стан речовин; найчастіше теплові ефекти вказують для стандартних умов

За стандартні умови прийнято стан 1 моль чистої речовини за температури 298,15 К (25°C) і тиску 101325 Па (1 атм)





$$\Delta H_0 = -571,66 \text{ кДж}$$

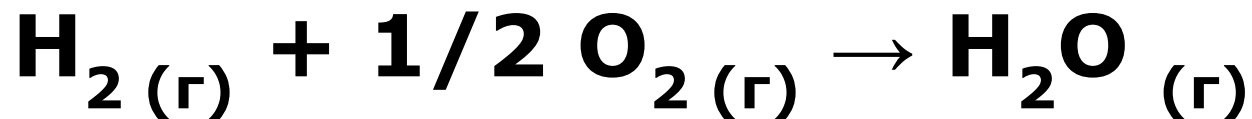
тепловий ефект, визначений за стандартних умов ( $\Delta H_0$ ) віднесено до 2 моль газоподібного водню (тобто 4,032 г  $\text{H}_2$ ), 1 моль газоподібного кисню (31,999 г  $\text{O}_2$ ) та до 2 моль рідкої води (36,031 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), реакція екзотермічна ( $\Delta H_0 < 0$ )

Якщо коефіцієнти скоротити на 2, відповідно зменшується і значення  $\Delta H_0$ :



$$\mathbf{\Delta H_0 = -285,83 \text{ кДж}}$$

Якщо вода утворюється в газоподібному стані, теплоти виділиться менше:



$$\mathbf{\Delta H_0 = -241,83 \text{ кДж}}$$

У випадку, коли агрегатні стани наперед  
відомі, індекси "газ", "рідина",  
"кристалічна речовина" досить часто  
випускають

# Закони термохімії

**Перший закон термохімії**  
сформулювали А.Л.Лавуаз'є та П.С.  
Лаплас:

***Теплота розкладу даної сполуки  
чисельно дорівнює теплоті її  
утворення, але має протилежний  
знак***

Таким чином, якщо при одержанні з кисню та водню 1 моля рідкої води виділяється 285,83 кДж енергії у вигляді теплоти, то таку ж її кількість потрібно витратити для розкладу 1 моля води на прості речовини

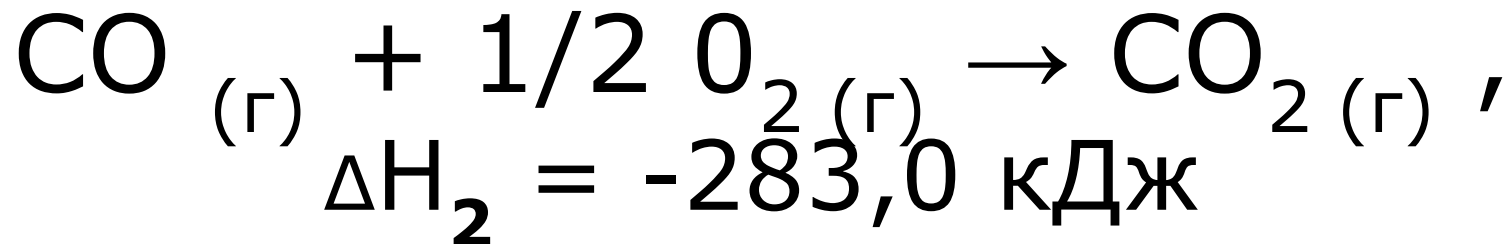
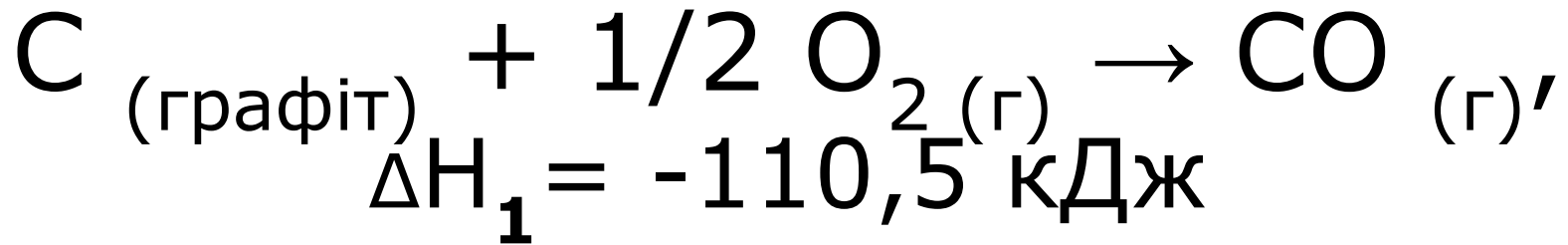
**Другий закон термохімії** в 1840 р.  
відкрив російській хімік Г.І.Гесс:

***Тепловий ефект хімічної реакції залежить від виду й стану реагуючих речовин і продуктів реакції, але не залежить від шляху (проміжних стадій), по якому перебігає процес***

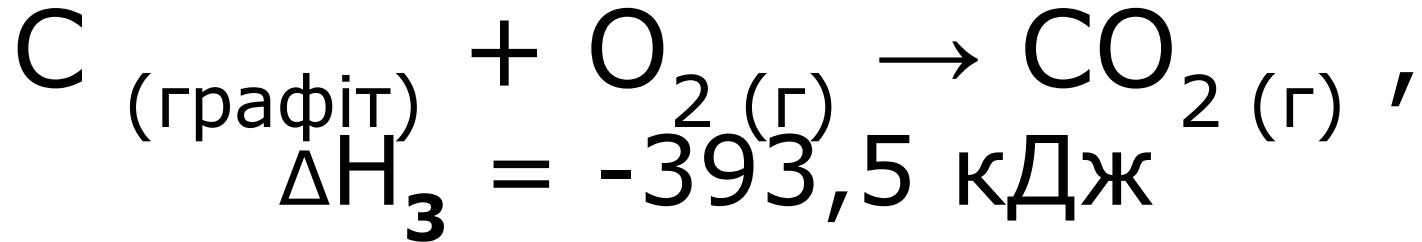
Закон Гесса є частковим випадком закону збереження енергії для хімічних реакцій

Суть закону Гесса може бути показана на прикладі реакції графіту з киснем, яка може перебігати двома різними шляхами.

Перший шлях:



Другий шлях:



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

При цьому очевидно, що при складанні рівнянь, що відповідають стадіям реакції, можна одержати сумарну реакцію утворення  $\text{CO}_2$

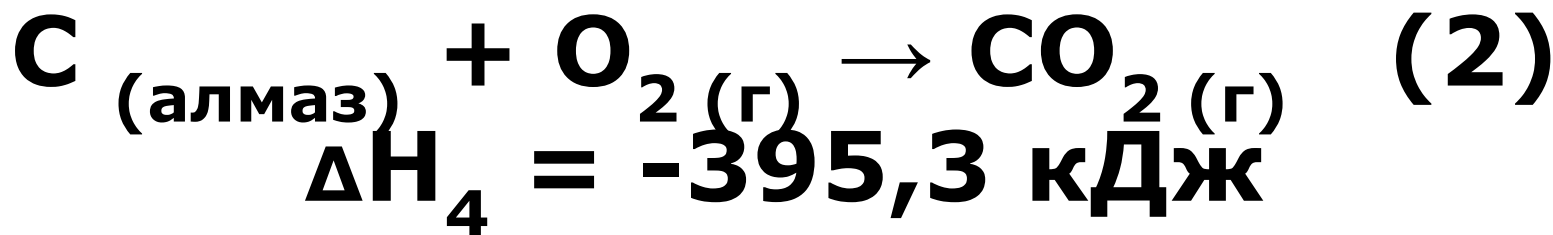
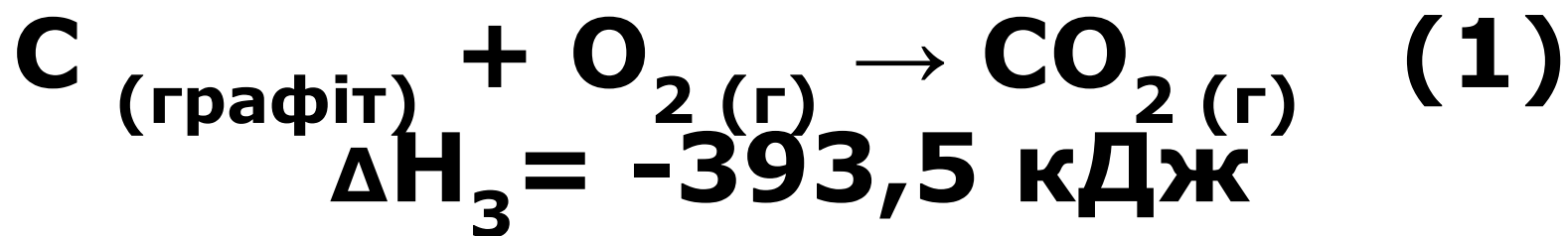


# ***Наслідки закону Гесса:***

**1. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплових ефектів проміжних стадій.**

**2. Термохімічні рівняння можна додавати (віднімати) одне до одного разом з їх тепловими ефектами, як алгебраїчні рівняння.**

Стан або вид вихідних речовин  
впливають на величину теплового  
ефекту

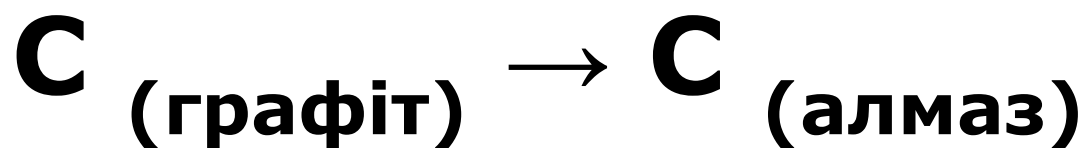


При відніманні рівняння (1) від рівняння (2) і скороченні подібних членів одержимо:

$$C_{\text{(графіт)}} - C_{\text{(алмаз)}} = 0$$

$$\Delta H_3 - \Delta H_4 = 1,8 \text{ кДж}$$

Таким чином різниця теплових ефектів реакцій (1) і (2) дорівнює тепловому ефекту переходу від одного стану вихідної речовини (графіту) в інший (алмаз)



$$\Delta H_0 = 1,8 \text{ кДж}$$

**3. Якщо в двох реакціях з різних вихідних речовин утворюються однакові продукти, то різниця теплових ефектів цих реакцій дорівнює тепловому переходу від одних вихідних речовин до інших.**

Закон Г.І.Гесса та його наслідки використовуються для обчислення теплових ефектів реакцій, у тому числі і в тих випадках, коли не можна експериментально виміряти  $\Delta H$

Найчастіше використовують метод циклів, який полягає у тому, що реакцію з тепловим ефектом, який треба визначити, розбивають на декілька стадій з відомими значеннями  $\Delta H$ . Невідоме значення  $\Delta H$  дорівнює сумі  $\Delta H$  проміжних стадій.

В інших випадках визначають  $\Delta H$  будь-якої стадії, якщо відоме значення сумарної реакції та всіх інших стадій.

Метод циклів лежить в основі обчислення теплових ефектів реакцій через теплоти утворення речовин  $H_f$  (f — скорочення англійського слова formation — *утворення*)

**Під теплотою утворення розуміють  $\Delta H$  реакції одержання одного моля складної речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов**

Так, теплотами утворення  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CaCO}_3$  є  $\Delta H$  таких реакцій:



в якій вихідними є прості речовини, стійкі за стандартних умов (водень, кальцій, графіт, а не алмаз; кисень, а не озон)



**Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов, приймають рівними нулю**

Значення теплот утворення наводять у довідкових таблицях для стандартних умов ( $\Delta H_f^\circ$ )

**Таблиця 9.1. Термодинамічні характеристики деяких речовин  
за стандартних умов**

Речовина*	Агрегатний стан	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль · К)
H <sub>2</sub>	Газ	0	130,6
C (графіт)	Кристал	0	5,7
C (алмаз)	«	1,8	2,4
N <sub>2</sub>	Газ	0	191,5
O <sub>2</sub>	«	0	205
O <sub>3</sub>	«	142,3	237,6
F <sub>2</sub>	«	0	202,3
Mg	Кристал	0	32,5
Al	«	0	28,3
Si	«	0	34,6
P <sub>4</sub> (білий)	Газ	0	280,3
S (ромбічна)	Кристал	0	31,9
Cl <sub>2</sub>	Газ	0	223,0
Ca	Кристал	0	41,4
Fe	«	0	27,2
Ni	«	0	29,9
Cu	«	0	33,3
Zn	«	0	41,6
Hg	«	0	77,4
H <sub>2</sub> O	Газ	-241,8	188,7
H <sub>2</sub> O	Рідина	-285,8	70,0
H <sub>2</sub> O	Кристал	-291,85	39,3

Не всі ці значення виміряні експериментально, багато з них обчислені за значеннями  $\Delta H$  інших реакцій.

Якщо для деякої речовини  $\Delta H_f^\circ$  має велике від'ємне значення, ця речовина є стійкою, оскільки здатна розкладатись на прості речовини лише за умови підведення відповідної кількості теплоти.

Навпаки, якщо  $\Delta H_f^0$  має позитивне значення, ця речовина звичайно є нестійкою і розкладається на прості речовини з виділенням теплоти.

Якщо якась проста речовина є нестійкою за стандартних умов, для неї наводиться значення  $\Delta H_f$ , що дорівнює ентальпії утворення одного її моля з іншої (стійкої за стандартних умов) алотропної модифікації.

Наприклад, для стійкого у стандартних умовах графіту

$$\Delta H_f = 0,$$

а для алмазу, який у стандартних умовах термодинамічно нестійкий

$$\Delta H_f = +1,8 \text{ кДж/моль}$$

**4. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з урахуванням числа молей речовин, які беруть участь у реакції і утворюються згідно з її рівнянням**

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_{f \text{ (прод)}} - \sum_i n_i \Delta H_{f \text{ (вих)}}$$

Для органічних речовин теплові ефекти реакцій часто знаходять за теплотами згоряння речовин, які досить легко можна визначити експериментально

Теплотою згоряння називають тепловий ефект реакції згоряння одного моля речовини в надлишку кисню

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і сумою теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_{\text{згор(вих)}} - \sum_i n_i \Delta H_{\text{згор (прод)}}$$



**Напрямлєність процесів**

**Ентропія**

**Ізобарно-ізотермічний  
потенціал**

Нейтралізація кислоти основою, згоряння палива, іржавіння цвяха, перехід речовини з аморфного стану в кристалічний, падіння каменя на підлогу, замерзання води за температури  $-10^{\circ}\text{C}$ .

**Що є рушійною силою процесів, що протікають самочинно або самодовільно?**

Перш за все, слід відзначити, що всі вони проходять з виділенням енергії.

**Кінцевий стан системи має меншу енергію, ніж вихідний, тому що стан з меншою енергією є більш стійким. Отже, енергетичний (ентальпійний) фактор спрямовує процеси у бік найменшої енергії системи**

$$\Delta H < 0$$

Дійсно, за звичайних умов більшість самочинних процесів є екзотермічними, але тенденція до досягнення мінімальної енергії не є єдиним фактором при визначенні напрямку процесу.

Відомо багато процесів, у тому числі й хімічних, які перебігають з поглинанням теплоти. Енергія системи внаслідок таких процесів зростає.

Розглянемо деякі явища, які не супроводжуються помітним тепловим ефектом, щоб визначити інший фактор, окрім енергетичного, від якого залежить напрямок процесів

Змішування різних газів, які хімічно між собою не реагують.

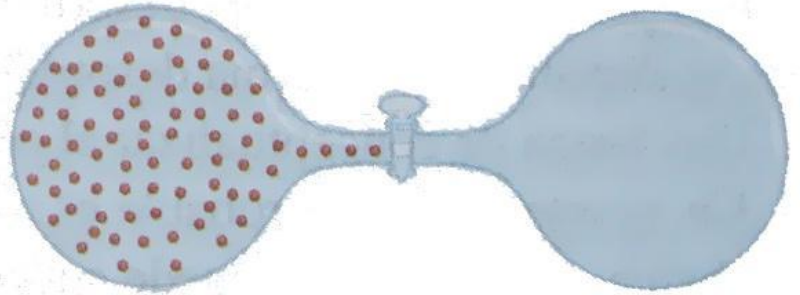
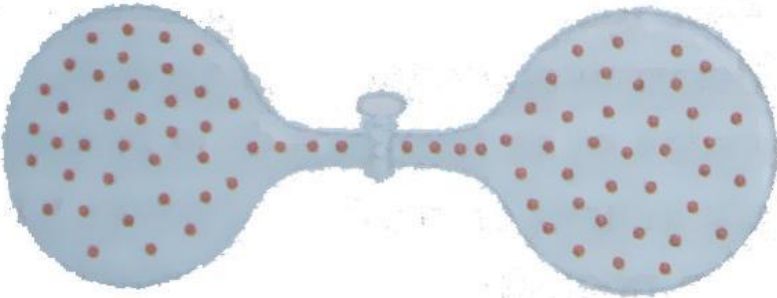
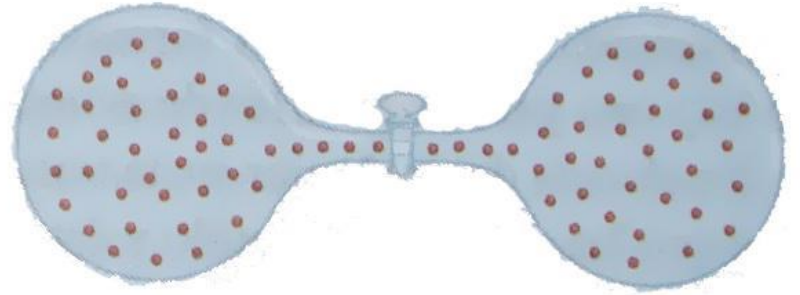
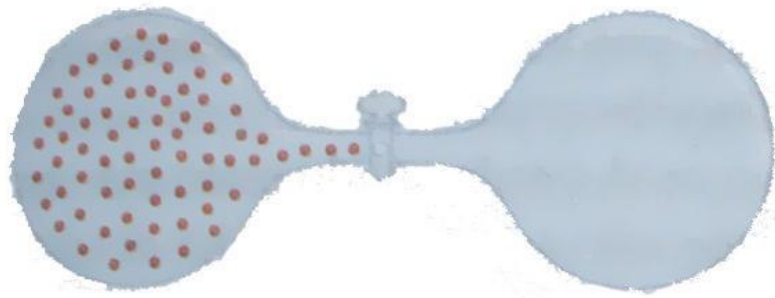
Наприклад, азот і кисень

Розподіл розчиненої речовини по всьому об'єму розчину

Яким же чинником визначається напрямок процесу змішування газів або розподілу газу чи розчиненої речовини у всьому об'ємі системи?

Ясно, що напрямок цих процесів не пов'язаний зі зміною енергії системи.

***У наведених випадках рушійною силою є невпорядкований хаотичний рух молекул***



У кожному випадку кінцевий стан системи характеризується більшою хаотичністю, невпорядкованістю порівняно з вихідним станом.

Мірою невпорядкованості системи є термодинамічна функція — **ентропія**, яку позначають латинською літерою **S**

У розглянутих вище прикладах ентропія зростає, оскільки невпорядкований стан є більш ймовірним.



# **Другий закон термодинаміки**

**В ізольованих системах  
відбуваються тільки ті процеси,  
що приводять до росту ентропії :**

$$\Delta S > 0$$

Хаотичність або невпорядкованість системи може бути охарактеризована термодинамічною ймовірністю.

**Термодинамічна ймовірність  $\Omega$**  — це кількість мікростанів системи, які відповідають даному макростану.

I половина	II половина
Макростан а	
1, 2, 3, 4	-
-	1, 2, 3, 4
Макростан б	
1, 2	3, 4
1, 3	2, 4
1, 4	2, 3
2, 3	1, 4
2, 4	1, 3
3, 4	1, 2

Зв'язок між ентропією системи і термодинамічною ймовірністю виражається рівнянням Л. Больцмана

$$S = k \ln \omega$$

$$k = \frac{R}{N_A} \quad (\text{константа Больцмана})$$

$$S = \frac{R}{N_A} \ln \omega$$

В ідеальному кристалі за  $T = 0 \text{ K}$  (температура абсолютного нуля) рух атомів відсутній, атоми знаходяться один відносно одного в певних, точно визначених позиціях, кристалу у таких умовах відповідає один можливий мікростан ( $\omega = 1$ ).  
В такому випадку  $S = 0$ .

**Постулат Планка:**  
**ентропія кристалічних тіл за температури абсолютного нуля (0 K) дорівнює нулю.**

Для практичного обчислення значень ентропій речовин рівняння Больцмана не застосовують, оскільки дуже важко обчислити і неможливо експериментально визначити значення  $\omega$ .

Але це рівняння показує фізичний зміст ентропії і теоретично обґрунтовує точку відліку — нуль для ідеального кристала за  $T=0$  К

Подальше зростання ентропії при нагріванні пов'язане з посиленням теплового руху частинок, тобто з кількістю підведеної до речовини теплоти.

Кількість підведеної до системи теплоти можна виміряти експериментально за допомогою спеціального приладу — *калориметра* або розрахувати на підставі величин теплоємності,

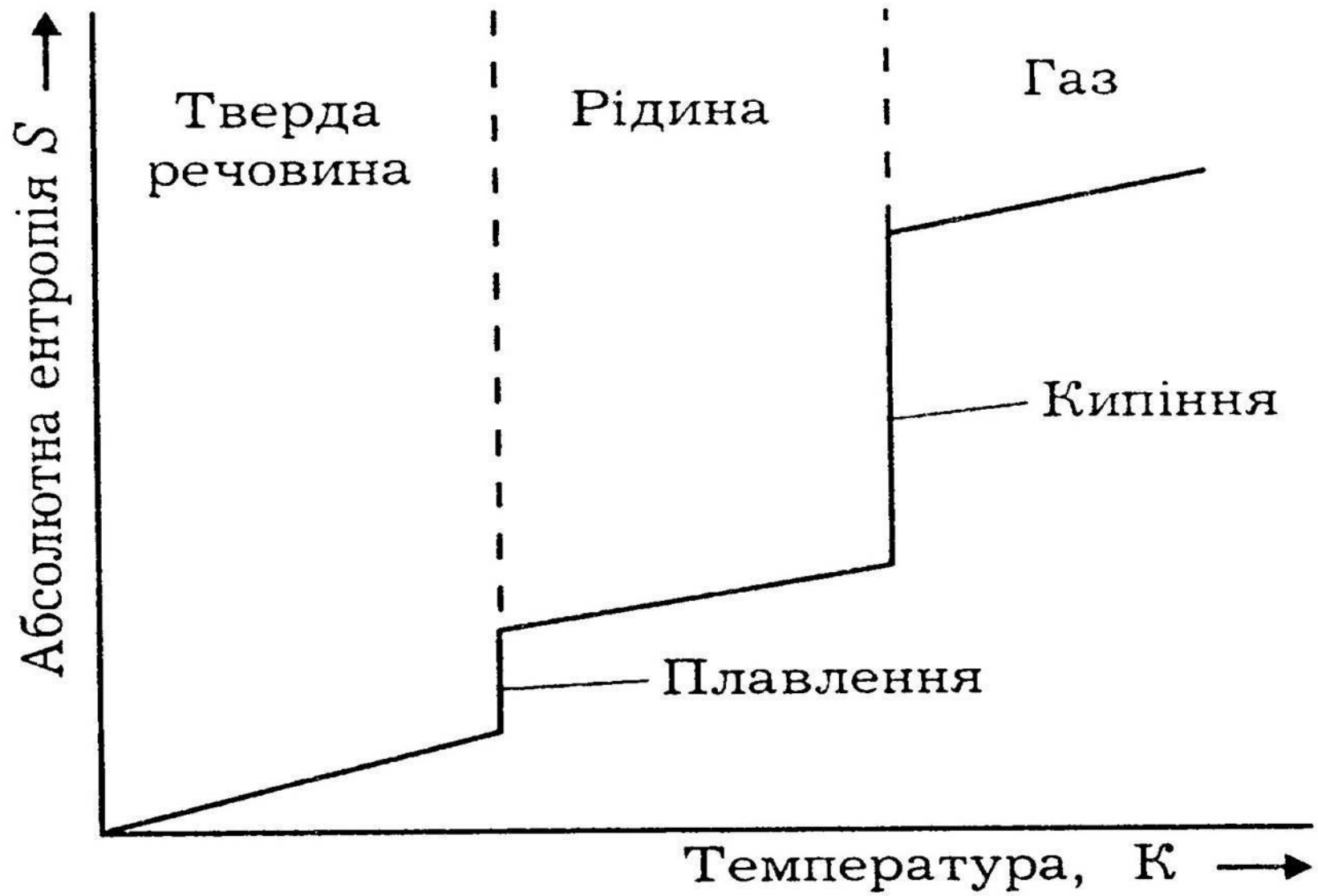
або для ізотермічних процесів:

$$dS = \frac{dH}{T}$$

після чого зміну ентропії  
можна обчислити,  
використовуючи співвідношення:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$





Зростання ентропії у разі підвищення температури речовини від  $0\text{ K}$

Значення  $S$  для 1 моля речовини називають **стандартними ентропіями**  $S^0$  і наводять у довідниках.

Значення ентропії залежать від агрегатного стану речовин.

Так, для газоподібної, рідкої та кристалічної

$H_2O$  значення  $S^0$  становлять

189, 70 та 39 Дж/ (моль·К) відповідно

Ентропія речовини у аморфному стані завжди більша, ніж у кристалічному.

При ускладненні молекулярної формули речовини ентропія зростає.

Так, для атомарного кисню ( $O$ ), молекулярного кисню ( $O_2$ ) і озону ( $O_3$ ) значення  $S^0$  складають 161, 205 і 239 Дж/(моль·К) відповідно

Аналогічна закономірність спостерігається для ряду вуглеводнів.

Так, для газоподібних сполук



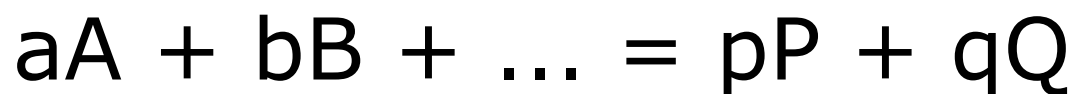
значення  $S^0$  складають

186, 201, 219 і 230 Дж/(моль·К)  
відповідно

Разом з тим треба мати на увазі, що в реакціях розкладу речовин з утворенням декількох більш простих невпорядкованість збільшується, оскільки збільшується кількість частинок, що можуть рухатись незалежно одна від одної. В зв'язку з цим сумарна ентропія продуктів реакції більша, ніж у вихідної речовини

Наприклад, в реакції розкладу молекулярного кисню на атомарний кисень ( $O_2 \rightarrow 2O$ ) ентропія зростає від 205 до  $2 \cdot 161$ , тобто 322 Дж

Зміна ентропії при перебігу хімічних реакцій (ентропія реакції) дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції і сумою ентропій вихідних речовин з врахуванням числа молей речовин, що беруть участь у реакції.



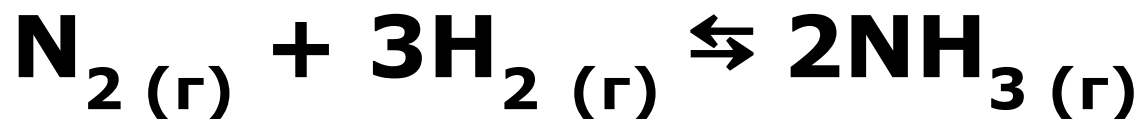
$$\Delta S = [pS(P) + qS(Q)] - [aS(A) + bS(B)]$$

$$\Delta S = \sum n_i S_{\text{(прод)}} - \sum n_i S_{\text{(вих)}}$$

В багатьох випадках знак  $\Delta S$  можна оцінити якісно, не вдаючись до обчислень, порівнявши кількість частинок, а також агрегатний стан реагуючих речовин і продуктів реакції



$$(\Delta S > 0)$$



$$(\Delta S < 0)$$



Таким чином для самочинних процесів

$$\Delta H < 0 \text{ і } \Delta S > 0$$

Ентальпійний і ентропійний фактори діють незалежно один від одного і можуть спрямовувати процеси у протилежних напрямках, тому для визначення дійсного напрямку процесу було введено третю термодинамічну функцію, яка включає в себе обидва згаданих фактори. Цю функцію називають **ізобарно-ізотермічним потенціалом** або **вільною енергією Гіббса**, і позначають літерою **G**

За своїм фізичним змістом ізобарно-ізотермічний потенціал – це здатність системи виконувати корисну роботу

Максимальна величина корисної роботи, що виконує система відповідає зменшенню ізобарно-ізотермічного потенціалу системи:

$$-\Delta G = A_{\text{макс}}$$

Енергетичний ефект хімічної реакції ( $\Delta H$ ) або іншого процесу можна розглядати як суму двох складових, перша з яких  $\Delta G$  відповідає тій частині теплоти, яку можна перетворити у роботу ("вільна" енергія), а друга - "зв'язана" енергія (позначимо її  $\Delta H_S$ ), яка розсіюється в двигуні або оточуючому середовищі, збільшуючи її ентропію.

За сталої температури  $\Delta H_S = T\Delta S$

Тоді

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

Зміна вільної енергії в процесах, що проходять за сталих тиску і температури визначається виразом:

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

Функція  $G$  за своїм фізичним змістом показує здатність системи виконувати корисну роботу.

У самочинних процесах ця здатність завжди зменшується, тому критерієм можливості самочинного протікання процесу за сталих тиску і температури є зменшення вільної енергії, тобто

$$\Delta G < 0$$

Якщо  $\Delta G > 0$ , це означає, що процес в прямому напрямку самочинно проходити не може: щоб процес пішов, над системою треба виконати роботу ззовні. Проте зворотній процес у цьому випадку може перебігати самочинно.

У випадку, коли  $\Delta G = 0$ , система знаходиться у стані рівноваги

Абсолютні значення вільної енергії, як і значення її складової — ентальпії невідомі.

Можна обчислити за рівнянням тільки значення вільної енергії утворення  $\Delta G_f$  за значеннями  $\Delta H_f$  та  $\Delta S_f$ .

Оскільки перед величиною  $\Delta S$  у рівнянні  **$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**  є множник  $T$ , то за достатньо високих температур визначальним буде ентропійний фактор,  $\Delta G \approx -T\Delta S$

За низьких температур, навпаки, член  $-T\Delta S$  має невеликі значення,  $\Delta G \approx \Delta H$ .

лід  $\rightleftharpoons$  вода

$$\Delta H > 0, \Delta S > 0$$

Отже, ентальпійний і ентропійний фактори діють в різних напрямках. У даному випадку  $\Delta S > 0$ , тому  $-T\Delta S < 0$ ,  $\Delta G < 0$ , процес перетворення води у лід за високих температур іде самочинно.



Виходячи з того, що  $\Delta H > 0$ , можна зробити висновок, що  $\Delta G$  також більше нуля, тому процес перетворення льоду

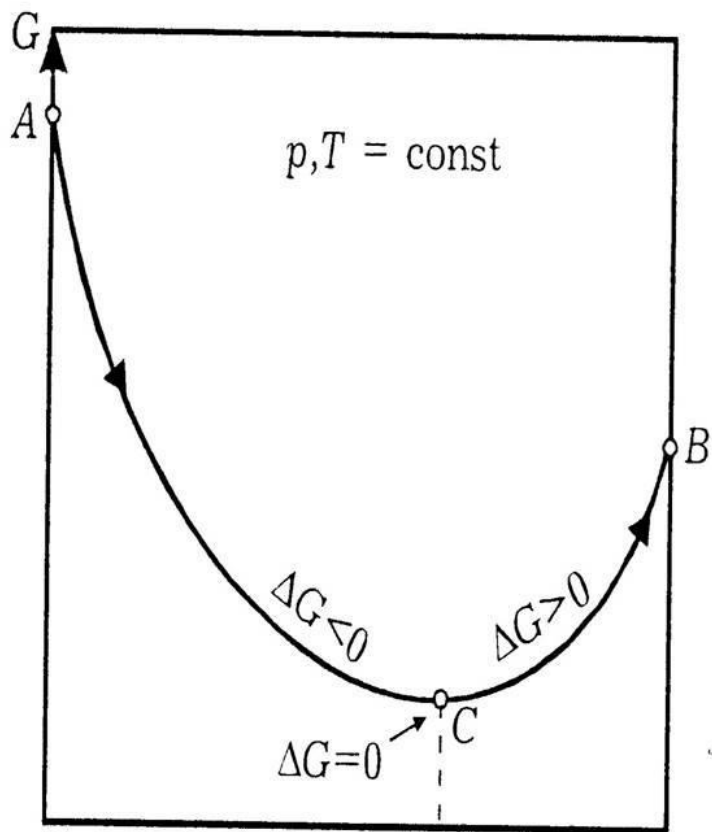
на воду за низьких температур самочинно не перебігає, але може відбуватися зворотній процес — перетворення води на лід. За певної температури

$$\Delta H = T\Delta S,$$

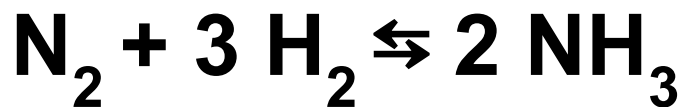
ентальпійний і ентропійний фактори врівноважуються, тобто

$$\Delta G = 0$$

Система перебуває у стані рівноваги



Вихідні      Рівноважний      Продукти  
речовини      склад      реакції



$$\Delta H < 0$$

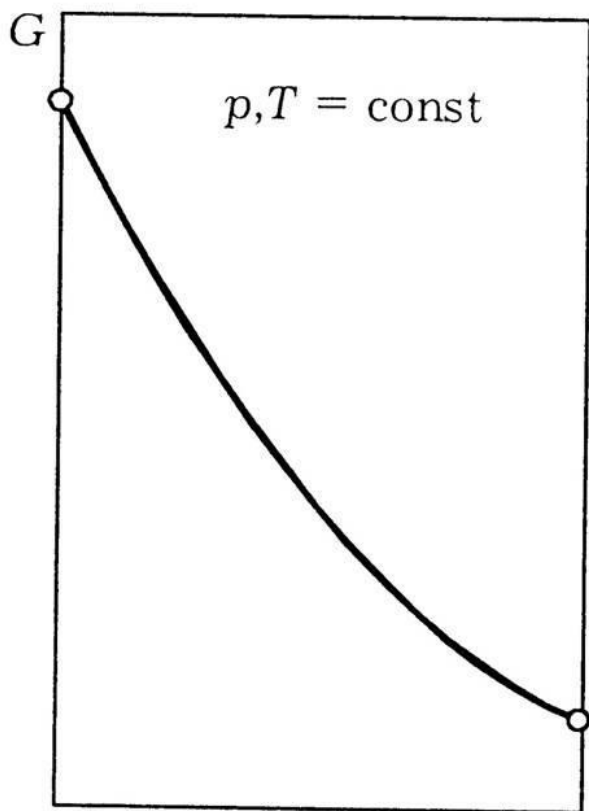
$$\Delta S < 0$$

Залежність вільної енергії системи від її складу для екзотермічної реакції, в якій ентропія зменшується

За низьких температур  
 $\Delta G \approx \Delta H < 0,$   
процес перебігає самочинно.

За високих температур, коли  
 $\Delta G \approx -T\Delta S,$   
 $\Delta G > 0,$

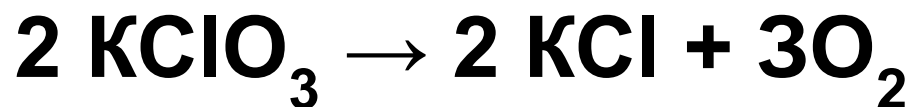
оскільки  $\Delta S$  має від'ємні значення, процес протікає самочинно в зворотньому напрямку.



Вихідні  
речовини

Продукти  
реакції

Зміна енергії Гіббса в од-  
нобічному (хімічно незворотному)  
процесі



$$\Delta H < 0$$

$$\Delta S > 0$$

Ентропійний фактор, як і ентальпійний, спрямовує реакцію у бік утворення продуктів. При перетворенні хлорату калію у продукти реакції значення  $G$  весь час зменшуються, мінімуму не виникає

За будь-яких температур

$$\Delta G < 0,$$

хлорат калію необоротно розкладається на хлорид калію і кисень