


ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

- **Хімічна термодинаміка** вивчає перетворення енергії при хімічних реакціях та здатність хімічних систем виконувати корисну роботу.
 - **Завдання хімічної термодинаміки:**
 - попереднє визначення того, чи можливе проходження хімічної реакції у результаті змішування двох різних речовин;
 - розрахунки кількості енергії, яка теоретично необхідна для проведення хімічної реакції, або повинна виділятися при самовільному проведенні хімічної реакції;
 - передбачення до якого ступеня пройде реакція, перш ніж вона досягне стану рівноваги.
- 

ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ

- **Система** – це сукупність взаємодіючих речовин, які уявно або фактично відокремлені від навколишнього середовища.
- **Фаза** – це гомогенна частина системи, що характеризується однаковими фізичними і хімічними властивостями та складом і відокремлюється від інших частин системи поверхнею поділу, при переході через який відбувається стрибкоподібне змінювання властивостей.
- Термодинамічні системи (або просто системи) прийнято класифікувати за різними ознаками.



ЗА ХАРАКТЕРОМ ВЗАЄМОДІЇ З НАВКОЛИШНІМ СЕРЕДОВИЩЕМ

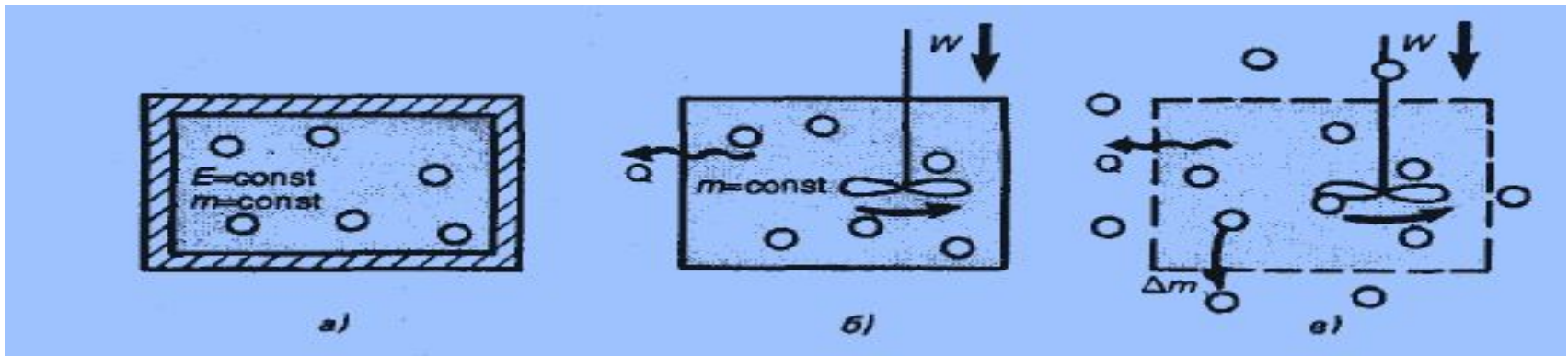
- **Відкрита** термодинамічна система - це система, яка обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією.
- **Закрита ТС**- це система, яка обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією.
- **Ізольована ТС** - це система, яка не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією.



А) ІЗОЛЬОВАНА

Б) ЗАКРИТА

В) ВІДКРИТА



За фазовим складом системи поділяються на:
гомогенна система, що містить тільки одну фазу,
наприклад, суміш газів, однорідний розплав солей чи
розчин

гетерогенна система, яка складаються з декількох
фаз, відокремлених одна від одної поверхнею поділу
наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві
рідини, що не змішуються між собою: вода і гас.



*Стан системи описується за допомогою фізичних величин, які називаються **термодинамічними параметрами**.*

Термодинамічні параметри – це певні характеристики, що мають важливі відмінні ознаки: змінювання їх величин приводить до зміни стану всієї системи.

Термодинамічні параметри, можуть бути інтенсивними чи екстенсивними.

Інтенсивні параметри – це характеристики, значення яких не залежить від розміру системи, наприклад, температура, густина, концентрація, тиск.

Екстенсивні параметри – це ті термодинамічні параметри, що залежать від розміру системи. Їх значення складаються з відповідних значень окремих підсистем, наприклад: маса, об'єм, кількість речовини, потужність. ●

Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на типи:

ізобаричні ($P = \text{const}$);

ізохоричні ($V = \text{const}$);

ізотермічні ($T = \text{const}$);

адіабатичні ($Q = \text{const}$).

При сталості двох параметрів процес належить до *комбінованих*; наприклад:

ізобарно-ізотермічний процес, якщо $P, T = \text{const}$.

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних **функцій стану**

Застосовуються такі термодинамічні функції:

внутрішня енергія U ,

ентальпія H ,

ентропія S

енергія Гіббса G



ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

- **Внутрішня енергія** – це функція стану, яка складається з усіх видів енергії системи.
- Внутрішня енергія залежить тільки від стану системи, тому *неможливо виміряти її абсолютне значення*, однак можна встановити її змінення ΔU
- при переході системи з одного стану в інший:
- $\Delta U = U_2 - U_1$
- де U_2 і U_1 – відповідно внутрішня енергія у кінцевому і початковому станах. Вимірюється внутрішня енергія у [кДж/моль].



ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Теплота Q , що поглинається системою, йде на зміну її внутрішньої енергії (ΔU) і на виконання системою роботи (A).

$$Q = \Delta U + A$$

$$A = p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V; \quad Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1);$$

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

$U + pV$ позначається H . H – ентальпія.

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

ТЕРМОХІМІЯ

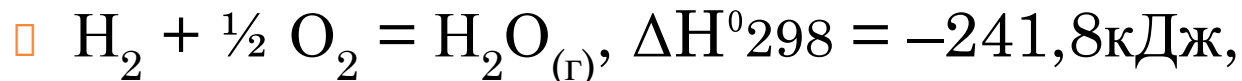
- ❑ **Термохімія** – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.
- ❑ Для термохімічних розрахунків використовують термохімічні рівняння.
- ❑ **Термохімічні рівняння** – це рівняння реакцій, в яких вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і 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.
- ❑ В термохімічних рівняннях дозволяється використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися для однієї з вихідних або кінцевих речовин.



- Стандартні умови в термохімії: $P = 101325 \text{ Па}$, $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ К}$, звідси позначають стандартний тепловий ефект - ΔH^0_{298} .

$$[\Delta H^0_{298}] = [\text{кДж/моль}]$$

Термохімічне рівняння



- **Закон Гесса**

Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від проміжних стадій процесу, а лише від початкового і кінцевого стану реагуючих речовин.



- Наприклад. Одержання CO_2
- I спосіб: 1) $\text{C}_{(\text{ТВ.})} + \text{O}_{2(\text{Г.})} = \text{CO}_{2(\text{Г.})} \quad \Delta H_{1 \text{ уТВ}}(\text{CO}_2) = -393,6 \text{ кДж/моль}$
- II спосіб: 2) $\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г.})} + \text{C}_{(\text{ТВ.})} = \text{CO}_{(\text{Г.})} \quad \Delta H_2 = ?$
- 3) $\text{CO}_{(\text{Г.})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г.})} = \text{CO}_{2(\text{Г.})} \quad \Delta H_3 = -283,1 \text{ кДж}$

Рішення:

$$(1) - (3) = (2); \text{C}_{(\text{ТВ.})} + \text{O}_{2(\text{Г.})} - \text{CO}_{(\text{Г.})} - \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г.})} = \text{CO}_{2(\text{Г.})} - \text{CO}_{2(\text{Г.})}$$

$$\text{C}_{(\text{ТВ.})} - \text{CO}_{(\text{Г.})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г.})} = 0$$

$$\text{C}_{(\text{ТВ.})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г.})} = \text{CO}_{(\text{Г.})}$$

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



Наслідок із закону Гесса.

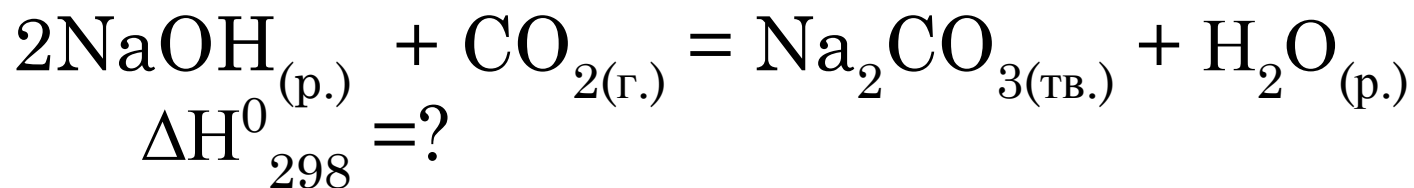
- **Тепловий ефект хімічного рівняння дорівнює сумі теплот утворення одержаних речовин (продуктів реакції) за мінусом суми теплот утворення вихідних речовин.**

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{утв}^{прод} - \sum \Delta H_{утв}^{вих}$$

- ΔH_{298}^0 (прості реч.) = 0 кДж/моль



□ Наприклад для реакції:



$$\Delta H^0_{298\text{xp}} = ((\Delta H^0_{298}(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O})) - ((\Delta H^0_{298}(\text{CO}_2) + 2\Delta H^0_{298}(\text{NaOH}))) = -1129 - 285,8 + 2 \cdot 426,8 + 393,6 = -165 \text{ Кдж/моль}$$

□ **Закон Лавуазьє Лапласа**

Теплота утворення сполуки дорівнює теплоті її розкладу на прості речовини із зворотнім знаком.



□ $\Delta H^0_{298}(\text{розкл.}) = +285,6 \text{ кДж/моль}$



- Задача. Складіть термохімічне рівняння і обчисліть стандартну ентальпію утворення SO_2 , якщо при горінні 8 г сірки виділилось $-74,225$ кДж тепла.
- Рішення: $\text{S}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})} - \Delta\text{H}^0_{298}$
- $\Delta\text{H}^0_{298(\text{х.р.})} = \Delta\text{H}^0_{\text{f}298}(\text{SO}_{2(\text{г})})$

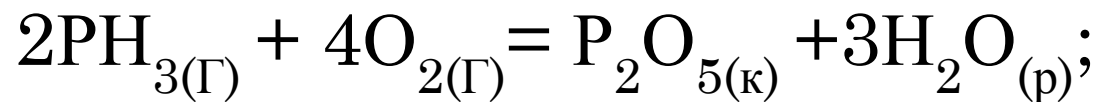
8 г S --- $-74,225$ кДж

32 г/моль S --- $-X$ кДж/ моль, $X = \Delta\text{H}^0_{\text{f}298}(\text{SO}_{2(\text{г})})$

$$X = \frac{32 \cdot (-74.225)}{8} = -296.9 \text{ кДж / моль}$$



□ Задача. Визначити стандартну ентальпію утворення PH_3 , виходячи з рівняння:



$$\Delta H^0_{298(\text{х.р.})} = -2360 \text{ кДж}$$

Рішення:

$$\Delta H^0_{298(\text{х.р.})} = ((\Delta H^0_{298}(\text{P}_2\text{O}_5) + 3 \cdot \Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O})) - (2 \cdot (\Delta H^0_{298}(\text{PH}_3) + 0)));$$

$$-2360 = (-1492 + 3 \cdot (-285,8)) - 2 \cdot X$$

$$X = \frac{-1492 - 857,4 + 2360}{2} = 5,3 \text{ кДж / моль}$$



ЗАДАЧА

- Скласти термохімічне рівняння реакції згоряння етанолу, якщо відомо, що при спалюванні 4,6г C_2H_5OH виділяється 136,7 кДж теплоти.
- *Розв'язок.* Для складання термохімічного рівняння необхідно обчислити тепловий ефект реакції у розрахунку на 1 моль C_2H_5OH . Знайдемо кількість речовини етанолу:
- $n(C_2H_5OH) = m/M = 4,6\text{г}/46\text{ г/моль} = 0,1\text{ моль}$.
- Відповідно до умови задачі кількість теплоти $\Delta H_x = 136,7\text{кДж}$ виділяється, коли згорає 0,1 моль спирту, тоді тепловий ефект реакції
- $\Delta H = -\Delta H_x / n = -137/0,1 = -1370\text{ кДж/моль}$.
- Термохімічне рівняння реакції має вигляд:
- $C_2H_5OH(p) + 3O_2(г) = 2CO_2(г) + 3H_2O(p) - \Delta H^0_{x.p} = -1370\text{кДж}$

ЕНТРОПІЯ (S)

- **Самочинні процеси** – це такі процеси, що перебігають без підведення енергії ззовні. Рушійними силами самочинного перебігу процесів є два фактори:
 - прагнення системи до мінімуму енергії;
 - прагнення до досягнення найбільш імовірного за даних умов 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



ЯКІСНА ОЦІНКА ЗМІНИ ЕНТРОПІЇ

- *Ентропія речовини у газоподібному стані істотно вища, ніж у рідкому і твердому станах,*
$$S_{\text{газ}} > S_{\text{рід}} > S_{\text{тв}}$$
- *Ентропія зростає, якщо внаслідок процесу збільшується кількість молей газу.*
- *З поняттям ентропія пов'язаний другий закон термодинаміки*
- **Другий закон термодинаміки:**
в ізольованих системах самочинно перебігають тільки ті процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.



НЕ ЗДІЙСНЮЮЧИ РОЗРАХУНКІВ,
УСТАНОВІТЬ ЗНАК ΔS_{298}° НАСТУПНИХ
ПРОЦЕСІВ:

- 1) $2\text{NH}_3 (\text{г.}) = \text{N}_2 (\text{г.}) + 3\text{H}_2 (\text{г.})$
- 2) $\text{CO}_2 (\text{к.}) = \text{CO}_2 (\text{г.})$
- 3) $2\text{NO} (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{NO}_2 (\text{г.})$
- 4) $2\text{H}_2\text{S} (\text{г.}) + 3\text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{H}_2\text{O} (\text{р.}) + 2\text{SO}_2 (\text{г.})$
- 5) $2\text{CH}_3\text{OH} (\text{г.}) + 3\text{O}_2 (\text{г.}) = 4\text{H}_2\text{O} (\text{г.}) + 2\text{CO}_2 (\text{г.})$
- 6) кристалізація рідкої сталі
- 7) танення льоду;
- 8) кипіння води;
- 9) фільтрація мутного розчину.

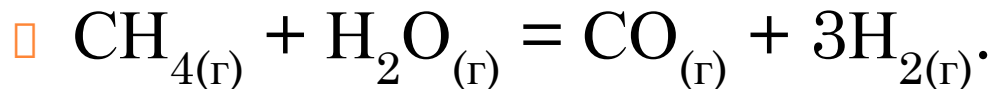


- ΔS – ентропія, кількісна міра безпорядку в системі.
 $[S] = [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$

$$\Delta S_{x.p.} = \sum \Delta S_{утв}^{прод} - \sum \Delta S_{утв}^{вих}$$

- **Задача.** На основі довідникових даних щодо значень ентропії відповідних речовин обчислити ентропію реакції конверсії метану.

□ **Розв'язок.** Реакція конверсії метану



$$\Delta S^0_{298} = S^0_{298}(\text{CO}) + 3S^0_{298}(\text{H}_2) - S^0_{298}(\text{CH}_4) -$$

$$S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,70 = +214,39$$

Дж/(моль · К)

.



ЕНЕРГІЯ ГІББСА

- Ентальпійний і ентропійний фактори, що відображають дві протилежні тенденції, не можуть бути вичерпним критерієм самочинного протікання процесів. Для ізобарно-ізотермічних процесів їх об'єднує функція, яка називається *енергією Гіббса* (ΔG) і дорівнює:
- $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
- Енергія Гіббса вимірюється в [кДж/моль].



НАПРЯМ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

- ΔG є критерій самочинного перебігу хімічної реакції, тому знак перед чисельним значенням ΔG («+» чи «-») дозволяє зробити висновок про принципову можливість чи неможливість самочинного протікання реакції.
- $\Delta G < 0$ свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є принципово можливим.
- $\Delta G > 0$ є умовою неможливості самочинного протікання прямої реакції за даних умов.
- $\Delta G = 0$ можливе самочинне протікання реакції як у прямому, так і у зворотному напрямку, тобто система перебуває у стані рівноваги.

□



$$\Delta G^0_{298} \text{ (ПРОСТОЇ РЕЧ.)} = 0$$

- ▣ *Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається **стандартна енергія Гіббса хімічної реакції***
- ▣ *Енергія Гіббса хімічної реакції обчислюється як сума енергій Гіббса утворення продуктів реакції за винятком суми енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:*

$$\Delta G_{x.p.} = \sum \Delta G_{утв}^{прод} - \sum \Delta G_{утв}^{вих}$$



ЗАДАЧА. ОБЧИСЛІТЬ, ЧИ МОЖЕ МАГНІЙ ГОРІТИ В АТМОСФЕРІ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ПРИ $T = 298$ К. СТАНДАРТНІ ЕНЕРГІЇ ГІББСА УТВОРЕННЯ РЕЧОВИН, $\Delta_f G^0_{298}$, КДЖ/МОЛЬ: $CO_2 = -394,4$; $MgO = -596,6$; $C_{ТВ.} = 0$.

- Зміна енергії Гіббса ΔG дозволяє зробити висновок про принципову можливість хімічної реакції
- зміна стандартної енергії Гіббса реакції дорівнює сумі стандартних енергій Гіббса утворення кінцевих речовин мінус сума стандартних енергій Гіббса утворення вихідних речовин:
 - $\Delta G^0_{298} = \sum \Delta_f G^0_{298\text{кін}} - \sum \Delta_f G^0_{298\text{вих}}$;
 - $\Delta G^0_{298} = 2\Delta_f G^0_{298}(MgO) - \Delta_f G^0_{298}(CO_2) =$
 - $= -2 \cdot 596,6 - (-394,4) = -798,8$ кДж/моль
 - $\Delta G < 0$, реакція принципово можлива.
 - $2Mg + CO_2 = 2MgO + C$



АНАЛІЗ РІВНЯННЯ $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

- Екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) завжди перебігають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молів газоподібних речовин і, відповідно, зростає ентропія $\Delta S > 0$.
 $\Delta G < 0$
- Якщо у результаті екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$) ентропія зменшується ($\Delta S < 0$), то за умов низьких температур ($|\Delta H| > |T\Delta S|$) і $\Delta G < 0$, тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку
- 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.

**ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ І ПРИ ЯКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ (ВИСОКИХ ЧИ НИЗЬКИХ)
МОЖУТЬ В СТАНДАРТНИХ УМОВАХ
ПРОТІКАТИ САМОЧИННО:**

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

- а) $2\text{N}_2 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{N}_2\text{O} (\text{г.}), \Delta H_{298}^{\circ} > 0$
- б) $\text{N}_2 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{NO} (\text{г.}), \Delta H_{298}^{\circ} > 0$
- в) $2\text{NO} (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{NO}_2 (\text{к.}) \quad \Delta H_{298}^{\circ} < 0$
- г) $\text{NO} (\text{г.}) + \text{NO}_2 (\text{г.}) = \text{N}_2\text{O}_3 (\text{к.}) \quad \Delta H_{298}^{\circ} < 0$
- д) $\text{N}_2 (\text{г.}) + 2\text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{NO}_2 (\text{г.}) \quad \Delta H_{298}^{\circ} > 0$



Стандартна ентальпія утворення $\Delta H^\circ(298)$, ентропія $S^\circ(298)$ і енергія Гиббса утворення $\Delta G^\circ(298)$ деяких речовин

Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	ΔG°_{298} , кДж/моль
1	2	3	4
Прості речовини			
Ag _(т)	0	42,55	0
Al _(т)	0	28,33	0
Br _(т)	0	152,21	0
C _(графіт)	0	5,74	0
Cl _(т)	0	222,95	0
Cu _(т)	0	33,14	0
Fe _(т)	0	27,15	0
H _{2(г)}	0	130,52	0
Hg _(р)	0	75,90	0
Mg _(т)	0	32,68	0
N _{2(г)}	0	191,50	0
O _{2(г)}	0	205,04	0
S _(т ромб.)	0	32,9	0
Ti _(т)	0	30,6	0
Хімічні сполуки			
Ag ₂ O _(т)	-31,1	121,0	-11,3
AgNO _{3(т)}	-124,5	140,9	-33,6
Al ₂ O _{3(т)}	-1676	49,9	-1582
Al ₂ (SO ₄) _{3(т)}	-3442	239,2	-3101
B ₂ H _{6(г)}	38,5	232,0	+89,6
BaCO _{3(т)}	-1202	112,1	-1164,8
BaO _(т)	-553,54	70,29	-525,84



Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	ΔG°_{298} , кДж/моль
HCl _(г)	-92,31	186,79	-95,30
H ₂ O _(г)	-291,85	(39,33)	-
H ₂ O _(р)	-285,83	69,95	-237,23
H ₂ O _(т)	-241,81	188,72	-228,61
H ₂ O _{2(р)}	-187,8	109,5	-120,4
HCN _(г)	135,0	113,1	125,5
H ₂ SO _{4(р)}	-813,99	156,9	-690,14
HNO _{3(р)}	-173,00	156,16	-79,90
HgCl _{2(г)}	-229,00	242,3	-197,4
HgO _(г)	-90,9	70,29	-58,6
HgS _(г)	-59,0	82,4	-51,4
KCl _(г)	-436,68	82,55	-408,93
K ₂ Cr ₂ O _{7(г)}	-2067,27	291,21	-1887,85
KMnO _{4(г)}	-828,89	+171,54	-729,14
KNO _{3(г)}	-493,2	132,93	-393,1
K ₂ SO _{4(г)}	-1433,69	175,56	-1316,04
MnO _{2(г)}	-521,49	53,14	-466,68
MgC _(г)	-601,49	27,07	-569,27
MgSO _{4(г)}	-3089,50	348,1	-2635,1
NH _{3(г)}	-46,2	192,5	-16,1
NH ₄ Cl _(г)	-314,2	94,5	-203,2
N ₂ H _{4(г)}	-50,50	12,1	149,2
NaBr _(г)	-151,86	62,1	-
NO _(г)	91,26	210,64	87,58
NO _{2(г)}	33	240,2	51,5

