

Лекція 2.1

Введення в термодинаміку хімічних реакцій

План

1. Закони термодинаміки
2. Енергія Гіббса
3. Вправи

1. Закони термодинаміки

Перший закон термодинаміки - це закон збереження енергії, згідно з яким енергія нізвідки не береться і нікуди не дівається, а тільки переходить з однієї форми в іншу.

У хімічних реакціях спостерігається рух «хімічної» енергії. В одних реакціях «хімічна» енергія виділяється, в інших поглинається, накопичуючись. Так, енергія сонячного світла перетворюється в «хімічну» за допомогою хлорофілу і запасється в основних полісахаридах рослинних клітин крохмалю і целюлози.

З давніх часів хіміки намагалися знайти відповідь на питання: чому одні реакції протікають самочинно, а інші самостійно не йдуть? Серед причин (за аналогією зі звичайними фізичними системами) було виділено прагнення до мінімуму енергії. Якщо речовини в ході реакції енергію здобувають - це процес ендотермічний, а якщо втрачають - екзотермічний. Отже, довільно повинні протікати екзотермічні процеси.

У міру накопичення відомостей були виявлені реакції, які протікають мимоволі і супроводжуються проте поглинанням енергії ззовні (знижується температура реакційної системи). До таких фізико-хімічних процесів відноситься розчинення нітратів у воді, наприклад нітрату калію.

Зрозуміти можливі причини таких процесів допомогли наступні спостереження. Якщо додати краплю чорнила в склянку з водою, поступово вся вода забарвиться в колір чорнила. Якщо в кімнаті не наводити порядок, то настане хаотичний безлад. Розібрати яку-небудь річ на складові частини, наприклад механічний годинник, куди простіше, ніж зібрати.

Таких прикладів можна навести тисячі. Всі вони демонструють прагнення систем (система - частина матеріального світу, що є предметом спостереження, дослідження) до безладдя, за умови їх ізольованості. Під ізольованою розуміють систему, повністю відокремлену від свого оточення. Між ізольованою системою і оточенням не відбувається ніякого обміну ні речовиною, ні енергією. На практиці ізольована система практично недосяжна. При надходженні в систему речовини або енергії ззовні в ній можна навести порядок.

Мірою безладдя служить фізична величина - **ентропія S**: чим вище значення ентропії, тим більше безладу, і чим воно нижче, тим більше порядку.

Змішані чорнила можна видалити з розчину додаванням активованого вугілля. Порядок в кімнаті можна навести, приклавши зусилля. Годинник можна відремонтувати, запросивши годинникового майстра.

Всі викладені вище спостереження можуть допомогти сформулювати (в одному з численних еквівалентних варіантів) **другий закон термодинаміки**: в ізольованій системі процеси, що протікають мимовільно, збільшують ентропію системи. (На підставі другого закону термодинаміки виникла теорія теплової смерті Всесвіту.)

У навколишньому світі ми не завжди помічаємо дію другого закону термодинаміки, спостерігаючи високу впорядкованість живих систем: у будь-якій живій клітині всіх тварин і людини відбуваються тисячі упорядкованих за послідовності і в часі хімічних процесів. За розкладом ходять потяги, літають літаки, працюють люди і т.д. Високий ступінь впорядкованості життєдіяльності на Землі зобов'язана перш за все енергії Сонця. Незавжди передбачити, що станеться в тому випадку, якщо Земля позбудеться цього джерела енергії. Слідство з другого закону термодинаміки - високий ступінь упорядкованості в системі можливий при вступі енергії і речовини за межі системи.

Третій закон термодинаміки встановлює, що ентропія фізичної системи при прагненні температури до абсолютного нуля не залежить від параметрів системи і залишається незмінною. (У формулюванні М.Планка ентропія $S = 0$ при $T = 0 \text{ K}$.)

Простежимо зміну ентропії в міру нагрівання іонного кристалу. В ідеальному іонному кристалі поблизу абсолютного нуля температури існує найвищий порядок. Його можна порівняти з ладом добре навчених солдатів, що стоять по стійці смиренно.

Нагрівання спочатку призведе до незначних зсувів іонів від положень рівноваги у вигляді слабких коливань. Так і ослаблення уваги командира до строю солдатів може привести до їх деякого ворушіння.

Наступне нагрівання іонного кристала призведе до якісного стрибка з твердого стану в рідкий. А за відсутності уваги до строю протягом тривалого часу цілком ймовірно утворення купки солдатів.

Нагрівання ж рідкої фази супроводжується все зростаючою рухливістю, поки не відбудеться якісний стрибок - рідина перетвориться на газ. Так і солдати розбіжаться з купи в різні сторони по команді «Розійдися!».

Все вищесказане наочно відображає якісна залежність ентропії іонного кристала від температури (рис. 1.1).

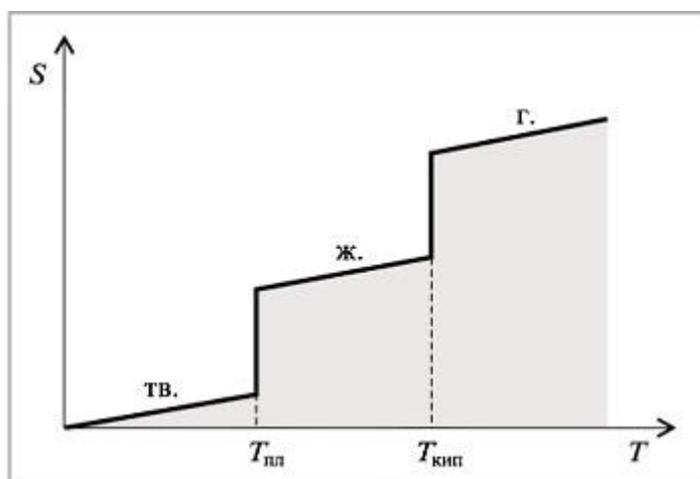


Рис. 1.1. Якісна залежність ентропії іонного кристала від температури

Наведений графік демонструє, що ентропія рідини зазвичай набагато вище, ніж ентропія твердого тіла, а ентропія газу вище, ніж ентропія відповідної рідини. Це означає, що з точки зору другого закону термодинаміки рідиною бути більш вигідно, ніж твердим тілом, а газом - вигідніше, ніж рідиною.

Таким чином, для мимовільного протікання реакції потрібно, з одного боку, зменшення суми ентальпій: якщо сума ентальпій утворення продуктів менше суми ентальпій утворення реагентів, тобто $\Delta H < 0$, то такий процес енергетично вигідний. З іншого боку, мимовільно може протікати лише процес, в якому сума ентропій продуктів перевищує суму ентропій реагентів, тобто зміна ентропії в ході процесу має бути позитивною ($\Delta S > 0$).

2. Енергія Гіббса

Можливо кілька варіантів зміни сум ентальпій утворення і ентропій речовин в ході процесу.

1. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. Процес однозначно енергетично вигідний і може протікати мимовільно.

2. $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$. Процес однозначно енергетично не вигідний і не може протікати мимовільно.

3. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. Зменшення ΔH сприятливо для мимовільного протікання реакції, тоді як зменшення ΔS перешкоджає цьому. (Незрозуміло, чи можливо мимовільне протікання такої реакції.)

4. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$. Збільшення ΔH не сприяє мимовільному протіканню реакції, проте зростання ΔS підвищує її ймовірність. (Не зрозуміла можливість мимовільного протікання такої реакції.)

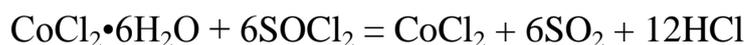
Роль арбітра, який визначає можливість мимовільного протікання реакції при постійному тиску, грає енергія Гіббса:

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

де T - абсолютна температура, К.

При $\Delta G < 0$ реакція може протікати мимовільно, а при $\Delta G > 0$ реакція термодинамічно заборонена. Якщо $\Delta G = 0$, то реакційна система перебуває в стані рівноваги (швидкості прямої та зворотної реакцій рівні).

Мимовільне протікання ендотермічної реакції можливо лише тоді, коли вона супроводжується значним збільшенням ентропії. Прикладом такого процесу є взаємодія гексагідрату дихлориду кобальту з хлористим тіонілом, що супроводжується яскраво вираженим ендотермічним ефектом ($\Delta H = +400$ кДж/моль, спостерігається обмерзання). Рівняння реакції



розкриває причину протікання такого сильно ендотермічного процесу: на 1 моль прореагуваного кристалогідрату утворюється 18 моль (!) газоподібних речовин.

Можливість або неможливість протікання реакції встановлюють за допомогою рівняння Гіббса наступними способами.

1. Для температури 25 °С на основі табличних даних розраховують ΔG^0 за співвідношенням:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298\Delta S^0.$$

2. Для температури, що відрізняється від 25 °С, розрахунок проводять за співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln K_p.$$

K_p при даній температурі можна знайти, перетворивши вираз для рівноваги

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 + RT\ln K_p = 0$$

до вигляду:

$$K_p = e^{-\Delta G^0/RT}$$

Це співвідношення дозволяє отримати значення константи рівноваги при будь-якій температурі.

3. Для окисно-відновних реакцій вираз для енергії Гіббса при стандартних умовах приймає наступний вигляд:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta\phi^0,$$

де n - кількість переданих електронів, F - постійна Фарадея (≈ 96500 Кл / моль),

$\Delta\phi^0$ - ЕРС реакції. З цього виразу випливає, що реакція протікає при позитивному значенні ЕРС.

4. З умови рівноваги реакції ($\Delta G = 0$) маємо:

$$0 = \Delta H - T\Delta S.$$

Звідси $T = \Delta H / \Delta S$ - температура, при якій реакція знаходиться в стані рівноваги.

Термодинамічні розрахунки дозволяють оцінити, наприклад, можливість відновлення воднем деяких елементів з їх оксидів (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Термодинамічна оцінка можливості відновлення воднем елементів з їх оксидів

Рівняння реакції	ΔH ,	Температура, °С,	Здійснення процесу на

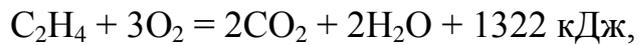
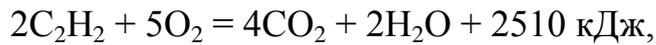
	кДж/моль	при якій $\Delta G = 0$	практиці
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	36	106	Можливо
$1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{H}_2 = \text{Fe} + 3/2\text{H}_2\text{O}$	48	423	Можливо
$1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2\text{H}_2 = \text{Cr} + 3/2\text{H}_2\text{O}$	207	2680	Неможливо
$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	375	2760	Неможливо
$\text{CaO} + \text{H}_2 = \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$	393	6280	Неможливо

Термодинаміка дозволяє в принципі оцінити можливість протікання хімічних реакцій. Однак вона нічого не говорить щодо реальних швидкостях їх перебігу. Так, термодинамічні розрахунки показують, що реакція окислення целюлози киснем повітря повинна мимовільно протікати при кімнатній температурі, чого на практиці не спостерігається. Причина полягає в тому, що у молекул не вистачає енергії для здійснення процесу за доступний для огляду час. Проблему часу досягнення стану рівноваги вирішує наука про швидкості хімічних реакцій - хімічна кінетика.

3. Вправи

1. Поясніть на конкретному прикладі закон Гесса. Які наслідки з закону Гесса ви знаєте?
2. У стандартних умовах ентальпія повного згоряння білого фосфору дорівнює -760,1 кДж/моль. У цих умовах ентальпія повного згоряння чорного фосфору виявилася рівною -722,1 кДж/моль. Чому дорівнює ентальпія перетворення чорного фосфору в білий при стандартних умовах?
3. Ентальпії згоряння ацетилену і ацетальдегіду при стандартних умовах дорівнюють -1308 і -1171 кДж/моль відповідно. Обчисліть ентальпію реакції гідратації ацетилену по Кучерову в стандартних умовах.

4. Дані наступні термохімічні рівняння (всі реагенти та продукти знаходяться в газоподібному стані):



Обчисліть ентальпію реакції гідрування ацетилену з утворенням етилену.

5. Що таке ентропія? Розгляньте залежність ентропії від температури і агрегатного стану речовини.

6. Сформулюйте три закони термодинаміки і наслідок з другого закону. Наведіть приклади, що пояснюють ці закони.

7. Яку роль в термодинаміці грає енергія Гіббса?

8. Якими способами визначають термодинамічну можливість протікання хімічної реакції? На яких математичних рівняннях ці способи засновані?

