

I. Энергетика и направление химических реакций

Практически все химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии в виде **тепла** (тепловая энергия выделяется при горении веществ), **света** (лучистая энергия выделяется при горении угля), **электричества** (электрическая энергия получается в гальванических элементах), **механической** энергии (получается в реакциях, протекающих со взрывом) и др.

Поглощение или выделение энергии связано с тем, что при протекании химических реакций происходят глубокие перестройки электронных структур атомов, ионов или молекул. При этом одни химические связи разрываются (в исходных веществах), на что необходимо **затратить** энергию. Другие химические связи образуются (в продуктах реакции), при этом энергия **выделяется**. Химические реакции, протекающие с **выделением** энергии, называются **экзотермическими**, например, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$. Химические реакции, при протекании которых энергия **поглощается**, называются **эндотермическими**, например, $\text{N}_2 + \text{O}_2 \overset{t}{=} 2\text{NO} - Q$.

Энергетику химических реакций изучает химическая термодинамика, которая представляет собой научную дисциплину, изучающую переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой, а также энергетические эффекты и направление самопроизвольного протекания химических процессов. Наряду с учением о строении вещества химическая термодинамика является теоретической основой современной неорганической химии.

Энергетические изменения, сопровождающие протекание химических реакций, имеют большое научное и практическое значение. Данные об энергетических эффектах химических превращений используются для расчета энергии межатомных и межмолекулярных связей, для выяснения строения и реакционной способности химических веществ, для установления возможности направления и предела протекания химических реакций, для расчета энергетических балансов технологических процессов. Часто энергетические эффекты реакций даже важнее, чем происходящее при данной химической реакции образование новых веществ (например, реакции горения топлива). С развитием термодинамики стало возможно количественно рассчитывать превращение энергии в биохимических реакциях и, в частности, выделение энергии при превращениях биогенных веществ (белков, жиров, углеводов) в живых организмах, стало возможным предсказывать направление биохимических реакций.

Система и окружающая среда

Объектом изучения в термодинамике является термодинамическая система.

Системой называется отдельное тело или группа тел, мысленно или физически обособленных от окружающей среды.

Таким образом, системой является любой объект природы, состоящий из большого числа структурных единиц и отделенный от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела.

Объекты природы, не входящие в систему, называются окружающей средой, то есть под окружающей средой понимается всё, что находится в прямом или косвенном контакте с системой.

В химии системой принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ, которые являются участниками химического превращения. Вещества, окружающие систему, принято называть внешней средой, которая обычно физически ограничена от системы.

Например, когда проводится химическая реакция в колбе, системой являются находящиеся вещества в колбе. Сама колба и все окружающие её предметы называются окружающей средой.

Системы в зависимости от характера обмена веществом и энергией с окружающей средой подразделяют на изолированные, закрытые и открытые.

Изолированной называется система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta E = 0$). Внутри изолированной системы могут происходить взаимные превращения энергии, передача энергии от одной части к другой (например, передача тепла от нагретой части к менее нагретой), выравнивание концентраций веществ, однако внутренняя энергия и масса всей системы остается постоянной. Примером изолированной системы можно считать химическую реакцию, протекающую в термостате.

Закрытой называется система, которая не обменивается с окружающей средой веществом, но может обмениваться с ней энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta E \neq 0$). Обмен энергии с окружающей средой может осуществляться передачей теплоты или совершением работы. Примером закрытой системы является химическая реакция, проводимая в закрытой колбе.

Открытой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой как веществом, так и энергией ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$). Примером может служить химическая реакция, протекающая в открытой колбе. Важным примером открытой системы является живая клетка. В природе большинство систем являются открытыми системами.

Система может быть гомогенной и гетерогенной.

Систему называют **гомогенной**, если она состоит из одной фазы, то есть внутри системы **нет** поверхности раздела, отделяющих друг от друга части системы, различающиеся по физическим и химическим свойствам. В гомогенной системе отсутствуют резкие изменения физических и химических свойств при переходе от одних областей системы к другим. Примером гомогенных систем может служить газовая смесь или плазма, представляющая собой истинный раствор различных биогенных веществ.

Систему называют **гетерогенной**, если она состоит из нескольких фаз, то есть внутри системы есть поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающихся по свойствам. Гетерогенная система состоит из двух или более гомогенных систем. Примерами гетерогенных систем могут служить следующие системы: вода со льдом, насыщенный раствор с осадком, цельная кровь (плазма с клетками – эритроцитами и лейкоцитами).

В термодинамике конкретную систему определяют её состоянием. Состояние системы – это совокупность всех физических и химических свойств системы. Состояние системы в целом характеризуется **термодинамическими параметрами системы**. Термодинамические параметры, которые можно непосредственно измерить, называют основными параметрами состояния системы (температура, давление, плотность, концентрация веществ, объем, масса системы и др.).

Параметры состояния, которые нельзя непосредственно измерить, рассматривают как **функции основных параметров состояния** или просто **функции состояния**. Они зависят лишь от термодинамических параметров, характеризующих состояние системы. В качестве функций состояния применяют различные энергетические характеристики, применяемые в термодинамике для определения изменения энергии системы в тех или иных условиях: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и др. Одним из основных свойств любой функции состояния является независимость её изменения от способа или пути изменения состояния системы, а именно: при переходе системы из одного состояния в другое изменение функции состояния (Δx) не зависит от пути перехода (от пути процесса), а зависит лишь от значения функции состояния в начальном (x_1) и конечном (x_2) состояниях системы (то есть зависит лишь от значений термодинамических параметров в этих двух состояниях системы):

$$\Delta x = x_2 - x_1 = \text{const},$$

где x_1 – значение функции состояния в начале процесса (в начальном состоянии),

x_2 – значение функции состояния в конце процесса (в конечном состоянии).

Внутренняя энергия и энтальпия системы

Любая система состоит из атомов, ионов или молекул, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения этих частиц является внутренняя энергия системы. Энергетический эффект химических реакций (поглощение или выделение энергии) как раз и возникает за счет изменения в системе внутренней энергии веществ, составляющих данную систему. Выделение теплоты (а также лучистой энергии, механической энергии и др.) при химическом взаимодействии различных веществ указывает на то, что эти вещества еще до начала химической реакции в скрытой форме обладали определенной энергией. Такая форма энергии, скрытая в веществах и выделяющаяся при химических и некоторых физических процессах (конденсация пара, кристаллизация жидкости и др.), называется внутренней энергией вещества.

Внутренняя энергия представляет собой одну из важнейших в химической термодинамике величин. Физически этим термином обозначается величина (E), которая характеризует **общий запас** энергии системы, включая сюда энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию, то есть все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии положения системы в целом. Таким образом, внутренняя энергия системы складывается из кинетической и потенциальной энергий всех частиц, образующих данную систему: кинетическая энергия частиц – это энергия поступательного, колебательного и вращательного движения частиц, а потенциальная энергия – это энергия, обусловленная силами притяжения и отталкивания, действующими между частицами системы.

Величина (запас) внутренней энергии (E) вещества (системы) зависит от природы вещества (вода, кислород), его массы и условий существования данного вещества (температура, давление). Обычно внутреннюю энергию относят к 1 моль вещества и называют молярной внутренней энергией вещества, выражая её в кДж/моль. Абсолютное значение внутренней энергии (E) вещества, то есть полный запас внутренней энергии вещества, определить невозможно, так как нельзя перевести систему в такое состояние, в котором внутренняя энергия будет равна нулю, то есть в состояние, лишенное внутренней энергии. Поэтому обычно определяют лишь изменение внутренней энергии системы ΔE , происходящее в том или ином процессе при переходе системы из первого (начального) состояния со значением внутренней энергии E_1 во второе (конечное) состояние со значением внутренней энергии E_2 , то есть $\Delta E = E_2 - E_1$. Так как внутренняя энергия системы есть функция состояния, поэтому её изменение ΔE не

зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы, то есть зависит только от значений E_1 и E_2 . Изменение ΔE выражают в кДж.

Величина ΔE считается положительной, если при протекании процесса внутренняя энергия возрастает ($E_2 > E_1$), и считается отрицательной – если убывает ($E_2 < E_1$).

В случае многокомпонентной системы для характеристики состояния системы кроме термодинамических параметров p , T и V необходимо указать концентрацию каждого компонента в данной системе (для газообразной смеси указать парциальные давления компонентов в смеси). Изменение внутренней энергии многокомпонентной смеси в этом случае рассчитывают по каждому компоненту смеси:

$$\Delta E_{(\text{смеси})} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \dots \quad (1.1).$$

Другой важной и широко используемой термодинамической функцией, характеризующей энергетическое состояние системы, является энтальпия H . Она определяется соотношением:

$$H = E + p \cdot V, \quad (1.2.)$$

где p – давление,
 V – объем системы.

Таким образом, энтальпия H численно равна сумме внутренней энергии E системы и произведения объема системы на внешнее давление. Энтальпию можно рассматривать как энергию расширенной системы или как энергию, которой обладает система, находящаяся при постоянном давлении ($p = \text{const}$). Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние системы, но энтальпия включает также энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления, то есть энергию, затраченную на работу расширения.

Абсолютное значение энтальпии H системы (как и E) определить нельзя, а измеряют только изменение энтальпии $\Delta H = H_2 - H_1$ для какого-либо процесса (аналогично ΔE).

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы, поэтому изменение ΔH (как и ΔE) не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы, то есть зависит только от значений H_1 и H_2 . Величину ΔH , как и ΔE , выражают в кДж или Дж и принимают положительной ($\Delta H > 0$), если при протекании процесса энтальпия увеличивается ($H_2 > H_1$) и, наоборот, $\Delta H < 0$, если при протекании процесса энтальпия уменьшается.

Энтальпия имеет особо важное значение в химии, так как большинство химических реакций происходит при постоянном давлении (например, реакция в открытом реакционном сосуде) и выделение или поглощение энергии при протекании химической реакции в этом случае равно изменению энтальпии ΔH , а не ΔE . Следовательно, для химических реакций важно знать энтальпию системы H , а не внутреннюю энергию E ,

так как внутренняя энергия не учитывает энергию, затраченную на изменение объема системы.

Внутренняя энергия E имеет большое значение для химических реакций, протекающих при постоянном объеме системы, когда выделение или поглощение энергии (например, в виде теплоты) будет равно изменению внутренней энергии системы ΔE .

Тепловые эффекты химических реакций

Практически все химические реакции сопровождаются тепловым эффектом.

|| **Тепловой эффект реакции** – это максимальное количество выделяемой или поглощаемой теплоты в реакции, протекающей при определенных условиях.

Тепловые эффекты реакций определяют при условии, что исходные вещества и продукты реакции имеют одинаковую температуру и при протекании реакции отсутствуют другие виды работ, кроме работы расширения против внешнего давления, связанной с изменением объема.

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических процессов, называется *термохимией*.

Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. Для измерения тепловых эффектов применяют калориметры. В простейшем случае калориметр представляет сосуд, в котором осуществляется химическая реакция, окруженный оболочкой из плохо проводящего тепло материала (например, вакуум или воздух). Тогда количество выделяемого или поглощаемого тепла в данной реакции рассчитывается по формуле:

$$Q = C \cdot \Delta T, \quad (1.3)$$

где C – теплоемкость системы,
 ΔT – изменение температуры.

Тепловой эффект реакции измеряется в кДж, ранее измерялся также в килокалориях, причём $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$.

Обычно все химические процессы проводятся или в закрытом сосуде, то есть при постоянном объеме (изохорные процессы, когда $V = \text{const}$) или в открытом сосуде, то есть при постоянном давлении (изобарные процессы, когда $p = \text{const}$). При этом тепловой эффект изохорного процесса равен изменению внутренней энергии в этом процессе, то есть

$$Q_v = \Delta E \quad (1.4.)$$

Следовательно, изменение внутренней энергии в некотором процессе может быть измерено при проведении этого процесса в калориметре при постоянном объеме.

Из соотношения (1.4.) вытекает термодинамическое определение внутренней энергии:

|| **внутренняя энергия** – это функция состояния системы, **увеличение** которой равно теплоте Q_v , **полученной** системой в изохорном процессе.

Тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии в этом процессе, то есть

$$Q_p = \Delta H \quad (1.5.)$$

Таким образом, изменение энтальпии химической реакции может быть измерено при проведении этой реакции в калориметре при постоянном давлении. Именно так проводили свои эксперименты А.Лавуазье и П.Лаплас, изучая энергетику метаболизма в живом организме.

Из выражения (1.5.) следует термодинамическое определение энтальпии:

|| **энтальпия** – это термодинамическая функция состояния системы, **увеличение** которой равно теплоте Q_p , **полученной** системой в изобарном процессе.

Уравнения (1.4.) и (1.5.) справедливы только при условии, что объем системы и давление не изменяются от начала до конца реакции. Количество теплоты Q_v и Q_p называют также изохорным и изобарным тепловым и эффектами реакции.

При постоянном давлении ($p = \text{const}$) и при условии, что в ходе химической реакции совершается только работа расширения против внешнего давления ($A = p \cdot \Delta V$) изменения энтальпии и внутренней энергии системы связаны соотношением:

$$\Delta H = \Delta E + p \cdot \Delta V \quad (1.6.)$$

Таким образом, тепловые эффекты изобарного (ΔH) и изохорного (ΔE) процессов различаются на величину $p \cdot \Delta V$. Эта разница будет значительной лишь для химических реакций с участием газообразных веществ, поскольку для таких реакций изменение объема (ΔV) системы может быть значительным.

При протекании химических реакций в растворах или между твердыми веществами (конденсированные системы) объем системы, как правило, изменяется незначительно, то есть $\Delta V \approx 0$ и из выражения (1.6.) следует, что $\Delta H \approx \Delta E$ или $Q_p \approx Q_v$.

Таким образом, тепловые эффекты изобарных и изохорных процессов для конденсированных систем приблизительно одинаковы. Несмотря на равенство Q_p и Q_v , расчеты тепловых эффектов реакций в конденсированных системах корректнее проводить при $p = \text{const}$.

Необходимо отметить, что подавляющее большинство химических реакций проводится при $p = \text{const}$. Изобарный режим (чаще при $p = 101,3$ кПа) является типичным для лабораторных и промышленных химических процессов. Поэтому обычно рассматривают тепловой эффект реакций при

$p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, который равен изменению энтальпии реакции ΔH . Поэтому вместо термина «тепловой эффект реакции» часто используют термин «изменение энтальпии реакции» или сокращенно «энтальпия реакции» (для химических процессов при $p = \text{const}$).

Отметим, что при **экзотермических** реакциях теплота выделяется во внешнюю среду, энтальпия или внутренняя энергия при этом уменьшается, то есть $\Delta H < 0$ (при $p = \text{const}$) или $\Delta E < 0$ (при $V = \text{const}$). При эндотермических реакциях теплота поглощается извне, то есть энтальпия или внутренняя энергия системы возрастает, а $\Delta H > 0$ (при $p = \text{const}$) и $\Delta E > 0$ (при $V = \text{const}$).

Тепловые эффекты реакций зависят от условий проведения реакций. Чтобы сравнивать тепловые эффекты различных химических процессов, тепловые эффекты приводят **при стандартных условиях**. За стандартные принимают давление 101,3 кПа и температуру чаще всего 298 К (25°C). Стандартные величины и их изменения принято обозначать с помощью знака «о», например, ΔH° – стандартное изменение энтальпии. Температуру указывают при этом нижним индексом. Поэтому стандартные тепловые эффекты реакций (при $p = \text{const}$) принято обозначать ΔH°_{298} или Q°_{298} .

Термохимические уравнения реакций

Тепловые эффекты реакций можно включать в уравнения реакций. В термохимии используют термохимические уравнения реакций.

Уравнения химических реакций, записанные с указанием теплового эффекта, называют термохимическими уравнениями реакций.

Величина теплового эффекта реакции указывается в правой части уравнения со знаком плюс для экзотермической реакции и со знаком минус для эндотермической реакции. Тепловой эффект реакции зависит от природы реагирующих веществ и их агрегатных состояний, а также от аллотропных видоизменений твердых веществ (алмаз, графит, карбин и др.), поэтому в термохимических уравнениях отмечают состояние веществ: (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (р) – растворенное и др. Если специально не оговорено, то тепловой эффект приводится для стандартной температуры (298 К) и стандартного давления (101,3 кПа). В термохимических уравнениях между реагентами и конечными продуктами ставят знак равенства (а не стрелку). Значение теплового эффекта относят к числу молей веществ, участвующих в реакции, которое указывают стехиометрическими коэффициентами (часто эти коэффициенты могут быть дробными, если тепловой эффект относят к 1 моль основного продукта реакции).

Слово «моль» в единицах измерения ΔH реакции (кДж/моль) опускают, так как ΔH относится не к одному молю, если стехиометрический коэффициент не равен 1. Например, запись

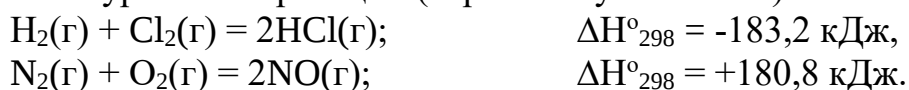


означает, что превращение 1 моль газообразного водорода и 1 моль газообразного хлора в 2 моль хлороводорода при 298 К и 101,3 кПа сопровождается выделением 183,2 кДж теплоты.

Тепловой эффект реакции в приведенном примере записан **термохимическим способом**, в котором теплота (Q) считается положительной, если она выделяется во внешнюю среду, если же она поглощается извне (для эндотермических реакций), то тепловой эффект считается отрицательным:



Термодинамическая запись теплового эффекта осуществляется посредством изменения энтальпии реакции ΔH . При этом положительной теплотой считают теплоту, которую система получает от окружающей среды, то есть для эндотермических реакций, для которых $\Delta H > 0$, отрицательной теплотой считается теплота, которая выделяется системой в окружающую среду, то есть для экзотермических реакций, для которых $\Delta H < 0$. Значение ΔH реакции (в кДж) в термохимических уравнениях указывают после уравнения реакции (через точку с запятой):



С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия: сложение, вычитание, умножение.

Основные законы термохимии

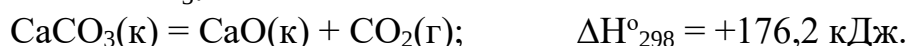
В термохимии используют 2 основных закона, которые являются следствиями общего закона сохранения энергии.

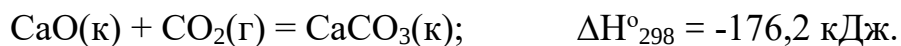
Первый закон, называемый **законом Лавуазье – Лапласа**, формулируется следующим образом:

теплота разложения вещества по величине равна и обратна по знаку теплоте образования этого вещества (из тех же веществ, которые получились при его разложении).

Иными словами, тепловой эффект прямой реакции ($\Delta H_{\text{пр}}$) количественно равен и противоположен по закону тепловому эффекту обратной реакции ($\Delta H_{\text{обр}}$), то есть $\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{обр}}$ (1.7.).

Например, тепловой эффект разложения кальций-карбоната по абсолютной величине равна тепловому эффекту образования этого вещества из кальций-оксида и углерод(IV)-оксида, которые образовались при разложении CaCO_3 :





Второй основной закон термохимии, установленный экспериментально русским химиком Г.И.Гессом в 1840 г., тоже является следствием общего закона сохранения энергии. Закон Гесса лежит в основе термохимических расчетов и имеет ряд важных следствий. Г.И.Гесс открыл свой закон в результате тщательных калориметрических измерений теплот различных химических реакций.

Закон Гесса формулируется следующим образом:

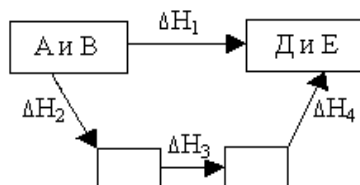
тепловой эффект химической реакции не зависит от пути её протекания, а зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции.

Иными словами, если из данных исходных веществ можно различными способами получить заданные конечные продукты, то независимо от путей получения (независимо, например, от промежуточных стадий процесса) суммарный тепловой эффект будет одним и тем же, то есть тепловой эффект образования заданных продуктов из данных реагентов не зависит от числа и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты.

Например, процесс превращения исходных веществ А и В в конечные продукты Д и Е представлен двумя путями:

- 1 путь – непосредственное превращение А и В в продукты Д и Е в одну стадию, тепловой эффект которой равен ΔH_1 .
- 2 путь – конечные продукты Д и Е получаются из реагентов А и В в несколько стадий, тепловые эффекты которых равны ΔH_2 , ΔH_3 и ΔH_4 .

Закон Гесса утверждает, что тепловые эффекты будут связаны между



собой таким соотношением:

$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$, то есть независимо от пути получения веществ Д и Е из исходных веществ А и В суммарный тепловой эффект для двух путей будет одним и тем же:

Закон Гесса строго соблюдается только для процессов, протекающих при постоянном объеме системы ($V = \text{const}$) или при постоянном давлении ($p = \text{const}$). При этом предполагается, что температура исходных веществ и продуктов реакции тоже одинакова ($T = \text{const}$) и что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения против внешнего давления, связанной с изменением объема системы (при $p = \text{const}$).

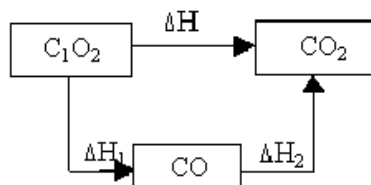
Таким образом, закон Гесса справедлив для избрано-изотермических процессов ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$) и изохорно-изотермических процессов ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$). Однако большинство химических процессов осуществляется при постоянном объеме или постоянном давлении, поэтому закон Гесса находит самое широкое применение.

Как уже известно, для изобарных процессов тепловой эффект равен изменению энтальпии процесса ΔH (уравнение 1.5.), а для изохорного процесса он равен изменению внутренней энергии ΔE (уравнение 1.4.). Так как H и E являются термодинамическими функциями состояния системы, то их изменения ΔH и ΔE не зависят от пути процесса, поэтому и тепловой эффект реакции тоже не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием веществ, о чем и свидетельствует закон Гесса.

Важно еще раз подчеркнуть, что применять закон Гесса можно лишь тогда, когда для всех путей химического процесса должны быть одинаковы начальные и конечные состояния веществ. При этом одинаковыми должны быть не только химические составы веществ, но и условия их существования (температура, давление) и агрегатные состояния, а для кристаллических веществ одинаковы также аллотропные видоизменения.

Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты химических реакций, которые трудно экспериментально определить.

Например, измерив экспериментально теплоту сгорания углерода (графита) до CO_2 и теплоту сгорания CO до CO_2 (ΔH и ΔH_2), можно по



закону Гесса рассчитать теплоту сгорания графита до CO (то есть ΔH_1), которую опытным путем измерить очень сложно, так как при сгорании графита до CO получается также и CO_2 .

Закон Гесса строго соблюдается как в живых, так и в неживых системах. Например, 1 грамм жиров, углеводов или белка при окислении в организме и при сгорании в калориметре выделяет следующее количества теплоты (Дж):

	Организм	Калориметр
Углеводы	17,2	17,2
Жиры	38,9	38,9
Белки	17,2	23,8

В организме белки окисляются не до конца, а до мочевины, воды и CO_2 , поэтому выделяется при окислении 1 грамма белка меньше теплоты, чем при сгорании 1 грамма белка в калориметре, в котором окисление белка происходит до конечных продуктов окисления, поэтому количество выделяющейся теплоты немного больше.

При термохимических расчетах чаще применяется не сам закон Гесса, а его следствия. Наиболее важные из них используют теплоты образования и теплоты сгорания веществ для определения тепловых эффектов химических реакций.

Энтальпии (теплоты) образования и энтальпии сгорания веществ

При расчетах тепловых эффектов химических реакций на основе закона Гесса используются энтальпии образования и энтальпии сгорания веществ.

Энтальпия (теплота) образования вещества – это тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и 101,3 кПа.

Например, энтальпией образования глюкозы будет тепловой эффект реакции:



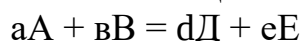
Не всегда энтальпию образования вещества можно определить непосредственно. Так, нельзя провести приведенную реакцию получения глюкозы. Закон же Гесса дает возможность вычислить ΔH этой реакции из энтальпий других химических реакций.

Обычно используют стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ, по которым рассчитывают стандартные тепловые эффекты реакций (ΔH°_{298}). Их обозначают $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ или $\Delta H^\circ_{\text{f } 298}$ (индекс f – начальная буква английского слова formation – образование). Стандартные энтальпии образования **простых** веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный O_2 , жидкий бром, кристаллический йод, ромбическая сера, графит и др.) равны **нулю**. Энтальпии образования относят к 1 моль вещества, указывая его агрегатное состояние. Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в справочные таблицы. Составление таких таблиц позволяет путем комбинации нескольких сот известных веществ рассчитывать тепловые эффекты для десятков тысяч реакций, не прибегая к эксперименту.

Пользуясь табличными данными $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}, 298}$ веществ, участвующих в данной реакции, можно на основании закона Гесса рассчитать тепловой эффект реакции при стандартных условиях (ΔH°_{298}).

Стандартный тепловой эффект реакции (стандартная энтальпия реакции) равен разности между алгебраической суммой стандартных энтальпий образования *продуктов* реакции и алгебраической суммой стандартных энтальпий образования *исходных* веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты перед формулами веществ в химическом уравнении реакции.

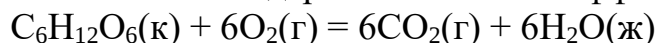
Для реакции, представленной в общем виде



стандартный тепловой эффект ΔH°_{298} определяется равенством:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = (d \cdot \Delta H^{\circ}_{f, D} + e \cdot \Delta H^{\circ}_{f, E}) - (a \cdot \Delta H^{\circ}_{f, A} + b \cdot \Delta H^{\circ}_{f, B}) \quad (1.8).$$

Пример 1. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



по стандартным теплотам образования веществ.

Решение.

Из таблиц находят $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ в кДж/моль каждого вещества:

$$\Delta H^{\circ}_{f, C_6H_{12}O_6(k)} = -1260, \quad \Delta H^{\circ}_{f, CO_2(z)} = -393,5,$$

$$\Delta H^{\circ}_{f, H_2O_2(j)} = -286, \quad \Delta H^{\circ}_{f, O_2(z)} = 0$$

Согласно уравнению (1.8.)

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{298} &= 6 \cdot \Delta H^{\circ}_{f, CO_2(z)} + 6 \cdot \Delta H^{\circ}_{f, H_2O_2(j)} - \Delta H^{\circ}_{f, C_6H_{12}O_6(k)} - 6 \cdot \Delta H^{\circ}_{f, O_2(z)} \\ &= \\ &= -6 \cdot 393,5 - 6 \cdot 286 - (-1260) = -2817 \text{ кДж} - (\text{реакция экзотермическая}) \end{aligned}$$

Теплотой (энтальпией) сгорания вещества называют тепловой эффект реакции сгорания (окисления) в атмосфере кислорода 1 моль вещества до образования его конечных продуктов окисления ($CO_2(g)$, $H_2O(j)$), продукты окисления остальных элементов определяются конкретно в каждом случае).

Для расчета тепловых эффектов реакций обычно используют стандартные теплоты (энтальпии) сгорания веществ, которые обозначают $\Delta H^{\circ}_{c, 298}$ (индекс **с** – начальная буква слова combustion, то есть сгорание).

Продуктами сгорания при стандартных условиях являются $CO_2(g)$, $H_2O(j)$, $SO_2(g)$, $N_2(g)$ и др. Стандартные теплоты сгорания устойчивых оксидов приняты за нуль. Для многих веществ (особенно органических веществ) стандартные теплоты сгорания известны и сведены в справочные таблицы. Отметим, что если теплоты сгорания всех веществ отрицательны,

то теплоты образования веществ не всегда имеют отрицательное значение. Известны вещества, образование которых связано с поглощением теплоты.

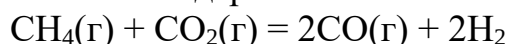
Пользуясь табличными данными $\Delta H^\circ_{\text{с}, 298}$ веществ, участвующих в данной реакции, можно рассчитать на основании закона Гесса тепловой эффект реакции при стандартных условиях (ΔH°_{298}).

Стандартный тепловой эффект реакции (стандартная энтальпия реакции) равен разности между алгебраической суммой стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и алгебраической суммой стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в химическом уравнении реакции.

Для реакции $aA + bB = dD + eE$ стандартная энтальпия ΔH°_{298} определяется равенством:

$$\Delta H^\circ_{298} = (a \cdot \Delta H^\circ_{\text{с}, A} + b \cdot \Delta H^\circ_{\text{с}, B}) - (d \cdot \Delta H^\circ_{\text{с}, D} + e \cdot \Delta H^\circ_{\text{с}, E}) \quad (1.9).$$

Пример 2. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



по стандартным теплотам сгорания веществ.

Решение.

Из таблиц находят стандартные теплоты сгорания $\Delta H^\circ_{\text{с}, 298}$ в кДж/моль каждого вещества:

$$\Delta H^\circ_{\text{с}, \text{CH}_4(\text{г})} = -802,3;$$

$$\Delta H^\circ_{\text{с}, \text{CO}_2(\text{г})} = 0;$$

$$\Delta H^\circ_{\text{с}, \text{CO}(\text{г})} = -283,0;$$

$$\Delta H^\circ_{\text{с}, \text{H}_2(\text{г})} = -241,8.$$

Согласно уравнению (1.9)

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} &= \Delta H^\circ_{\text{с}, \text{CH}_4(\text{г})} + \Delta H^\circ_{\text{с}, \text{CO}_2(\text{г})} - 2\Delta H^\circ_{\text{с}, \text{CO}(\text{г})} - 2\Delta H^\circ_{\text{с}, \text{H}_2(\text{г})} = \\ &= -802,3 - (-2 \cdot 283,0) - (-2 \cdot 241,8) = +247,3 \text{ кДж (реакция эндотермическая)} \end{aligned}$$

Термохимические расчеты для реакций **в растворах** целесообразно проводить не по теплотам образования молекул (химических соединений), а по теплотам образования **ионов**. Однако измерить теплоты образования для отдельных ионов невозможно, так как ионам одного знака всегда сопутствуют ионы противоположного знака. Поэтому условились для ионов ввести начало отсчета, приняв теплоту образования иона H^+ за нуль, то есть $\Delta H^\circ_{\text{ф}, 298, \text{H}^+(\text{р})} = 0$. Используя эту величину и зная суммы $\Delta H^\circ_{\text{ф}, 298}$ для положительных и отрицательных ионов, находят теплоты образования $\Delta H^\circ_{\text{ф}}$ отдельных ионов в растворе. Стандартные теплоты образования ионов в водном растворе сведены в справочные таблицы.

Пример 3. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



Решение.

Из таблиц находят $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ$ в кДж/моль:

$$\Delta H_{\text{f}, \text{AgBr}(\text{k})}^\circ = -100,7; \Delta H_{\text{f}, \text{Ag}^+(\text{p})}^\circ = +106,0; \Delta H_{\text{f}, \text{Br}^-(\text{p})}^\circ = -122,0.$$

Согласно уравнению (1.8)

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{\text{f}, \text{AgBr}(\text{k})}^\circ - \Delta H_{\text{f}, \text{Ag}^+(\text{p})}^\circ - \Delta H_{\text{f}, \text{Br}^-(\text{p})}^\circ = -100,7 - 106,0 - (-122,0) = -84,7 \text{ кДж}$$

Теплота растворения веществ

Многие вещества растворяются с выделением или поглощением теплоты, то есть процессы растворения веществ, как и химические реакции, сопровождаются тепловыми эффектами, называемыми теплотами растворения веществ. Теплоты растворения обычно относят к 1 моль растворяемого вещества и зависят не только от природы вещества и природы растворителя, но и от количества растворителя, то есть зависят от концентрации полученного раствора. Чтобы практически исключить влияние количества растворителя на тепловой эффект процесса растворения, растворителя добавляют очень много (примерно 400 – 1000 моль на 1 моль растворяемого вещества).

Теплота растворения – это тепловой эффект процесса растворения 1 моль вещества в таком количестве растворителя (400 – 1000 моль), дальнейшее прибавление которого не будет вызывать изменение теплового эффекта процесса.

В справочных таблицах приводятся стандартные теплоты растворения ($\Delta H_{298}^\circ \text{ раств.}$) многих веществ. Теплоты растворения менее чувствительны к природе веществ, чем теплоты химических реакций и для большинства твердых веществ теплоты растворения в воде невелики и составляют обычно величину порядка 20 – 100 кДж/моль.

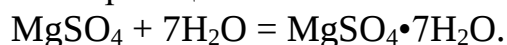
Теплота растворения твердого кристаллического вещества в воде состоит из поглощаемой теплоты разрушения кристаллической решетки ($\Delta H > 0$) и выделяемой теплоты гидратации частиц молекулами воды ($\Delta H < 0$). Теплота растворения твердого вещества может иметь как положительное, так и отрицательное значение в зависимости от того, какое из этих слагаемых больше по абсолютному значению. При растворении кристаллического калий-гидроксида преобладает эффект гидратации, поэтому растворение КОН в воде сопровождается выделением теплоты. Напротив, при растворении кристаллического калий-нитрата преобладающим будет эффект разрушения кристаллической решетки, поэтому растворение калий-нитрата в воде – эндотермический процесс.

Теплота образования кристаллогидратов

Применяя закон Гесса, можно определять тепловые эффекты таких реакций, которые экспериментально определить очень трудно, например, тепловой эффект образования кристаллогидратов.

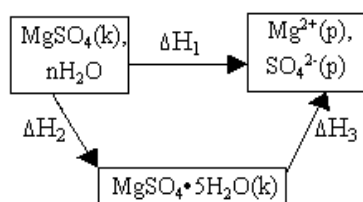
Теплотой образования кристаллогидратов называют тепловой эффект образования 1 моль устойчивого кристаллогидрата из 1 моль твердой безводной соли и соответствующего количества кристаллизационной воды.

Рассмотрим определение теплоты образования кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по уравнению реакции



Экспериментально определить теплоту образования кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ трудно из-за образования кристаллогидратов различного состава.

Если принять за исходное состояние системы безводную соль $\text{MgSO}_4(\text{k})$, то гидратированные ионы $\text{Mg}^{2+}_{(\text{p})}$ и $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{p})}$ (конечное состояние системы) в растворе можно получить двумя путями: непосредственным растворением $\text{MgSO}_4(\text{k})$ в большом количестве воды ($n\text{H}_2\text{O}$) или растворением этой безводной соли в таком же количестве воды через промежуточное образование кристаллогидрата:



где ΔH_1 – теплота растворения безводной соли MgSO_4 ,

ΔH_2 – теплота образования кристаллогидрата,

ΔH_3 – теплота растворения кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (кДж/моль).

На основании закона Гесса тепловые эффекты будут связаны соотношением:

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

Тогда теплота образования кристаллогидрата будет равна:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 \quad (1.10).$$

Из уравнения (1.10) следует, что теплота образования кристаллогидрата равна разности между теплотой растворения безводной твердой соли и теплотой растворения твердого кристаллогидрата.

Теплота образования кристаллогидрата имеет отрицательное значение ($\Delta H < 0$).

Теплоты нейтрализации кислот и оснований

Реакции нейтрализации кислот и оснований, как и другие химические реакции, также сопровождаются тепловым эффектом, называемым теплотой нейтрализации.

Теплота нейтрализации кислоты и основания – это тепловой эффект реакции нейтрализации 1 моль эквивалентов кислоты и 1 моль эквивалентов основания.

Для разбавленных растворов **сильных** кислот и **сильных** оснований теплота нейтрализации не зависит от их природы и практически одинакова и равна -56 кДж/моль, так как взаимодействие сильной кислоты с сильным основанием сводится к реакции:



Таким образом, в этом случае образуются молекулы $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ из гидратированных ионов H^+ и OH^- и стандартный тепловой эффект этой реакции постоянен (символ «р» означает, что растворы сильной кислоты и сильного основания сильно разбавлены).

Иная закономерность наблюдается для реакции нейтрализации **слабых** кислот и **слабых** оснований. В этом случае нейтрализация слабой кислоты или слабого основания сопровождается одновременно их ионизацией с тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{иониз}}$), который имеет как положительное, так и отрицательное значение в зависимости от природы **слабой** кислоты или **слабого** основания. Поэтому теплота нейтрализации в этом случае будет зависеть от природы слабой кислоты и природы слабого основания и будет отличаться от теплоты нейтрализации **сильной** кислоты и **сильного** основания. Например, теплота нейтрализации очень слабой кислоты HCN раствором NaOH равна $-10,29$ кДж/моль, то есть значительно меньше, чем для сильной кислоты, так как на ионизацию кислоты HCN затрачивается **значительное** количество энергии.

Энтропия системы. Уравнение Больцмана

Возьмем какое-нибудь тело, состоящее из большого числа частиц: молекул, ионов и других частиц. **Состояние** этого тела можно охарактеризовать двояко:

- 1) можно охарактеризовать как **макросостояние** данного тела, то есть охарактеризовать данное тело в целом, указав для него значения непосредственно измеряемых свойств, таких, как его температура, давление, объем, плотность и др.;

2) охарактеризовать как **микросостояния** данного тела, то есть охарактеризовать мгновенные характеристики каждой частицы данного тела, охарактеризовав в данный момент времени каждую частицу тела, а именно, указать положение частицы в пространстве, её скорость и направление перемещения.

Так как тела состоят из очень большого числа частиц, то данному макросостоянию системы отвечает колоссальное число различных микросостояний, так как при неизменном состоянии тела, например, его температуры и положение частиц, и скорость их движения, и направление перемещения непрерывно изменяются.

Общее число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы, называется термодинамической вероятностью его состояния w . Таким образом, величина w есть число различных способов реализации данного состояния системы.

В молекулярных системах число возможных расположений молекул огромно и быстро возрастает с увеличением количества частиц и размеров системы. Характеризовать состояние системы величиной w неудобно, так как значения w очень большие. Даже для системы, состоящей всего из 10 частиц, w имеет порядок 10^4 . Обычно приходится иметь дело с системами, содержащими 10^{23} и более частиц. Поэтому удобнее характеризовать состояние системы не самой вероятностью её состояния w , а величиной, пропорциональной её логарифму. Эта величина называется **энтропией**. Энтропия S связана с w уравнением, предложенным австрийским физиком Л.Больцманом в 1872 г.:

$$S = k \cdot \ln w \quad (1.11)$$

где k – постоянная Больцмана, равная отношению универсальной газовой постоянной R к постоянной Авогадро N_A :

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$

Уравнение (1.11), выражающее зависимость энтропии от числа микросостояний системы, называется уравнением Больцмана. Это уравнение позволяет теоретически рассчитать энтропию системы по числу возможных её микросостояний. Такие расчеты хорошо согласуются с экспериментально определенными значениями энтропии.

С повышением температуры интенсивность движения частиц, а следовательно, число микросостояний возрастает, поэтому увеличивается w и значит увеличивается энтропия S . Энтропия возрастает также при плавлении твердого вещества, кипении жидкости, расширении газа, растворении кристаллов, при химическом взаимодействии, протекающем с увеличением объема (например, увеличением количества газообразных веществ), то есть возрастает во всех случаях, когда в системе возрастает неупорядоченность (беспорядок). И, наоборот, все процессы, связанные с увеличением в системе упорядоченности (то есть уменьшением

беспорядка), сопровождаются уменьшением энтропии: охлаждение, конденсация, сжатие, кристаллизация из раствора, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема (например, полимеризация).

Таким образом, энтропия есть мера неупорядоченности (беспорядка) состояния системы или мера вероятности нахождения системы в данном состоянии – это молекулярно-кинетическое определение энтропии.

Частицам (молекулам, атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное состояние, при этом энтропия системы увеличивается.

Чем больше неупорядоченность системы, тем больше численное значение энтропии, а значит это состояние системы будет наиболее вероятным.

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру и обычно она относится к 1 моль вещества, поэтому выражается в Дж/моль•К. Энтропии веществ, как и их энтальпии образования, принято относить к температуре 298 К и давлению 101,3 кПа. Энтропию веществ при этих условиях обозначают S°_{298} и называют **стандартной энтропией**. Значения стандартной энтропии веществ сведены в справочные таблицы. Энтропии простых веществ (O_2 , H_2 и др.) не равны нулю и тоже приводятся в справочных таблицах. Энтропии веществ имеют сравнительно небольшие значения – порядка десятков или сотен Дж/моль•К. Подобно внутренней энергии и энтальпии, энтропия зависит только от состояния системы, то есть является функцией состояния. Но в отличие от внутренней энергии и энтальпии могут быть определены абсолютные значения энтропии веществ, так как при температуре 0 К энтропии кристаллических веществ равны нулю.

Существуют некоторые закономерности в изменении энтропии веществ. Так, энтропия вещества в газообразном состоянии значительно больше, чем в жидком состоянии, а в жидком состоянии больше, чем в твердом состоянии (на 1 моль вещества). Например, $S^{\circ}_{298}H_2O(г) = 188,6$; $S^{\circ}_{298}H_2O(ж) = 70,0$; $S^{\circ}_{298}H_2O(т) = 44,1$ Дж/моль•К. При одинаковом агрегатном состоянии вещества энтропии тем больше, чем больше атомов содержится в молекуле, то есть усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии. Так, $S^{\circ}_{298}O_3(г) = 238,7$; $S^{\circ}_{298}O_2(г) = 205,0$; $S^{\circ}_{298}O(г) = 160,8$ Дж/моль•К. Это объясняется тем, что у атомарного кислорода (О) возможно только поступательное движение частиц; у молекул O_2 возможно и поступательное, и вращательное, и колебательное движение, а у угловых молекул O_3 набор вращательных и колебательных движений возрастает. Возрастание энтропии с усложнением молекул происходит также для жидких и твердых веществ.

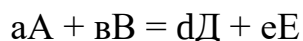
Энтропия вещества в аморфном состоянии больше, чем в кристаллическом (более упорядоченном) состоянии: для SiO_2

соответственно равны 46,9 и 42,8 Дж/моль•К. Чем больше твердость и жесткость вещества, тем меньше его энтропия. Например, для графита и алмаза стандартные энтропии соответственно равны 5,68 и 2,42 Дж/моль•К.

Используя табличные значения S°_{298} веществ, участвующих в данной химической реакции, можно на основании закона Гесса определить изменение энтропии реакции при стандартных условиях.

Изменение энтропии реакции равно разности между алгебраической суммой энтропий продуктов реакции и алгебраической суммой энтропий исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в химическом уравнении реакции.

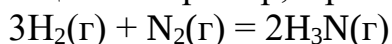
Так, для химической реакции в общем виде



изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S^{\circ}_{298} = (d \cdot S^{\circ}_{298, D} + e \cdot S^{\circ}_{298, E}) - (a \cdot S^{\circ}_{298, A} + b \cdot S^{\circ}_{298, B}) \quad (1.12).$$

Об изменении энтропии в химической реакции можно судить по изменению объема системы в ходе реакции. Например, в реакции



объем системы уменьшается ($\Delta V < 0$), поэтому энтропия тоже уменьшается ($\Delta S < 0$).

Энтальпийный и энтропийный факторы химического процесса

Любой процесс, в том числе и химическая реакция, протекает самопроизвольно, то есть без затраты энергии извне, если система при этом переходит из менее устойчивого состояния в более устойчивое. При протекании химической реакции одновременно действуют две **противоположные** тенденции: с **одной стороны** частицы за счет образования связей стремятся объединиться в более сложные частицы (например, атомы объединяются в молекулы, а молекулы в более крупные агрегаты), что приводит к выделению энергии и уменьшению энтальпии ($\Delta H < 0$); с **другой стороны** частицы стремятся разъединиться и в результате теплового движения беспорядочно распределиться по всему объему системы, что приводит к увеличению энтропии системы ($\Delta S > 0$). Каждая из этих противоположных тенденций, выражаемых величинами ΔH и ΔS , зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции (температура, давление, соотношение концентраций реагентов и др.).

Таким образом, **возможность и направление** самопроизвольного протекания химической реакции определяется действием двух прямо

противоположных факторов: энтальпийного фактора (ΔH) и **энтропийного** фактора ($T \cdot \Delta S$). Количественно оба фактора выражаются в единицах энергии (Дж или кДж). Чем выше температура T , тем больше произведение $T \cdot \Delta S$, то есть сильнее энтропийный фактор.

Если изменение энтальпии химической реакции $\Delta H < 0$, то **энтальпийный** фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в **прямом** направлении, а если $\Delta H > 0$, то энтальпийный фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в **обратном** направлении.

Если изменение энтропии химической реакции $\Delta S > 0$, а значит произведение $T \cdot \Delta S > 0$, то энтропийный фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в **прямом** направлении, а если $\Delta S < 0$, то $T \cdot \Delta S < 0$ и, следовательно, энтропийный фактор будет способствовать протеканию химического процесса в **обратном** направлении.

Энергия Гиббса как критерий самопроизвольного протекания химических процессов

Самопроизвольному протеканию химической реакции в **прямом** направлении способствует сочетание условий $\Delta H < 0$ и ΔS или $(T \cdot \Delta S) > 0$. При этом следует иметь в виду, что энтальпийный фактор ΔH обычно мало зависит от температуры, а энтропийный фактор $T \cdot \Delta S$ увеличивается с повышением температуры.

Если химический процесс протекает без изменения энтропии, то есть $\Delta S \approx 0$ (например, реакция нейтрализации происходит при смешивании очень разбавленных растворов HCl и KOH), то движущей силой самопроизвольного протекания этого процесса является уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$). Если же химический процесс протекает без изменения энтальпии ($\Delta H \approx 0$), то движущей силой этого процесса является энтропийный фактор, то есть процесс самопроизвольно может протекать в направлении увеличения энтропии ($T \cdot \Delta S > 0$).

Однако такие реакции осуществляются редко и большинство реакций сопровождается одновременным изменением как энтальпии, так и изменением энтропии ($\Delta H \neq 0$, $\Delta S \neq 0$). В этом случае действие обоих факторов (ΔH и $T \cdot \Delta S$) на возможность и направление протекания процесса учитывает изменение новой функции состояния – энергии Гиббса, названной в честь американского физика Д.Гиббса, который ввел эту функцию в термодинамику и использовал её в своих работах:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.13)$$

Энергия Гиббса (G) или изобарно-изотермический потенциал (или ради краткости изобарный потенциал) является **движущей силой** химических процессов, протекающих при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, а **изменение**

энергии Гиббса ΔG служит **критерием** самопроизвольного протекания изобарно-изотермических реакций (то есть реакций, протекающих при постоянной температуре и постоянном давлении), а именно:

при постоянстве температуры и давления в системе самопроизвольно может протекать только такая химическая реакция, в результате которой энергия Гиббса системы уменьшается, а изменение энергии Гиббса реакции $\Delta G < 0$.

Таким образом, изобарно-изотермические реакции протекают самопроизвольно в таком направлении, при котором энергия Гиббса уменьшается, то есть энергия Гиббса системы в исходном состоянии больше, чем в конечном состоянии.

Если для реакции $\Delta G < 0$, то данная реакция возможна в **прямом** направлении.

Если $\Delta G > 0$, то есть энергия Гиббса увеличивается, то при данных условиях самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении невозможно, и данная реакция возможна в **обратном** направлении.

Если $\Delta G = 0$, то наступило состояние термодинамического равновесия (для химической реакции – состояние химического равновесия), то есть изменение энергии Гиббса происходить не будет и $G_1 = G_2 = \text{const}$. При этом из уравнения (1.13) следует, что при наступлении равновесия, когда $\Delta G = 0$, энтальпийный и энтропийный факторы (ΔH и $T \cdot \Delta S$) компенсируют друг друга и справедливо равенство

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

Для химической реакции это равенство отвечает равновесию между исходными веществами и продуктами химической реакции, при этом скорости прямой и обратной реакции становятся равными.

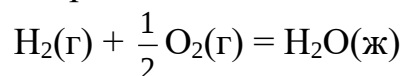
Таким образом, изменение энергии Гиббса ΔG реакции указывает:

- (1) на возможность протекания химической реакции при данных условиях,
- (2) на направление самопроизвольного химического процесса,
- (3) на предел протекания химического процесса: чем отрицательнее значение ΔG , тем сильнее и глубже протекает реакция в прямом направлении, то есть дальше находится система от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособна и степень превращения исходных веществ в продукты реакции больше.

С помощью такого критерия, как ΔG реакции, можно определить также, как влияет на течение процесса температура, давление, варьирование концентрации реагентов, можно ли создать условия, при которых данное вещество может реагировать с другими веществами, можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении и др.

Необходимо отметить, что отрицательное значение ΔG реакции указывает лишь на **возможность** её протекания, а в действительности реакция может при этом не протекать. Если скорость такой реакции будет ничтожно мала, тогда она практически протекать не будет, хотя она возможна при данных условиях, так как $\Delta G < 0$. Такое положение часто

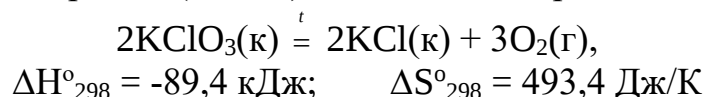
возникает при низких температурах. В этом случае для увеличения скорости реакции подбирают подходящий катализатор. Например, синтез воды из простых веществ возможен при стандартных условиях, так как стандартное изменение энергии Гиббса этой реакции



$\Delta G^\circ_{298} = -237$ кДж/моль, однако реально этот процесс при данных условиях не протекает, так как его скорость близка к нулю.

Учитывая уравнение (1.13), можно разобрать несколько частных случаев.

1. Если химический процесс протекает с уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$) и увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), то в этом случае и энтальпийный, и энтропийный факторы способствуют самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении. Подставляя данные условия в уравнение (1.13), получают, что ΔG всегда будет меньше нуля, то есть возможен химический процесс только в прямом направлении. Действительно, все экзотермические реакции, для которых $\Delta H < 0$, протекающие с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), являются необратимыми. Например,



2. Если оба фактора не способствуют протеканию реакции в прямом направлении ($\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$), то ΔG всегда будет больше нуля и возможно протекание реакции только в **обратном** направлении.
3. Если энтальпийный фактор способствует протеканию реакцию в **прямом** направлении ($\Delta H < 0$), а энтропийный фактор благоприятствует протеканию реакции в **обратном** направлении ($\Delta S < 0$), в этом случае ΔG реакции может иметь и положительное, и отрицательное значение, в зависимости от того, какое из слагаемых в уравнении (1.13) больше по абсолютной величине: ΔH или $T\Delta S$.

Реакция возможна в **прямом** направлении ($\Delta G < 0$), если $|\Delta H| > |T\Delta S|$, то есть возможность этой реакции определяется действием энтальпийного фактора, которое перекрывает противодействие энтропийного фактора.

4. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то есть факторы снова противодействуют, то возможность этой реакции, наоборот, определяется действием энтропийного фактора. Реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении ($\Delta G < 0$), когда энтропийный фактор перекрывает энтальпийный фактор, то есть $|T\Delta S| > \Delta H$. В этом случае повышение температуры будет благоприятствовать самопроизвольному протеканию реакции.

Подобно энтальпиям образования веществ используют энергии Гиббса образования веществ, которые применяются для расчета изменения энергии Гиббса химических реакций.

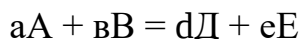
Энергия Гиббса образования вещества – это изменение энергии Гиббса реакции образования 1 моль вещества из простых веществ.

Обозначается $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ и относится к 1 моль вещества при стандартных условиях, обычно выражается в кДж/моль. При этом, стандартная энергия Гиббса образования простого вещества, устойчивого в стандартных условиях, равна нулю.

Для многих веществ $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ известны и сведены в справочные таблицы. Пользуясь табличными данными $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ веществ, участвующих в данной реакции, можно на основании закона Гесса рассчитать изменение энергии Гиббса реакции (или энергию Гиббса реакции) при стандартных условиях.

Стандартная энергия Гиббса реакции (стандартное изменение энергии Гиббса реакции) равна разности между алгебраической суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и алгебраической суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в химическом уравнении реакции.

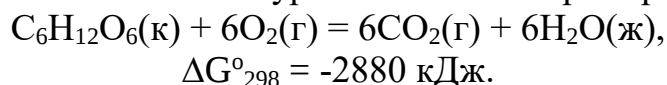
Для реакции, представленной в общем виде



стандартная энергия Гиббса определяется равенством:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = (d \cdot \Delta G^{\circ}_{f,D} + e \cdot \Delta G^{\circ}_{f,E}) - (a \cdot \Delta G^{\circ}_{f,A} + b \cdot \Delta G^{\circ}_{f,B}) \quad (1.14).$$

С помощью энергий Гиббса образования биогенных веществ на основе закона Гесса (уравнение 1.14) можно определять энергии Гиббса биохимических реакций и прогнозировать их протекание в живых организмах. Поэтому ΔG реакций может использоваться для энергетической характеристики химических превращений аналогично изменению энтальпии ΔH . Уравнения реакций, для которых указывается соответствующее этим реакциям изменение энергии Гиббса, также называются **термохимическими** уравнениями. Например:

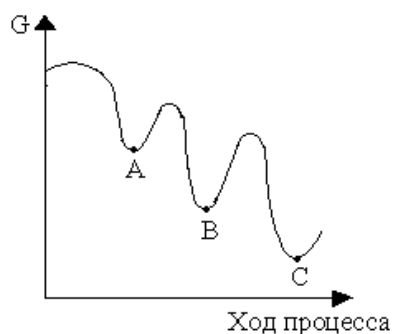


Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), называются **экзергоническими** реакциями. Реакции, в результате которых энергия Гиббса возрастает ($\Delta G > 0$), называется **эндергоническими** реакциями (такие реакции самопроизвольно протекать не могут).

Термодинамическая устойчивость химических соединений

Термодинамическая устойчивость химических соединений определяется численным значением энергии Гиббса. Химическое соединение с более низким значением энергии Гиббса (G) будет более устойчивым.

Например, рассмотрим систему (вещество или несколько веществ), которая подвергается изменению (например, химическому превращению).



Кривая, приведенная на рис.1.1., представляет зависимость энергии Гиббса системы от хода процесса. Устойчивому состоянию системы соответствуют точки минимума (A, B, C), так как в этих точках $\Delta G = 0$ и всякое незначительное перемещение в сторону отвечает возрастанию энергии Гиббса, то есть связано с затратой энергии извне, что противоречит определению самопроизвольного процесса.

Рис. 1.1. Изменение энергии Гиббса системы в произвольном процессе.

Очевидно, что в точках A, B и C будет различная степень устойчивости рассматриваемой системы. Наибольшей термодинамической устойчивостью система будет обладать в состоянии, соответствующему точке C, в которой значение энергии Гиббса G самое минимальное, и переход из этого состояния в другие состояния, которым отвечают более высокие положения минимума (точки A и B), требует затраты энергии извне, то есть процесс может протекать несамопроизвольно.

Таким образом, химическое соединение с более низким значением энергии Гиббса будет более устойчивым. Для любого кристаллического вещества самым устойчивым будет состояние, соответствующее идеально правильному кристаллу. Любые дефекты кристаллической решетки, вызванные условиями образования кристалла или последующей деформацией под действием внешних механических сил, уменьшают его устойчивость, так как это связано с затратой энергии и сопровождается возрастанием энтропии. Точно так же кристаллическое тело в **измельченном** состоянии, то есть обладающее большей поверхностью, менее устойчиво. В обоих этих случаях уменьшение устойчивости связано с возрастанием энергии Гиббса вещества. В таких состояниях (менее устойчивых) вещество обладает большей химической активностью и меньшей химической стойкостью. Выделение вещества в активной форме при данных условиях может самопроизвольно происходить только из более активных форм с еще большей энергией Гиббса. Например, такими

состояниями могут служить сильно пересыщенный раствор или переохлажденная жидкость.

Не следует думать, что если возможны различные направления изменений данного вещества и образование различных по устойчивости продуктов, всегда преобладающим будет то направление реакции, которое ведет к наиболее устойчивому продукту. В большинстве случаев скорость процесса зависит не столько от термодинамических параметров процесса (ΔH , ΔG), сколько от кинетических факторов. Поэтому очень часто химическая реакция ведет к образованию продукта, который по термодинамической устойчивости занимает промежуточное место между исходными веществами и возможными продуктами реакции, обладающими наибольшей устойчивостью в данных условиях.