**Практична робота №2**

**Термодинамічні розрахунки ймовірності протікання твердофазних реакцій у процесах спікання металургійної сировини**

До найважливіших величин, що характеризують хімічні системи, відносятся: внутрішня енергія *U,* ентальпія Н, ентропія *S* й енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) G. Всі ці величини є функціями стану, тобто залежать тільки від стану системи, але не залежать від способу, яким цей стан досягнутий.

При екзотермічних реакціях (тепло виділяється) внутрішня енергія системи зменшується *(AU<0).* Якщо внутрішня енергія системи зростає ( ) , то процес супроводжується поглинанням енергії із зовнішнього середовища (ендотермічні реакції).

Якщо в результаті хімічної реакції система поглинула тепло *Q* і зробила роботу *А*, то зміна внутрішньої енергії має такий вигляд *U = Q - А.*

Відповідно до закону збереження енергії, *U* залежить тільки від початкового й кінцевого станів системи, але не залежить від способу здійснення процесу (реакції). Навпроти, *Q* й *А* будуть розрізнятися залежно від способу здійснення процесу (функцією стану є тільки різниця *Q* й *А*, але не кожна з них окремо).

Якщо реакція протікає при постійному об’ємі ( *V =* 0, ізохорний процес), то робота розширення системи *(А = P\* V)* дорівнює нулю. Якщо при цьому відбуваються й інші види роботи, наприклад електрична, то *U = QV,* де *Qv -* тепловий ефект реакції (тобто кількість поглиненою системою теплоти), що протікає при постійному обсязі. Для екзотермічної реакції *Qv <* 0, для ендотермічної *Qv >* 0.

Для ізобарного процесу ( = 0), більше характерного для хімічних реакцій, зручніше користуватися не *U,* а *Н* = *U+P V.*

При постійному тиску *Н = U+P V .*

Якщо при цьому ніякі інші роботи не відбуваються, *Н = Q* , де *Q -*тепловий ефект реакції, що протікає при постійному тиску.

Стандартний стан речовини при даній температурі - його стан у вигляді чистої речовини при нормальному атмосферному тиску 101325 Па, або 760 мм.,рт.,ст. стандартні умови протікання реакції —> стандартні зміни відповідних величин *U0* і *Н0* [кДж].

Стандартна ентальпія реакції утворення 1 моля даної речовини із простих речовин звичайно виражається в кДж/моль.

Закон Гесса (1840р.): Тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від початкового й кінцевого станів речовин, що беруть участь у реакції, і не залежить від проміжних стадій процесу. Наслідок: Стандартна зміна ентальпії хімічної реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми стандартних ентальпій речовин, що утворилися, *[*аналогічно *для S й G].*

Направлення мимовільного протікання хімічних реакцій визначається спільною дією двох факторів: 1) тенденцією до переходу системи в стан з найменшою внутрішньою енергією (ентальпіею); 2) тенденцією до досягнення найбільш ймовірного стану, що може бути реалізовано найбільшим станом рівноймовірних способів (мікростанів).

Мірою першою (проявляється при всіх температурах однаковою мірою) тенденції є *H( U) -* зменшення яких сприяє мимовільному плину ізобарного процесу (екзотермічний процес).

Мірою другою (проявляється тим сильніше, чим вище температура) тенденції є *S* [Дж/мольК] = Qобр/T., *S = klg,* де k  *-* коефіцієнт пропорційності; *W -* число рівноймовірних мікроскопічних станів, якими може бути реалізований даний макростан.

*S* зростає з підвищенням температури, при переході від кристалічного стану в рідкий й далі в газоподібний; при збільшенні числа газових молекул у долі реакції.

У відмінності від ентальпії , ентропія утворення простої речовини не дорівнює нулю. Функція, що одночасно відбиває вплив обох тенденцій на напрямок протікання хімічних процесів називається енергією Гіббса: *G = H-TS,* характеризує максимальну роботу процесу.

Для ізобарно-ізотермічних процесів *G = Н* - *T S .*

При сталості температури й тиску хімічні реакції можуть мимовільно протікати тільки в одному напрямку, при якому енергія Гіббса системи зменшується *( G <* 0).

Використовуючи дані, що приводять у довідниках, по термодинамічних властивостях речовин можна розрахувати стандартна зміна цієї функції G0 = *Н - T S.* У принципі характеристику можна використати для оцінки термодинамічної ймовірності реакції. Однак до такої оцінки варто підходити з обережністю, тому що стандартні умови (25°С и 1 ат) не відповідають реакційним умовам протікання процесу, при яких значення °С може істотно відрізнятися від стандартного. Перерахування стандартних термодинамічних величин на інші вимагає відомостей про теплоємність речовин, що беруть участь у реакції.

Термодинамічна ймовірність - число мікростанів (мікророзподілів), якими може здійснюватися розглянутий макророзподіл.

Число мікророзподілів *N* часток по *п* станах (наприклад *N* часток в

n відсіках) виражається формулою  *W=* (1), де *N1,N2,...Nn -* число часток в

нервом, другому й n-ном стані (відсіку). Причому *N = N1+N2+...+Nn.*

Обчислимо термодинамічні ймовірності макростанів а, б, в, м, д, наведених на мал. 1.

W(а)= =90 ; W(б) = =60 ; W(в) = =20 ;

W(г) = =15 ; W(д) = =1.

Таким чином, найбільша термодинамічна ймовірність у рівномірного розподілу, воно може здійснюватися найбільшим числом способів.

Больцман показав, що ентропія системи *S* може служити характеристикою термодинамічної ймовірності даного стану системи *W.* Зв'язок між ними виражається рівнянням *S = Rln = kNaln (2) де R -універсальна газова постійна;*  Na-число Авогадро;

 *k =*  - постійна Больцмана.

Формула (2) ставиться до числа найкращих співвідношень, породжених науковою думкою [усього їх три, у тому числі формула Эйлера й формула Эйнштейна], що зв'язує простим співвідношенням величини, що володіють зовсім різним змістом, що ставляться до різних матеріальних сутностей [фізичні величини *S, R* з математичної *W].*

*S = Rln klg* =klg де *M* = lge*=* 0,4343 - модуль десяткового логарифма;

 *k к*оефіцієнт пропорційності. Число *е* є межа, до якого

прагне при необмеженому зростанні *n* ; *е =* 2,718.

Абсолютно достовірною характеристикою можливості протікання реакції в розглянутих умовах служить істина зміна енергії Гіббса *G*, зв'язане зі стандартною зміною G0 рівнянням ізотерми хімічної реакції. У загальному випадку знак *G* може не збігатися зі знаком *G0.*

Знак *G0* буде збігатися зі знаком *G* у двох випадках:

1. парціальний тиск учасників реакції мало відрізняється від стандартного значення;
2. *G0* більше, відносно за абсолютним значенням (практично більше 40 кДж).

Термодинамічну можливість протікання реакції варто відрізняти від практичної можливості, під якою мається на увазі протікання реакції з помітною швидкістю. Наявність кінетичних утруднень може стати перешкодою до проведення реакції з необхідною швидкістю.

**Контрольні питання**

**1.** Яким чином можна визначити можливість протікання хімічної
 реакції?

2. Як можна оцінити термодинамічну ймовірність протікання реакції?

1. Чим відрізняється термодинамічна можливість протікання реакції від практичної можливості?
2. Як можна розрахувати G (по яких формулах) і що ця величина
 характеризує?

1. Які фактори сприяють мимовільному протіканню хімічної
 реакції?
2. Як впливає на ці фактори температура?
3. Напишіть рівняння Больцмана й поясните його досконалість.
4. Як формулюється закон Гесса і який наслідок із цього закону?

Чому дорівнює тепловий ефект реакції при постійному тиску й при постійному обсязі?