

## ON A CERTAIN DIRECTION OF CHEMICAL REACTIONS

K. A. Altai, G. Baymukasheva, Zh. Zhanat, B. K. Kuspanova, R. Nasirov

Atyrau State University H. Dosmukhamedov, Kazakhstan.  
E-mail: Rnasirov.48@mail.ru

**Key words:** enthalpy, entropy, Helmholtz free energy, Gibbs free energy, standard terms and conditions.

**Abstract.** This article discusses the change in entropy and enthalpy at standard conditions, and the Gibbs equation can calculate the orientation of the chemical reaction.

УДК 536.775

## ХИМИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯЛАРДЫҢ ЖУРУ БАҒЫТЫН АНЫҚТАЙТЫН ЖАЙЛАР

Қ. А. Алтай, Г. Баймұқашева, Ж. Жанат, Б. Қ. Құспанова, Р. Насиров

Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан

**Түйін сөздер:** энтальпия, энтропия, Гельмгольц еркін энергиясы, Гиббстің еркін энергиясы, стандартты жай.

**Аннотация.** Мақалада химиялық реакциялар үшін стандартты жағдайда энтальпия және энтропия мәндерінің Гиббс тендеуі бойынша ( $P, t = \text{const}$ ) бір мезгілде есептей білу, реакциялардың журу жайын анықтауға өте керек екендігі сөз болады.

Жоғарғы оқу орындарында физикалық-химия пәнінен жылу динамикасы заңдарын химиялық процеске қолдану кезінде энтальпия және энтропия сияқты күй функциялары өзгерістерін түсінгеннен кейін, олардың химиялық реакция үшін бір мезгілдегі өзгерістерінің мәнін есептей білу қазіргі заманғы технологиялық процестерді түсінудегі практикалық маңызы өте зор.

Стандартты жағдайда берілген заттың энтальпия, энтропия мәндерін пайдаланып, химиялық реакцияларды жүргізбей-ақ, олардың журу бағытын есептеуге мүмкіндік аламыз. Ал, егер химиялық реакциялар кезінде энтропия өзгермесе, онда реакцияның журу бағыты энтальпияның өзгерісімен анықталады және реакция өзінен-өзі энталпияның кемуі бағытында жүреді. Егерде белгілі бір химиялық процесс жүрген кезде энергетикалық өзгеріс болмаса, онда химиялық реакцияның журу бағыты энтропияның өсуі бағытында өзінен-өзі жүреді.

Көпшілік жағдайда, химиялық реакциялар кезінде, жүйенің энергиясы мен ретсіздік мөлшері – энтропия бір мезгілде өзгереді [1-4].

Мін, осының негізінде  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  жағдайында жүйес күйінің жаңа функциясы болып табылатын  $F$  функциясы енгізілді және оны *еркін энергия* немесе *изохора-изотермиялық потенциал* деп атады. Бұл функцияны  $G$ . Гельмгольц ашты, сондықтан оның құрметтіңе *Гельмгольцтың еркін* немесе *айырылмайтын* энергиясы деп атайды. Сонымен  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  жағдайында бұл функция ішкі энергияны және энтропияны байланыстырады:

$$F = U - TS.$$

Ал оның өзгерісі:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

мұндағы  $T\Delta S$  – ішкі энергияның пайдалы жұмысқа айналмайтын бөлігі, сондықтан оны Гельмгольц кезінде айырылмайтын энергия деп атады.

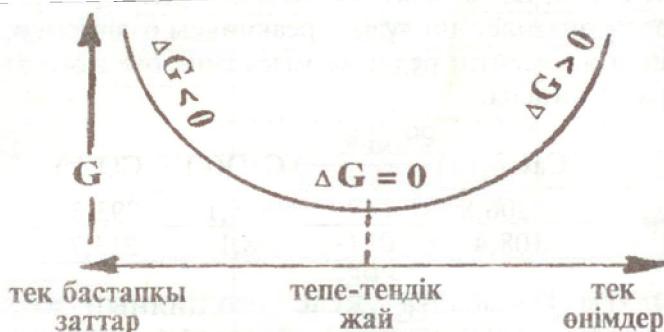
Ал  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  жағдайында  $G$ -функциясы енгізілді және оны еркін энергия немесе изобарлы-изотермиялық потенциал деп атады. Бұл функцияны ашқан Д. Гиббс, сондықтан оны Гиббстің еркін энергиясы деп атайды. Сонымен  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  жағдайында Гиббстің еркін энергиясы энтальпияны және энтропияны байланыстырады:

$$G = H - TS.$$

Ал оның өзгерісі:

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

Біз жоғарыда көптеген химиялық реакциялардың ашық ыдыста  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  жағдайында жүретіндігін білдік, ал мұндаидар реакциялардың жүру мүмкіндігін Гиббстің еркін энергиясы арқылы түсіндіруге болады. Химиялық реакциялар кезінде энтальпияның да және энтропияның да өзгерісін ескеретін Гиббстің еркін энергиясы бойынша, реакциялардың өздігінен журуі оның кемуі бағытында  $\Delta G < 0$  болады. Егер реакция жүйесі өзінің тепе-тендік жағдайына келсе (бұл газдар арасында және сұйық еріктіште жүретін реакциялар үшін де орындалады), онда  $G$  – өзінің ең төмен мәніне ие болады, ал оның өзгерісі  $\Delta G = 0$  болады (1-сурет). Ал өздігінен жүрмейтін процестер үшін оның мәні  $\Delta G > 0$  болады.



1- сурет –  $\Delta G$ -ге байланысты реакция бағытының өзгеру схемасы

Гиббстің теңдеуі негізінде реакциялардың жүру мүмкіндігінің негізгі заңдылықтарын көрсетуге болады:

1) егер  $\Delta H < 0$  және  $\Delta S > 0$  болса, онда  $\Delta G < 0$ . Бұл жағдайда химиялық реакция өздігінен жылу бөле жүреді;

2) егер  $\Delta H > 0$  және  $|\Delta H| < T\Delta S$  болса, мұнда сінірлетін жылу энтропияның өсуімен теңестіріледі. Реакция өнімдерінің газ түрінде түзілуі кезінде энтропияның өзгерісі ете көп болып, бұл эндотермиялық реакциялардың жүру мүмкіндігін анықтай;

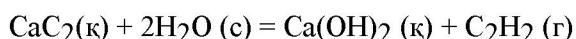
3) егер  $\Delta H > 0$  және  $|\Delta H| > T\Delta S$  болса, онда  $\Delta G > 0$  оң шамаға тең болып, химиялық реакцияның өздігінен жүру мүмкіндігі жоқ екендігі шығады;

4) егер  $\Delta G = 0$  болса, онда жүйе тепе-тендік күйде болады.

Осы айтылған болжамдарға тәмендегі мысалдар арқылы көз жеткізуге болады.

Мысалдар:

1. Өздігінен жүретін химиялық реакцияның мысалы ретінде кальций карбидінің сүмен реакциясын алуға болады:



|                      |       |        |        |        |
|----------------------|-------|--------|--------|--------|
| $\Delta H_{f,298}^0$ | -59,8 | -285,8 | -985,1 | -226,7 |
| $S_{298}^0$          | 70    | 70     | 33,4   | 200,8  |

Мәліметші кестеден бұл реакцияның бастапқы және оның өнімдерінің төменгі тұсына олардың стандартты жағдайдағы жай заттардан түзілу энталпиясы мәндерін жазамыз. Оны қалыпты жағдайда (298 K және 1 атмосфера)  $\Delta H_{f,298}^0$  деп белгілейді (мұндағы f-fomation – түзілу деген сөзді білдіреді). Бұның астына және  $S_{298}^0$  мәндерін мәліметші кестесінен ала отырып жазамыз, өйткені

оларда Гиббстің теңдеуінен  $\Delta G$  өзгерісін анықтау үшін өте қажет. Гесс заны негізінде бұл реакция кезіндегі жылу эффектісін төмендегіше анықтаймызы:

$$\Delta H = \sum m \Delta H_{f,298}^0 - \sum n \Delta H_{f,298}^0 = \Sigma -985,1 - 226,7 - \Sigma -59,8 - 2 \cdot 285,8 = -580,4 \text{ кДж/моль.}$$

өнімдер      бастапқы заттар

Ал, энтропия өзгерісі:

$$\Delta S = S_{\text{өнімдер}}^0 - S_{\text{бастапқы заттар}}^0 = 33,4 + 200,8 - (70 + 2 \cdot 70) = 24,2 \text{ Дж/моль.К}$$

болады, демек энтропия (заттың ретсіздігі) өседі.

Енді Гиббс теңдеуі көмегімен еркін энергия өзгерісін анықтаймызы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -580,4 - 298 \cdot 24,2 = -587 \text{ кДж/моль.}$$

Сонымен  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  болып, ал  $\Delta G$  өзгерісі теріс шамага тең болып тұр. Олай болса, ацетиленнің түзілуі реакциясы бөлме температурасында өздігінен жүретін реакция.

2. Өздігінен жүрмейтін реакция мысалына өте жоғары температурада  $\text{CaCO}_3$  ыдырауы жатады:

|  |         |        |        |
|--|---------|--------|--------|
| $\text{CaCO}_3(\text{k}) \rightarrow \text{CaO}(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{г})$ |         |        |        |
| $\Delta H_{f,298}^0$   | -1206,8 | -635,1 | -393,5 |
| $S_{298}^0$  | 108,4   | 38,1   | 213,7  |

Жоғарыдағы 1-мысалға үқсас реакцияның жылу эффектісін  $\Delta H = 178,2 \text{ кДж/моль}$  және энтропия өзгерісін  $\Delta S = 143,4 \text{ Дж/моль.К}$  анықтаймызы. Осылардың негізінде Гиббстің еркін энергиясы мынаған тең болады:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = 178,2 \text{ кДж/моль} - (298\text{K} - 0,143 \text{ кДж/моль.К}) = \\ &= 178,2 \text{ кДж/моль} - 42,9 \text{ кДж/моль} = 135,2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Бұл реакция үшін  $\Delta H > 0$ , ал оның абсолют шамасы  $|\Delta H| > T\Delta S$  болып тұр, демек  $\Delta G > 0$ , реакция нәтижесінде энтропия өсгенде, оның шамасы әлдекайда  $\Delta H$ -тан кіші болып тұр. Соңықтан кальций карбонатының ыдырауы  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{K}$ ) температурада өздігінен жүрмейді.

Екінші жағынан қандай температурада бұл реакция өздігінен жүре алады, егерде  $\Delta H$  және  $\Delta S$  шамалары температураға байланысты болмасын деп үйіфаралық. Бұл реакция өздігінен жүре алады, егерде  $\Delta G < 0$  болса немесе  $\Delta H - T\Delta S < 0$  болса. Соңғы теңдікті мына түрге келтірсек  $T\Delta S > \Delta H$  немесе  $T > \Delta H / \Delta S$ . Біздің жағдаймызда реакцияның өздігінен жүретін температурасы  $T > 178,2 \text{ КДж/моль} / 143 \text{ Дж/моль.К} > 178,2 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 143 \text{ Дж/моль.К} > 1106 \text{ K}$ . Бұдан реакцияның өздігінен журу температурасы 1106K.

3. Енді химиялық тепе-теңдікке температураның тигізетін әсерін қарастырайық.

Екі азоттың төрт тотығымен  $\text{N}_2\text{O}_4$  тепе-теңдікте болатын азоттың қос totығы толтырылған, бір-бірімен жалғастырылған екі колба алайық (2-сурет). Бұл тепе-теңдік төменгі қайтымды реакция нәтижесінде қалыптасады.

|   |       |       |  |
|---|-------|-------|--|
| $2\text{NO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$ |       |       |  |
| $\Delta H_{f,298}^0, \text{ кДж/моль}$                                  | 33,85 | 9,66  |  |
| $S_{298}^0, \text{ Дж/моль.К}$  | 240,2 | 304,3 |  |

Оның төменгі жағына реакцияның бастапқы және өнімінің астына термодинамикалық сипаттамаларын мәліметші кестені пайдаланып жазамыз. Азоттың қос totығы  $\text{NO}_2$  қара қоңыр тұсті газ, ал  $\text{N}_2\text{O}_4$  totығы түссіз, екеуінің қоспасы әрқайсысының мөлшерінде қарай түрлі тұсті, солғын сарыдан қара қоңыр тұске дейін болады.  $\text{NO}_2$  улы газ болғандықтан тәжірибелі тартпа шкафта жүргізу керек. Азоттың қос totығының балқу температурасы (-11,2°C) болып, ал молекуласы парамагнитті қасиетке ие болады [5]. Оны зертханада мысқа қойылтылған азот қышқылымен әсер етіп аламыз.

Гесс занын пайдаланып, стандарт жағдайдағы реакция жылу эффективтісін анықтайық

$$\Delta H = \Delta H_{\text{өнім}} - 2\Delta H_{\text{бастапқы зат}} = -58,0 \text{ кДж.}$$

Ле-Шателье принципіне сәйкесті температура жоғарылағанда тепе-тендік солға  $\text{NO}_2$  түзілуіне қарай ығысады, бұның нәтижесінде колбадағы газ қоспасы түсі қызыл қонырға ие болады және парамагнитті қасиеті өседі. Оны ЭПР қондырысында да бақылауға болады. Бұнда дара электрон тығыздығы азотқа локалданған, сондықтанда ол димер түзуге өте қабілетті. Ал, бұған керісінше температура төмендессе тепе-тендік онға  $\text{N}_2\text{O}_4$  түзілуіне қарай ығысады. Реакция бағыты Гиббстің еркін энергиясымен анықталады. Мәліметші кестеден алған мәліметті пайдаланып, энтропияның өзгерісін анықтаймыз

$$\Delta S = S_{\text{өнім}}^0 - 2S_{\text{бастапқы зат}}^0 = -176,5 \text{ Дж/моль·К.}$$

Энталпия мен энтропияның өзгерістерін біле отырып, 298К – температурадағы изобаралық (Гиббстың) патенциалды есептеуге болады

$$\Delta G_{298} = 58,0 - (-298 \cdot 0,176) = -5,4 \text{ кДж.}$$

Гиббс функциясының теріс мәні 298К температурада тепе-тендіктің онға, димердің үлкен концентрациясына қарай ығысатының көрсетеді. Бұл бағытта димердің түзілуіне байланысты ретсіздік (энтропия) азаяды. Енді газдар қоспасының тепе-тендік шарты орындалатын температуралық анықтайық, ол ушін  $\Delta G = 0$  болсын, онда

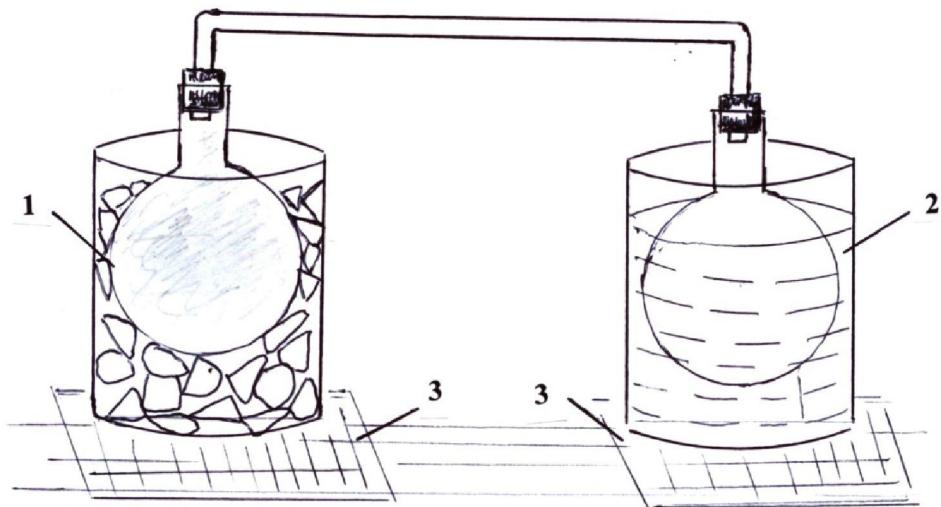
$$\Delta H = T\Delta S$$

$$T = \Delta H / \Delta S$$

$$T = -58,0 / 0,176 = 329 \text{ К} (55^\circ\text{C}).$$

$55^\circ\text{C}$  болатынын анықтаймыз. Міне осы температурада газ қоспасы тепе-тендікте болады.

Бұл алынған мәліметтерге тәжірибе жасапта көз жеткізуге болады. Ол үшін 2-суреттегі қондырығыны  $0^\circ\text{C}$  салқындағылған және  $100^\circ\text{C}$  ысытылған суға салып  $\Delta G_{273}$ ,  $\Delta G_{373}$ -ті есептөндөр. Химиялық тепе-тендік әрбір ыдыста қалай ығысады?



2-сурет – Химиялық жүйедегі тепе-тендікті зерттеуге арналған қондырығы:

1 – мұз салықтары; 2 – қайнатылған су; 3 – асбест торлары

Ле-Шаталье принципіне сүйене бақыланған құбылысқа түсінік беріндер.

**ӘДЕБИЕТ**

- [1] Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1975. – 397 с.
- [2] Насиров Р. Жалпы және анорганикалық химия. – Алматы: Фылым, 2003. – 359 б.
- [3] Кудряшева Н.С., Бондарева Л.Г. Физическая химия. – М.: Юрайт, 2012. – 340 с.
- [4] Савиткин Н.И., Авдеев Я.Г., Батраков В.В., Горичев И.Г. Физическая химия: сборник вопросов и задач. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2014. – 320 с.
- [5] Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Лаборатория знаний. – I-т. – М.: Бином, 2008. – 607 с.

**REFERENCES**

- [1] Balezin S.A., Erofeev B.V., Podobaev N.I. Osnovy fizicheskoy i kolloidnoy himii. M.: Prosveshhenie, 1975. 397 p.
- [2] Nasirov R. Zhalpy zhәne anorgnanikalyқ himija. Almaty: Fylym, 2003. 359 p.
- [3] Kudrjasheva N.S., Bondareva L.G. Fizicheskaja himija. M.: Jurajt, 2012. 340 p.
- [4] Savitkin N.I., Avdeev Ja.G., Batrakov V.V., Gorichev I.G. Fizicheskaja himija: sbornik voprosov i zadach. Rostov-na-Donu: Feniks, 2014. 320 p.
- [5] Grinvud N., Jernsho A. Himija jelementov. Laboratorija znanij. Vol. I. M.: Binom, 2008. 607 p.

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ НАПРАВЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

**К. А. Алтай, Г. Баймукашева, Ж. Жанат, Б. К. Куспанова, Р. Насиров**

Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Казахстан

**Ключевые слова:** энталпия, энтропия, свободная энергия Гельмгольца, свободная энергия Гиббса, стандартные условия.

**Аннотация.** В статье рассматривается изменение энтропии и энталпии в стандартных условиях, и расчет направленности химической реакции по уравнению Гиббса.

*Поступила 21.06.2016 г.*