

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична і колоїдна хімія

Лекція 2

Харків 2026

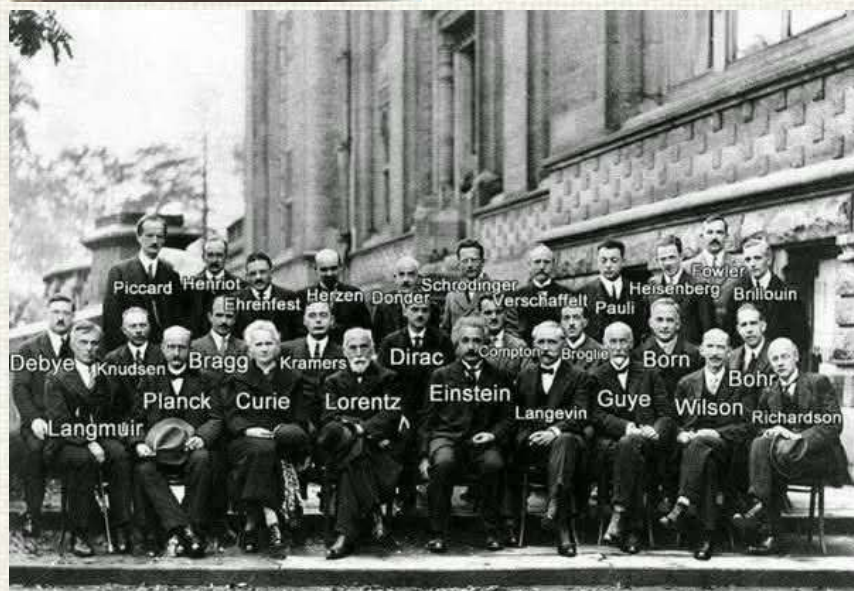
День міста



ЗМІСТ

1. *Хімічна термодинаміка : фундаментальні визначення*
2. *Перший закон термодинаміки*
3. *Фізичний сенс величин*
4. *Робота розширення в різних термодинамічних процесах*
5. *Термохімія*
6. *Тепловий ефект реакції*
7. *Закон Гесса*
8. *Висновки з закону Гесса*

Інформаційне забезпечення : класика і сучасність



Найрозумніше фото в світі: 29 фізиків, з них -19 лауреатів Нобелівської премії

Remember : Хімічна термодинаміка. Базові визначення

- **Хімічна термодинаміка** ставить завданням застосування законів термодинаміки до опису хімічних і фізико-хімічних явищ, зокрема:
 - Побудова теплового балансу процесу
 - Розрахунок фазових рівноваг
 - Розрахунок хімічних рівноваг.
- **Термодинамічна система** – сукупність матеріальних тіл в обмеженому об'ємі в фіксований проміжок часу, які перебувають у взаємодії з навколишніми тілами і можуть обмінюватися з ними енергією і частинками.

Remember : Базові визначення

- Розрізняють **екстенсивні властивості** системи, кількісний вираз яких пропорційний масі, та **інтенсивні** – кількісна міра яких не залежить від маси. Саме цьому стан системи характеризують сукупністю її інтенсивних властивостей, які називають **термодинамічними параметрами стану**.

Головні параметри стану піддаються безпосередньому вимірюванню (температура, тиск, густина, концентрація, питомий та молярний об'єм), а інші розглядаються як функції головних (внутрішня енергія, ентропія, ентальпія...), тобто **термодинамічні функції стану**.

Хімічна термодинаміка. Базові визначення

Термодинамічні параметри стану характеризують лише поточний стан системи і не несуть інформацію про попередні стани. Саме цьому ***при переході системи від одного стану в інший зміна її властивостей не залежить від шляху переходу (процесу), а визначається лише початковим і кінцевим її станами, тобто термодинамічними параметрами у цих двох станах.***

- ***Термодинамічний процес*** — це будь яка зміна, що відбувається в термодинамічній системі і пов'язана зі зміною хоча б одного з її параметрів стану.

Базові визначення : Рівноважний і нерівноважний стан системи

- В **рівноважному стані** термодинамічні параметри в усіх частинах системи (в межах однієї фази) мають однакові значення і самодовільно в часі не змінюються. Запас вільної енергії системи при цьому мінімальний

Термодинамічні процеси поділяють на наступні :

- Рівноважні і нерівноважні;
 - Оборотні і необоротні;
 - Самодовільні і несамодовільні.
-
- **PS.** Рівноважні і оборотні процеси - **ідеальні** процеси; нерівноважні і необоротні - **реальні**.

Визначення

За умовами перебігу термодинамічні процеси поділяють:

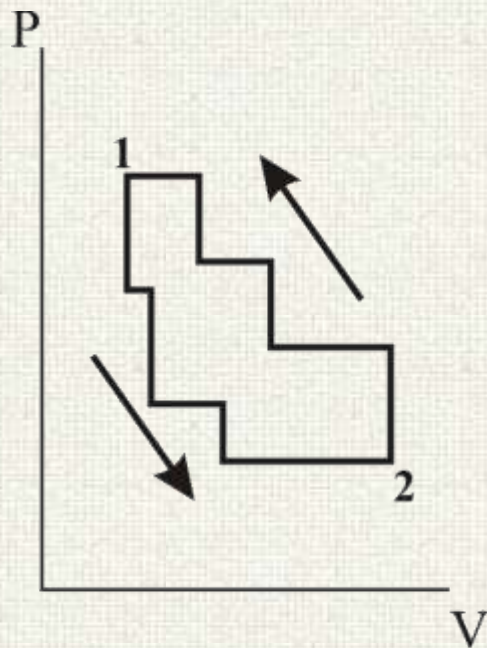
- **ізотермічні** ($T = \text{const}$)
- **ізобаричні** ($P = \text{const}$)
- **ізохоричні** ($V = \text{const}$)
- **адіабатичні** ($Q = \text{const}$) – без теплообміну з середовищем

- Будь-який процес зміни стану являє собою відхилення від стану рівноваги, тому процес, який протікає настільки повільно, що у системі в кожен мить встигає установитися рівноважний стан, називають **рівноважним**. У протилежному випадку він називається **нерівноважним**.

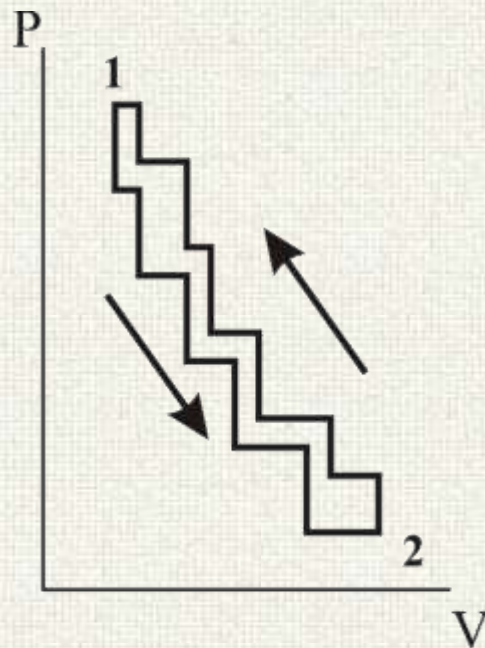
Рівноважний і нерівноважний процеси

Схеми ізотермічних процесів розширення газу:

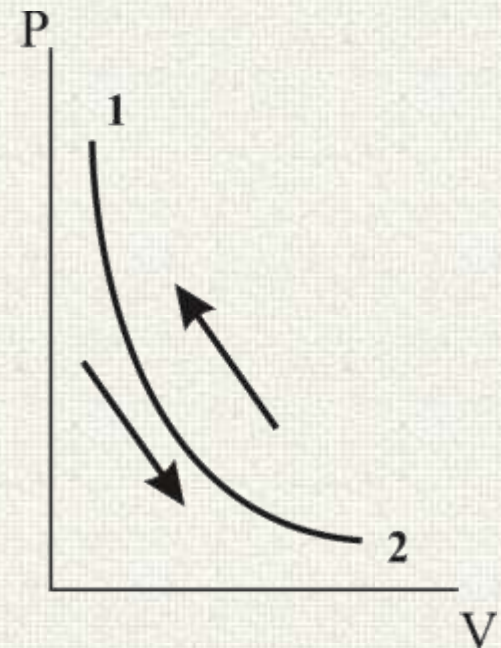
а, б – нерівноважні; в – рівноважні



а



б

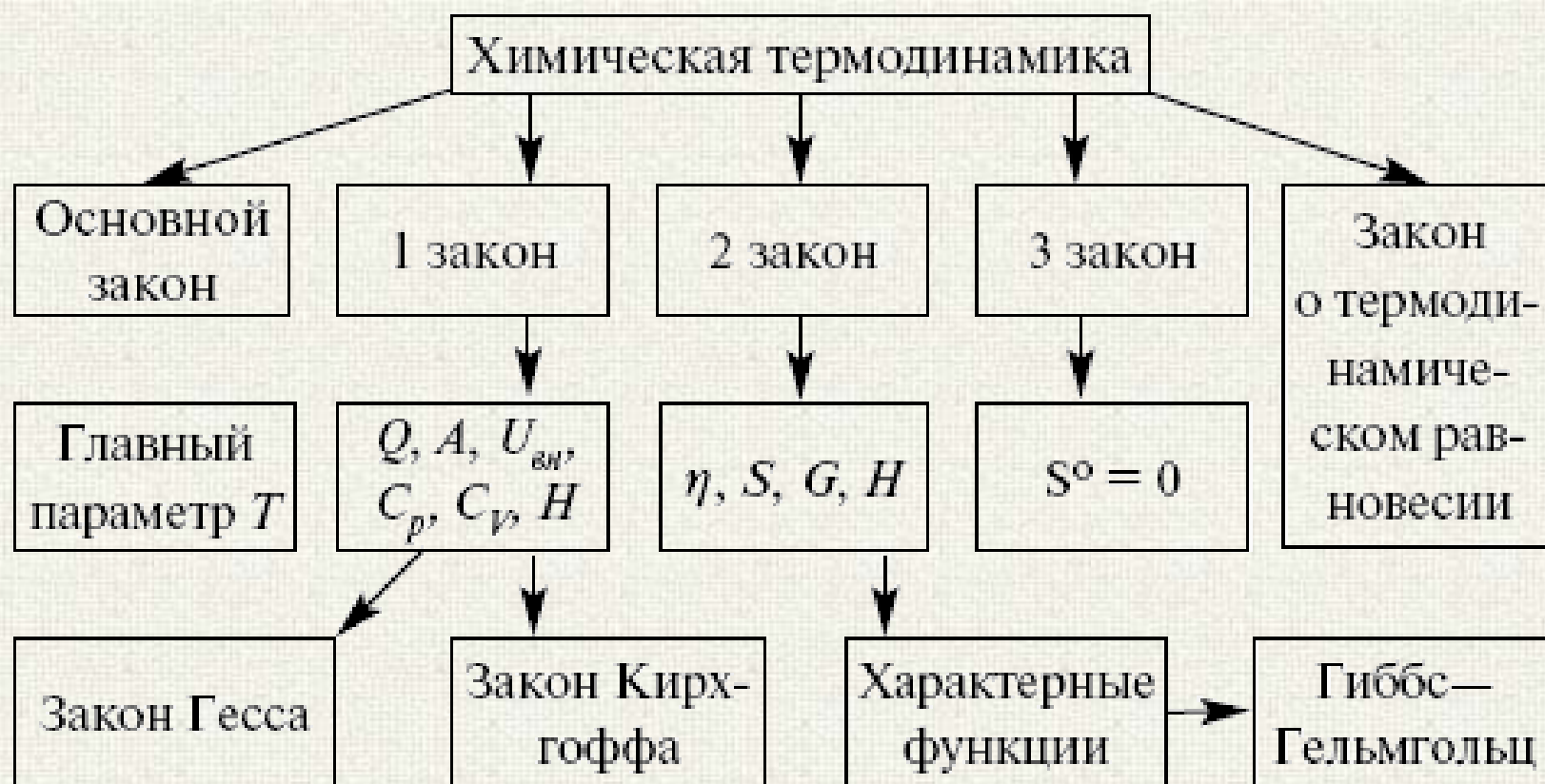


в

Термодинамічні процеси : визначення

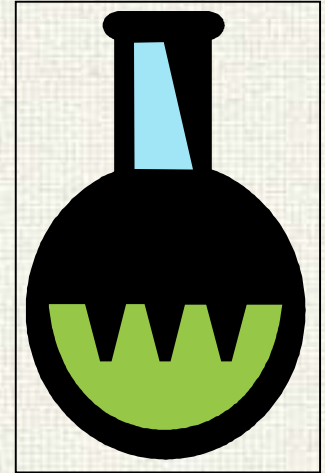
- **Оборотним** називають термодинамічний **процес**, який протікає через одні й ті ж рівноважні стани у прямому і зворотному напрямках так, що у системі не відбувається ніяких залишкових змін.
- Процеси, що не задовольняють цим умовам, називають **необоротними**. Оборотні процеси у чистому вигляді у природі та техніці не зустрічаються, оскільки реальні процеси завжди протікають з кінцевими швидкостями і з кінцевими різницями температур і у термодинамічній системі не встигають установлюватись рівноважні стани.
- **Самодовільний процес** перебігає без будь-якого зовнішнього впливу
- **Несамодовільний процес** перебігає під дією будь-якого зовнішнього впливу
Самодовільний процес наближують систему до рівноваги, тоді як несамодовільні – навпаки, віддаляють від цього стану.
- **Коловим** називають процес (**цикл**), внаслідок якого система, що проходить через ряд станів, повертається у вихідний.

Хімічна термодинаміка: структура



Перший закон термодинаміки

- **Перший закон термодинаміки** визначає енергетичний баланс на межі гіпотетичної (уявної) оболонки, якою термодинамічна система відокремлена від оточуючого середовища при розгляданні потоків вихідної і кінцевої енергії.
- Елементами балансу є *внутрішня енергія (U)*, *робота (A)* і *теплота (Q)*. Підставою для складання балансу служить покладений в основу **загальний закон збереження і перетворення енергії**, згідно з яким **енергія не зникає і не виникає, вона лише переходить з одного виду в інший у різних процесах**. Теплота, яка поглинається системою, витрачається на виконання системою роботи, або підвищення її внутрішньої енергії



$$Q = A + \Delta U.$$

Перший закон термодинаміки: варіанти формулювань

- Енергія ізольованої системи є сталою;
- Різні форми енергії переходять одна в іншу в строго еквівалентних співвідношеннях;
- Неможливо створити вічний двигун (perpetuum mobile) першого роду, який давав би можливість одержувати роботу, не витрачаючи на це енергії.

Емпіричне обґрунтування першого закону термодинаміки надано дослідженнями **Джоуля**, який показав, що завжди необхідна одна і та ж сама механічна робота, щоб нагріти певну кількість води на один градус. Цей результат становить **принцип еквівалентності Томсона** : якщо із термічних джерел одержується або внаслідок термічних ефектів витрачається одна і та ж кількість механічної роботи, то зникає або виникає одна і та ж кількість теплоти

$$\delta Q = dU + \delta A$$

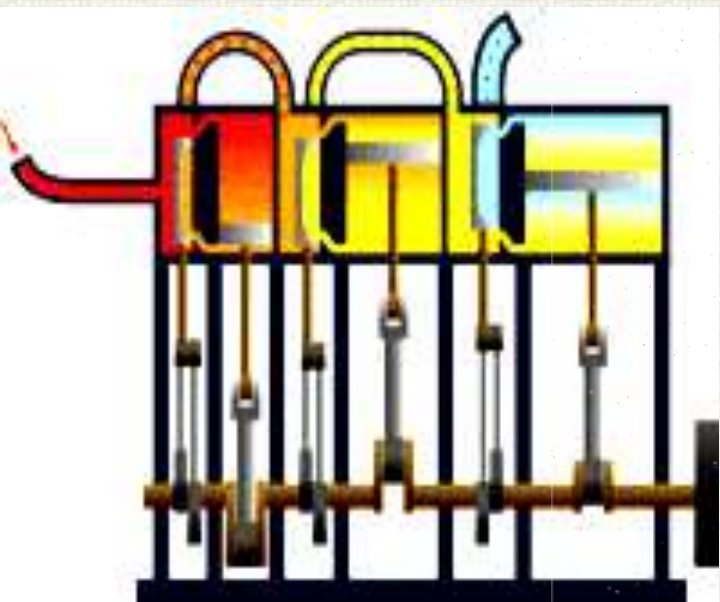
Перший закон термодинаміки: фізичний сенс

Хоча величини, які входять у рівняння першого закону термодинаміки, – внутрішня енергія, робота і кількість теплоти, – вимірюються одними і тими одиницями, фізичні поняття, що означають ці величини, суттєво розрізняються.

Внутрішня енергія – це сума потенційної і кінетичної енергій частинок, що складають дану систему, і являє собою енергію, яка накопичилась системою, тобто запас її енергії, а **робота і теплота** характеризують перенесення енергії, що надається системі або відбирається від неї в будь-якому процесі.

Перший закон термодинаміки

. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ



Тепловий двигун - типова термодинамічна система

"Признание принципа сохранения энергии образует единственный общий исходный пункт для всех претендующих на преимущество теорий".

М.Планк

Итак, Термодинамика –
Наука всех наук,
Прошу любить и жаловать,
Не счесть ее заслуг !

И в тишине дыхания,
И в грохоте ракет –
Во всем Термодинамика,
Ей равных в мире нет.

Мы с Первого Начала¹
Знакомство с ней начнем
И многое в Природе
Без трудностей поймем.

Сожгли мы, скажем, топливо,
И, выделив **тепло**,
Узнаем очень просто,
Куда оно пошло:

Во Внутренней Энергии²
Скопилась часть тепла,
Работу расширения
Другая часть дала.

И термины вот эти:
Работа и Тепло,
Истари обсуждались
Довольно горячо.

Что есть тепло³? Материя?
Так думали вообще,
То способ передачи
Энергии вообще.

Энергии движения
Молекул заводных
И их взаимодействия
В стихиях тепловых.

Я знаю, что нам проще
Иначе говорить:
О **Тепловой Энергии**
Привыкли мы судить.

Но **Теплоту** с **Энергией**
Нельзя отождествлять⁴,
Не стоит грех незнания
На душу принимать.

Внутренняя энергия – сумма кинетической и потенциальной энергии молекул вещества.

В своих работах С. Карно считал теплоту некой субстанцией, т.е. телом.

По этому поводу в книге П. Эткинса "Порядок и беспорядок в природе" сказано: "Особенно важно осознать и запомнить, что теплота – это отнюдь не одна из форм энергии, а название одного из способов передачи энергии".

Э.Г. Братута «Поэзия термодинамики»

Робота розширення в термодинамічних процесах

- Якщо з усіх чинників на систему впливає тільки постійний зовнішній тиск, то в такій системі має місце тільки робота розширення :

$$\delta Q = dU + pdV, \text{ оскільки } A = pdV$$

В залежності від умов перебігу процесу розрахунок роботи розширення надасть наступні результати:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Робота розширення в термодинамічних процесах

1. **Ізохорний процес**, $V=\text{const}$: $A_v=0, Q_v=\Delta U$

2. **Ізобарний процес**, $P=\text{const}$: $A_p=p\Delta V$

$$A_p=p(V_2-V_1)=R(T_2-T_1)$$

оскільки $pV_1=RT_1$, $pV_2=RT_2$

$$\delta Q = dU + pdV = d(U + pV) = dH; \quad U + pV = H$$

H – ентальпія (тепловміст), як сума 2 функцій стану, теж є функцією стану;

$$Q_p = \Delta H$$

Робота розширення в термодинамічних процесах

3. Ізотермічний процес, $T = \text{const}$:

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4. Адіабатичний процес, $Q=0$: $A = -dU$

$$dU = C_v(T_2 - T_1), A_q = C_v(T_1 - T_2)$$

Оскільки зміна теплоти дорівнює нулю, то в таких системах робота відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії, тобто система охолоджується.

Робота розширення в термодинамічних процесах

Тепловий ефект ізобаричного та ізохоричного процесів різняться на величину роботи розширення:

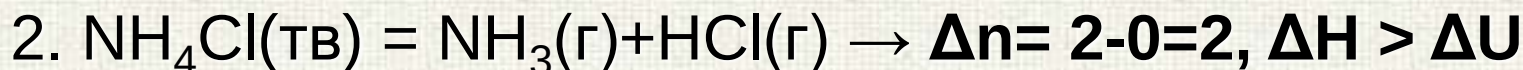
$$Q_p = Q_v + p\Delta V, \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

В конденсованих фазах, де $\Delta V \rightarrow 0$, робота розширення мала і $\Delta H \approx \Delta U$, в іншому разі $pV = nkT$, $p\Delta V = \Delta nkT$,

де Δn - зміна кількості молів газоподібної речовини

$\Delta H = \Delta U + \Delta nkT$, якщо **$\Delta n < 0$** і **$\Delta H > \Delta U$** , та навпаки...

Приклад: визначити співвідношення між ΔH та ΔU



$\Delta n = 2 - 2 = 0, \Delta H = \Delta U$

Термохімія

■ Загальні положення.

При хімічних перетвореннях відбувається зміна хімічних зв'язків, що призводить до перерозподілу енергії між молекулами.

Загальним результатом такого перерозподілу енергії в системі є виділення або поглинання теплоти. **Вивченням теплот хімічних реакцій займається термохімія.**

Задачі термохімії:

експериментальне визначення теплових ефектів, їх порівняння і систематика, а також установлення закономірностей, що дозволяють визначити теплові ефекти процесів, в яких їх експериментальне визначення неможливе.

Теоретичне і практичне значення термохімії: знання теплових ефектів необхідне для розрахунків хімічних рівноваг, а в технологічній практиці теплові ефекти потрібні при складанні теплових балансів

Тепловий ефект реакції

- **Тепловим ефектом хімічної реакції (ТЕХР)** називають зміни ентальпії при сталому тиску або внутрішньої енергії при сталому об'ємі системи в розрахунку на стехіометричну кількість реагуючих речовин;
або інакше :
- **ТЕХР** - теплота, що виділяється або поглинається в результаті перебігу реакції в умовах $p = \text{const}$ (ΔU), або при $V = \text{const}$ (ΔH)

Закон Гесса. Визначення стандартних теплових ефектів хімічних реакцій

- Термохімія базується на двох законах – Гесса і Кірхгофа.

Г.Гесс у 1840 році, ще до того, як був сформульований Перший закон термодинаміки, відкрив **основний закон термохімії, названий законом сталості сум теплоти:**

тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції (від проміжних реакції), а залежить лише від виду та стану вихідних і кінцевих речовин.

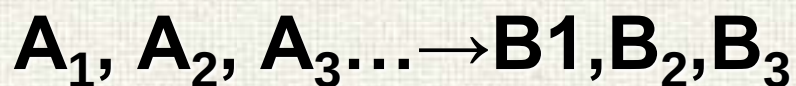
- Цей закон дозволяє розрахувати невідомий тепловий ефект реакції, якщо відомі теплові ефекти інших реакцій, в яких беруть участь ті ж речовини, що і означені.



**Герман Іванович Гесс
1802 - 1850**

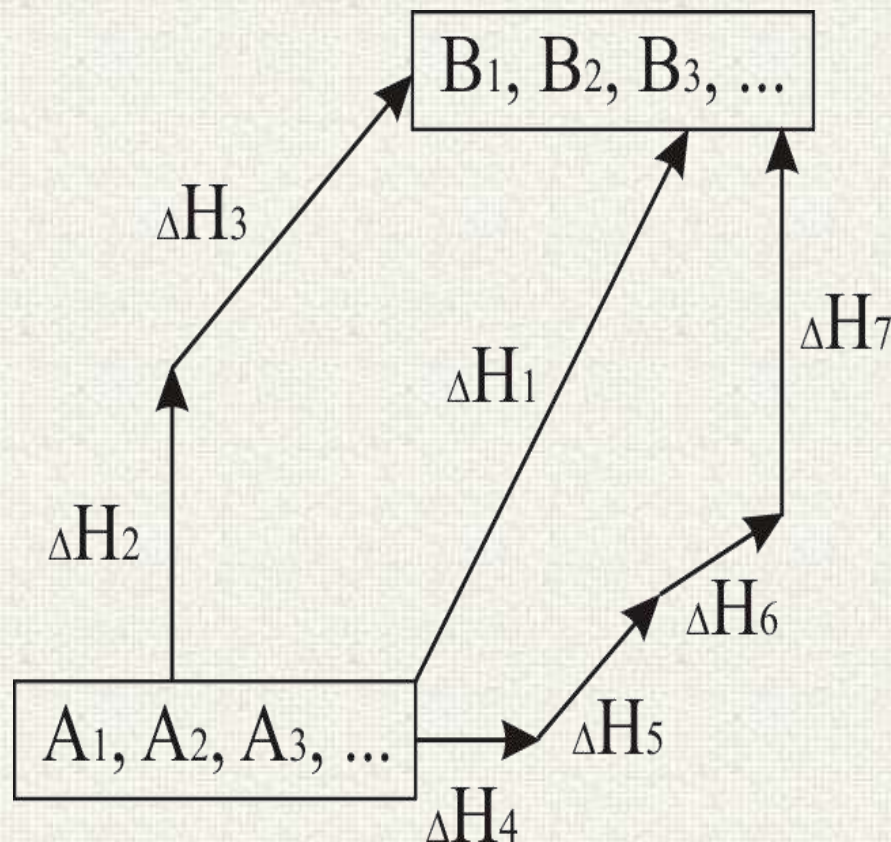
Ілюстрація закону Гесса

Закон Гесса стверджує,
що теплові ефекти
реакції



пов'язані між собою
співвідношенням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7$$



Закон Гесса: висновки

- Закон Гесса має велике значення, бо дозволяє визначити теплові ефекти реакцій без їх експериментального проведення. Це важливо для реакцій, що не проходять однозначно і до кінця, а також для реакцій, що відбуваються за високих температур і тисків. В таких випадках користуються законом Гесса і його висновками:

1. Теплові ефекти прямої і зворотної хімічних реакцій однакові за величиною та протилежні за знаком

$$\Delta H_1 = - \Delta H_2$$

2. Стандартний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі стандартних теплот утворення кінцевих речовин (продуктів) мінус алгебраїчна сума стандартних теплот утворення початкових (вихідних) речовин

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін.},i}^0 - \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч.},i}^0$$

Теплота утворення

- Закон Гесса дозволяє обчислити теплові ефекти процесів, для яких відсутні експериментальні дані. Це стосується не тільки хімічних реакцій, **але й процесів розчинення, випарювання, сублімації, кристалізації** та ін. При термохімічних розрахунках особливо значущі два види теплових ефектів: **ентальпія утворення та ентальпія згоряння сполук.**

Стандартна ентальпія утворення сполук є тепловим ефектом реакції утворення одного моля даної сполуки із простих речовин за стандартних умов: $T=298\text{ К}$, $P=0,1013\text{ МПа}$ (1 атм).

- **Стандартна ентальпія утворення** простих речовин (H_2 , O_2 , Ca , C та ін.) **дорівнює нулю.**
- *Наприклад,* стандартна ентальпія утворення ΔH_f карбонату кальцію – це тепловий ефект реакції



За стандартними ентальпіями утворення можна обчислити теплові ефекти багатьох хімічних реакцій із використанням правила, яке впливає із закону Гесса.

Закон Гесса: Висновок 1

- Закон Гесса дозволяє визначити теплові ефекти реакцій без їх експериментального проведення. Це важливо для реакцій, що не проходять однозначно і до кінця, а також для реакцій за високих температур і тисків. В таких випадках користуються законом Гесса і його висновками (**B**):

B1 : Стандартний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці алгебраїчних сум стандартних теплот (ентальпій) утворення кінцевих речовин (продуктів) і стандартних теплот утворення початкових (вихідних) речовин із урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін.},i}^0 - \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч.},i}^0$$

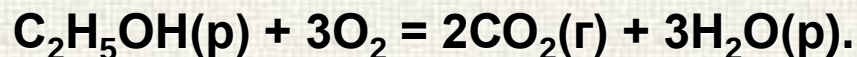
де – ΔH_{298}^0 : тепловий ефект реакції, $\sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін.},i}^0$ - сума теплот утворення продуктів, $\sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч.},i}^0$ - сума теплот утворення реактантів,
- n_i - стехіометричні коефіцієнти рівняння хімічної реакції.

Теплота згоряння. Висновок 2

з закону Гесса

Теплові ефекти хімічних реакцій за участю органічних речовин доцільно визначити за величинами теплот (ентальпій) згоряння.

- **Ентальпією згоряння** називають тепловий ефект реакції окиснення 1 моля даної сполуки киснем за стандартних умов з утворенням вищих оксидів елементів, що входять до складу цієї сполуки. Наприклад, стандартна ентальпія згоряння ΔH_c етилового спирту – це тепловий ефект реакції



Продуктами згоряння є CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ або $\text{H}_2\text{O}(\text{p})$, SO_3 та ін. Ентальпії згоряння вищих оксидів та інших продуктів згоряння, а також кисню беруть за нуль. За допомогою ентальпій згоряння можна також розрахувати теплові ефекти хімічних реакцій, використовуючи таке правило (**B2**):

Теплота згоряння. Висновок 2 закону Гесса

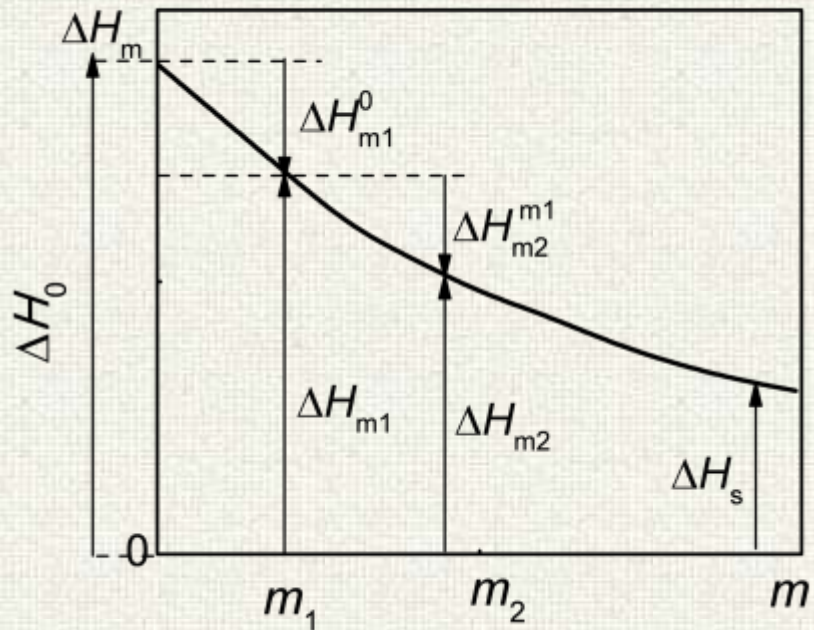


- **V_2** : Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум ентальпій згоряння вихідних речовин і ентальпій згоряння продуктів реакції з урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.

Теплові ефекти реакцій в розчинах

При термохімічних розрахунках реакцій в розчинах необхідно враховувати тепловий ефект (TE) розчинення хімічних сполук у даному розчиннику. Теплота розчинення залежить від концентрації сполуки – теплота, що поглинається або виділяється при розчиненні 1 моля речовини у такій кількості розчинника, щоб утворився розчин молярністю m називається **інтегральною теплотою**

розчинення ($\Delta H_0 - TE$ при розчиненні 1 моля в нескінченній кількості розчинника, $\Delta H_s - TE$ при утворенні насиченого розчину).



Залежність інтегральної теплоти розчинення від концентрації розчину