

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 3

Харків 2026

Харків



ЗМІСТ

1. *Теплота утворення*
2. *Теплота згоряння*
3. *Висновки з закону Гесса*
4. *Теплоємність речовин*
5. *Закон Кірхгофа*
6. *Залежність теплоємності від температури.*
7. *Інтегральна форма закону Кірхгофа*
8. *Змінення ентропії в фізичних процесах.*
9. *Зміна ентропії внаслідок перебігу хімічних реакцій.*
10. *Розрахунок абсолютного значення ентропії*

Remember: 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 реакцій, якщо відомі теплові ефекти інших реакцій, в яких беруть участь ті ж речовини, що і означені.



Герман Іванович Гесс
1802 - 1850

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: $T=298\text{ K}$, $P=0,1013\text{ МПа}$ (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

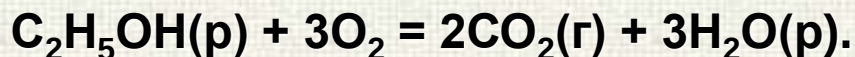
$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін.},i}^0 - \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч.},i}^0$$

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 , $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ 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

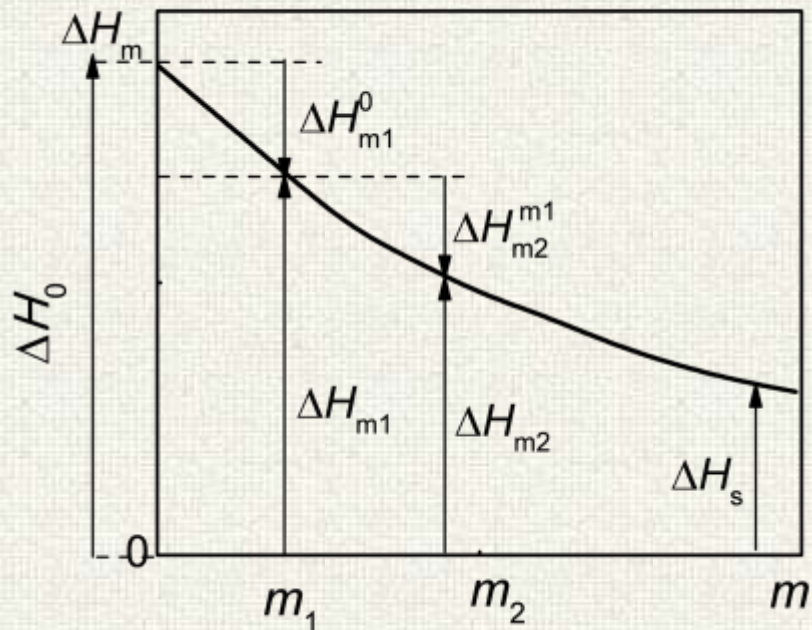


- ***B2*** : Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум ентальпій згоряння вихідних речовин і ентальпій згоряння продуктів реакції з урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.

Теплові ефекти реакцій в розчинах

При термохімічних розрахунках реакцій в розчинах необхідно враховувати тепловий ефект (**ТЕ**) 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 (ΔH_0 – **ТЕ** при розчиненні 1 моля в нескінченній кількості розчинника, ΔH_s – **ТЕ** при утворенні насиченого розчину).



Залежність інтегральної теплоти розчинення від концентрації розчину

Стандартні ентальпії утворення сполук при 298 К

Сполука	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Сполука	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Сполука	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
AgCl(s)	-127.068	CaO(s)	-635.09	KCl(s)	-436.747
AgN ₃ (s)	+620.6	CaCO ₃ (s)	-1206.92	KBr(s)	-393.798
Ag ₂ O(s)	-31.0	CuO(s)	-157.3	MgO(s)	-601.7
Al ₂ O ₃ (s)	-1675.7	Fe ₂ O ₃ (s)	-824.2	NH ₃ (g)	-46.11
Br ₂ (l)	0.0	HBr(g)	-36.4	NO(g)	+90.25
Br ₂ (g)	+30.907	HCl(g)	-92.307	NO ₂ (g)	+33.18
C(s), graphite	0.0	HI(g)	+26.48	N ₂ O ₄ (g)	+9.16
C(s), diamond	+1.895	H ₂ O(g)	-241.818	NF ₃ (g)	-124.7
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O(l)	-285.8	NaBr(s)	-361.062
CO(g)	-110.525	H ₂ O ₂ (l)	-187.78	NaCl(s)	-411.153
CO ₂ (g)	-393.509	H ₂ S(g)	-20.63	O ₃ (g)	+142.7
C ₂ H ₂ (g)	+226.73	HgO(s)	-90.83	SO ₂ (g)	-296.83
C ₂ H ₄ (g)	+52.26	I ₂ (s)	0.0	SO ₃ (g)	-395.72
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	I ₂ (g)	+62.438	ZnO(s)	-348.28
C ₆ H ₆ (l)	+49.03				

Теплоємність: класифікація

- **Теплоємність** – одна з найважливіших термодинамічних характеристик, що використовується при розрахунках теплоти процесів, теплових ефектів хімічних реакцій, теплових балансів металургійних процесів...

Теплоємністю називають величину, що показує, яку кількість теплоти треба надати одиниці маси речовини, щоб підвищити її температуру на один кельвін. Теплоємність позначається буквою C .

Теплоємність класифікують за **трьома ознаками**. **В залежності від маси речовини (мольна або питома), в залежності від процесу (ізобарна або ізохорна) і в залежності від температури (істинна або середня).**

Мольна (молярна) теплоємність (C) показує кількість теплоти, необхідної для нагрівання одного моль речовини на один кельвін, розмірність - Дж/(моль · К).

Питома теплоємність ($C_{\text{пит}}$) показує кількість теплоти, що потрібна для нагрівання одного кілограма речовини на один кельвін, Дж/(кг·К).

Співвідношення між мольною і питомою теплоємностями визначається рівнянням

$$C_{\text{пит.}} = \frac{C}{M}$$

де M – мольна маса речовини, кг/моль.

Теплоємність: вплив характеру процесу

- Теплоємність не є функцією стану системи, а визначається характером процесу. У прямому зв'язку з характером виробничих процесів найбільш корисною є **ізобарна теплоємність C_p** – тобто теплоємність при сталому тиску.
- Для теоретичних розрахунків користуються також **ізохорною теплоємністю (C_v)** – тобто теплоємністю при сталому об'ємі.

Для всіх речовин $C_p > C_v$, оскільки при $P = \text{const}$ частина теплоти витрачається на роботу проти сил зовнішнього тиску. Однак, для твердих і рідких речовин робота розширення мала і нею у практичних розрахунках нехтують. Виходячи з цього, а також враховуючи сенс понять мольної теплоємності і об'ємної роботи, можна одержати наступні співвідношення між ізобарною і ізохорною теплоємностями:

для газів $C_p = C_v + R$ (**формула Майєра**);

для твердих і рідких речовин $C_p \approx C_v$ (**рівняння Дебая**)

Співвідношення між C_p та C_v

- Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями можна встановити наступним чином:

- $$dH = dU + pdV$$

$$C_p dT = C_v dT + pdV,$$

$$p_1 V_1 = RT_1, \quad p_2 V_2 = RT_2 \quad p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$$

$$C_p dT = C_v dT + R dT.$$

$$C_p dT = (C_v + R) dT \rightarrow C_p = C_v + R$$

Істинна теплоємність

- Суттєвий вплив на теплоємність чинить температура. В залежності від температури, до якої відноситься теплоємність, розрізняють істинну і середню теплоємності.
- **Істинна молярна теплоємність (C)** – це теплоємність при певній температурі, яка дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти (δQ), яку необхідно підвести одиниці маси речовини, до нескінченно малої зміни температури системи (dT), що відбувається при цьому

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Оскільки при сталому тиску $Q_p = \Delta H$, а при сталому об'ємі $Q_v = \Delta U$, то

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{та} \quad C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

- Отже, **істинна ізобарна теплоємність** – це часткова похідна ентальпії за температурою при сталому тиску; **істинна ізохорна теплоємність** – це часткова похідна внутрішньої енергії за температурою при сталому об'ємі. Внутрішня енергія залежить лише від температури, тому часткові похідні в рівняннях слід замінити на повні

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad C_v = \frac{dU}{dT}$$

Середня теплоємність

На практиці користуються середніми теплоємностями ($\bar{C}$).

Середня теплоємність дорівнює відношенню кількості теплоти, наданої одиниці маси речовини (Q), до відповідної зміни температури, що при цьому відбувається.

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1} \quad \bar{C}_V = \frac{Q_V}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1} = \frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1}$$

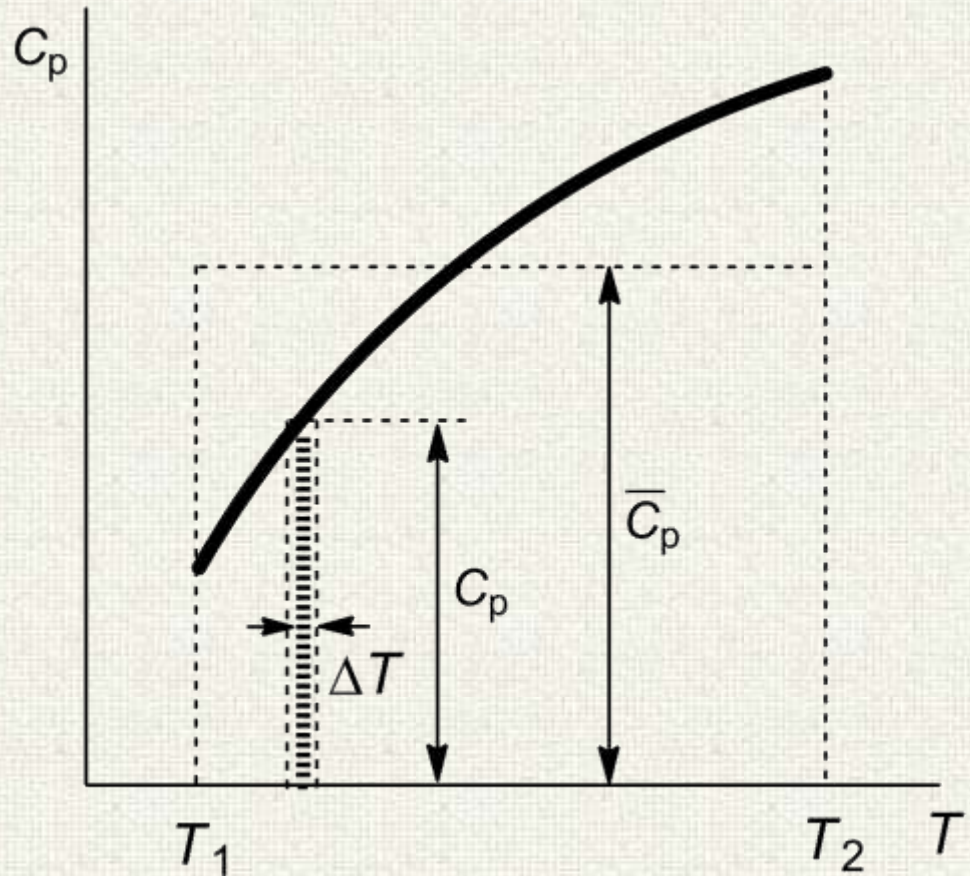
- Середня теплоємність постійна в інтервалі температур $T_1 \div T_2$. Співвідношення між істинною і середньою теплоємностями впливає з аналізу рівнянь

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad \rightarrow \quad \delta Q_p = C_p \cdot dT$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \delta Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad Q_{p, T_1 \div T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad \bar{C}_{p, T_1 \div T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT}{T_2 - T_1}$$

Середня теплоємність

- Співвідношення між середньою та істинною теплоємностями можна пояснити схемою, що відбиває графічний сенс інтегрування. Площа під криволінійною залежністю в межах від T_1 до T_2 наближено дорівнює площі прямокутника, обмеженого віссю абсцис, значеннями ординат температур та $\bar{C}_p$

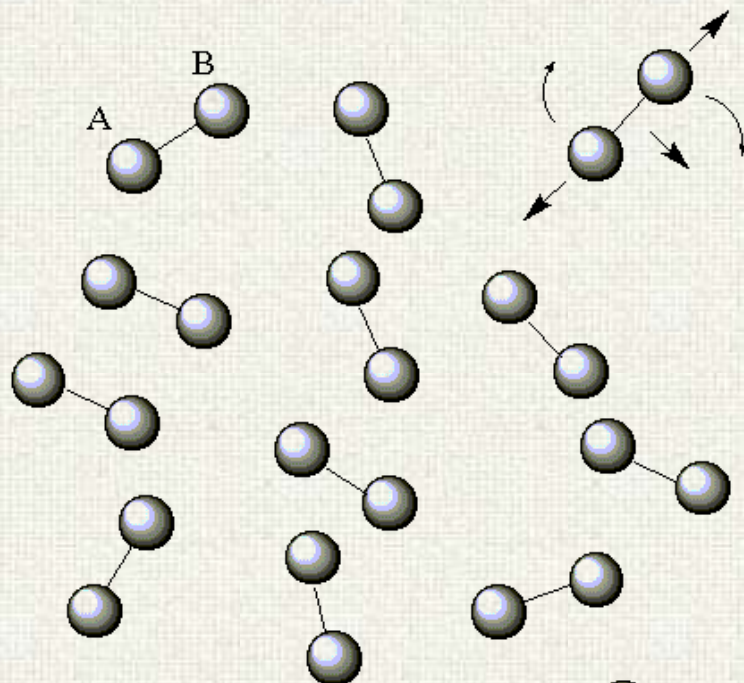


Теплоємності газів і твердих тіл

- В ідеальних газах взаємодія між частинками відсутня, тому вся теплота, що відповідає за підвищення внутрішньої енергії, іде на зростання кінетичної енергії.
- Молярну теплоємність ідеального газу при $V=\text{const}$ можна надати рівнянням:

$$C_v = C_p + C_o + C_k + C_e,$$

де C_i - теплоємності газу, пов'язані з поступальним, обертальним та коливальним рухом молекул і електронними переходами, відповідно. C_e - має місце тільки за високих температур ($T > 2000\text{K}$), тому її внеском нехтують.



Теплоємності газів

- За молекулярно – кінетичною теорією теплоємність, що припадає на одну ступінь свободи, дорівнює $R/2$ для одного моля газу.
- **Ступінь свободи** – число незалежних видів руху, на які може бути розкладений складний рух молекул.
- Оскільки молекули газу мають 3 поступальні ступені свободи, тобто можуть переміщуватись у просторі в 3 координатах, то молярна теплоємність газу, пов'язана з поступальним рухом, становить $3 R/2$.
- Для одноатомного ідеального газу маємо:
$$C_v = 3 R/2,$$
$$C_p = 5 R/2$$
- Молярна теплоємність газу, що складається з багатоатомних нелінійних молекул, і обумовлена обертальним рухом, також становить $3 R/2$, тому для молярної теплоємності нелінійних молекул газу:
$$C_v = 3 R + C_k,$$

а для лінійних $C_v = 5 R/2 + C_k$

Теплоємності твердих тіл

- Теплоємність твердих речовин з атомною кристалічною ґраткою можна обчислити за **рівнянням Дебая**:

$$C_v = C_D(x); x = \theta/T$$

де $\theta = h\nu/k$ – характеристична температура даного твердого тіла, h – стала Планка, k – константа Больцмана, ν – частота коливання атомів або іонів в кристалічних ґратках, $C_D(x)$ - функції Дебая, табульовані для різних $x = \theta/T$.

При підвищенні температури $x \rightarrow 0$, тому функція $C_D(x)$ і $C_v \rightarrow 3R$, за низьких температур виконується так званий **закон кубів Дебая**

$$C_v = aT^3$$

Теплоємність C_p для речовин з атомною кристалічною ґраткою:

$$C_p = C_v (1 + b C_v T/T_{пл})$$

Для визначення теплоємності кристалічних речовин застосовують **правило адитивності**, за яким молярна теплоємність складних речовин дорівнює сумі молярних теплоємностей елементів, що входять до їх складу.

Наприклад:

$C(\text{CaCO}_3) = C(\text{Ca}) + C(\text{C}) + 3/2 C(\text{O}_2) = 26.3 + 8.5 + 3/2 \cdot 29.4 = 79 \text{ Дж/моль К}$,
а експериментально встановлено значення 81,8 Дж/моль К.

Температурна залежність теплоємності

- В загальному вигляді температурна залежність теплоємності

$$C_p = a + bT + cT^2 + c_1T^{-2}$$

- Для неорганічних речовин $C_p = a + bT + c_1T^{-2}$

- Для органічних речовин $C_p = a + bT + cT^2$

a, b, c, c_1 – коефіцієнти, що є індивідуальними для кожної сполуки (наведені в довідниках із розрахунку на 1 моль)

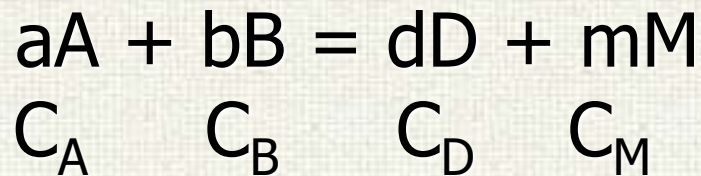
- **Приклад:** Розрахувати теплоємність CO_2 при $T = 400 \text{ K}$

$a = 44.14$, $b = 9.04 \cdot 10^{-3}$, $c_1 = -8.53 \cdot 10^5$.

$$C_{p,400} = 44.14 + 9.04 \cdot 10^{-3} \cdot 400 - 8.53 \cdot 10^5 \cdot 400^{-2}$$

$$C_{p,400} = 42.43 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Визначення зміни теплоємності в результаті перебігу хімічної реакції



$$\Delta C_{p,x.p.} = \sum n C_{p, \text{прод}} - \sum n C_{p, \text{реакт}}$$

$$\Delta C_{p,x.p.} = (dC_D + mC_M) - (aC_A + bC_B)$$

Приклад: $2\text{AgNO}_3(\text{т}) = 2\text{Ag}(\text{т}) + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p,x.p.} &= 2 C_{p,\text{Ag}} + 2 C_{p,\text{NO}_2} + C_{p,\text{O}_2} - 2 C_{p,\text{AgNO}_3} \\ &= 2 \cdot 25.48 + 2 \cdot 37.11 + 29.36 - 2 \cdot 93.05 \\ \Delta C_{p,x.p.} &= -31.56 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

Таким чином, сумарна теплоємність в результаті перебігу реакції зменшилась

Залежність теплового ефекту реакції від температури. Закон Кірхгофа

- Розглянемо залежність теплоти процесу від температури при $P = \text{const}$, коли система зі стану I переходить у стан II.

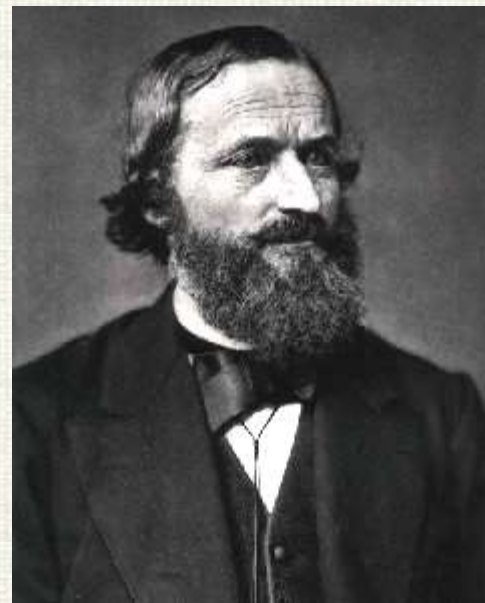
$$\Delta H = H_2 - H_1, C_p = dH/dT.$$

- $d\Delta H/dT = dH_2/dT - dH_1/dT = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p$

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p$$

$$d\Delta U/dT = \Delta C_v$$

- Ці рівняння носять назву **закона Кірхгофа у диференціальній формі**: температурний коефіцієнт процесу (теплового ефекту реакції, фазового переходу..) дорівнює зміненню теплоємності в результаті перебігу цього процесу.



Густав Кірхгоф
(1824-1887)

Залежність теплового ефекту реакції від температури

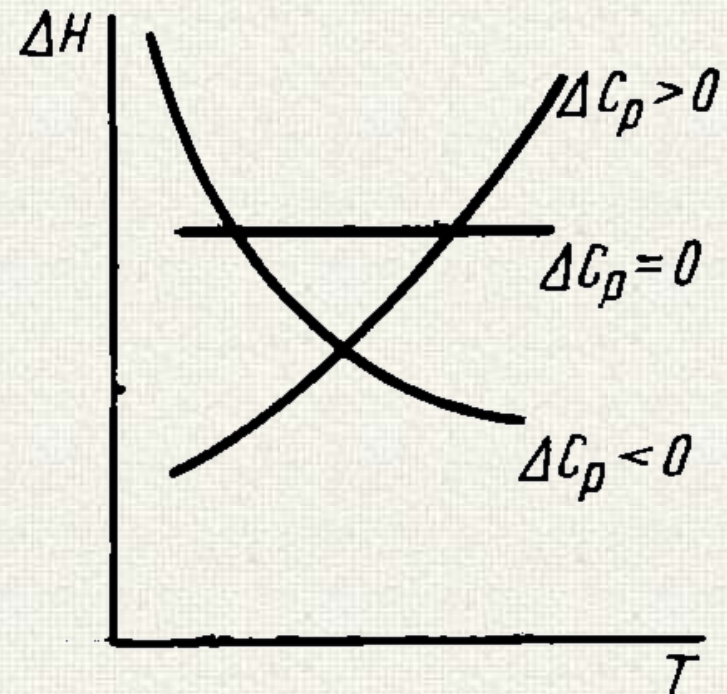
З наведених рівнянь витікає, що коли зміна теплоємності ΔC_p за рахунок процесу позитивна, то тепловий ефект із зростанням температури також стає позитивнішим:

$$\Delta C_p > 0 \rightarrow (d\Delta H/dT) > 0$$

і навпаки,

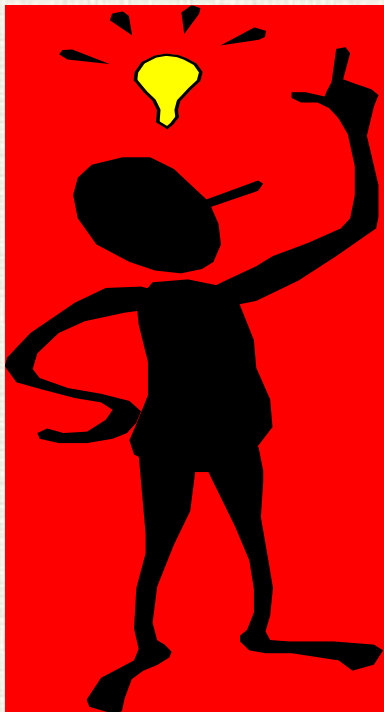
$$\Delta C_p < 0 \rightarrow (d\Delta H/dT) < 0$$

Якщо теплоємність під час процесу не змінюється, то тепловий ефект не залежить від температури.



Залежність теплового ефекту реакції від температури : **приклад**

- Розглянемо хімічну реакцію :



$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \left[k \frac{\partial \Delta H(K)}{\partial T} + d \frac{\partial \Delta H(D)}{\partial T} \right] - \left[n \frac{\partial \Delta H(N)}{\partial T} + m \frac{\partial \Delta H(M)}{\partial T} \right].$$

Одержане співвідношення являє собою також **рівняння Кірхгофа у диференціальній формі**.

Інтегральна форма закону Кірхгофа

- Для визначення теплового ефекту реакції ΔH_2 при T_2 , якщо відомий тепловий ефект ΔH_1 при T_1 рівняння Кірхгофа необхідно інтегрувати

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p \rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int \Delta C_p dT \text{ (від } T_1 \text{ до } T_2)$$

Закон Кірхгофа в інтегральній формі: Тепловий ефект реакції при будь-якій температурі (T_2) дорівнює тепловому ефекту цієї реакції при певній температурі (T_1) плюс **інтеграл Кірхгофа**.

Аналогічна залежність має місце і для теплового ефекту при сталому об'ємі, але при проведенні розрахунків треба звертати увагу, щоб в температурному інтервалі від T_1 до T_2 не було фазових переходів для речовин, що беруть участь у реакції.