



# ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

**Основы термодинамики.**

# План

- 1. Основні поняття хімічної термодинаміки.

Основные понятия химической термодинамики

- 2. Внутрішня енергія та робота. Перший закон термодинаміки.

Внутренняя энергия и работа. Первый закон термодинамики.

- 3. Ентальпія як міра енергетичного ефекту процесу.

Энтальпия – мера энергетического эффекта процесса.

- 4. Закон Гесса і наслідки з нього.  
Закон Гесса и его следствия.
- 5. Ентропія. Другий закон термодинаміки.  
Энтропия. Второй закон термодинамики.
- 6. Енергія Гіббса. Напрямок протікання хімічних процесів.  
Энергия Гиббса. Направление протекания химических процессов.

Термодинаміка вивчає закони взаємних перетворень різних видів енергії, стану рівноваги та їх залежність від різних факторів.

термодинаміка:

- Фізична (загальна);
- Технічна;
- Біохімічна;
- Хімічна.

Термодинамика изучает законы взаимных превращений разных видов энергии, равновесие и их зависимость от разных факторов

Термодинамика:

Физическая  
Техническая  
Биохимическая  
Химическая

# Хімічна термодинаміка

## Химическая термодинамика

дисципліна, що використовує математичний апарат та положення класичної термодинаміки для опису закономірностей перебігу хімічних реакцій та фазових переходів.

изучает превращения одних видов энергии в другие при протекании химических и физических процессов

# Термодинаміка вивчає

## Термодинамика изучает:

**переходи енергії з** однієї форми в іншу, від однієї частини системи – до іншої;

**енергетичні ефекти**, що супроводжують різноманітні хімічні і фізичні процеси, їх залежність від умов протікання процесу;

**можливість, напрямок і межі протікання** самочинних (без затрат енергії) процесів за заданих умов.

**переходы энергии** из одной формы в другую, от одной части системы к другой

**энергетические эффекты** разных химических и физических процессов;

**возможность и направление** самопроизвольного протекания процесса

# 1. Основні поняття **Основные понятия**

## **Термодинамічна система -**

сукупність тіл, що взаємодіють між собою і відмежовані від оточуючого середовища реальною або уявною оболонкою.



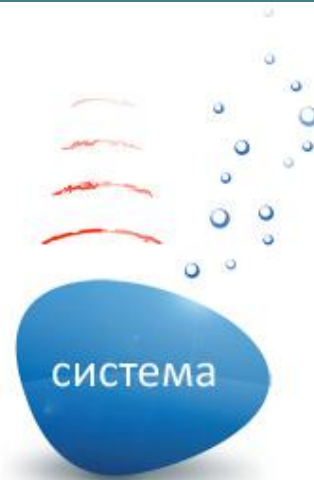
## **Термодинамическая система –**

тело или группа взаимодействующих тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой границей.



# Види систем

Відкриті - обмін і масою і енергією



Открытые - обмениваются и массой и энергией

Закриті - обмін тільки енергією



Закрытые – обмениваются только энергией

Ізольовані - немає обміну



Изолированные – нет обмена





# Фаза

сукупність усіх  
однорідних частин  
системи, що мають  
однакові властивості і  
відокремлені від інших  
частин системи  
поверхнею поділу

Однофазові системи –  
**гомогенні**

Багатофазові системи –  
**гетерогенні**

Совокупность  
однородных частей  
системы с одинаковыми  
свойствами, которые  
отделены от других  
частей системы  
границей

Однофазовые системы–  
**гомогенные**

Многофазовые системы–  
**гетерогенные**

# Термодинамічні параметри стану – Термодинамические параметры состояния

Параметри – це показники,  
що характеризують стан  
системи

***екстенсивні  
параметри*** -

залежать від кількості  
речовини в системі:  $m$ ,  $V$ ...

***інтенсивні параметри***

не залежать від кількості  
речовини в системі:  $P$ ,  $t$ ,  $\rho$ ...

Параметры – показатели,  
которые описывают состояние  
системы

**экстенсивные параметры**

зависят от количества  
вещества в системе

**интенсивные параметры**

не зависят от количества  
вещества в системе

# Процес -

Зміна одного чи кількох параметрів системи

Изменение одного или нескольких параметров системы

Процеси :

Процессы:

- Ізотермічні (при сталій температурі);
- Ізобарні (при сталому тиску );
- Ізохорні (при сталому об'ємі);

Изотермические  
(постоянная температура)

Изобарные  
(постоянное давление)

Изохорные  
(постоянный объем)

**ФУНКЦІЇ СТАНУ (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса)**

**Функции состояния (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса)**

Особливості Функцій  
Стану (ФС):

зміна ФС визначається її початковим і кінцевим станом і не залежить від шляху переходу системи від початкового стану до кінцевого – **Закон Гесса.**

Особенности функций  
состояния

изменение ФС определяется начальным и конечным состоянием – **Закон Гесса**

$$\Delta\text{ФС} = \text{ФС}_2 - \text{ФС}_1$$

# Энергия – способность совершать работу.



Вращательное движение

Колебательные движения

- I.  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl} \quad (-Q_1)$
- II.  $\text{Na} \rightarrow \text{Na} \quad (-Q_2)$
- III.  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^- \quad (-Q_3)$
- IV.  $e^- + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- \quad (+Q_4)$
- V.  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl} \quad (+Q_5)$

$$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NaCl} + Q$$

$$Q = -Q_1 - Q_2 - Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$Q > 0$$


## 2. Внутрішня енергія

### Внутренняя энергия

#### **ВНУТРІШНЯ**

#### **ЕНЕРГІЯ системи (U)**

– загальний запас енергії  
всіх частинок системи

але без врахування  
кінетичної  $E$  тіла в цілому  
і потенціальної енергії  
положення.

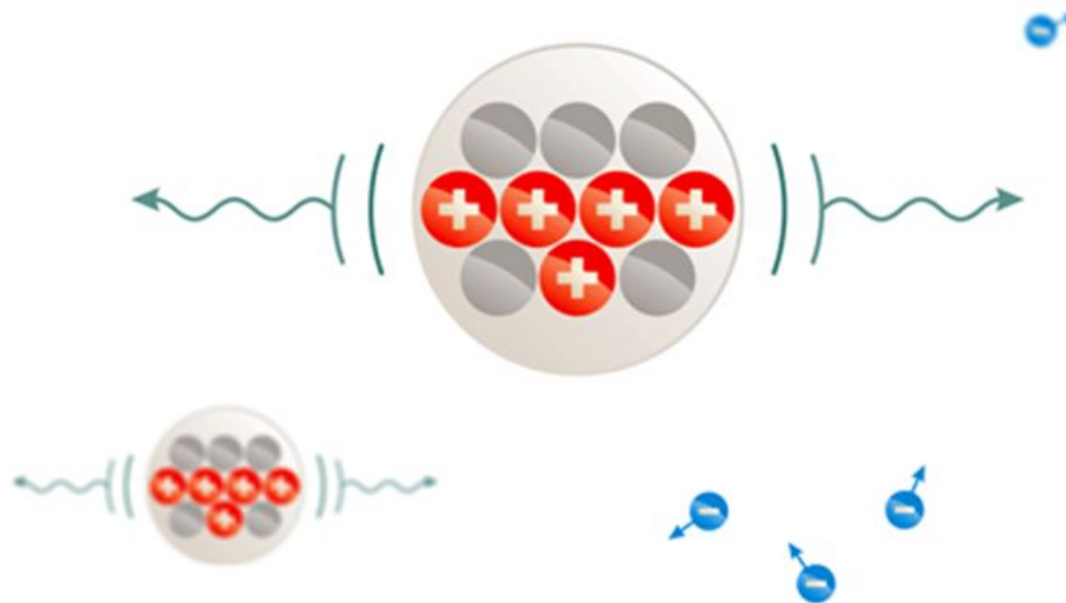
#### **ВНУТРЕННЯЯ**

#### **ЭНЕРГИЯ системы (U)**

общий запас энергии всех  
частиц системы.

Без учета кинетической  
энергии тела и  
потенциальной энергии  
положения

$$\Delta U = U_2 - U_1$$



Енергія атомних ядер і електронів – основа внутрішньої енергії системи

Энергия атомных ядер и электронов — основа внутренней энергии системы



# форми обміну енергією

## формы обмена энергией

1) **Робота** – спосіб передачі енергії пов'язаний зі змінною зовнішніх параметрів системи

$$A = P\Delta V$$

Передача енергії на макрорівні

**Работа А** — форма передачі енергії от одного тела к другому при упорядоченном перемещении частиц вещества



2) **Теплота  $Q$**  – спосіб передачі без змін зовнішніх параметрів (теплообмін).

Теплота  $Q$  – форма передачі енергії от одного тела к другому при наличии между ними разности температур

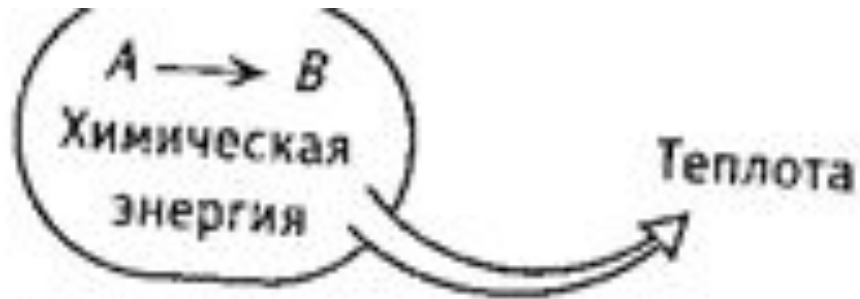


Форми передачі теплоти

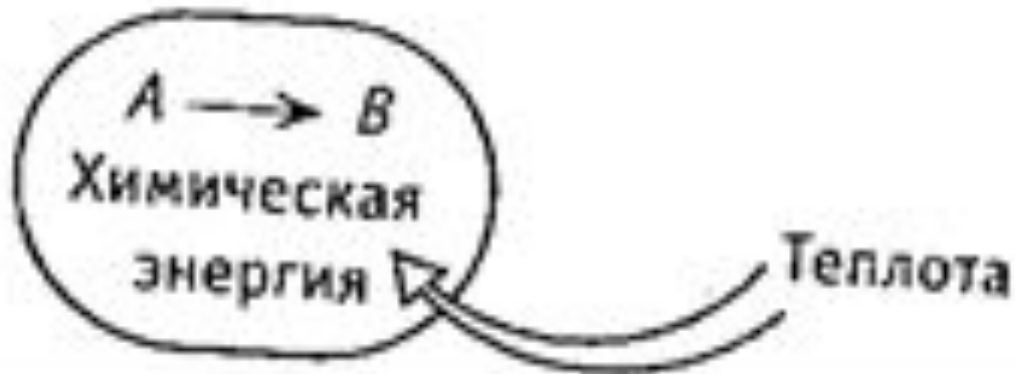
Передача енергії на мікрорівні – виділяється чи поглинається при переході з одного стану в інший

**Теплота і робота – функції процесу**

# Хімічні реакції



Екзотермічні



Ендотермічні

# Перший закон термодинаміки

## Первый закон термодинамики

- Теплота, яку отримує система витрачається на зміну внутрішньої енергії і на виконання роботи

Теплота, которую получает система расходуется на изменение внутренней энергии и на работу

$$Q = \Delta U + P\Delta V$$

# Ентальпія Н

характеризує теплові ефекти процесів при постійному тиску.

*Фізичний смисл Н: якщо система оточена пружним середовищем (газом, рідиною), то додатково до внутрішньої енергії, система має певний запас потенціальної енергії ( $p \cdot V$ ), що протидіє оточуючому середовищу і його прагненню стиснути систему*

характеризует  
тепловые  
эффекты  
процессов при  
постоянном  
давлении



# Стандартні умови стандартные условия

Порівняння енергетичних ефектів різних процесів проводять для рівної кількості речовин, частіше 1 моль, і при однакових умовах - стандартні умови:

- тиск 101325 Па (1 атм),
- температура 298 К (25 °С).

Тепловий ефект реакцій за стандартних умов позначають

$$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ або } \Delta H^{\circ}$$

Сравнение энергетических эффектов разных реакций проводят для 1 моль и при стандартных условиях:

давление 101325 Па (1 атм), температура 298 К (25 °С).

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях

$$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ или } \Delta H^{\circ}$$

# Стандартна ентальпія утворення стандартная энтальпия образования

тепловий ефект  
реакції утворення 1  
моля речовини з  
простих речовин при  
стандартних умовах  
(кДж/моль)

тепловой эффект  
реакции образования  
1 моль вещества из  
простых веществ при  
стандартных условиях

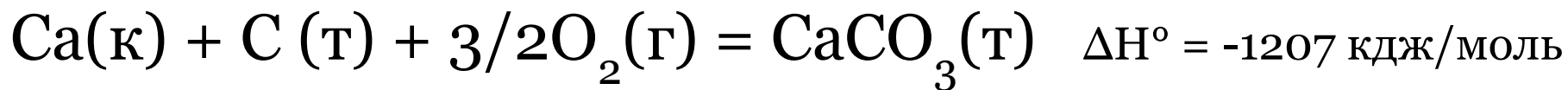
Стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю.

Стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю

***Проста речовина*** - це речовина, молекули якої складаються з одного виду атомів і знаходяться в агрегатному стані, стійкому при 25°C. Наприклад:

для  $O_2$ ,  $H_2$ , Fe, S...  $\Delta H^\circ_{\text{утв}} = 0$





Рівняння хімічної реакції з  
вказівкою теплового ефекту  
називають

**термохімічним рівнянням**

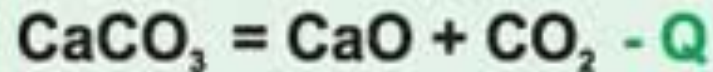
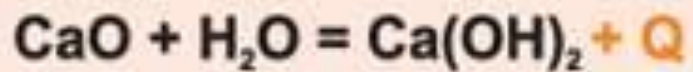
Уравнение в котором  
указывается тепловой  
эффект называется  
**термохимическим  
уравнением**

В **екзотермічних** реакціях  
теплота виділяється:  **$Q > 0$ ,**  
 **$\Delta\text{H} < 0$**

В **экзотермических**  
реакциях теплота  
выделяется:  **$Q > 0$ ,**  **$\Delta\text{H} < 0$**

В **ендотермічних** реакціях  
теплота поглинається:  **$Q < 0$ ,**  
 **$\Delta\text{H} > 0$**

В **эндотермических**  
реакциях теплота  
поглощается:  **$Q < 0$ ,**  
 **$\Delta\text{H} > 0$**



**ФАКТОРЫ,  
влияющие на  
ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ**

ПРИРОДА  
ВЕЩЕСТВ

МАССА  
ВЕЩЕСТВ

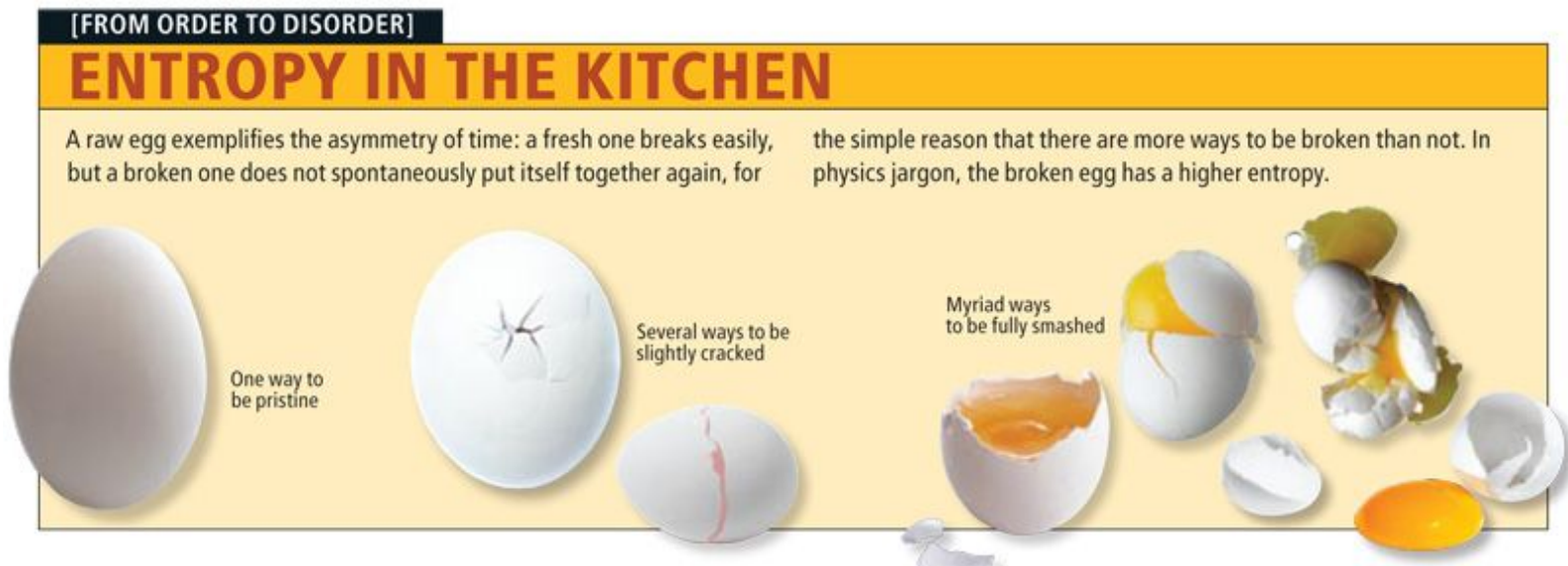
ТЕМПЕРАТУРА

АГРЕГАТНОЕ  
СОСТОЯНИЕ

АЛЛОТРОПНАЯ  
МОДИФИКАЦИЯ

# 3. Ентропія (S)- міра невідповідності, хаосу в системі.

## Энтропия (S) - мера беспорядка в системе



Ентропія зростає при фазових переходах типу:

т - р (плавлення),

р - г (випаровування).



Ентропія будь-якої речовини при стандартних умовах називається стандартною ентропією

энтропия любого вещества при стандартных условиях - стандартная энтропия

значення  $S^{\circ}_{298}$  [Дж/(К·моль)] наведено в довіднику:  
ПРИКЛАД:  $S^{\circ}$ , Дж/(К·моль)

$\text{H}_2\text{O}_{(к)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(р)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
39	70	189

Для всіх речовин, у тому числі для простих, що знаходяться в будь-якому агрегатному стані  $S > 0$ .

Для всех веществ (S)

## II закон термодинаміки

Р. Клаузіус 1850 р.

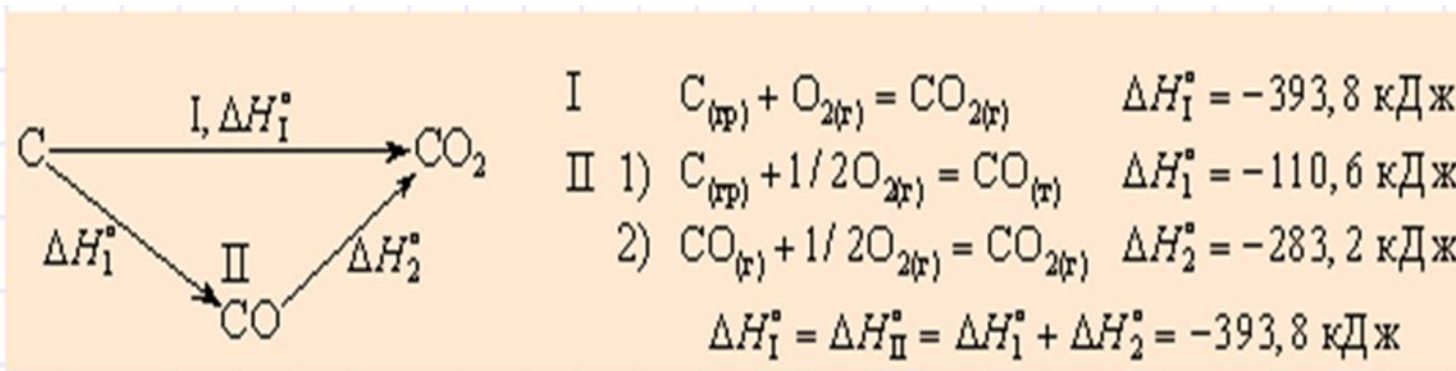
Будь-яка ізольована система представлена сама собі змінюється в напрямку такого стану, який характеризується більшим значенням ентропії

Любая изолированная система изменяется в направлении состояния с большим значением энтропии.

## 4. Закон Гесса:

**Тепловий ефект залежить тільки від стану вихідних і кінцевих продуктів, і не залежить від шляху процесу, тобто від числа і характеру проміжних стадій.**

**Тепловой эффект химической реакции зависит только от начальных веществ и продуктов, не зависит от пути перехода**



# Наслідки з закону Гесса

## следствия из закона Гесса

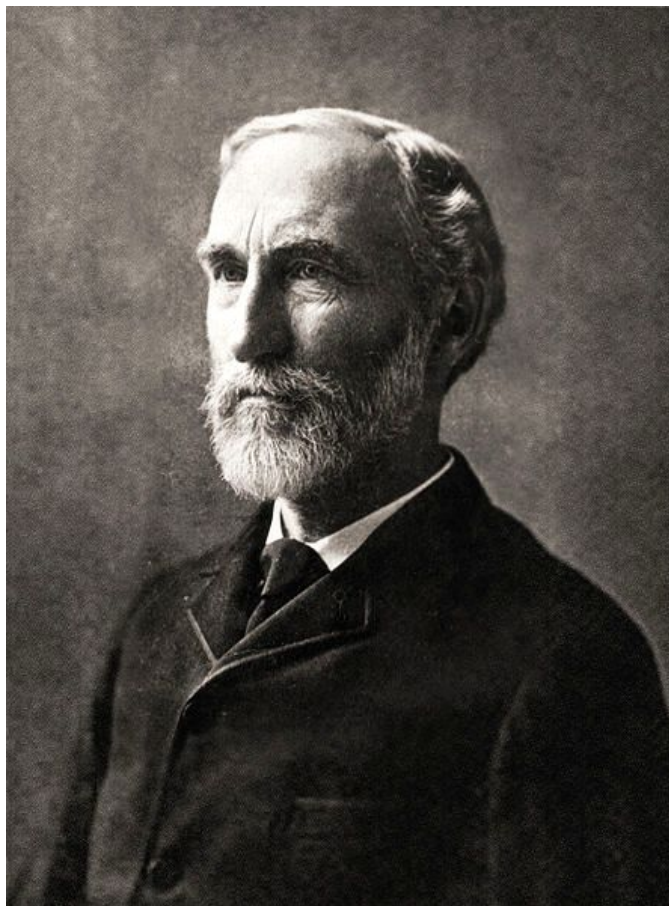
Тепловий ефект будь-якої реакції можна розрахувати, знаючи ентальпії утворення, або ентальпії згоряння всіх учасників реакції:

Тепловой эффект любой реакции можно определить, зная энтальпии образования или сгорания всех участников реакции

$$1. \Delta H = \sum n_i \Delta H_{\text{утв. продуктів}} - \sum n_i \Delta H_{\text{утв. почат. реч-н}}$$

$$2. \Delta H = \sum n_i \Delta H_{\text{згор. поч. реч-н}} - \sum n_i \Delta H_{\text{згор. продуктів}}$$

## 6. ЕНЕРГІЯ ГІББСА



- У 1901 Гіббса було нагороджено - Медаллю Коплі Королівського товариства Лондона, за те, що він був
- *«першим, хто застосував другий закон термодинаміки для вичерпного розгляду відносин між хімічною, електричною і термічною енергією і об'ємом зовнішньої роботи».*
- Ця цитата підсумовує найбільший науковий внесок Гіббса.



Для оцінки **можливості** протікання **хімічної реакції** було запропоновано **ізобарно-ізотермічний потенціал G**, який назвали енергією Гіббса.

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

Для определения **возможности** протекания **реакции** используют **изобарно-изотермический потенциал** (энергию Гиббса) **G**

**Самовільно  
протікають реакції -  
 $\Delta G < 0$ .**

Збільшення енергії  
Гіббса - ( $\Delta G > 0$ ) -  
свідчить про  
**неможливість**  
самовільного здійснення  
процесу в даних умовах.  
Можливий зворотний  
процес.

Якщо ( $\Delta G = 0$ ),  
система знаходиться в  
стані **термодинамічної**  
**рівноваги**.

**Самопроизвольно**  
**протекают**  
**реакции**  $\Delta G < 0$ .

$\Delta G > 0$  не возможна  
самопроизвольная  
реакция

$\Delta G = 0$   
Термодинамическое  
равновесие