

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра клінічної хімії та лабораторної діагностики  
Фізична та колоїдна хімія

**А. О. Ширикалова,  
Я. Ф. Бурдіна, Г. П. Косінська**

# **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ**

Навчально-методичний посібник

Одеса  
«Астропринт»  
2022

УДК 544.3  
Ш642

Автори:

**А. О. Ширикалова** — кандидат хімічних наук, доцент кафедри клінічної хімії та лабораторної діагностики Одеського національного медичного університету;

**Я. Ф. Бурдіна** — кандидат хімічних наук, доцент кафедри клінічної хімії та лабораторної діагностики Одеського національного медичного університету;

**Г. П. Косінська** — кандидат біологічних наук, асистент кафедри клінічної хімії та лабораторної діагностики Одеського національного медичного університету

Рецензенти:

**Р. С. Вастьянов** — доктор медичних наук, професор, завідувач кафедри загальної та клінічної патологічної фізіології, заслужений діяч науки і техніки України;

**Л. С. Годлевський** — доктор медичних наук, професор, завідувач кафедри біофізики, інформатики та медичної апаратури, заслужений діяч науки і техніки України

Друкується за рішенням предметної циклової комісії фармацевтичних дисциплін Одеського національного медичного університету (*протокол № 6 від 26.01.2022*)

**Ширикалова А. О.**

Ш642 Фізико-хімічні основи термодинаміки : навчально-методичний посібник / А. О. Ширикалова, Я. Ф. Бурдіна, Г. П. Косінська. — Одеса : Астропринт, 2022. — 52 с.

ISBN 978–966–927–818–0

Посібник призначений для підготовки до практичних занять з фізичної та колоїдної хімії для студентів фармацевтичного факультету. Методичні вказівки конкретизують навчальну інформацію і дозволяють перевірити якість її засвоєння в процесі розв'язання навчальних завдань.

УДК 544.3

© Ширикалова А. О., Бурдіна Я. Ф.,  
Косінська Г. П., 2022

ISBN 978–966–927–818–0

Тема № 1

## Основні поняття хімічної термодинаміки

### Актуальність теми

При проходженні біохімічних процесів тісно пов'язані між собою хімічні та фізичні явища, які вивчає фізична хімія. Вивчення курсу фізичної та колоїдної хімії дозволить майбутньому спеціалісту опанувати певний мінімум знань у галузі виготовлення, контролю якості та зберігання ліків, а також їх біотрансформації в організмі людини.

Від обміну енергії залежить метаболізм у живому організмі. Організми вбирають речовини, змінюють їх хімічний склад та синтезують нові сполуки. Усі хімічні реакції супроводжуються перетворенням хімічної енергії на інші види енергії (теплові, електричні, механічні і т. д.).

Закони термодинаміки встановлюють найважливіші термодинамічні співвідношення між змінами функцій стану і їх параметрами, що дозволяє сформулювати загальні умови рівноваги макросистем і визначити напрями самовільного процесу. Основні закони термодинаміки є загальними для усіх макросистем незалежно від природи часток, що утворюють їх, і характеру взаємодії між ними.

### Ціль заняття

Інтегрувати системні знання про предмет і завдання термодинаміки, термодинамічні системи, теоретичні принципи термохімії, функції стану систем; інтерпретувати основні поняття хімічної термодинаміки (внутрішня енергія системи, ентальпія, теплота і робота); на підставі законів термодинаміки вивчити взаємоперетворення різних видів енергії в хімічних і фізико-хімічних процесах, застосовувати закони і принципи термохімічних розрахунків

для формування цілісного підходу до вивчення хімічних і біологічних процесів.

#### **Студент повинен знати та вміти**

- *Правила виконання лабораторних робіт.*
- *Методи обробки експериментальних даних.*
- *Основні закони хімії.*

#### **Контрольні питання**

1. Предмет фізичної та колоїдної хімії. Методи фізико-хімічного дослідження.
2. Хімічна термодинаміка. Основні поняття і визначення.
3. Стан термодинамічної системи.
4. Термодинамічний процес.
5. Тепло і робота.
6. Внутрішня енергія. Перший закон термодинаміки.

*Основний етап заняття*

#### **Предмет фізичної та колоїдної хімії. Методи фізико-хімічного дослідження**

Фізична хімія є основним теоретичним фундаментом сучасної хімії, що спирається на такі важливі розділи фізики, як статична фізика і термодинаміка. Сучасному етапу розвитку фізичної хімії притаманні поглиблений аналіз загальних закономірностей хімічних перетворень на молекулярному рівні, широке використання математичного моделювання, вивчення надшвидких процесів, способів накопичення енергії в хімічних речовинах.

Закони та методи фізичної хімії мають велике значення для медицини, біології, фармації, харчової й текстильної промисловості та ін.

Головне завдання фізичної хімії – це передбачення часового ходу хімічного процесу й кінцевого результату (стану рівноваги) у різних умовах.

Колоїдна хімія нині – це самостійна галузь хімічної науки, що вивчає дисперсний стан речовин й поверхневі явища у дисперсних системах.

Сучасна колоїдна хімія розглядає широкий діапазон дисперсних систем – від грубодисперсних до високодисперсних, у тому числі ультрамікрогетерогенних колоїдних систем (наносистем) із частинками до 1 нм і питомими поверхнями, що досягають десятків і сотень  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

У фізичній хімії використовують три незалежних метода дослідження:

**Термодинамічний:** заснований на законі збереження й перетворення енергії й закону розсіяння енергії; дає точні співвідношення між енергією й властивостями системи, не вимагаючи при цьому будь-яких відомостей про будову молекул або механізм процесу.

**Статистичний:** ґрунтується на застосуванні до систем, що складаються з великої кількості частинок, що перебувають у хаотичному тепловому русі теорії ймовірності, вимагаючи знання механізму досліджуваних процесів.

**Квантово- механічний:** побудований на уявленні про двоїсту, корпускулярно-хвильову природу мікрочастинок, має значення для розрахунків хімічної рівноваги і хімічної кінетики.

#### **Хімічна термодинаміка.**

##### **Основні поняття і визначення**

**Термодинаміка** – це наука про переходи енергії, перетворення її з одного виду в інший та можливість таких перетворень.

Термін «**термодинаміка**» походить від грецьких слів *thermos* - тепловий і *dynamicos* - силовий.

**Хімічна термодинаміка** – це розділ термодинаміки, що вивчає взаємні перетворення різних форм енергії, що супроводжують хімічні та фізико-хімічні процеси, енергетичні ефекти хімічних процесів, дозволяє визначити можливість, напрям і глибину протікання хімічних процесів в конкретних умовах, а так само можливість розрахувати енергетичні характеристики речовин у рамках законів термодинаміки.

Хімічна термодинаміка застосовує положення та закони загальної термодинаміки для вивчення хімічних явищ. Сьогодні застосування термодинамічних методів для дослідження хімічних реакцій допомагає виявити реакції у системі, що розглядаються, при заданих температурі, тиску та концентраціях, які можуть проходити спонтанно (тобто без затрат роботи ззовні), яка межа спонтанного їх проходження і як належить змінювати умови, щоб процес проходив у потрібних напрямку та ступені. На основі термодинамічних методів можна визначити також максимальну кількість роботи, яка може бути одержана від системи, або мінімальну кількість роботи, яка необхідно затратити ззовні для здійснення процесу.

Разом з тим термодинамічні методи дозволяють визначити теплові ефекти різних процесів.

Хімічна термодинаміка має велике значення для теорії та практики фармації. Закони термохімії використовують при дослідженні енергетичних змін, що відбуваються в організмі під дією різних біологічно-активних та лікарських речовин.

У наш час термодинамічний метод дослідження є одним з найбільш надійних і ефективних методів вивчення обміну речовин і енергії.

Область термодинаміки, що вивчає біосистеми називають **біоенергетикою**. Енергія потрібна живій клітині, так як у ній безперервно синтезуються нові речовини, забезпечується транспорт речовин, виробляється теплота і виконується робота.

Одним із основних понять хімічної термодинаміки є поняття термодинамічної системи.

**Термодинамічна система** як об'єкт вивчення термодинаміки – це тіло або сукупність тіл, відокремлених від навколишнього світу уявною або дійсно існуючою оболонкою. Тіла, які оточують термодинамічну систему, називаються **зовнішнім або навколишнім середовищем**.

В залежності від характеру взаємодії з **навколишнім середовищем** розрізняють наступні типи термодинамічних систем:

➤ **відкрита** система обмінюється з довкіллям речовиною і енергією;

➤ **закрита** система обмінюється енергією, але не обмінюється речовиною;

➤ **ізольована** система позбавлена можливості обміну з довкіллям, як речовиною, так і енергією.

**Гомогенна система** - це система, всередині якої немає поверхонь, що відокремлюють одні частини системи від інших (суміші газів).

**Гетерогенна система** - це система, яка складається з двох або декількох частин, різних за фізичними властивостями або за хімічним складом та відмежованих поверхнями розподілу (лід та вода, рідина та її пара, дві рідини, які не змішуються).

**Фаза** - це гомогенна частина гетерогенної системи, яка має однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, відокремлена від інших частин поверхнею поділу, при переході через яку відбувається стрибкоподібне змінювання її властивостей. Фази бувають тверді, рідкі та газоподібні.

**Компонент термодинамічної системи** - це деяка речовина, що входить до системи, яку можна виділити із системи і яка може існувати у вільному стані.

## Стан термодинамічної системи

Стан термодинамічної системи може визначатися сукупністю її фізичних та хімічних властивостей (маса, об'єм, температура, тиск, склад, енергія, теплоємність та ін.).

Фізико-хімічні властивості діляться на *екстенсивні* та *інтенсивні*.

До *екстенсивних* властивостей відносяться: маса, об'єм, енергія, теплоємність та ін. Вони визначають кількісні характеристики термодинамічної системи, залежать від маси і характеризуються *адитивністю*, тобто екстенсивна властивість системи дорівнює сумі відповідних властивостей її складових частин.

До *інтенсивних* властивостей належать: температура, тиск, склад, густина та ін. Вони дають якісну характеристику термодинамічної системи, не залежать від маси і *неадитивні*.

Усі величини, які характеризують будь-яку властивість системи, що розглядається, називаються *термодинамічними параметрами* (температура, тиск, об'єм, внутрішня енергія, ентропія та ін.).

Параметр, який можна безпосередньо виміряти, називаються *основними параметрами стану*.

Інші параметри стану системи є функціями від основних параметрів і називаються *функціями стану системи*.

До них відносяться: повна енергія  $E$ , внутрішня енергія  $U$ , ентальпія  $H$ , ентропія  $S$ . Їх зміна ( $\Delta$ ) визначається тільки початковим і кінцевим станом системи і не залежить від шляху переходу системи з початкового в кінцевий стан (екстенсивні параметри).

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{\text{кін}} - E_{\text{поч}} & \Delta U &= U_{\text{кін}} - U_{\text{поч}} \\ \Delta H &= H_{\text{кін}} - H_{\text{поч}} & \Delta S &= S_{\text{кін}} - S_{\text{поч}}\end{aligned}$$

## Термодинамічний процес

Зміна хоч би одного або декількох параметрів стану системи називається *термодинамічним процесом*.

У *оборотньому* процесі система повертається в початковий стан без яких-небудь енергетичних змін в довіллі. Інакше процес є *необоротним*.

*Під рівноважним* розуміють такий стан, який не змінюється в часі при постійності зовнішніх чинників. У рівноважному процесі система проходить через безперервний ряд *рівноважних станів*.

Процес може бути як *самовільним* (без витрати енергії ззовні), так і *несамовільним* (що вимагає витрати енергії).

Залежно від незмінного параметра, розрізняють: *ізотермічний* ( $T = \text{const}$ ), *ізобарний* ( $P = \text{const}$ ), *ізохорний* ( $V = \text{const}$ ) процеси.

*Адіабатичним* називають процес, в якому система ізольована в тепловому відношенні, але пов'язана з довкіллям роботою ( $Q = 0$ ).

Особливе місце у термодинаміці займають так звані *кругові процеси* – термодинамічні цикли. *Круговим* називається процес, у результаті якого система після низки змін повертається у початковий стан.

## Теплота і робота

Теплота ( $Q$ ) та робота ( $A$ ) – це форми передачі енергії від системи до навколишнього середовища та навпаки.

*Теплотою* ( $Q$ ) називають форму передачі енергії внаслідок хаотичного руху молекул. За виконання роботи енергія передається шляхом упорядкованого руху молекул під дією певної сили. Спрямований рух молекул може бути перетворений на хаотичне. Тоді робота переходить у теплоту.

Теплота і робота залежить від шляху процесу, отже, є функціями процесу, а не стану.

Теплоту та роботу виражають у джоулях (Дж).

У термодинаміці додатною величиною вважають теплоту, що поглинається системою, а від'ємною - теплоту, нею виділену.

Робота вважається додатною величиною, якщо вона відбувається системою, і від'ємною - якщо вона відбувається над системою.

З різних видів роботи особливе значення у термодинаміці має робота проти зовнішнього тиску.

Залежність роботи від типу процесу наведена в таблиці 1. Відповідні графічні залежності наведені на рис. 1.

Таблиця 1. Залежність роботи від типу процесу.

процес	робота проти зовнішнього тиску
Ізобарний процес, $P = const$	$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$
Ізохорний процес, $V = const$	$A = p\Delta V = 0$
Ізотермічний процес, $T = const$	$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

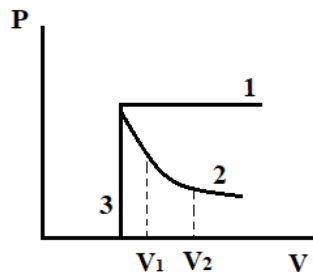


Рис. 1. Графічне зображення термодинамічних процесів:  
1 - ізобарний процес ( $P = const$ ),  
2 - ізотермічний процес ( $T = const$ ).  
3 - ізохорний процес ( $V = const$ ).

### Внутрішня енергія. Перший закон термодинаміки

**Внутрішня енергія** – це кінетична енергія усіх часток системи (молекул, атомів, електронів і т. д.) і потенційна енергія їх взаємодії, за винятком кінетичної і потенційної енергії системи в цілому.

Внутрішня енергія – екстенсивна величина, тобто її значення, залежить від кількості речовини в системі. Зазвичай її відносять до 1 моль речовини і виражають в Дж/моль.

Внутрішня енергія є функцією стану, тобто її зміна визначається заданими початковим і кінцевим станами системи й не залежить від шляху процесу:  $\Delta U = U_{кін} - U_{поч}$ .

Перший закон термодинаміки базується на загальному законі збереження енергії, є його слідством і встановлює співвідношення між теплотою ( $Q$ ) і роботою ( $A$ ).

$$\Delta U = Q - A, \quad (1)$$

де  $\Delta U$  – зміна внутрішньої енергії системи.

Рівняння (1) є математичним виразом **першого закону термодинаміки**: в замкнутій системі збільшення внутрішньої енергії дорівнює наданому системі теплу за вирахуванням роботи розширення.

Можна дати декілька еквівалентних формулювань першого закону термодинаміки:

- *Енергія не зникає безслідно і не виникає ні з чого, а лише переходить з одного виду в інший в строго еквівалентній кількості.*
- *У будь-якій ізольованій системі загальний запас енергії зберігається незмінним.*
- *Вічний двигун першого роду неможливий, так як не існує періодично діюча машина, яка виконує роботу, не витрачаючи енергію.*

Якби вічний двигун першого роду був би можливий (у ізольованій системі), ми б спостерігали надходження енергії, що суперечить закону збереження енергії.

Перший закон термодинаміки можна виразити аналітично у вигляді рівняння:

$$Q = \Delta U + A \quad (2)$$

Рівняння (2) так само є математичним виразом першого закону термодинаміки, з якого виходить, що **теплота, яка надійшла до**

системі, витрачається на виконання роботи і збільшення внутрішньої енергії.

У таблиці 2 наведені вирази 1-го закону термодинаміки.

Таблиця 2

Математичний вираз першого закону термодинаміки залежно від умов протікання процесу

процес	умови протікання	математичний вираз 1-го закону	визначення 1-го закону
Ізотермічний	$T = const;$ $\Delta U = 0$	$Q_T = A$	Уся поглинена системою теплота йде на виконання роботи
Ізохорний	$V = const;$ $A = 0$	$Q_v = \Delta U$	Зміна внутрішньої енергії дорівнює тепловому ефекту, узятому з протилежним знаком
Ізобарний	$p = const;$ $A = p\Delta V$	$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$	Теплота в ізобарному процесі дорівнює зміні ентальпії $\Delta H$ і не залежить від шляху процесу
Адіабатичний	$Q = 0$	$A = -\Delta U$	Робота виконується за рахунок зменшення $U$ , і температура системи знижується

Але не всяка теплота є тепловим ефектом реакції, а тільки теплота ізохорного і ізобарного процесів.

У ізотермічному процесі уся поглинена системою теплота йде на виконання роботи.

У термодинаміці разом з  $U$  для ізобарних процесів широко використовують таку термодинамічну функцію як ентальпія.

**Ентальпія ( $H$ )** або *тепловміст* – це енергія, якою володіє система при постійному тиску (ізобарний процес):

$$Q_p = H_{kin} - H_{поч} = \Delta H \quad (3)$$

Оскільки робота ізобарно-ізотермічного процесу – це робота проти розширення:  $A = P\Delta V$ , та зміна ентальпії під час переходу системи з початкового стану в кінцевий:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (4)$$

Враховуючи, що  $\Delta H = Q_p$ , а  $\Delta U = Q_v$ , маємо:

$$Q_p = Q_v - P\Delta V \quad (5)$$

Тепловий ефект ізобарного процесу менше теплового ефекту ізохорного процесу на величину роботи розширення.

**Теоретичні питання для самостійної перевірки рівня знань до теми «Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки»**

1. Значення фізичної хімії для фармації і медицини.
2. Що таке термодинамічна система?
3. Назвіть типи термодинамічних систем.
4. До яких систем належать живі організми?
5. Перший закон термодинаміки.
6. Внутрішня енергія як функція стану системи.
7. Яка система називається відкритою, закритою, ізольованою?
8. Чим відрізняються екстенсивні та інтенсивні властивості системи?
9. Яка функція називається термодинамічною функцією стану?

10. Який процес називають оборотним, рівноважним, самовільним, круговим?
11. Наведіть різні формулювання першого закону термодинаміки.
12. Напишіть математичний вираз першого закону термодинаміки для ізотермічного, ізобарного, ізохорного, адіабатичного процесів.

### Тестові завдання до теми

*«Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки».*

Дайте пояснення до правильної відповіді наступних тестових завдань:

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)
1	На фармацевтичному виробництві процеси синтезу лікарських препаратів відбуваються за різних умов. У якому процесі ентропія не змінюється?	<b>A.</b> *Адіабатичний <b>B.</b> Ізотермічний <b>C.</b> Ізохорний <b>D.</b> Ізобарний <b>E.</b> Політропний
<b>Пояснення:</b>		
2	Найчастіше в технології фармацевтичних препаратів підтримують сталими температуру та тиск. Як називається цей процес?	<b>A.</b> *Ізобарно-ізотермічний <b>B.</b> Ізохорно-ізотермічний <b>C.</b> Ізобарний <b>D.</b> Ізохорний <b>E.</b> Ізотермічний
<b>Пояснення:</b>		
3	Кінетику термічного розкладу лікарської речовини досліджують у бомбовому калориметрі. До якого типу відноситься цей процес?	<b>A.</b> *Ізохорний <b>B.</b> Ізобарний <b>C.</b> Ізотермічний <b>D.</b> Рівноважний <b>E.</b> Циклічний
<b>Пояснення:</b>		

4	Стандартні умови визначаються наступними значеннями тиску та температури (параметрами стану):	<b>A.</b> 101,3 кПа, 298 К <b>B.</b> 101,3 кПа, 273 К <b>C.</b> 101,3 кПа, 0 К <b>D.</b> 50 кПа, 273 К <b>E.</b> 50 кПа, 298 К
<b>Пояснення:</b>		
5	Яка з наведених величин є функцією стану, тобто її зміна <b>НЕ ЗАЛЕЖИТЬ</b> від шляху процесу?	<b>A.</b> *Ентальпія <b>B.</b> Теплота <b>C.</b> Робота <b>D.</b> Тиск <b>E.</b> Об'єм
<b>Пояснення:</b>		
6	Рослинні і тваринні організми відносяться до таких біологічних систем, які обмінюються з довкіллям речовиною і енергією. Як називаються такі системи?	<b>A.</b> Відкрита, гетерогенна <b>B.</b> Ізольована, гомогенна <b>C.</b> Закрита, гомогенна <b>D.</b> Ізольована, гомогенна <b>E.</b> Закрита, гетерогенна
<b>Пояснення:</b>		

### Тема заняття №2

#### Термохімія. Закони Гесса

**Актуальність теми:** Закони термохімії використовують при дослідженні енергетичних змін, що відбуваються в організмі під дією різних біологічно активних та лікарських речовин. Моделювання фізіологічних процесів можна здійснювати при температурі, що відрізняється від температури організму людини, а за допомогою термодинамічних рівнянь привести до реальних умов.



### Студент повинен знати та вміти:

- пояснювати відмінності: гомогенними і гетерогенними системами, фізичними і хімічними процесами, відкритими, закритими і ізольованими системами;
- розуміти роль екстенсивних і інтенсивних параметрів;
- визначати тип процесу згідно з постійними параметрами;
- пояснювати сенс термінів: внутрішня енергія, ентальпія, тепло;
- визначати тип процесу відповідно до зміни ентальпії;
- формулювати перший закон термодинаміки.

### Контрольні питання

1. Термохімія. Термохімічні рівняння.
2. Закон Гесса. Наслідки закону Гесса.
3. Теплоти утворення і згорання речовин.
4. Стандартний стан речовини. Обчислення теплових ефектів реакцій за допомогою таблиць стандартних теплот утворення і згорання.
5. Теплоємність. Залежність ентальпії реакції від температури. Рівняння Кірхгофа.
6. Практичне використання законів термохімії

### *Основний етап заняття*

### *Термохімія. Термохімічні рівняння*

**Термохімія** – це розділ хімічної термодинаміки, яка вивчає теплові ефекти хімічних реакцій.

**Тепловим ефектом реакції** називають кількість теплоти, що виділяється або поглинається в результаті реакції за постійним тиском або об'ємом, однаковою температурою продуктів реакції і початкових речовин.

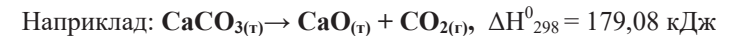
Для порівняння теплових ефектів різних процесів користуються стандартними тепловими ефектами  $\Delta H^0_{298}$  або  $\Delta H^0$ , що відбуваються за **стандартних умов**:  $p = 101,3 \text{ кПа}$ , температура = 298К.

Процеси, що протікають з виділенням тепла, називаються **екзотермічними**, а процеси, що протікають з поглинанням тепла, називаються **ендотермічними**.

У термодинаміці прийнято, що для ендотермічних реакцій знак теплового ефекту вважають додатним ( $\Delta H > 0$ ), а для екзотермічних – від'ємним ( $\Delta H < 0$ ):

$$Q = - \Delta H$$

Тепловий ефект реакції залежить від природи реагуючих речовин і їх агрегатних станів. Тому в термохімії застосовуються рівняння, в яких вказаний не лише тепловий ефект реакції, але й агрегатний стан речовин (символами  $г$ ,  $р$ ,  $т$ ). Такі рівняння називаються **термохімічними**.



Залежно від умов перебігу реакцій розрізняють ізобарний  $Q_p$  ( $P = \text{const}$ ) та ізохорний  $Q_V$  ( $V = \text{const}$ ) теплові ефекти реакцій. Останні проводять у **калориметричних бомбах** (рис. 2.)

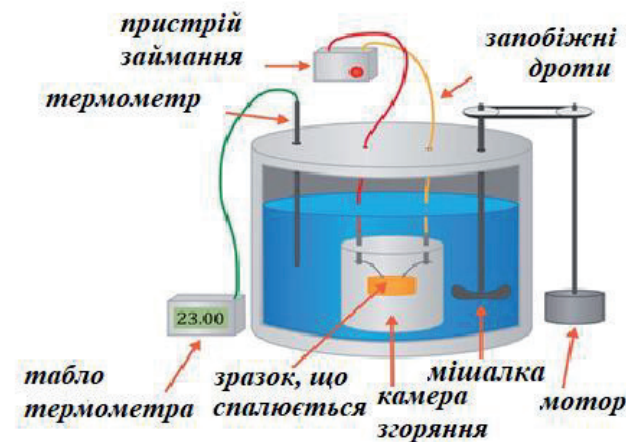


Рис. 2. Принципова схема класичного калориметра з бомбою спалювання і термостатом для визначення теплоти згорання органічних речовин

### Закон Гесса

Термодинамічне обґрунтування закону експериментально встановив Гесс в 1840 році і дістав назву закону Гесса.

Закон Гесса доводить, *якщо із даних вихідних речовин можна різними шляхами отримати задані кінцеві продукти, то незалежно від шляху одержання, тобто від кількості та виду проміжних реакцій, сумарний тепловий ефект для всіх шляхів буде той самий.*

Іншими словами, *тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції, тобто від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.*

Припустимо, що процес перетворення речовини А в речовину В проходить різними шляхами, зображеними схематично (рис. 3).

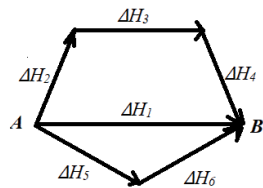
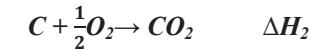


Рис. 3. Схема, яка відображає закон Гесса

Сумарні теплові ефекти кожного шляху, згідно із законом Гесса, будуть рівні між собою:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6$ .

Закон Гесса цінний своїм практичним значенням. З його допомогою можна розрахувати тепловий ефект реакції, не проводячи експеримент. В деяких випадках його можна використати для розрахунку теплових ефектів, які не можна визначити експериментально.

Наприклад, тепловий ефект процесу окиснення вуглецю до карбон (II) оксиду визначити неможливо, бо реакція супроводжується окисненням карбон монооксиду до діоксиду, але його можна розрахувати за законом Гесса. Наприклад, термохімічні рівняння окиснення вуглецю і карбон (II) оксиду:



Експериментально можна виміряти теплові ефекти  $\Delta H_1$  і  $\Delta H_2$ . Друге термохімічне рівняння можна отримати шляхом віднімання третього рівняння від першого. Відповідно, і  $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$ . Ці ж процеси можна представити у вигляді схеми (рис. 3).

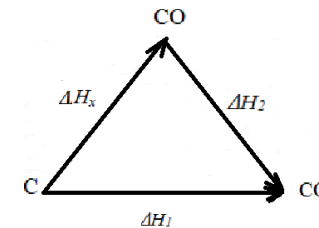


Рис. 4. Схема розрахунку  $\Delta H$  реакції за законом Гесса

Тоді згідно закону Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_x + \Delta H_2 \quad \text{та} \quad \Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = -393,5 \text{ кДж/моль}, \Delta H_2 = -283,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Отже, } \Delta H_x = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж/моль.}$$

Теплові ефекти хімічних реакції можуть бути виміряні й експериментально спеціальними приладами, які називаються **калориметрами**.

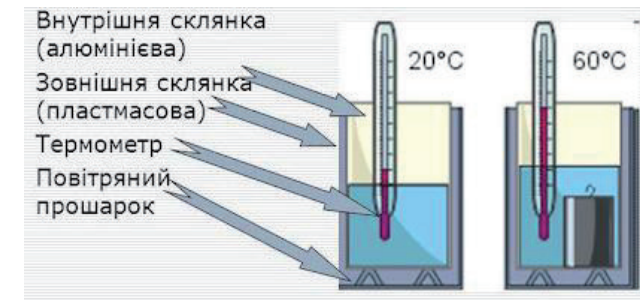


Рис. 5. Принципова схема калориметра

Точні калориметричні вимірювання достатньо трудомісткі та потребують багато часу. Тому їх проводять тільки у випадках неможливості використання закону Гесса.

Для виконання різних термодинамічних розрахунків вводяться поняття *ентальпії утворення* речовин або *ентальпії згоряння* речовин.

**Стандартною теплотою утворення**  $\Delta H_f^0$  називається тепловий ефект реакції утворення 1 молю складної речовини з простих речовин за стандартних умов. При цьому усі учасники реакції мають бути у стійких агрегатних станах.

Реакції утворення записують так, щоб праворуч був 1 моль цієї сполуки.

Наприклад, якщо для реакції

$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$ ;  $\Delta H_{298}^0 = -572$  кДж (тепловий ефект реакції, тобто утворення 2 молей води).

Тоді ентальпія утворення 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$ :

$\text{H}_{2(\text{r})} + 1/2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$ ;  $\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}) = -286$  кДж/моль

Стандартні теплоти утворення простих речовин приймаються рівними нулю (наприклад  $\Delta H_{298}^0 (\text{O}_2) = 0$ ).

Для термодинамічних розрахунків реакцій за участю органічних речовин разом з теплотами утворення користуються теплотами згоряння речовин, які легко знайти експериментальним шляхом – спалюванням в калориметричній бомбі (рис. 1).

**Стандартною теплотою згоряння**  $\Delta H_c^0$  (індекс *c* – від англ. «*combustion*» – згоряння) називають тепловий ефект реакції окислення 1 моль речовини газоподібним киснем до відповідних продуктів згоряння за стандартних умов. В якості продуктів згоряння елементів **C, H, N, S** приймають  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ . Стандартні теплоти згоряння вищих оксидів в стійких станах приймаються рівними нулю.

Наприклад, стандартна теплота згоряння етилового спирту дорівнює 1366,91 кДж/моль. Це означає, що при згорянні 1 моль спирту

з утворенням газоподібного карбон (IV) оксиду і рідкої води за стандартних умов виділиться 1366,91 кДж:



Значення стандартних теплот утворення і згоряння наводяться в довідниках фізико-хімічних величин (або див. додаток 1).

**Теплота розчинення** – тепловий ефект розчинення 1 моль речовини у кількості чистого розчинника.

Процес розчинення кристалічних речовин (наприклад, солі) складається з руйнування кристалічних ґрат і утворення сольватів (гідратів). Таким чином, згідно із законом Гесса маємо:

$$\Delta H_{\text{розч}}^0 = \Delta H_{\text{кр}}^0 + \Delta H_{\text{сольв}}^0$$

**Теплотою нейтралізації** називають тепловий ефект, що супроводжує нейтралізацію молярної маси еквівалента кислоти (основи) відповідною кількістю основи (кислоти).

Експериментально було встановлено, що при нейтралізації розчинів сильних кислот сильними основами, незалежно від їхньої природи, спостерігається той самий тепловий ефект. Це пояснюється тим, що згідно з теорією Арреніуса реакція нейтралізації сильної кислоти сильною основою у водних розчинах зводиться до реакції утворення малодисоціюючих молекул води з іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ :



Отже, згідно із законом Гесса, теплота нейтралізації слабкої кислоти або основи складається з теплоти диссоціації та теплоти утворення одного моль води з іонів.

#### Наслідки закону Гесса

У термохімічних розрахунках часто користуються наслідками із закону Гесса.

- **Перший наслідок:** тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції і теплот утворення початкових речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти :

$$\Delta H^0_{\text{реакції}} = \sum \Delta H^0_{\text{продуктів}} - \sum \Delta H^0_{\text{початкових речовин}} \quad (6)$$

- **Другий наслідок:** тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот згоряння початкових речовин і теплот згоряння продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти:

$$\Delta H^0_{\text{реакції}} = \sum \Delta H^0_{\text{початкових речовин}} - \sum \Delta H^0_{\text{продуктів}} \quad (7)$$

- **Третій наслідок:** ентальпія розкладання будь-якої хімічної сполуки дорівнює ентальпії її утворення за абсолютних величин і протилежна по знаку (закон Лавуаз'є - Лапласа):

$$\Delta H^0_f = - \Delta H^0_c \quad (8)$$

Це твердження безпосередньо ґрунтоване на тому, що тепловий ефект процесу, який йде по колу, має дорівнювати нулю.

### Залежність ентальпії реакції від температури.

#### Теплоємність. Рівняння Кірхгофа

Закон Гесса і наслідки з нього дозволяють розраховувати теплові ефекти реакцій за стандартних умов, тоді як на практиці часто необхідно знати тепловий ефект для температури; якої та чи інша хімічна реакція проходить найповніше.

Для кількісної оцінки теплоти, що отримує тіло під час нагрівання, використовують поняття теплоємності.

Теплоємність - це кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання одиниці кількості речовини на 1 К.

Найчастіше користуються ізобарною теплоємністю (P=const)

$$C_p = \Delta H / \Delta T$$

І ізохорною теплоємністю (V= const)

$$C_v = \Delta U / \Delta T$$

Залежність теплового ефекту хімічних реакцій від температури описується рівнянням Кірхгофа:

- для ізобарного процесу:  $\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$ , (9)

- для ізохорного процесу  $\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v$ , (10)

Якщо  $\Delta C_p > 0$ , то при підвищенні температури тепловий ефект ендотермічної реакції збільшується, а екзотермічної зменшується. Якщо  $\Delta C_p < 0$ , то підвищення температури має протилежну дію, якщо  $\Delta C_p = 0$ , тепловий ефект реакції не залежить від температури.

Обидва висловлювання є математичним записом **закону Кірхгофа.**

**Температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції дорівнює зміні теплоємності початкових речовин та продуктів реакції.**

Розрахунки за рівнянням Кірхгофа роблять при складанні теплових балансів процесів на хімічних та фармацевтичних виробництвах.

#### Практичне використання законів термохімії

Закони термохімії можна використати при дослідженні енергетичних змін, що відбуваються в організмі під дією різних лікарських речовин. Оскільки зміна енергії не залежить від шляху процесу, немає необхідності знати істинний механізм реакції, що протікає в живих клітинах, цю реакцію можна змоделювати.

Енергія, яка необхідна для життєдіяльності організму, поступає з їжею у вигляді енергій хімічних зв'язків високомолекулярних сполук (наприклад, білків). В організмі ці речовини окислюються до простих. Енергія, яка звільнилася при цьому, перетворюється на інші види енергії, в основному на теплоту, необхідну для підтримки температури тіла, а також на роботу, що потрібна під час рухів і різної діяльності. Одночасно в організмі людини йде утворення нових складних речовин, що супроводжується частковим поглинанням енергії, що звільнилася. Так в організмі відбуваються коливання внутрішньої енергії в різних його частинах. Але при цьому добовий енергетичний баланс показує, що внутрішня енергія організму залишається постійною.

Енергетичний баланс організму вивчається методами прямої і непрямой калориметрії.

**Пряма калориметрія** – безпосередній облік кількості тепла, що виділяється організмом у біокалориметрі.

**Непряма калориметрія** – визначення теплоутворення в організмі по його газообміну - облік кількості споживаного кисню і вуглекислого газу, що виділяється, з подальшим розрахунком основного обміну організму.

Співвідношення між об'ємом вуглекислого газу, що виділяється, і поглиненого кисню називають **дихальним коефіцієнтом**.

Для вуглеводів він дорівнює 1,0; білків – 0,8; жирів – 0, 7.

Кількість теплоти, яка виділяється при утилізації 1 л кисню, називається калориметричним еквівалентом кисню. Для вуглеводів він рівний 21,2 кДж; білків – 20,09 кДж; жирів – 19,6 кДж.

**Для живого організму закон збереження енергії (перший закон термодинаміки)** – кількість теплоти, що звільняється в організмі під час засвоєння їжі, використовується на компенсацію втрати теплоти в довкілля і виконання організмом роботи.

Загалом вважають, що тепловтрати організму людини в умовах помірного клімату складають в середньому 7100 кілоджоулів на добу.

Енергію дає засвоєння переважно трьох груп речовин: жири – 39 кДж/г, вуглеводи – 18 кДж/г, білки – 18-22 кДж/г.

Незважаючи на різний механізм хімічних і біохімічних реакцій, при окисненні жирів і вуглеводів утворюються однакові кінцеві продукти ( $CO_2$  та  $H_2O$ ). Тому відповідно до закону Гесса, теплові ефекти реакцій окиснення кожного з цих речовин не повинні залежати від того, де вони відбувалися: в калориметричній бомбі (у одну стадію) або в організмі людини (безліч стадій).

Для білків вводиться поправка, так як у калориметрі вони окиснюються до  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ , а в організмі нітроген виділяється у вигляді сечовини  $CO(NH_2)_2$ . Енергетична цінність деяких поширених продуктів харчування наведена в табл. 3.

Таблиця 3

Енергетична цінність деяких продуктів харчування

Продукти	Енергетична цінність	
	кДж/г	кКал/г
Вершкове масло	30,41	7,40
Арахіс	23,64	5,70
Сир Чеддер	16,82	4,06
Цукор	16,80	3,94
Рис	15,36	3,61
М'ясо яловиче (свіже)	11,07	2,66
Білий хліб	9,91	2,33
М'ясо куряче (свіже)	9,54	2,30
Морозиво	6,98	1,66
Яйця	6,12	1,47
Картопля (свіжа)	3,69	0,86
Яблуко	1,96	0,46
Апельсин	1,50	0,36
Овочі (свіжі)	0,92	0,22

На підставі даних про енергетичну цінність продуктів харчування встановлено науково-обґрунтовані норми споживання їжі для окремих груп населення з розрахунком енергетичних витрат. Норми враховують вік, стать людини, вид діяльності і кліматичні особливості проживання.

**Ситуаційні завдання з рішенням до теми**  
«Термохімія. Закон Гесса»

**Приклад 1.** Розрахувати тепловий ефект реакції:

Реакція	$\text{CH}_4_{(г)}$	+	$2\text{Cl}_{2(г)}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{Cl}_{2(г)}$	+	$2\text{HCl}_{(г)}$
$\Delta H^0_f$ , кДж/моль	-74,85		0		-95,39		-92,31

Рішення.

Відповідно до першого слідства із закону Гесса тепловий ефект цієї реакції дорівнює:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) + 2\Delta H^0_f(\text{HCl}) - \Delta H^0_f(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H^0 = -95,39 + 2(-92,31) - (-74,85) = -205,16 \text{ кДж/моль.}$$

**Приклад 2.** Розрахувати тепловий ефект реакції за стандартних умов, використовуючи величини стандартних теплот згоряння:

Реакція	$2\text{CH}_{4(г)}$	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_{2(г)}$	+	$3\text{H}_{2(г)}$
$\Delta H^0_{згор}$ , кДж/моль	-802,32		-299,63		-285,83

Рішення.

Згідно з другим наслідком закону Гесса тепловий ефект цієї реакції дорівнює:

$$\Delta H^0 = 2\Delta H^0_{згор}(\text{CH}_4) - [\Delta H^0_{згор}(\text{C}_2\text{H}_2) + 3\Delta H^0_{згор}(\text{H}_2)];$$

$$\Delta H^0 = 2(-802,32) - [-299,63 + 3(-285,83)] = 552,48 \text{ кДж/моль}$$

**Приклад 3.** Визначити енергетичну цінність 100 г масла вершкового несолоного, якщо воно містить (у %): білків – 0,6, жирів – 82,5, вуглеводів (лактози) – 0,9:

Рішення.

Для білків енергетична цінність дорівнює:  $4,0 \text{ ккал} \cdot 0,6 = 2,4 \text{ ккал}$

Для жирів –  $9,0 \text{ ккал} \cdot 82,5 = 742,5 \text{ ккал}$

Для вуглеводів  $3,75 \text{ ккал} \cdot 0,9 = 3,4 \text{ ккал}$

Загальна енергетична цінність масла :  $2,4 + 742,5 + 3,4 = 748,3 \text{ ккал}$

**Приклад 4.** Теплота згоряння вуглеводів дорівнює:  $\Delta H_{згор} = -17,4$  кДж/г. Скільки теплоти виділиться при спалюванні 450 г вуглеводів?

Дано:

$$\Delta H_{згор} = -17,4 \text{ кДж/г.}$$

$$m_{\text{вуглевод}} = 450 \text{ г.}$$

$$\Delta H_{\text{вуглевод}} = ?$$

Рішення.

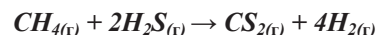
Розраховуємо теплоту, що виділилася при спалюванні 450 г вуглеводу:

$$\Delta H_{\text{вуглевод}} = m_{\text{вуглевод}} \cdot \Delta H_{згор} = 450 \text{ г} \cdot (-17,4 \text{ кДж/г}) = -7830 \text{ кДж}$$

**Теоретичні питання для самостійної перевірки рівня знань до теми**  
«Термохімія. Закон Гесса»

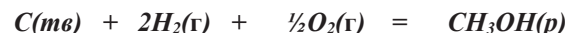
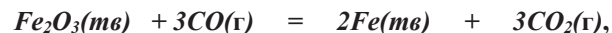
1. Закон Гесса як висновок першого закону термодинаміки. Практичне значення закону Гесса.
2. Стандартні ентальпії утворення та згоряння речовин і їх застосування для визначення теплових ефектів хімічних і біохімічних реакцій.
3. Дайте визначення ентальпії і внутрішній енергії. Чим пояснюється відмінність між  $\Delta U$  та  $\Delta H$ ?
4. Як залежить тепловий ефект реакції від температури та чим визначається характер цієї залежності?

5. На підставі закону Гесса виведіть розрахункове рівняння для обчислення стандартного теплового ефекту реакції:

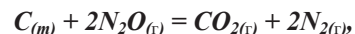


а) за теплотами утворення, б) за теплотами згоряння.

6. Розрахуйте  $\Delta H$  для реакцій:



7. Розрахувати кількість теплоти, яка виділяється в реакції:



якщо вступає в реакцію 22 г нітроген (I) оксиду, а ентальпії утворення дорівнюють:  $(N_2O_{(r)}) = 81,55$  кДж/моль,  $(CO_{2(r)}) = 393,51$  кДж/моль: а) 475,1 кДж; б) 139,2 кДж; в) 278,3 кДж; г) 556,61 кДж.

8. Дано термохімічне рівняння реакції горіння карбон (II) оксиду:



Розрахувати кількість теплоти, яка виділиться при спалюванні:

а) 4 моль карбон (II) оксиду; б) 4 г карбон (II) оксиду; в) 4 л (н.у.) карбон (II) оксиду.

9. При згорянні 1 г  $\beta$ -аланіну, одного з проміжних напівпродуктів синтезу вітаміну В3, в калориметричній бомбі при 298 К виділяється 18,32 кДж теплоти. Вчисліть стандартну ентальпію утворення  $\beta$ -аланіну.  $\Delta H^0(CO_2)_r = -393,51$  кДж/моль,  $\Delta H^0(H_2O)_r = -241,81$  кДж/моль.

### Тестові завдання для перевірки рівня знань

Дайте пояснення щодо правильної відповіді наступних тестових завдань:

1	Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій на фармацевтичному виробництві ґрунтується на законі Гесса, який стверджує, що тепловий ефект реакції визначається:	<p><b>A.</b> * Початковим і кінцевим станом системи</p> <p><b>B.</b> Способом перебігу реакції</p> <p><b>C.</b> Шляхом перебігу реакції</p> <p><b>D.</b> Кількістю проміжних стадій</p> <p><b>E.</b> Тривалістю процесу</p>
<b>Пояснення:</b>		

2	Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакцій, тобто від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи. Який закон термодинаміки це доводить?	<p><b>A.</b> *Гесса</p> <p><b>B.</b> Коновалова</p> <p><b>C.</b> Рібендера</p> <p><b>D.</b> Смолюховського</p> <p><b>E.</b> Гесса-Гельмгольца</p>
<b>Пояснення:</b>		
3	Для розрахунків теплових ефектів реакцій синтезу лікарських препаратів при підвищених температурах слід використовувати:	<p><b>A.</b> * Рівняння Кірхгофа</p> <p><b>B.</b> Рівняння Больцмана</p> <p><b>C.</b> Рівняння ізобари</p> <p><b>D.</b> Рівняння ізохори</p> <p><b>E.</b> Рівняння ізотерми</p>
<b>Пояснення:</b>		
4	Яка з наведених величин є функцією стану, тобто її зміна <b>НЕ ЗАЛЕЖИТЬ</b> від шляху процесу?	<p><b>A.</b> *Ентальпія</p> <p><b>B.</b> Теплота</p> <p><b>C.</b> Робота</p> <p><b>D.</b> Тиск</p> <p><b>E.</b> Об'єм</p>
<b>Пояснення:</b>		
5	Для якої речовини ентальпія утворення дорівнює нулю?	<p><b>A.</b> <math>O_2</math></p> <p><b>B.</b> <math>H_2SO_4</math></p> <p><b>C.</b> <math>CaCO_3</math></p> <p><b>D.</b> <math>H_2O_2</math></p> <p><b>E.</b> <math>CO_2</math></p>
<b>Пояснення:</b>		

### Тема №3

#### Другий закон термодинаміки.

#### Термодинамічні потенціали та критерії оцінки направленості процесів

##### Актуальність теми

Перший закон термодинаміки дає кількісну характеристику зміни енергії системи, але з нього не можна зробити висновок про можливість і напрям процесу. Другий закон термодинаміки відповідає на питання: можливий або неможливий той або інший процес, його напрям і до якої межі він протікатиме.

Другий закон термодинаміки дозволяє передбачити напрямок протікання реакції в організмі за участю лікарських речовин, лежить в основі таких явищ, як адсорбція, екстракція, змочування, дозволяє прогнозувати шляхи досягнення максимального виходу при синтезі біологічно активних та лікарських речовин.

##### Студент повинен знати та вміти:

- *термодинамічний процес і його типи залежно від обміну енергією і речовиною з довкіллям;*
- *екстенсивні і інтенсивні параметри системи, функції стану системи;*
- *внутрішня енергія, тепло, робота, ентальпія;*
- *1-й закон термодинаміки;*
- *основні поняття: термодинамічна система і термодинамічні параметри, функції стану, ентальпія;*
- *пояснювати відмінність термохімічних і стехіометричних рівнянь;*
- *формулювати закон Гесса; - розраховувати теплові ефекти реакцій за стандартних умов;*
- *застосовувати термохімічні розрахунки до біологічних систем.*

##### Контрольні питання

1. Другий закон термодинаміки та його математичний вираз.
2. Ентропія як функція стану системи.
3. Зміна ентропії як критерій направленості самовільних процесів в ізольованих системах.
4. Ентропія та ймовірність стану системи. Статистичний характер другого закону термодинаміки.
5. Третій закон термодинаміки. Абсолютне значення ентропії. Зміна ентропії в різних процесах.
6. Термодинамічні потенціали (енергія Гіббса, енергія Гельмгольца).
7. Рівняння Гіббса і Гельмгольца. Критерії напрямку і межі протікання самовільних процесів в ізольованій системі.
8. Хімічний потенціал.

##### *Основний етап заняття*

#### **Другий закон термодинаміки**

*Другий закон термодинаміки* визначає можливість, напрям і межі протікання самовільного процесу. Його можна розглядати як **закон вірогідності для систем, що складаються з безлічі молекул**. У цьому полягає статистичний характер другого закону термодинаміки.

Таким чином, **в ізольованих системах, для яких  $V = const$  і  $U = const$ , напрям протікання самовільних процесів визначається зміною ентропії.**

Існують різні формулювання другого закону:

- *Ентропія ізольованої системи зростає у необоротному процесі і залишається постійною в оборотному; вона ніколи не убаває.*
- *Кожна система, яка представлена самій собі, в середньому змінює напрям у бік зростання вірогідності.*
- *Теплота не може самовільно передаватися від холоднішого тіла до гарячого (постулат Клаузіуса).*



- *Ентропія відкритої системи зростає, прагнучи до максимуму.*
- *Процес, єдиним результатом якого є перетворення теплоти на роботу, неможливий (постулат Томсона).*
- *Будь-яка форма енергії може повністю перетворитися на теплоту, проте теплота перетворюється на інші види енергії лише частково (другий постулат Планка).*

При розгляді питань **напрямку** самовільного процесу, необхідно також ознайомитися з поняттям термодинамічної необоротності процесу.

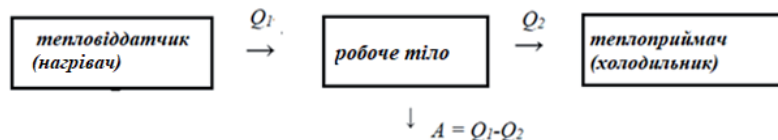
**Термодинамічно оборотним** називається процес, який можна реалізувати, в прямому і зворотному напрямках, не залишаючи змін в довкіллі.

**Термодинамічно необоротним** називається процес, при якому в результаті прямого і зворотного переходу в систему або довкілля виникають які-небудь незникаючі зміни.

Усі реальні процеси, що йдуть самовільно, необоротні.

Другий закон термодинаміки можна ще сформулювати так: **«Вічний двигун другого роду неможливий»**. Під вічним двигуном другого роду розуміють періодично діючу машину, що перетворює усю теплоту в роботу (В. Оствальда).

У 1824 році С. Карно, досліджуючи умови перетворення теплоти на роботу, зробив висновок, що в **теплових машинах теплота, отримана від тепловіддавача, не може повністю перетворитися на роботу, частина її передається холодильнику**.



Відношення кількості виконаної роботи  $A$  до кількості теплоти, отриманої робочим тілом від тепловіддавача, називається термодинамічний коефіцієнт корисної дії  $\eta$  (к.к.д):

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

Формула є математичним виразом другого закону термодинаміки.

**Максимальне значення коефіцієнта корисної дії теплової машини не залежить від природи тіла та речовин, що беруть участь у роботі машини, а залежить лише від температури тепловіддавача та теплоприймача.**

### Ентропія як функція стану системи

При наданні системі деякої кількості теплоти відбувається не лише зростання внутрішньої енергії або ентальпії, а і зростає деяка невпорядкованість, так як тепло передається у формі нерегульованого теплового руху.

Кількісною мірою невпорядкованості в системі є функція стану – **ентропія  $S$** .

Ентропія є екстенсивною величиною – зміна ентропії визначається тільки кінцевим і початковим станом системи, а не проміжними стадіями.

Ентропія сумарного процесу дорівнює сумі ентропій проміжних стадій.

За допомогою стандартних термодинамічних функцій і закону Гесса можна розрахувати зміну ентропії процесу

$$\Delta S^0 = \sum v_i S^0_{(\text{прод})} - \sum v_i S^0_{(\text{почат.реч.})}$$

Проте ентропію оборотного процесу можна розрахувати через термодинамічні параметри. Використовуючи ентропію, можна

охарактеризувати другий закон термодинаміки та у загальному вигляді записати так

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обор}}}{T} \quad (11)$$

де  $\Delta S$  – зміна ентропії, Дж/(моль · К);  $Q$  – тепловий ефект;  $T$  – температура процесу.

Виходячи з (10) отримуємо:

$$Q_{\text{обор}} = T \Delta S \quad (12)$$

де  $T \Delta S$  – зв'язана енергія (енергія, яка не може бути перетворена в роботу).

Для ізольованих та необоротних термодинамічних систем:

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{необор}}}{T} \quad (13)$$

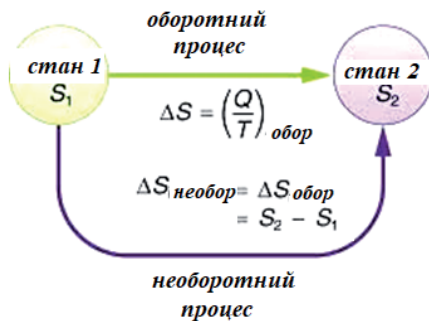
$\Delta S > 0$  є критерієм його самовільного протікання процесу.

$$\Delta S = \Delta Q / T \quad (14)$$

Останнє рівняння є *аналітичним виразом* другого закону термодинаміки.

в адіабатичних ( $\Delta Q=0$ ):

$$dS \geq 0 \quad (15)$$



Отже, ентропія ізольованої системи в оборотних процесах не змінюється ( $S_2 = S_1$ ), а у необоротних – збільшується ( $S_2 > S_1$ ). При цьому самовільний процес протікає до тих пір, поки система не перейде в рівноважний стан, в якому ентропія досягає максимуму.

Таким чином, в ізольованих системах, для яких  $V = \text{const}$  та  $U = \text{const}$ , *напрямок протікання самовільних процесів визначається зміною ентропії.*

### Ентропія та ймовірність стану системи.

#### Статистичний характер другого закону термодинаміки

Хаотичний стан здійснюється великим числом способів, отже, є більш ймовірним. Уперше ентропію з точки зору статистичної механіки визначив Больцман:

*У ізольованій системі течія процесу може бути охарактеризована вірогідністю ( $W$ ). Чим більше  $W$ , тим вірогідніше чекати течію процесу саме в цьому напрямі.*

$$S = k \ln W, \quad (16)$$

де  $k$  – постійна Больцмана ( $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

*$W$  – термодинамічна ймовірність – кількість мікростанів, що відповідають даному макростану системи.*

Співвідношення (9) не дозволяє розраховувати ентропію процесу, оскільки неможливо точно визначити вірогідність для складних систем.

З рівняння виходить, що зростання ентропії в самовільних процесах відповідає переходу системи до стану з більшою вірогідністю. Чим вірогідніший процес, тим більшою ентропією він характеризуватиметься.

Ентропія завжди зростає:

- ✓ зі збільшенням температури, тобто зростає неупорядкованість теплового руху;
- ✓ під час переходу речовини з кристалічного стану в рідкий і, особливо, з рідкого – в газоподібний;
- ✓ збільшується кількість молекул.

Тому другий закон термодинаміки можна розглядати як закон ймовірності для систем, що складаються з безлічі молекул. У цьому полягає статистичний характер другого закону термодинаміки.

### Третій закон термодинаміки.

#### Абсолютна та стандартна ентропія речовини

Запропоновано багато різних формулювань третього закону термодинаміки. Усі вони рівносильні та можуть бути виведені логічно один з одного.

У 1912 року М. Планк, базуючись у тому, що ентропія – міра упорядкованості системи, сформулював постулат, який отримав назву третього закону термодинаміки:

**Ентропія правильно утвореного кристала чистої речовини при абсолютному нулі дорівнює нулю:**

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

**Третій закон термодинаміки** або теорема Нернста стверджує, що **ентропія будь-якої рівноважної системи у міру наближення температури до абсолютного нуля перестає залежати від яких-небудь параметрів стану і прагне до певної межі.**

✓ існує межа ентропії (ентропія системи прагне до нуля при наближенні температури до абсолютного нуля);

✓ усі процеси поблизу абсолютного нуля, що переводять систему з одного рівноважного стану в інший, відбуваються без зміни ентропії.

Ентропія, що обертається в нуль при абсолютному нулі, називається **абсолютною ентропією**.

**Наприклад**, частки, що утворюють правильний кристал індивідуальної речовини, можуть бути розміщені єдином можливим чином. Вірогідність цього стану дорівнює одиниці.

**Ентропія правильно утвореного кристала чистої речовини при абсолютному нулі дорівнює нулю:**

$$S_0 = k \ln W = k \ln 1 = 0 \quad (17)$$

Абсолютна ентропія, знайдена для умов:  $T = 298 \text{ К}$  і  $p = 101,3 \text{ кПа}$ , називається **стандартною** і наводиться у довідниках.

Нарешті, можна сформулювати **змінювання ентропії**, для різних процесів:

$dQ < TdS$  – для самовільних процесів,

$dQ = TdS$  – для оборотних процесів,

$dQ > TdS$  – для несамовільних процесів.

Звідси випливає, що в ізольованих системах, де можливі тільки самовільні або обернені процеси, ентропія не може зменшуватися, тобто  $dS > 0$ .

#### Термодинамічні потенціали

За зміною ентропії можна визначити напрям і межі протікання самовільного процесу тільки в ізольованих системах. Проте на практиці доводиться мати справу і з неізольованими системами, в яких слід враховувати не лише зміну ентропії, а й зміну ентальпії.

Для можливості перебігу процесів у цих системах були введені ізохорно-ізотермічний та ізобарно-ізотермічний потенціали.

При постійних  $T$  і  $V$  максимальна корисна робота дорівнює зміні функції стану  $F$ . Така функція називається ізохорно – ізотермічним потенціалом:

$$F = U - TS$$

її називають так само **вільною енергією Гельмгольца**.

Частинні похідні функції  $F$  у явній формі характеризує систему. Така функція називається характеристичною.

Вважаючи  $T = \text{const}$  і  $V = \text{const}$ ,

У рівновазі енергія Гельмгольца не змінюється  $(dF)_{T,V} = 0$ .

Для необоротних (самовільних) процесів маємо  $(dF)_{T,V} < 0$ .

Отже, енергія Гельмгольца – критерій напрямку процесу за постійних  $T$  і  $V$ .

Можливість самовільного протікання процесу в закритій (неізолюваній) системі при постійних  $T$  і  $P$  (реальні умови дослідження хімічних реакцій) визначається співвідношенням ентальпійного і ентропійного чинників.

Як критерій самовільного протікання процесу в закритих системах запропонована нова функція стану, що враховує обидва чинники. Таку функцію для ізобарно - ізотермічних процесів ( $P = \text{const}$  і  $T = \text{const}$ ) називають енергією Гіббса, або *вільною енергією Гіббса*, або ізобарно-ізотермічним потенціалом  $G$ :

$$G = H - TS$$

Максимальна корисна робота в ізобарно-ізотермічних процесах дорівнює зменшенню енергії Гіббса. Отже, енергія Гіббса – термодинамічний потенціал.

$$(dG)_{T,p} \leq 0.$$

У самовільних процесах при постійних  $T$  і  $P$  енергія Гіббса зменшується і в стані рівноваги досягає мінімального значення. Енергія Гіббса – критерій напрямку процесу за постійних  $T$  і  $P$ .

Зі всіх характеристичних функцій найбільше значення мають енергія Гіббса  $G$  та енергія Гельмгольца  $F$ , тому що хімічні процеси протікають при постійних  $T$  та  $V$  або  $T$  та  $P$ .

### **Рівняння Гіббса і Гельмгольца. Критерій напрямку і межі протікання самовільних процесів в ізолюваній системі**

Для розрахунку зміни функцій Гіббса  $\Delta G$  і Гельмгольца  $\Delta F$  в результаті хімічних реакцій найчастіше застосовують рівняння Гіббса - Гельмгольца у виді:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (19)$$

Оскільки ізобарні процеси поширеніші у природі більше, ніж ізохорні, то рушійною силою хімічного процесу вважають *вільну енергію Гіббса* (17).

Вираз 17 називають ще об'єднаним рівнянням першого та другого законів термодинаміки, де  $\Delta H$  – *ентальпійний чинник*,  $T\Delta S$  – *ентропійний*. Тільки врахування цих обох чинників дає змогу оцінити принципову можливість перебігу процесу.

Характер зміни енергії Гіббса дозволяє робити висновки про принципову можливість або неможливість здійснення реакції.

При постійних значеннях температури і тиску самовільно можуть протікати тільки ті процеси, які йдуть у бік зменшення вільної енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ). Відповідно, при постійних значеннях температури і об'єму самовільно протікатимуть процеси, в яких вільна енергія Гельмгольца зменшується ( $\Delta F < 0$ ).

Як функцію стану, зміну  $\Delta G$  можна розрахувати також за законом Гесса:

$$\Delta G^0 = \sum \nu \Delta G_{\text{продуктів}}^0 - \sum \nu \Delta G_{\text{початкових речовин}}^0 \quad (20)$$

Вплив ентальпійного і ентропійного чинників на напрям ізобарно-ізотермічного процесу наведено в табл. 4.

Таблиця 4

**Вплив ентальпійного і ентропійного чинників на напрям процесу за рівнянням Гіббса – Гельмгольца  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$**

$\Delta H$	$\Delta S$	Напрямок та умови протікання процесу
-	+	$\Delta G < 0$ при будь-яких значеннях $T$ , тобто процес йде самовільно при будь-яких умовах
+	+	$\Delta G < 0$ , при $ T\Delta S  >  \Delta H $ , тобто процес йде самовільно при низьких температурах
-	-	$\Delta G < 0$ , при $ \Delta H  >  T\Delta S $ , тобто процес йде самовільно при високих температурах
+	-	$\Delta G > 0$ , при будь-яких значеннях $T$ , тобто процес не йде самовільно при будь-яких умовах або піде в зворотньому напрямку

$\Delta G < 0$  – процес можливий, відбувається самовільно;

$\Delta G > 0$  – процес самовільно не відбувається;

$\Delta G = 0$  – система знаходиться в стані рівноваги.

**Застосування рівняння Гіббса - Гельмгольца у біоенергетиці**

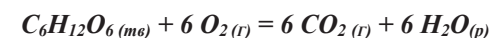
Розглянуті закономірності класичної і хімічної термодинаміки є критеріями можливості здійснення самовільного процесу і умовами реалізації рівноважного процесу. При цьому універсальним критерієм для будь-якого процесу є зміна вільної енергії Гіббса.

Біохімічні реакції, що супроводжуються зменшенням енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ), називають *екзергонічними*. Наприклад, гідроліз білків, жирів, вуглеводів, окислення глюкози, карбонових кислот і амінокислот.

Якщо  $\Delta G$  є додатною величиною ( $\Delta G > 0$ ), то таку реакцію називають *ендергонічною* (це утворення білків, нуклеїнових кислот, АТФ і АДФ).

Проте, самовільне протікання такого процесу неможливе, цю реакцію поєднують з екзергонічною реакцією, що протікає в клітині.

Наприклад, багато реакцій в організмі здійснюються тільки тому, що поєднуються з реакціями, які протікають самовільно з виділенням енергії. Так, виділення енергії продуктів харчування в процесі метаболізму є первинним джерелом необхідної вільної енергії. Наприклад, самовільне окиснення глюкози в організмі характеризуються виділенням значної кількості енергії ( $\Delta H_p = - 2800$  кДж/моль;  $\Delta G_p = - 2880$  кДж/моль):



Енергія витрачається організмом на здійснення корисної роботи (перетворення АДФ на АТФ, підтримку постійної температури тіла і т. д.)

Існують певні біохімічні питання, в рішенні яких методи класичної термодинаміки є дуже ефективними.

Так, наприклад, на термодинамічних розрахунках ґрунтована оцінка енергетичної цінності продуктів харчування, що лежить в основі дієтології, оцінка енергоємності біохімічних процесів, ефективності багатьох макроергічних лікарських препаратів (АТФ, кокарбоксілаза, вітамін В12 та ін.), моделювання біологічних структур і процесів.

Трансформація, утворення і депонування енергії в живих системах є предметом *біоенергетики*.

Живі організми відносяться до відкритих систем, їх стан визначається як стаціонарний, а не рівноважний.

Під *стаціонарним* розуміють *рівноважний стан з постійною концентрацією часток, яка підтримується шляхом припливу і відтоку речовини з системи*.

Організм отримує з довкілля поживні речовини і кисень, а натомість виділяє вуглекислий газ і продукти обміну.

Біосистемам характерна постійність внутрішнього середовища,

яке називають **гомеостазом** – динамічний, точно контрольований стаціонарний стан, необхідна умова функціонування організму.

На основі загальної теорії необоротних процесів **І. Пригожин** довів **теорему термодинаміки відкритих систем**: у відкритій системі, що знаходиться в стаціонарному стані, швидкість продукування ентропії, обумовлена протіканням в ній необоротних процесів, має позитивне і мінімальне з можливих за певних умов значень.

Таким чином, організм як відкрита система, яка знаходиться в стаціонарному стані, для підтримки стану гомеостазу, вимагає мінімальної витрати енергії Гіббса.

#### Хімічний потенціал

Для відкритих систем, а також закритих систем, в яких протікають хімічні реакції, енергія Гіббса залежить не тільки від температури та тиску, а й від кількості кожної речовини (компонента) системи.

Приватна похідна від енергії Гіббса за кількістю молей цього компонента називається парціальною молярною енергією Гіббса ( $\bar{G}_i$ ), або хімічним потенціалом і – го компонента ( $\mu_i$ ):

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

Таким чином, хімічний потенціал і – го компонента – це зміна термодинамічного потенціалу при тиску 1 моль цього компонента (при відповідних постійних) до дуже великої кількості суміші (щоб склад її при цьому практично не змінювався).

Аналогічно з електричним потенціалом, рух якого-небудь і-го компонента в системі завжди походить від більшого значення до меншого, рівновага характеризується рівністю хімічного потенціалу і-го компонента у всіх частинах системи.

Хімічний потенціал компонента залежить від температури, природи компонента та його вмісту у системі.

Для *i*-того компоненту суміші ідеальних газів:

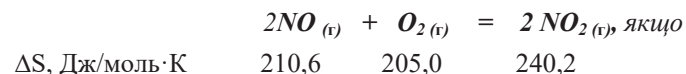
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i,$$

Для ідеальних розчинів:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i,$$

**Алгоритм рішення типових завдань до вивченої теми**  
«Другий та третій закони термодинаміки. Термодинамічні потенціали.»

**Завдання 1.** Розрахувати  $\Delta S$  реакції:

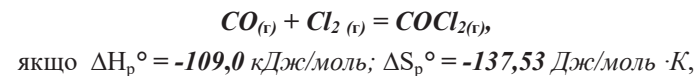


**Рішення.** Відповідно до першого слідства із закону Гесса ентропія цієї реакції дорівнює:

$$\Delta S^0 = 2\Delta S_f^0(NO_2) - (2\Delta S_f^0(NO) + \Delta S_f^0(O_2));$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 240,2 - (2 \cdot 210,6 + 205,0) = -145,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

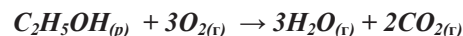
**Завдання 2.** Вчисліть стандартні зміни енергії Гіббса для хімічної реакції за 25 °С.



**Алгоритм рішення:** Відповідно до рівняння Гіббса знаходимо зміну вільної енергії:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , тоді

$$\Delta G = -109,0 \text{ кДж/моль} - 298K \cdot \frac{-137,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}}{1000} = -68,02 \text{ кДж/моль}$$

**Завдання 3.** Розрахуйте вільну енергію Гіббса (кДж/моль) в стандартних умовах протікання реакції:



Чи буде ця реакція протікати в стандартних умовах самовільно?

**Рішення:** Відповідно до першого слідства з закону Гесса зміна вільної енергії Гіббса цієї реакції дорівнює:

$$\Delta G = 3 \cdot \Delta G(H_2O) + 2 \cdot \Delta G(CO_2) - \Delta G(C_2H_5OH) = 3 \cdot (-228,6) + 2 \cdot (-394,4) - (-174,8) = -1299,8 \text{ кДж/моль.}$$

Так як значення  $\Delta G < 0$ , самовільний процес в стандартних умовах можливий.

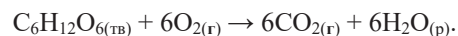
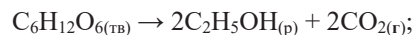
### Питання та завдання для самоконтролю

(використовуйте дані Додатку 1)

1. Наведіть формулювання другого закону термодинаміки.
2. Запишіть математичний вираз другого закону термодинаміки.
3. У чому полягає фізичний сенс ентропії?
4. Яке значення має третій закон термодинаміки?
5. Що таке характеристичні функції?
6. У якому із процесів при оборотному їх перебігу не відбувається зміна ентропії системи?
7. Не виконуючи розрахунків, вказати, для яких з приведених нижче процесів ентропія зростає:



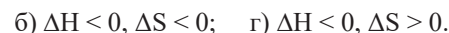
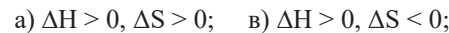
8. Розрахувати значення  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  для реакції перетворення глюкози, що відбуваються в організмі:



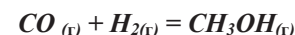
Яка з цих реакцій постачає організму більше енергії?

9. Розрахувати можливість самовільного протікання деякого процесу  $T^0 = 298K$ , якщо  $\Delta H^0 = 300 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S^0 = 26 \text{ Дж/К}$ .

10. Визначити умови зміни ентальпії і зміни ентропії реакції, при яких вона відбуватиметься самовільно при будь-якій температурі:



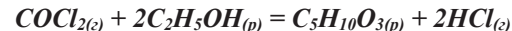
11. Визначте стандартну зміну енергії Гіббса для реакції:



При  $25^0C$ , користуючись таблицею:

Параметр/ речовина	$CO_{(r)}$	$H_{2(r)}$	$CH_3OH_{(p)}$
$\Delta H^0$ , кДж/моль	-110,53	0	-237,57
$\Delta S^0$ , Дж/моль·К	197,55	130,52	126,78

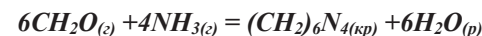
12. При зберіганні хлороформу в результаті окислення киснем повітря може утворитися домішка отруйного газу фосгену, який знешкоджують додаванням невеликої кількості етилового спирту:



Розрахуйте зміну ентропії, ентальпії і енергії Гіббса за стандартних умов

Параметр/ речовина	$COCl_{2(g)}$	$C_2H_5OH_{(p)}$	$C_5H_{10}O_{3(p)}$	$HCl_{(r)}$
$\Delta H^0$ , кДж/моль	-219,5	-276,98	-685,5	-92,31
$\Delta S^0$ , Дж/моль·К	283,64	160,67	250,0	186,79

13. Гексаметилентетрамін (уротропін) отримують по реакції:



Розрахуйте зміну енергії Гіббса в результаті реакції за стандартних умов, використовуючи дані таблиці:

Параметр/ речовина	$CH_2O_{(r)}$	$NH_{3(r)}$	$(CH_2)_6N_{4(кр)}$	$H_2O_{(p)}$
$\Delta H^0$ , кДж/моль	-115,9	-45,94	-99,2	-285,83
$\Delta S^0$ , Дж/моль·К	218,78	192,66	37,67	69,95

### Тестові завдання для перевірки рівня знань

Дайте пояснення щодо правильної відповіді наступних тестових

завдань:

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)
1	На фармацевтичному виробництві процеси синтезу лікарських препаратів відбуваються за різних умов. У якому процесі ентропія не змінюється?	<b>A.</b> *Адіабатичний <b>B.</b> Ізотермічний <b>C.</b> Ізохорний <b>D.</b> Ізобарний <b>E.</b> Політропний
<b>Пояснення:</b>		
2	Який з виразів відповідає стану хімічної рівноваги при постійних тиску та температурі?	<b>A.</b> $\Delta G=0$ <b>B.</b> $\Delta F=0$ <b>C.</b> $\Delta H=0$ <b>D.</b> $\Delta U=0$ <b>E.</b> $\Delta S=0$
<b>Пояснення:</b>		
3	Яка термодинамічна величина є критерієм спрямування самочинного процесу при постійних об'ємі та температурі?	<b>A.</b> *Енергія Гельмгольца <b>B.</b> Ентропія <b>C.</b> Енергія Гібса <b>D.</b> Хімічний потенціал <b>E.</b> Ентальпія
<b>Пояснення:</b>		
4	Йодоформ під час зберігання самодовільно розпадається з утворенням йоду. Яка з термохімічних функцій є критерієм спрямування цього процесу при постійності $V$ і $T$ ?	<b>A.</b> * Енергія Гельмгольца $F$ <b>B.</b> Ентропія $S$ <b>C.</b> Ентальпія $H$ <b>D.</b> Енергія Гібса $G$ <b>E.</b> Внутрішня енергія $U$
<b>Пояснення:</b>		

5	Термодинамічні розрахунки дозволяють визначити можливість і напрямок самовільних процесів. У ізольованій системі з цією метою використовують зміну такої термодинамічної функції:	<b>A.</b> *Ентропія <b>B.</b> Енергія Гібса <b>C.</b> Енергія Гельмгольца <b>D.</b> Внутрішня енергія <b>E.</b> Ентальпія
<b>Пояснення:</b>		
6	В технології синтезу фармацевтичних препаратів багато процесів відбувається при сталих температурі та тиску. Яку термодинамічну функцію треба обрати як критерій перебігу самодовільного процесу за цих умов?	<b>A.</b> *Енергія Гібса <b>B.</b> Енергія Гельмгольца <b>C.</b> Внутрішня енергія <b>D.</b> Ентропія <b>E.</b> Ентальпія
<b>Пояснення:</b>		
7	Не проводячи обчислень, визначити, в результаті якої реакції ентропія не змінюється?	<b>A.</b> $*H_2 + Cl_2 = 2HCl$ <b>B.</b> $2CO + O_2 = 2CO_2$ <b>C.</b> $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ <b>D.</b> $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ <b>E.</b> $N_2O_4 = 2NO_2$
<b>Пояснення:</b>		
8	Багато хімічних процесів відбувається за сталих температури і тиску. Яку термодинамічну функцію треба обрати як критерій перебігу самочинного процесу в цих умовах?	<b>A.</b> *Енергія Гібса <b>B.</b> Енергія Гельмгольца <b>C.</b> Внутрішня енергія <b>D.</b> Ентальпія <b>E.</b> Ентропія
<b>Пояснення:</b>		



9	При самочинному наближенні до ізольованої системи до стану рівноваги, величина її ентропії:	<b>A.</b> *Досягає максимуму <b>B.</b> Лінійно зростає <b>C.</b> Прямує до нуля <b>D.</b> Прямує до безмежності <b>E.</b> Досягає мінімуму
<b>Пояснення:</b>		
10	У ізобарно-ізотермічних умовах для прогнозування можливості і напрямку самовільних процесів використовують зміну	<b>A.</b> Енергії Гіббса <b>B.</b> Внутрішньої енергії <b>C.</b> Ентропії <b>D.</b> Ентальпії <b>E.</b> Енергії Гельмгольца
<b>Пояснення:</b>		
11	Енергія Гельмгольца – критерій напрямку самовільного процесу при постійності:	<b>A.</b> Температури і об'єму <b>B.</b> Ентропії і тиску <b>C.</b> Температури і тиску <b>D.</b> Ентропії і об'єму <b>E.</b> Внутрішньої енергії і об'єму
<b>Пояснення:</b>		

## ДОДАТОК 1

## Стандартні термодинамічні функції деяких речовин

Речовина	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$\Delta S_f^0$ , Дж/моль·К	$\Delta G_f^0$ , кДж/моль
C (графіт)	0	5,7	0
C (алмаз)	1,9	2,44	2,87
CO <sub>(г)</sub>	-110,5	197,5	-137,1
CO <sub>2(г)</sub>	-393,8	213,7	-394,4
CaCO <sub>3(к)</sub>	-1207,0	88,7	-1127,7
Ca(OH) <sub>2(к)</sub>	-986,6	76,1	-896,8
Fe <sub>(к)</sub>	0	27,2	0
FeO <sub>(к)</sub>	-264,8	60,8	-244,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(к)</sub>	-822,2	87,4	-740,3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(к)</sub>	-1117,1	146,2	-1014,2
H <sub>2(г)</sub>	0	130,5	0
HBr <sub>(г)</sub>	-36,3	198,6	-53,3
HNO <sub>3(р)</sub>	-173,2	155,6	-79,9
HCl <sub>(г)</sub>	-92,3	186,8	-95,2
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,8	186,8	-95,2
H <sub>2</sub> O <sub>(р)</sub>	-285,8	70,1	-237,3
MgCl <sub>2(к)</sub>	-641,1	89,9	-591,6
Mg CO <sub>3(к)</sub>	-1112,9	65,7	-1029,3
MgO <sub>(к)</sub>	-601,8	26,9	-569,6
N <sub>2(г)</sub>	0	191,5	0
NH <sub>3(г)</sub>	-46,2	192,6	-16,7
NO <sub>(г)</sub>	90,3	210,6	86,6
NO <sub>2(г)</sub>	33,5	240,2	51,5
N <sub>2</sub> O <sub>4(г)</sub>	9,6	303,8	98,4
N <sub>2</sub> O <sub>5(г)</sub>	-42,7	178,0	114,1
NaOH <sub>(к)</sub>	-425,8	64,4	-380
O <sub>3(г)</sub>	142,3	237,7	163,4
O <sub>2(г)</sub>	0	205,0	0
P <sub>2</sub> O <sub>5(к)</sub>	-1492,0	114,5	-1348,8
PbO <sub>(к)</sub>	-219,3	66,1	-189,1
PbO <sub>2(к)</sub>	-276,6	74,9	-218,3
S <sub>(к)</sub>	0	31,9	0
SO <sub>2(г)</sub>	-296,9	241,8	-300,2
SO <sub>3(г)</sub>	-395,8	256,7	-371,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4(р)</sub>	-811,3	156,8	-689,7
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6(к)</sub>	-1274,5	212,13	-910,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(р)</sub>	-277	161,0	-174,2
CH <sub>3</sub> COOH <sub>(р)</sub>	-484,2	159,8	-174,8

## Література

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.навч.закл. (фармац.ф-тів) IV рівня акредитації / В.І. Кабачний, Л.Д. Грицан, Т.О. Томаровська та ін. ; за заг. ред. В.І. Кабачного. – 2-ге вид., перероб. Та доп. – Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2015. – 432с. – (Національний підручник).
2. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін. ; за ред. В.О. Калібабчук. – К. : ВСВ «Медицина», 2019. – 336 с.
3. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. – 3-є вид., випр. – К. : ВСВ «Медицина», 2018. – 496 с.
4. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія. - К.: Каравела, 2007. – 168 с.
5. Сборник тестовых заданий по физической и коллоидной химии. Учеб. пособие для студ. высш. фармац. учеб. заведений / В.И. Кабачный, Л.Д.Грицан, Л.К.Осипенко, Т.А.Томаровская, Я.А.Лабузова, В.П.Колесник. Под ред. проф. В. И. Кабачного. – Х.: Изд-во НФаУ, 2007. – 224 с.
6. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия: учеб. для фарм. вузов и факультетов / под ред. К.И. Евстратовой. – М. :Высш. Шк., 1990. – 487 с.
7. Мороз А. С. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл./ А. С. Мороз, Д. Д. Луцевич, Л. П. Яворська – Вид. 4 . – Вінниця : Нова книга, 2013. – 776 с.
8. Гомонай В. І. Медична хімія : підручник / В. І. Гомонай, С. С. Мільович – Вінниця : Нова книга, 2016. – 672 с.
9. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.
10. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.

11. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.
12. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.
13. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.
14. Мchedлов-Петросян М.О. Колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр. і доп./ Мchedлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред. проф. М.О. Мchedлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім. В. Каразіна, 2012. –500 с.
15. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.
16. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.
17. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310с.
18. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.
19. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.
20. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

*Навчальне видання*

**ШИРИКАЛОВА Анжела Олексіївна  
БУРДІНА Яніна Федорівна  
КОСІНСЬКА Ганна Павлівна**

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ  
ТЕРМОДИНАМІКИ**

Навчально-методичний посібник

Надруковано в авторській редакції  
з готового оригінал-макета

---

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 3,02.  
Тираж 300 прим. Зам. № 15 (4).

Видавництво і друкарня «Астропринт»  
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21  
Тел.: (048) 7-855-855; (0482) 37-14-25, 37-07-17  
**e-mail: astro\_print@ukr.net; www.astroprint.ua; www.stranichka.in.ua**  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.