

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВНУТРІШНІХ
СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

**навчальної дисципліни «Хімія»
вибірковий компонент
освітньої програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти**

**272 Авіаційний транспорт
(Аеронавігація)**

за темою – Енергетичні перетворення в хімічних реакціях.

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 30.08.2023 № 7

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Протокол від 28.08.2023 № 1

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

Розробник:

Професор, кандидат хімічних наук, доцент, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки Козловська Т. Ф.

Рецензенти:

- 1. Викладач циклової комісії аеронавігації Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, спеціаліст вищої категорії, викладач-методист, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Тягній В. Г.;*
- 2. Завідувач кафедри технологій аеропортів Національного авіаційного університету, доктор технічних наук, професор Тамаргазін О. А.*

План лекцій:

1. Поняття хімічної термодинаміки. Енергетика хімічних процесів.
2. Сутність та формулювання першого закону термодинаміки. Закон Гесса та його наслідок.
3. Хімічна спорідненість як міра хімічної взаємодії. Перетворення енергії при хімічних реакціях.
4. Самочинний перебіг хімічних процесів. Ізобарно-ізотермічний потенціал. Енергія Гіббса. Визначення зміни енергії Гіббса.

Рекомендована література:

Основна

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с. URL: <http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/28898> (дата звернення: 25.07.2023)
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібник. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с. URL: https://caravela.com.ua/index.php?route=product/product&product_id=174 (дата звернення: 16.11.2023)
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія : Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542> (дата звернення: 25.11.2023)
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542> (дата звернення: 25.11.2023)

Додаткова

8. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с. URL: <https://ru.scribd.com/document/655105683/%D0%9D%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B0-%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F-%D0%9F%D1%96%D0%B4%D1%80%D1%83%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA> (дата звернення: 12.11.2023)
9. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ«КПІ», 2013. 332 с.
10. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.
11. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. 3-те вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
12. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.

Текст лекції

1. Поняття хімічної термодинаміки. Енергетика хімічних процесів.

Хімічна термодинаміка – найважливіший розділ фізичної хімії. Головна мета вивчення хімічної термодинаміки – це розв'язання фундаментальних завдань технологій: кількісне обчислення енергетичних ефектів, які супроводжують хімічні реакції, що проходять в процесах; визначення можливості самодовільного проходження процесів при заданих параметрах, а також умов, при яких дані процеси будуть проходити з максимальним виходом продуктів.

Знання хімічної термодинаміки дає теоретичну основу для вивчення хімічних процесів у різних галузях і визначення шляхів їх інтенсифікації. Хімічна термодинаміка є базою теорії хімічних процесів і багатьох спеціальних курсів.

Хімічна термодинаміка – це розділ фізичної хімії, що вивчає закони взаємних перетворень різних видів енергії, стани рівноваги та їх залежність від чинників, а також можливість, напрямок і межу протікання самодовільних процесів.

Термодинаміка розглядає різні проблеми за допомогою математичного апарата і спирається при цьому на три вихідні положення – основні закони (начала), що, в свою чергу, засновані на сукупності багатовікового досвіду. Справедливість цих законів підтверджується тим, що жоден з їх наслідків не суперечить досвіду.

Перший закон термодинаміки – це закон еквівалентності енергії. Він дає можливість виражати різні види енергії деякими еквівалентними величинами.

Другий закон термодинаміки є законом про напрямок процесу. Він дозволяє передбачити, чи пройде процес за даних умов у певному напрямку, а також підібрати оптимальні умови проведення процесу.

Третій закон термодинаміки – це закон про абсолютне значення ентропії. Він дозволяє проводити розрахунки хімічних рівноваг без їх експериментального відтворення. У розв'язанні тих чи інших питань термодинаміка використовує свій особливий – **термодинамічний (феноменологічний) метод**.

Сутність цього методу полягає в узагальненні дослідних даних з подальшим використанням одержаних висновків (у вигляді законів) без урахування детальної будови розглядаємих систем. Особливістю термодинамічного методу є придатність його лише до систем, що складаються з дуже великої кількості окремих частинок (тобто метод має статистичний характер), а також можливість визначення лише імовірності досліджуваних процесів. Питання швидкості процесу термодинамічним методом визначити неможливо.

Основні поняття хімічної термодинаміки – **система, стан системи і процес.**

Предметом дослідження термодинаміки є система. **Система** – це тіло або сукупність взаємозв'язаних тіл, які можна фізично або в уяві виділити з навколишнього середовища. Термодинамічною вважається система, що складається з великої кількості частинок – такої, щоб в системі мала місце дифузія і теплопередача. Термодинамічна система – це модель реального об'єкта дослідження, що відображає найбільш суттєві для термодинаміки якісні і кількісні ознаки. Система, що не може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією і речовиною, називається *ізолюованою*. Система, що обмінюється з навколишнім середовищем лише енергією, називається *закритою*. Якщо ж система обмінюється з навколишнім середовищем і енергією і речовиною, то вона вважається *відкритою*.

Гомогенною називають систему, в середині якої відсутні поверхні поділу, що відокремлюють частини системи з різними властивостями. Якщо в системі є поверхні поділу, що відокремлюють частини системи з різними властивостями, така система є *гетерогенною*. Системи, в яких відбуваються лише оборотні процеси, вважають *рівноважними*. Системи, в яких проходять лише необоротні процеси, називають *нерівноважними*.

Кожна термодинамічна система визначається сукупністю властивостей, які кількісно виражаються деякими числовими значеннями. Властивості, які однозначно визначають стан системи, називаються **параметрами стану системи**. Параметр стану характеризує будь-яку властивість системи і не залежить від того, як система прийшла до цього стану.

Основними параметрами системи вважають ті, які безпосередньо вимірюються на досліді. **Це тиск, температура і об'єм.**

Для вимірювання температури в системі СІ прийнято термодинамічну температурну шкалу з одиницею кельвін (К). Позначається температура буквою *T*. Для визначення практичних результатів температури допускається застосування міжнародної практичної температурної шкали з одиницею градус Цельсія (°C). За цією шкалою температура позначається буквою *t*. Зв'язок між цими величинами визначається рівнянням

$$T, K = t, ^\circ C + 273,15.$$

Тиск в системі СІ позначається буквою *p*, одиниця вимірювання – паскаль (Па). $1 \text{ фіз. атм. (атм.)} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760,00 \text{ мм рт. ст.}$ Об'єм в системі СІ позначається буквою *V*, одиниця вимірювання – кубічний метр (м³).

Процесом називається зміна стану системи (зміна хоча б одного з параметрів стану).

Термодинамічні процеси можна характеризувати за різними ознаками. Так, наприклад, розрізняють **ізотермічні** ($T = \text{const}$), **ізобарні** ($p = \text{const}$), **ізохорні** ($V = \text{const}$), **ізобарно-ізотермічні** ($p, T = \text{const}$) процеси. Залежно від виділення чи поглинання теплоти процеси називають відповідно **екзотермічними** або

ендотермічними.

Якщо система не обмінюється з навколишнім середовищем теплотою, процес називають **адіабатичним**. **Циклічним** вважають процес, внаслідок якого система повертається в початковий стан (усі параметри стану приймають вихідні значення).

2. Сутність та формулювання першого закону термодинаміки. Закон Гесса та його наслідок.

Перший закон термодинаміки є кількісним формулюванням закону збереження енергії в застосуванні до процесів, що пов'язані з перетворенням теплоти в роботу. Ще в працях М. Ломоносова (1748 р.) дане загальне положення принципу збереження руху (енергії), що безпосередньо зв'язано зі змістом першого закону термодинаміки. В обґрунтуванні закону важливу роль відіграли праці Гесса, Майєра, Джоуля, Гельмгольца та інших видатних вчених.

Існує декілька формулювань першого закону термодинаміки. Основними з них є такі:

- *енергія ізольованої системи стала;*
- *різні форми енергії переходять одна в іншу в строго еквівалентних співвідношеннях;*
- *неможливо створити вічний двигун (perpetum mobile) першого роду, який давав би можливість одержувати роботу, не витрачаючи на це енергії.*

Як узагальнення всіх формулювань першого закону термодинаміки виступає рівняння

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

яке є наслідком сталості запасу внутрішньої енергії ізольованої системи: **в будь-якому процесі збільшення внутрішньої енергії системи (ΔU) дорівнює кількості теплоти (Q), що поглинається системою, мінус кількість роботи (ΔA), яку виконала при цьому система.**

У системі СІ за одиницю вимірювання теплоти, роботи і внутрішньої енергії беруть джоуль (Дж). Інколи в фізико-хімічних розрахунках користуються калоріями (кал). Співвідношення між джоулем і калорією має вигляд: 1 кал = 4,184 Дж.

Розглянемо фізичний зміст величин рівняння I закону термодинаміки.

U – внутрішня енергія системи. Це повний запас енергії нерухомої системи, на яку не діють зовнішні сили (тиск). Внутрішня енергія системи складається з енергії поступального та обертального руху молекул, енергії коливання атомів, енергії обертання електронів тощо. **Внутрішня енергія системи є однозначною, безперервною і кінцевою функцією стану системи.**

За будь-якої температури (і при 0 К) внутрішня енергія системи більше нуля. При підвищенні температури внутрішня енергія системи зростає, а при фазових перетвореннях (наприклад, плавлення або кипіння) – зростає

стрибкоподібно. При сталій температурі внутрішня енергія системи стала.

Зміна внутрішньої енергії системи відбувається в результаті енергообміну між системою і навколишнім середовищем. Існує дві основні форми енергообміну – теплота і робота.

У разі, коли енергія передається шляхом хаотичного руху частинок тіла, говорять про передачу теплоти.

Мірою енергії, що передається шляхом неупорядкованого руху часток системи, є кількість теплоти (Q). У термодинаміці величина Q вважається додатною, якщо теплота поглинається системою, і від'ємною, якщо теплота виділяється системою (правило знаків).

У випадках, коли енергія передається шляхом упорядкованого руху частинок системи, вважають, що відбувається робота.

Мірою цієї форми передачі енергії є кількість роботи (W). У загальному випадку робота може бути представлена у вигляді суми декількох різних елементарних робіт – **роботи розширення чи стиснення (об'ємна робота)**, хімічної роботи, роботи руху електричного заряду в електричному полі, роботи проти гравітаційних чи магнітних сил тощо.

Для багатьох систем і процесів має практичне значення лише об'ємна робота ($A_{об}$). Сума інших видів робіт називається корисною роботою і позначається W' . Тоді маємо $A = A_{об} + A'$.

Корисна робота для основних процесів, не пов'язаних з електрохімічними джерелами енергії, звичайно приймається рівною нулю ($A' = 0$). У термодинаміці роботу вважають додатною, якщо система виконує роботу, і від'ємною, якщо робота виконується над системою.

Теплота і робота не є функціями стану системи, вони залежать від шляху процесу і їх диференціали не є повними диференціалами. Тому перший закон термодинаміки в диференціальній формі для нескінченно малих процесів має вигляд

$$dU = dQ + dW,$$

де dQ і dW – нескінченно малі зміни теплоти і роботи при процесі.

При застосуванні першого закону термодинаміки до найбільш поширених процесів користуються деякими законами ідеальних газів. До реальних газів ці закони можуть застосовуватись лише за певних умов. Головними причинами, що викликають відхилення властивостей реальних газів від властивостей ідеального газу, є наявність у них власного об'єму і взаємного притягання між молекулами, що не враховується при виведенні законів ідеального газу. Взаємне притягання (взаємодія) молекул посилюється зі зменшенням відстані між ними. При цьому зростає також частка простору, яку займають самі молекули газу. Отже, при зменшенні об'єму, який займає газ (внаслідок підвищення тиску або зниження температури), будь-який реальний газ буде давати все більші відхилення від властивостей ідеального газу. І навпаки, при достатньому зниженні тиску або підвищенні температури реальний газ

знаходиться у стані, коли закони ідеальних газів можна застосовувати до нього з будь-яким ступенем точності. Більшість металургійних процесів відбуваються при низькому і сталому тиску та високих температурах. Тому до них можна застосовувати закони ідеальних газів.

3. Хімічна спорідненість як міра хімічної взаємодії. Перетворення енергії при хімічних реакціях.

Мимовільно можуть протікати реакції, що супроводжуються не тільки виділенням, але й поглинанням теплоти.

Реакція, що йде за даної температури з виділенням теплоти, за іншої температури відбувається з поглинанням теплоти. Тут виявляється діалектичний закон єдності та боротьби протилежностей. З одного боку, система прагне до упорядкування (агрегації), до зменшення H ; з іншого боку – система прагне до безладдя (деагрегації). Перша тенденція росте зі зниженням, а друга — з підвищенням температури. Тенденцію до безладдя характеризує величина, що називають *ентропією*.

Ентропія S так само, як внутрішня енергія U , ентальпія H , об'єм V та ін., є властивістю речовини, пропорційною до її кількості. S , U , H , V мають адитивні властивості, тобто при зіткненні системи підсумовуються. Ентропія відбиває рух частинок речовини і є *мірою невпорядкованості системи*. Вона зростає зі збільшенням руху частинок: при нагріванні, випаровуванні, плавленні, розширенні газу, при ослабленні, розриві з'єднань між атомами і т.д. Процеси, пов'язані з упорядкованістю системи: конденсація, кристалізація, стискання, зміцнення з'єднань, полімеризація і т.д., — ведуть до зменшення ентропії. Ентропія є функцією стану, тобто її зміна (ΔS) залежить тільки від початкового (S_1) та кінцевого (S_2) і не залежить від шляху процесу:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum S_{\text{прод}}^0 - \sum S_{\text{вих}}^0 ,$$

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Якщо $S_2 > S_1$, то $\Delta S > 0$. Якщо $S_2 < S_1$, то $\Delta S < 0$.

Оскільки ентропія зростає з підвищенням температури, то можна вважати, що міра безладдя $\approx T\Delta S$. Ентропія виражається в Дж/ (моль \cdot К).

4. Самочинний перебіг хімічних процесів. Ізобарно-ізотермічний потенціал. Енергія Гіббса. Визначення зміни енергії Гіббса.

Науку про взаємні перетворення різних видів енергії називають *термодинамікою*. Термодинаміка встановлює закони цих перетворень, а також напрямок мимовільного перебігу різних процесів за даних умов. При хімічних реакціях відбуваються глибокі якісні зміни в системі, рвуться зв'язки у

вихідних речовинах і виникають нові зв'язки в кінцевих продуктах. Ці зміни супроводжуються поглинанням або виділенням енергії. У більшості випадків цією енергією є теплота.

Розділ термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називають *термохімією*. Реакції, що супроводжуються виділенням теплоти, називають *екзотермічними*, а поглинанням теплоти – *ендотермічними*. Теплота реакцій є, таким чином, мірою зміни властивостей системи. При будь-якому процесі дотримується закон збереження енергії як вияв більш загального закону природи – закону збереження матерії. Теплота Q , що поглинається системою, йде на зміну її внутрішньої енергії ΔU і на здійснення роботи A :

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

Внутрішня енергія системи U – це загальний її запас, що включає енергію поступального й обертального рухів молекул, енергію внутрішньо молекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів, внутрішньоядерну енергію. Внутрішня енергія – повна енергія системи без потенційної енергії, зумовленої положенням системи в просторі, та без кінетичної енергії системи як цілого. Абсолютне значення внутрішньої енергії U речовин є невідомим, тому що не можна привести систему до стану, позбавленого енергії.

Внутрішня енергія, як і будь-який вид енергії, є *функцією стану*, тобто її зміна однозначно визначається початковим і кінцевим станами системи і не залежить від шляху переходу, за якими відбувається процес $\Delta U = U_2 - U_1$. Де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи під час переходу від початкового стану U_1 до кінцевого U_2 , якщо $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$. Якщо $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$. Теплота і робота не є функціями стану, тому що вони слугують формами передачі енергії та пов'язані з процесом, а не зі станом системи. Під час хімічних реакцій A – це робота проти зовнішнього тиску, тобто в першому наближенні $A = p\Delta V$, де ΔV – зміна об'єму системи ($V_2 - V_1$). Оскільки більшість хімічних реакцій проходить при постійному тиску, то для ізобарно-ізотермічного процесу теплота дорівнює:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V;$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1).$$

Суму $U + pV$ позначимо через H , тоді

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величину H називають ентальпією, або теплоутворення, тобто, теплота при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ набуває властивостей функції стану і не залежить від шляху, яким перебігає процес.

Звідси теплота реакції в ізобарно-ізотермічному процесі Q_p дорівнює зміні ентальпії системи ΔH : $Q_p = \Delta H$.

Теплота хімічних процесів називається *тепловим ефектом*. Термохімічні розрахунки базуються на законі Гесса (1840): *тепловий ефект реакції залежить тільки від природи і фізичного стану вихідних речовин і кінцевих продуктів, але не залежить від шляху переходу*. Часто в термохімічних розрахунках застосовують наслідок із закону Гесса: *тепловий ефект реакції ($\Delta H_{x.p.}$) дорівнює сумі теплоти утворення $\Delta H^{\text{прод}}_{\text{утв}}$ продуктів реакції за винятком суми теплоти утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції (коефіцієнти перед формулами цих речовин у рівнянні реакції):*

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H^{\text{прод}}_{\text{утв}} - \sum \Delta H^{\text{вих}}_{\text{утв}}.$$

Таким чином, рушійна сила процесу складається з двох сил: схильність до упорядкування (Н) і схильність до безладдя (TS). При $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ загальну рушійну силу процесу, що позначають ΔG , можна знайти зі співвідношення:

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - T_1); \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Величина G називається ізобарно-ізотермічним потенціалом, чи енергією Гібса. Отже, мірою хімічної спорідненості є надлишок енергії Гібса (ΔG), що залежить від природи речовини, його кількості та від температури. Енергія Гібса є функцією стану, тому

$$\Delta G_{x.p.} = \sum \Delta G^{\text{прод}}_{\text{утв}} - \sum \Delta G^{\text{вих}}_{\text{утв}}.$$

Мимовільно протікаючі процеси йдуть у бік зменшення потенціалу і, зокрема, у бік зменшення ΔG . Якщо $\Delta G < 0$, процес принципово здійснимий; якщо $\Delta G > 0$, процес мимовільно проходити не може. Чим менше ΔG , тим сильніша схильність до перебігу даного процесу і тим далі він від стану рівноваги, за якого

$$\Delta G = 0 \text{ і } \Delta H = T\Delta S.$$

Зі співвідношення $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, що мимовільно можуть перебігати і процеси, для яких $\Delta H > 0$ (ендотермічні). Це можливо, коли $\Delta S > 0$, але $T\Delta S > |\Delta H|$, і тоді $\Delta G < 0$. З іншого боку, екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) мимовільно не відбуваються, якщо при $\Delta S < 0$ виявиться, що $\Delta G > 0$.