

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

---

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Омский государственный технический университет»

**Е. Г. Шубенкова**

## **ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Практикум

Омск  
Издательство ОмГТУ  
2016

УДК 541.1(075)  
ББК 24.5я73  
Ш95

Рецензенты:

*Н. А. Воронкова*, д.с.-х.н., г.н.с. ФГБНУ «СибНИИСХ»;  
*М. В. Тренихин*, к.х.н, с.н.с. лаборатории аналитических  
и физико-химических методов исследования ИППУ СО РАН

**Шубенкова, Е. Г.**

Ш95      Элементы химической термодинамики : практикум / Е. Г. Шубенкова ;  
Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2016. – 100 с. : ил.

ISBN 978-5-8149-2184-0

Изложены основные понятия и определения химической термодинамики, а также рассмотрены примеры решения задач и предложены варианты контрольных заданий для самостоятельного решения.

Практикум написан в соответствии с программой курса «Физическая и коллоидная химия» и предназначен для подготовки студентов очной и заочной форм обучения, обучающихся по направлениям подготовки: 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 19.03.01 «Биотехнология», 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 241100.62 «Химическая технология», 240000.62 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 240700.62 «Биотехнология», изучающих курсы «Физическая и коллоидная химия» и «Физическая химия».

УДК 541.1(075)  
ББК 24.5я73

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Омского государственного технического университета*

ISBN 978-5-8149-2184-0

© ОмГТУ, 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
I. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	5
1. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ .....	6
1.1. Система.....	6
1.2. Параметры состояния .....	8
1.3. Внутренняя энергия .....	10
1.4. Теплота и работа.....	13
1.5. Первый закон термодинамики .....	18
1.6. Законы термохимии .....	26
1.7. Термохимические расчеты .....	27
2. НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	32
2.1. Понятие о самопроизвольных, обратимых и равновесных процессах.....	32
2.2. Энтропия. Второй и третий законы термодинамики .....	35
2.3. Свободная энергия – критерий направленности процессов.....	48
II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.....	54
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ .....	54
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ .....	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	88
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	89
ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ .....	90
Приложение 1. Термодинамические константы некоторых веществ .....	94
Приложение 2. Основные константы и единицы измерения некоторых величин .....	98

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – наука, которая изучает химические явления на основе физических принципов и законов (физика химических явлений). Она является теоретической основой всей химической науки и технологии химических производств, различных технологических процессов, которые применяются в нехимических отраслях промышленности.

Физическая химия изучает и устанавливает количественные взаимосвязи между химическими процессами и физическими параметрами системы.

Химическая термодинамика («термос» – тепло и «динамос» – сила, мощь) – один из разделов физической химии, который изучает превращение различных форм энергии в ходе химической реакции и при фазовых переходах, а также способность химических систем выполнять полезную работу.

В настоящем издании помимо теоретических основ термодинамики и термохимии рассмотрены примеры решения задач и предложены варианты контрольных заданий для самостоятельного решения.

Изучение химической термодинамики и термохимии играет важную роль в системе химического образования. Навыки, приобретаемые студентами при решении задач различного типа, будут способствовать успешному освоению и других химических, а также специальных дисциплин.

## I. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Как известно, вещества состоят из отдельных частиц (молекул, атомов, ионов, электронов...), находящихся во взаимодействии. При химических превращениях происходит изменение состава, строения веществ, что связано с разрушением старых связей между частицами исходного вещества (для чего, заметим, требуются затраты энергии) и образованием новых связей между частицами вновь образующихся веществ, которое сопровождается выделением энергии. Так или иначе, химические превращения сопровождаются энергетическими изменениями.

Выделение (поглощение) энергии в химическом процессе, обмен ею между окружающей средой и реагирующей системой и в пределах самой системы происходят эквивалентно в различных видах и формах. Например, взаимодействие цинка с сульфатом меди в гальваническом элементе протекает с превращением химической энергии в электрическую, а при электролизе происходит обратный процесс превращения электрической энергии в химическую; энергия сгорания топлива в ракетных двигателях преобразуется в механическую энергию поступательного перемещения ракеты и выделения части её в окружающую среду в виде тепла и света; энергия окисления бензина в двигателе внутреннего сгорания автомобиля сопровождается передачей её окружающей среде в форме тепла и работы по перемещению автомобиля; поглощение квантов лучистой энергии фотопленкой приводит к протеканию химических (фотографических процессов) и так далее.

В связи с тем, что в первых изучаемых реакционных процессах обмен энергией чаще всего протекал через тепловые эффекты, это нашло отражение в исторически сложившемся названии данного раздела химии – *химическая термодинамика* (от греческого *thermo* – теплота, *dynamic* – сила). Естественно, современная химическая термодинамика не ограничивается этим одним способом передачи энергии.

Превращения веществ, химические реакции протекают при определенных условиях (температуре, давлении, концентрации и других). При изменении таковых процессы могут прекращаться и более того – в системе могут протекать процессы в обратном направлении, сопровождаясь

энергетическими изменениями. Поэтому химическая термодинамика изучает и условия, при которых процессы становятся возможными, а также равновесное состояние веществ и реакционных систем.

Таким образом, можно сказать, что химическая термодинамика является разделом химии, который изучает главным образом превращение энергии одних видов в другие, энергетические эффекты, сопровождающие различные физико-химические процессы, а также условия самопроизвольного протекания процессов и их равновесия.

Термодинамика опирается только на *опыт*. Все ее понятия и законы являются результатом человеческого опыта и имеют общий характер.

## 1. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 1.1. Система

Объектом изучения в термодинамике является *система*. Под системой принято понимать *произвольно выбранную совокупность тел, веществ, находящихся во взаимодействии, которая (совокупность) мысленно или фактически выделяется из окружающей среды*.

Под понятием «тело» в химической термодинамике подразумевается вещество (вещества), заполняющее определенный объем, внешний вид которого (цвет, форма) представляется несущественным. Под словом «тело» может, например, подразумеваться вода, воздух, железо, соль, раствор или какое-либо другое вещество, взятое в определенном объеме и характеризующееся какими-либо свойствами: плотностью, температурой, давлением, электропроводностью и др.

В зависимости от характера взаимодействия системы с внешней средой различают изолированные, закрытые и открытые системы. Изолированная система не обменивается с окружающей средой энергией и имеет постоянный объем ( $V = \text{const}$ ).

В природе не существует изолированных систем. Любая реальная система взаимодействует с окружающей средой. И понятие «изолированная система» – это воображаемое теоретическое построение. Например, представим себе реагирующую смесь водорода и кислорода в запаянном сосу-

де со стенками из теплоизоляционного материала. Такая система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом, хотя мы понимаем, что идеальной теплоизоляции нет и рано или поздно данная система обменивается энергией с окружающей средой.

Экспериментальное исследование изолированной системы невозможно, так как для получения информации о ее состоянии нужно вводить в нее сигналы и получать их обратно, что противоречит определению понятия «изолированная система». Но мы будем пользоваться этим понятием, помня о его идеализированном характере.

*Закрытая* система не обменивается с другими системами, окружающей средой веществом, но может получать и отдавать энергию. Например, запаянный сосуд с реагирующим веществом – это закрытая система, поскольку у нее имеется возможность обмениваться энергией с окружающей средой (например, способом теплопередачи, излучения, изменением объема системы), но не веществом.

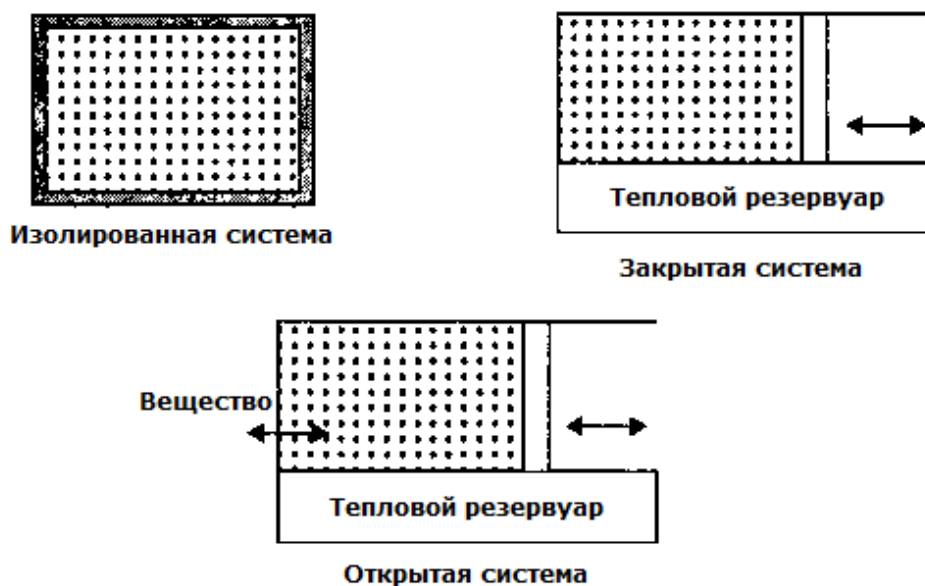


Рис. 1. Схематическое изображение трех типов систем

Открытая система обменивается и энергией и веществом с другими системами и с окружающей средой. Например, горящая спичка, работающий двигатель автомашины, растущее дерево и т. д.

На рис. 1 схематически представлены все три типа систем.

## 1.2. Параметры состояния

Состояние системы характеризуют *параметрами состояния*: объемом, давлением, температурой, количеством вещества, концентрацией, энергией и т. д. *Термодинамическим параметром* может быть любое свойство системы, если оно рассматривается как одна из независимых переменных, определяющих состояние системы.

Если все параметры состояния *не изменяются* во времени, то система, говорят, находится *в равновесном состоянии*, или просто – *в равновесии*.

В химической термодинамике свойства системы рассматриваются в ее равновесных состояниях: *начальном* (исходном) и *конечном*.

Предположим, например, что некая система из равновесного состояния «1» с параметрами  $T_1, P_1, V_1$  переходит в новое (конечное) состояние «2», характеризующееся параметрами  $T_2, P_2, V_2$ . Естественно, что в процессе перехода параметры состояния системы непрерывно изменяются, но химическая термодинамика изучает не промежуточные их значения, а параметры состояния системы лишь в начальном и конечном равновесных состояниях и на основании этого делает выводы о возможности процессов в указанном направлении, об энергетических изменениях. Применительно к рассматриваемой нами системе, о ее свойствах приходится судить по изменению параметров:

$$\Delta T = T_2 - T_1; \Delta P = P_2 - P_1 \text{ и } \Delta V = V_2 - V_1$$

в результате перехода из состояния «1» в состояние «2».

Отметим, что в термодинамике принято из параметров конечного состояния вычитать параметры начального состояния.

Термодинамические параметры состояния системы характеризуют лишь *данное* состояние, никак не свидетельствуя о предшествующих или промежуточных состояниях системы. Другими словами, при переходе системы из одного состояния в другое *изменение ее свойств не зависит от пути* перехода (процесса), а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Используемые в термодинамике параметры разделяют на два вида. Такие параметры, как объем или число молей, пропорциональные разме-



рам системы, называются **экстенсивными переменными**, такие параметры, как температура и давление, которые выражают локальное свойство, не зависящее от размеров системы, называются **интенсивными переменными**.

Из опыта известно, что параметры зависят друг от друга, то есть термодинамические параметры не являются независимыми, а связаны *уравнением состояния*. В качестве примера можно привести *уравнение состояния идеального газа* (его еще называют уравнением Менделеева – Клайперона)

$$pV = nRT,$$

где  $n$  – число молей газа;  $R$  – газовая постоянная, равная  $8,31$  кДж/(моль·К).

Кроме того, что параметры состояния зависят друг от друга, они могут изменяться еще и с течением времени. Поэтому в термодинамике используется понятие *термодинамического процесса*. Обычно такое изменение фиксируется при измерении одного из термодинамических параметров. *Термодинамическим процессом* называется всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного параметра.

Таким образом, термодинамический процесс – это изменение состояния системы.

Различают следующие процессы: *изохорный* ( $V = \text{const}$ ), *изобарный* ( $p = \text{const}$ ), *изотермический* ( $T = \text{const}$ ), *адиабатный* (теплота  $Q = 0$ ).

Термодинамические процессы бывают обратимые и необратимые:

– *обратимые*, когда переход из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остаётся макроскопических изменений; примером обратимого процесса является сжатие и растяжение пружины;

– *необратимые*, или *неравновесные*, когда параметры изменяются с конечной скоростью и переход из одного состояния в другое и обратно не может происходить по одному и тому же пути, в результате в окружающей среде остаются макроскопические изменения; примером необратимого процесса является пластическая деформация металлической проволоки.

*Мы будем рассматривать только такие процессы, когда система находится в состоянии термодинамического равновесия.*

Кроме термодинамических параметров, немаловажную роль играют и другие термодинамические величины, такие как *внутренняя энергия* и *энтальпия*, а также *работа* и *теплота*, которые не являются функциями состояния. Они служат количественной мерой термодинамических процессов и характеризуют участие системы в термодинамических процессах.

### ***Вопросы и задачи для самостоятельной работы***

1. Рассмотрите, какой тип системы реализуется в перечисленных ниже примерах: а) пробирка с реагирующими веществами; б) колба с реагирующими веществами, закрытая пробкой; в) космонавт в космическом корабле; г) планета Земля; д) вся Вселенная в целом.

2. На практике иногда оказывается, что система, приведенная вновь в начальное состояние, обладает различными свойствами по сравнению с исходными. Например, нагрев сплава до определенной температуры и затем быстрое его охлаждение (закалка) до обычных температур дает сплав того же состава, но с более высокой твердостью, чем в исходном состоянии. Чем это можно объяснить?

3. Перечислите признаки систем, свойства которых изучает химическая термодинамика.

4. Почему в одних случаях энергия выделяется, а в других поглощается системой?

5. Почему химические и фазовые превращения сопровождаются энергетическими изменениями?

6. Состояние любой химической системы, в которой идет реакция, определяется ее параметрами (например, для газообразной системы: давлением, температурой, объемом, концентрацией). Достаточно ли этих параметров для описания, если реакцию сопровождают энергетические эффекты?

### **1.3. Внутренняя энергия**

Известно, что химические превращения сопровождаются выделением (поглощением) энергии. Спрашивается, откуда же она берется (или куда девается)? По-видимому, взаимодействующие вещества и каждое вещество в отдельности содержат и содержали определенный запас энергии, но

только в скрытой форме. А проявляется она при их взаимодействии. Этот запас энергии тела или системы тел называется *внутренней энергией*, которую обычно обозначают латинской буквой  $U$ .

Она включает кинетическую и потенциальную энергию частиц, составляющих данное вещества системы. Внутренняя кинетическая энергия обусловлена тепловым хаотическим движением частиц и непосредственно связана с температурой. Внутренняя потенциальная энергия – это энергия взаимодействия ядер с ядрами, электронов с ядрами, электронов с электронами и т. п. В понятие внутренней энергии входит и ядерная энергия и много других составляющих, которые далеко не все известны в настоящее время, а поэтому *абсолютное значение ее экспериментально определить или рассчитать не представляется возможным*. Но важно другое, что каждое тело, вещество, система имеет определенное значение этого запаса внутренней энергии  $U$ .

Заметим, в понятие внутренней энергии системы не входит потенциальная энергия положения системы в пространстве и кинетическая энергия движения всей этой системы как целого. То есть внутренняя энергия какой-либо системы (например, колбы с реагирующими веществами) и на поверхности Земли, и в лаборатории на восьмом этаже, а также в летящем самолете одна и та же.

Внутренняя энергия системы является ее свойством и зависит только от ее сиюминутного состояния и не зависит от предыстории системы в том смысле, что, говоря о ее значении в данном состоянии, мы не можем, например, обнаружить, за счет чего система изменила свою энергию: или за счет тепла, или за счет работы. Внутренняя энергия, говорят, является функцией состояния.

Функция состояния обладает двумя особенностями:

- при переходе системы из одного состояния в другое изменение параметра не зависит от пути перехода;
- если система совершает круговой процесс, возвращаясь в исходное состояние, то изменение параметра системы равно нулю.

Независимо от пути перехода изменение внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$  оказывается одним и тем же, поскольку оно определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

В случае же совершения какого-то процесса и возвращения системы в исходное состояние изменение внутренней энергии оказывается равным нулю  $\Delta U = 0$ . В этом случае мы даже не можем сказать, а был ли процесс, если будем судить только по начальным и конечным параметрам состояния.

Внутренняя энергия  $U$  определяется параметрами состояния системы: температурой  $T$ , давлением  $P$ , объемом  $V$ :

$$U = f(P, T, V),$$

которые в свою очередь характеризуют кинетическую и потенциальную энергию частиц системы.

Энергия системы складывается из энергии ее составных частей, т. е. она обладает свойством аддитивности:

$$U_{\text{системы}} = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 + \dots + U_n.$$

Так как запас внутренней энергии  $U$  зависит и от количества вещества, то для определенности и простоты при расчетах в химической термодинамике условились относить его к 1 моллю вещества.

Единицей измерения внутренней энергии служит Джоуль (Дж) или в старых литературных изданиях – калория (кал), которые связаны между собой простым соотношением:  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ .

Вычислить или экспериментально определить абсолютное значение внутренней энергии системы в начальном  $U_1$  и в конечном  $U_2$  состоянии мы не можем (ведь, нам даже не известны все виды энергии). Но при изменении состояния системы: переход ее из начального состояния с запасом внутренней энергии  $U_1$  в конечное с запасом внутренней энергии  $U_2$ , изменение запаса внутренней энергии  $\Delta U$  системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Представим себе, что переход изолированной системы из состояния «1» в состояние «2» связан с изменением внутренней энергии  $\Delta U_1$ , а при обратном переходе (из состояния «2» в состояние «1») в исходное состояние с изменением внутренней энергии  $\Delta U_2$ . Если  $\Delta U_1$  и  $\Delta U_2$  не равны  $\Delta U_1$

$\neq \Delta U_2$ , то мы получаем при этих переходах или выигрыш, или потерю внутренней энергии системой, которая вследствие изолированности системы ничем не компенсируется. Однако это невозможно, так как в противном случае нарушается закон сохранения энергии: ***в изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.***

Внутренняя энергия системы зависит от ее состояния, определяемого параметрами  $T$ ,  $P$ ,  $V$ , и, соответственно, изменение внутренней энергии  $\Delta U$  также будет зависеть от них.

Для многих практических целей важно знать энергетические изменения в системах при постоянном объеме и постоянном давлении, так как большинство химических процессов протекает при постоянном давлении (чаще всего – атмосферном) и при постоянном объеме (объеме раствора, сосуда).

### ***Вопросы и задачи для самостоятельной работы***

7. Перечислите известные Вам виды энергии, входящие в понятие внутренней энергии, например, 1 моля воды.

8. Каковы свойства внутренней энергии? Можно ли измерить внутреннюю энергию, и в каких единицах ее выражают?

9. Можно ли определить изменение внутренней энергии изолированной системы?

10. Увеличится ли внутренняя энергия колбы с реагирующими веществами, если перенести ее с первого этажа на девятый?

11. Вы поднялись пешком с первого этажа на восьмой. Какие из перечисленных величин являются функциями состояния:  $a$  – пройденное расстояние;  $b$  – количество совершенной работы;  $c$  – количество времени, затраченного на подъем;  $d$  – количество остановок;  $e$  – изменение высоты над уровнем Куйбышевского водохранилища;  $f$  – количество, теплоты выделенной Вашим организмом?

## **1.4. Теплота и работа**

Энергия, теплота и работа измеряются в одних и тех же единицах – Джоулях. На основании этого можно ли сказать, что эти понятия равнозначны? Когда мы говорим об энергии, то представляем себе запас воз-

можной, но еще неосуществленной работы. Можно ли сказать, что теплота и работа есть «запас теплоты» или «запас работы»?

Когда проявляется теплота, то имеется, по меньшей мере, два тела: одно, которое отдает энергию (с более высокой температурой), и другое (с меньшей температурой), которое получает её за счет разности температур.

Точно так же, когда выполняется работа, имеется тоже, по меньшей мере, два тела: одно, которое развивает силы, совершающие работу, и другое, к которому эти силы приложены. Первое тело, производящее работу, отдает энергию, второе тело получает ее.

То есть понятия «теплота» и «работа» связаны с *процессом передачи энергии* и не относятся к состоянию системы. Теплота и работа представляют два возможных *способа передачи энергии* от одного тела к другому.

*Теплота представляет собой совокупность микрофизических актов процесса передачи энергии (обмен энергией при соударении молекул, атомов, излучении квантов света и т. д.), т. е. неупорядоченного способа обмена энергии между системами вследствие хаотичности перемещения частиц, что более вероятно, чем направленное движение всех частиц.*

Возникновение теплоты в процессе всегда свидетельствует о малоэффективном способе передачи энергии, так как вероятность того, что хаотическое движение получит определенную направленность для совершения работы, ничтожно мала. Поэтому полный переход энергии посредством теплоты в работу невозможен, хотя работа может перейти в теплоту целиком.

*Работа – это любая макрофизическая, упорядоченная, направленная форма передачи энергии за счет передвижения масс под действием каких-либо направленных сил.*

Работа может быть использована на пополнение запасов различных видов энергии: электрической, магнитной, кинетической и других. Теплота же, как способ передачи энергии, без преобразования её в работу может пополнять только запас внутренней энергии системы.

Количество поглощенной (выделенной) теплоты в процессе, как и совершенной работы, зависят от способа проведения процесса. Например, проводится ли процесс при постоянном объеме или постоянном давлении.

Энергия системе может быть сообщена двумя единственно возможными способами: в виде работы  $A$  и тепла  $Q$ .

Соответственно и изменение внутренней энергии должно складываться из двух этих величин: количества энергии, переданной в виде тепла  $Q$ , и энергии, переданной посредством работы  $-A$

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

Энергию тела, системы можно изменять, подводя её в виде тепла и работы. Но эти вклады обезличиваются, превращаясь в единую величину – энергию  $U$ . Не существует величины, которую можно было бы назвать теплотой тела  $Q$ , как нет внутри тела величины, которую можно назвать работой  $A$ .

Следовательно, нельзя говорить о теплоте, как об отдельной (независимой) «форме энергии», «запасе теплоты», «приращении теплоты» системы (тела) и тому подобное. Это историческое наследие от вещественной теории теплоты (теплороде), развитой во второй половине XVIII века. Этой теории мы также обязаны введением понятий «теплотворная способность», «теплоемкость», «скрытая теплота» и некоторых других.

В дальнейшем, употребляя термин «теплота», «тепловой эффект реакции», мы будем однозначно представлять себе *передачу какой-то определенной части энергии за счет разности температур между телами*. А количество энергии, переданной системой (системе) в процессе работы, будем называть количеством работы, или работой.

Таким образом, принятая для теплоты и работы размерность энергии не доказывает их тождества.

В термодинамике существует следующее правило знаков: работа системы является положительной, если её совершает сама система, количество тепла является положительным, если тепло подводится к системе.

Рассмотрим работу, совершаемую газом при его расширении (на рисунке газ находится в верхней части) или сжатии (на рис. 2 газ находится в нижней части).

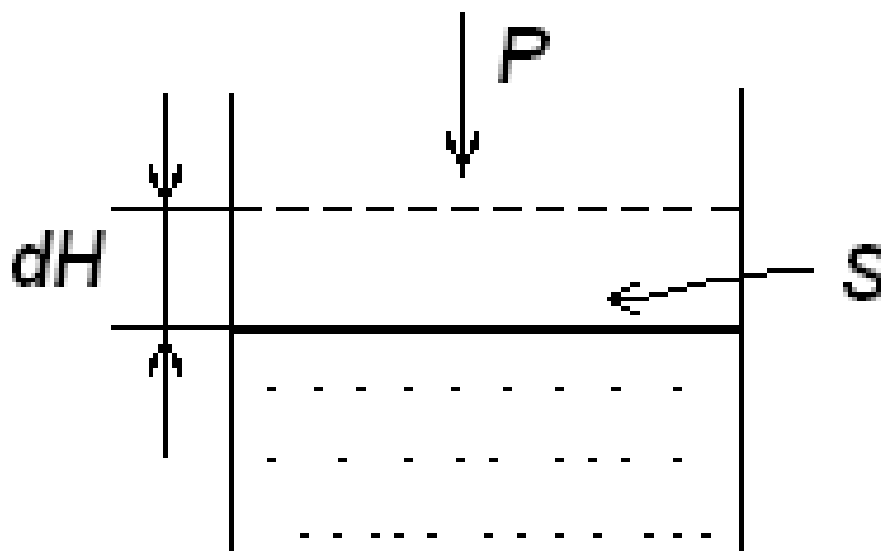


Рис. 2. Поршень, иллюстрирующий совершение работы при расширении (сжатии) газа

Из рис. 2 видно, что при давлении газа  $P$  на поршень, площадью  $S$ , он совершает перемещение на расстояние  $dH$ . Так как при этом действует сила равная  $p \cdot S$ , то при бесконечно малом перемещении газ совершает элементарную работу, равную

$$\delta A = p \cdot S \cdot dH = p dV.$$

Работа, совершаемая системой при переходе из состояния «1» в состояние «2», будет определяться следующим выражением

$$A = \int_1^2 \delta A = \int_1^2 P dV.$$

В начальном состоянии «1» объём системы был  $V_1$ , в конечном состоянии «2» объём системы равен  $V_2$ . Величина интеграла равна площади под кривой 1-2 (рис. 3). Как видно из рисунка, величина работы зависит от пути процесса при переходе системы из состояния «1» в состояние «2». Поэтому о работе нельзя говорить, как о свойстве системы, системе нельзя приписать определенный запас работы. Работа является мерой изменения энергии при переходе системы из одного состояния в другое (при этом система будет «общаться» с окружающей средой).



Работа и теплота зависят от способа перехода системы из одного состояния в другое, то есть работа и теплота являются функциями перехода и не являются функциями состояния.

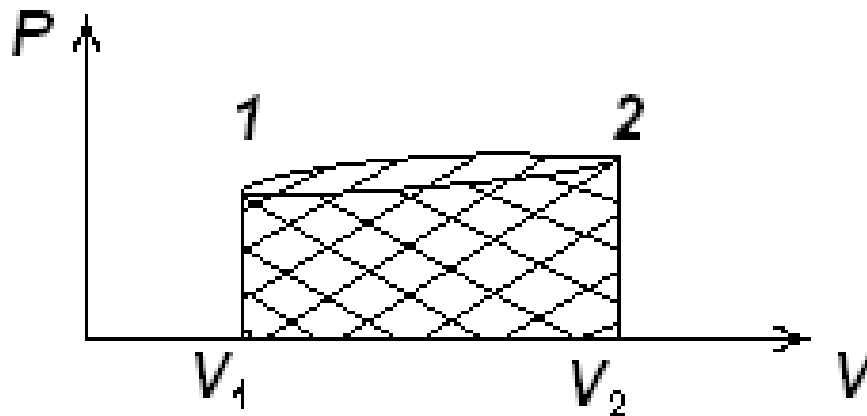


Рис. 3. Определение работы расширения газа:  
заштрихованная площадь под кривой 1-2 равна работе,  
которую совершает газ при своём расширении

Теплота и работа являются качественно неравноценными формами передачи энергии. Это обусловлено тем, что в форме работы передается энергия упорядоченного движения, а в форме теплоты – энергия хаотичного движения. Передача энергии в форме работы может привести к изменению любого вида энергии системы, а в форме теплоты – только внутренней энергии, то есть всегда

$$\delta A \neq \delta Q.$$

В результате многочисленных экспериментальных данных было установлено, что  $\delta A$  и  $\delta Q$  отличаются на одну ту же величину  $dU$ . Выражение вида

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

называется первым законом (или) началом термодинамики. Он означает, что если к системе подводится тепло  $\delta Q$ , то система может совершить некоторую работу  $\delta A$  и увеличить свою внутреннюю энергию  $dU$ .

## ***Вопросы и задачи для самостоятельной работы***

12. Найдите ошибки в следующем рассуждении: если энергия есть функция состояния, а теплота есть энергия, то и теплота есть функция состояния.

13. При каких условиях изменение внутренней энергии равно теплоте, получаемой системой из окружающей среды?

14. Точен ли автор, утверждая: «Чаще всего в результате химических реакций выделяется или поглощается тепловая энергия»; « $Q$  – энергия, сообщенная системе, может быть *тепловой* или другой формой энергии...»? (Фролов В. В. Химия. М. : Высш. шк., 1975. с. 116, 121).

### **1.5. Первый закон термодинамики**

Первое начало термодинамики согласуется с законом сохранения энергии. Четкая формулировка *закона сохранения энергии* была дана во второй половине XIX века.

***Закон сохранения энергии: при любых взаимодействиях в изолированной системе энергия остается постоянной и возможны лишь переходы из одного вида энергии в другой.***

Таким образом, если в ходе реакции энергия выделяется или поглощается, то запас энергии в продуктах реакции по сравнению с запасом её в исходных веществах будет меньше или больше соответственно. Химики запас энергии вещества называют *теплосодержанием (энтальпией)*, а выделяющуюся или поглощающуюся энергию – *теплом (теплотой)*.

Принципиальное отличие первого закона термодинамики от закона сохранения энергии в механике состоит в наличии величины  $\delta Q$  – теплоты. В механике полная энергия в изолированной системе сохраняется. При наличии диссипативных сил (сил трения) механическая энергия замкнутой системы уменьшается, но при этом выделяется тепло. Закон сохранения энергии справедлив и в этом случае, если расширить понятие энергии, вводя её новую форму – внутреннюю (тепловую) энергию.

Таким образом, взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливается на основе I начала термодинамики, которое имеет различные равноценные формулировки:

1. В любой изолированной системе запас энергии остаётся постоянным.

2. Вечный двигатель I рода невозможен, то есть невозможно построить машину, которая бы производила механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Таким образом, I начало термодинамики есть одна из формулировок закона сохранения энергии. Внутренняя энергия является функцией состояния, что можно записать в виде следующего выражения:

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

где  $\delta Q$  и  $\delta A$  – элементарное количество теплоты и работы соответственно;  $dU$  – полный дифференциал внутренней энергии.

Согласно данной формуле можно заключить, что *полученная системой извне теплота  $Q$  расходуется на приращение внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение системой работы  $A$ , то есть*

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

В химии часто реакции проводят в закрытых реакторах, когда объём системы не изменяется, то есть  $V = \text{const}$ . В этом случае  $\delta A = p dV = 0$ . Тогда из I начала термодинамики следует, что

$$\delta Q_V = dU \text{ или } \Delta Q_V = \Delta U.$$

*Таким образом, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объёме, равен изменению внутренней энергии системы.*

**Энтальпия.** В химии часто приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. Например, химическая реакция, протекающая в открытой пробирке. В случае выделения газа в процессе такой реакции, давление в системе остается равным атмосферному и является соответственно постоянным.

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения, из I закона термодинамики следует

$$\Delta Q_p = A + \Delta U = P\Delta V + \Delta U = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Если ввести обозначение  $H = U + PV$ , то получим

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

Величина  $H$  называется энтальпией системы.

*Таким образом, если химическая реакция проводится при постоянном давлении, то тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии.*

Поэтому, если измерять тепловой эффект реакции в открытой пробирке, то это означает, что измеряется энтальпия.

Для бесконечно малых величин можно записать

$$\delta Q_p = dH.$$

Можно сделать вывод, что подобно внутренней энергии, энтальпия определяется состоянием системы и не зависит от того, каким путём достигнуто это состояние, то есть энтальпия является функцией состояния.

Таким образом, из выражений

$$\delta Q_p = dH \text{ и } \delta Q_v = dU$$

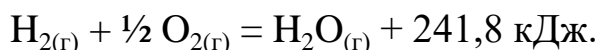
можно сделать вывод, что теплота процесса приобретает свойство функции состояния, то есть она не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

**Тепловые эффекты химических реакций.** При химических превращениях освобождается часть содержащейся в веществах энергии. Измеряя количество теплоты, выделяющееся при реакции, можно определить тепловой эффект реакции.

Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла, так как при химических реакциях происходит взаимное превращение внутренней энергии веществ. Реакции, протекающие с выделением тепла, называют экзотермическими, а реакции, при которых энергия поглощается, – эндотермическими. В экзотермической реакции теплота выделяется, что происходит за счёт уменьшения энтальпии (теплосодержания) системы, то есть  $\Delta H < 0$ . В эндотермической реакции  $\Delta H > 0$ .

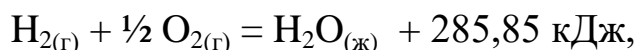
Таким образом, тепловым эффектом химического процесса называется изменение энтальпии, произошедшее при осуществлении этого процесса.

Термохимические уравнения записываются как обычные химические уравнения реакций, но с указанием величины и знака теплового эффекта реакции:



Кроме того, в термохимических уравнениях указываются агрегатные состояния участвующих в реакциях веществ: кристаллическое (кр), газообразное (газ), жидкое (жид), так как тепловой эффект реакции зависит от состояния реагирующих веществ и продуктов реакции (сравните, например, два состояния воды: жидкое и парообразное: в каком из них вода будет обладать большим энергосодержанием?).

В реакции, описываемой термохимическим уравнением



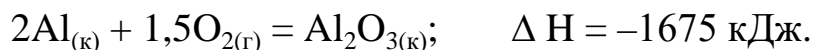
из простых веществ водорода и кислорода образуется 1 моль сложного вещества воды в жидком состоянии и при этом выделяется 285,85 кДж энергии. Следовательно, эту величину теплового эффекта можно назвать теплотой (энтальпией) образования жидкой воды, если считать, что теплоты образования простых веществ при тех же самых условиях равны нулю

$$\Delta H_{\text{H}_{2(\text{r})}} = \Delta H_{\text{O}_{2(\text{r})}} = 0.$$

*Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля сложного вещества из простых веществ, носит название теплоты образования химического соединения.*

Или, используя понятие энтальпии, можно сказать, что *энтальпией образования вещества называется изменение энтальпии в реакции образования одного моля сложного вещества из простых веществ.*

Например, образование оксида алюминия протекает согласно термохимическому уравнению



Так как оксид алюминия образовался из простых веществ, то изменение энтальпии этого процесса связано с его образованием, и поэтому величину  $\Delta H = -1675$  кДж можно назвать энтальпией образования одного моля оксида алюминия.

Энтальпии (теплоты) образования веществ являются индивидуальными характеристиками соединений, точно так же, как и плотность, электропроводность, температура плавления и другие. И точно также энтальпии образования зависят от условий, при которых происходит их определение.

Тепловые эффекты реакций также зависят от условий, при которых протекают реакции. Поэтому для того, чтобы можно было сравнивать полученные значения тепловых эффектов реакций, энтальпии образования веществ, условились определять или сводить их к определенным, одинаковым, так называемым стандартным условиям, которыми принято считать состояние одного моля чистого вещества при давлении 101325 Па (1 атм или 760 мм рт. ст.) и температуре 25 °С (298 К).

Для веществ, находящихся в растворе, принимают их стандартную концентрацию, равную одному молю в литре ( $C = 1$  моль/литр). Причем предполагается, что раствор ведет себя при этой концентрации точно так же, как и при бесконечном разбавлении, т. е. является идеальным. Это же предположение относится к веществам, которые находятся в газообразном состоянии: газ как бы является идеальным и при давлении в 1 атм., и при значительно более низком давлении.

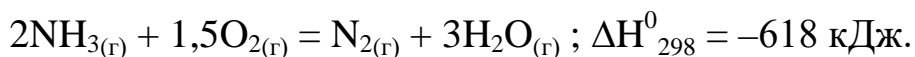
*Энтальпия образования одного моля сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях также будет называться стандартной энтальпией (теплотой) образования.*

Например, стандартная энтальпия образования воды в жидком состоянии обозначается так:

$$\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})298} = -285,85 \text{ кДж/моль.}$$

Эта запись означает, что в стандартных условиях образование одного моля воды в жидком состоянии из простых веществ сопровождается потерей (т. е. выделением в окружающую среду) реагирующей системой 285,85 кДж.

Для термохимического уравнения реакции такая запись выглядит, например, так:



Для большинства известных веществ стандартные энтальпии образования определены опытным путем или рассчитаны и сведены в справочные таблицы термохимических свойств веществ (частично они представлены в прил. 1).

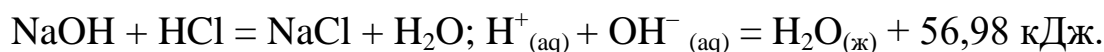
Стандартные значения энтальпий образования **простых веществ** (например,  $\text{H}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{O}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{Cu}_{(\text{к})}$ ) для тех агрегатных состояний, в которых эти вещества устойчивы, принимаются равными нулю.

**Теплотой сгорания** называется тепловой эффект (при постоянном давлении) реакции окисления кислородом одного моля химического соединения с образованием следующих продуктов реакции:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ .

Теплоты образования и теплоты сгорания большинства веществ известны из экспериментальных измерений в стандартных условиях. Их значения приводятся в справочниках.

**Теплота растворения**  $\Delta H_{\text{раств}}$  – количество энергии, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моль вещества в количестве растворителя, достаточном для полной сольватации (на 1 моль вещества 300–400 моль растворителя).

**Теплота нейтрализации**  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  – количество энергии, которое выделяется при образовании 1 моль воды из  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и  $\text{OH}^-$  при стандартных условиях:



При взаимодействии сильной кислоты и сильного основания независимо от их природы теплота нейтрализации будет постоянна и равна 56,98 кДж.

Если в реакцию вступает слабая кислота или слабое основание, то теплота нейтрализации будет меньше, так как ионизация кислоты (основания) потребует затраты энергии.

**Теплота гидратации** ( $\Delta_{\text{aq}}H^0$ ) – количество теплоты, которое выделяет система, присоединяя к 1 моль безводной соли соответствующее количество воды.

### ***Вопросы и задачи для самостоятельной работы***

15. Если в изолированной системе происходит горение магния в кислороде, как изменится ее энергия? внутренняя? Куда тратится выделившееся количество энергии в форме тепла, излучения?

16. Как изменилась внутренняя энергия реакционной замкнутой системы, если в результате процесса, прошедшего в ней при постоянном объеме, тепловой эффект реакции оказался равным  $Q_V = -41$  кДж/моль?

17. Что называют тепловыми эффектами реакции?

18. Предположим, что в результате процесса при постоянном давлении изменение внутренней энергии системы оказалось равным нулю ( $\Delta U = 0$ ). Что можно сказать о таком процессе?

19. Может ли изменение внутренней энергии полностью превращаться в работу?

20. Рассматривая выражение изменения внутренней энергии системы при постоянном давлении  $\Delta U = Q_p + A$ , можно ли сказать, что это первый закон термодинамики?



21. В результате химического процесса оказалось, что  $\Delta H > 0$ . Энергосодержание системы увеличилось? Уменьшилось? Каков знак теплового эффекта реакции?

22. Процесс диссоциации молекул водорода  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  протекает с изменением энтальпии  $\Delta H = 436$  кДж/моль. Энергосодержание системы при этом процессе уменьшилось? Увеличилось?

23. Процесс горения водорода в кислороде сопровождается изменением энтальпии  $\Delta H = -241$  кДж/моль. Что произошло с энергосодержанием системы?

24. При растворении 1 моля атомов цинка в разбавленной серной кислоте при  $25^\circ\text{C}$  выделяется 143,1 кДж теплоты. Одновременно выделяется 1 моль водорода, причем против внешнего давления совершается работа. Определите изменение внутренней энергии системы.

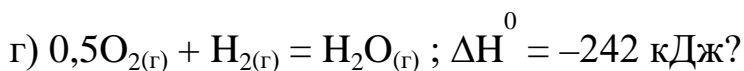
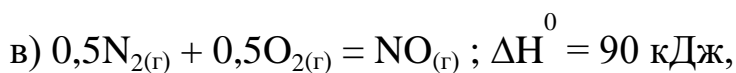
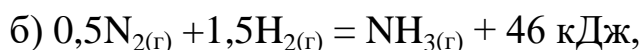
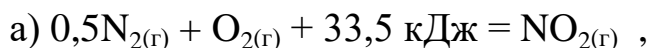
25. Отличается ли, а если да, то на сколько, тепловой эффект реакции при постоянном давлении, от такового этой же реакции при постоянном объеме?

26. Какие условия являются стандартными?

27. Что называют стандартной теплотой (энтальпией) образования вещества?

28. Перечислите особенности термохимических уравнений.

29. Какие из следующих реакций являются эндотермическими:



30. Напишите термохимическое уравнение реакции образования оксида кальция, если  $\Delta H^0_{\text{CaO(к)}} = -635,61$  кДж/моль.

31. Почему при вычислении теплового эффекта реакции необходимо указывать состояние веществ?

## 1.6. Законы термохимии

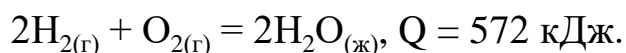
Термохимических законов всего два, и оба являются частными случаями общего закона сохранения энергии. Один из них установлен в 1774–1764 гг. французскими учеными Лавуазье и Лапласом, в честь которых и назван **Закон Лавуазье – Лапласа**:

*тепловые эффекты прямой и обратной реакции (изменение энтальпий) численно равны, но противоположны по знаку.*

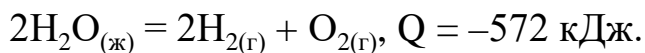
Это следует из первого закона термодинамики, так как если при образовании какого-либо соединения выделяется или поглощается некоторое количество теплоты, то при разложении этого соединения в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается или выделяется:

$$\Delta H (\text{реакции образования}) = -\Delta H (\text{реакции разложения}).$$

Например, горение водорода в кислороде с образованием воды (прямая реакция) протекает по уравнению



Уравнение разложения воды (обратная реакция):



Из вышеприведенного примера видно, что при образовании воды выделяется столько же теплоты, сколько поглощается при ее распаде на исходные вещества.

Другой закон термохимии открыт русским ученым Г. И. Гессом в 1836 г. Согласно **закону Гесса**:

*тепловой эффект химической реакции не зависит от способа ее проведения, а зависит лишь от начального и конечного состояний реагирующих веществ.*

Или в другом распространенном варианте: *если химический процесс протекает в несколько стадий, то общий тепловой эффект процесса равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных, промежуточных стадий.*

Таким образом, изохорный и изобарный тепловые эффекты реакции не зависят от пути протекания реакции, т. е. от числа промежуточных стадий,

через которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, а зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Закон Гесса лежит в основе термохимических расчетов химических реакций. Он, являясь следствием I закона термодинамики, позволяет обращаться с термохимическими уравнениями, как с алгебраическими.

Термохимические уравнения можно складывать друг с другом или вычитать, а также умножать на одно и то же число.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловой эффект любой реакции, если знать теплоты образования веществ или теплоты их сгорания.

Из закона Гесса вытекают два важных следствия.

1. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ с учётом их стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H = \sum \nu_{\text{прод}} \Delta H^{\text{обр}}_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta H^{\text{обр}}_{\text{исх}}.$$

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и теплот сгорания продуктов реакции с учётом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum \nu_{\text{исх}} \Delta H^{\text{сг}}_{\text{исх}} - \sum \nu_{\text{прод}} \Delta H^{\text{сг}}_{\text{прод}}.$$

Поскольку тепловой эффект и энтальпия зависят от давления и температуры, то их относят к стандартному состоянию, которое определяется следующими параметрами:  $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ , при этом тепловой эффект может обозначаться символами  $\Delta H^0_{298}$  или  $\Delta H^0$ .

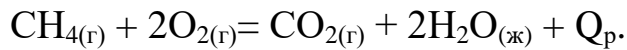
## 1.7. Термохимические расчеты

Термохимические расчеты, связанные с определением тепловых эффектов реакций, теплот образования соединений, дают возможность в какой-то степени предсказать вероятное направление процесса и приближенно охарактеризовать прочность соединения. Все расчеты основываются на двух законах термохимии, ее основных понятиях и определениях.

Рассмотрим несколько конкретных примеров термохимических расчетов.

**Пример 1.** Рассчитать, какое количество теплоты выделится при сгорании одного моля метана.

*Решение.* Запишем термохимическое уравнение горения метана



Из справочной литературы по термодинамическим свойствам выпишем стандартные значения энтальпий образования (теплот образования) исходных веществ и продуктов реакций:

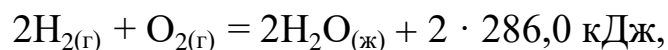
$$\Delta H^0 \text{CH}_{4(\text{г})} = -74,86 \text{ кДж/моль}, \quad \text{или} \quad Q^0 \text{CH}_{4(\text{г})} = 74,86 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0 \text{O}_{2(\text{г})} = 0,00 \text{ кДж/моль}, \quad \text{или} \quad Q^0 \text{O}_{2(\text{г})} = 0,00 \text{ кДж/моль};$$

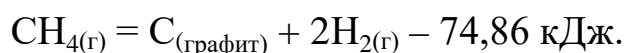
$$\Delta H^0 \text{CO}_{2(\text{г})} = 0,00 \text{ кДж/моль}, \quad \text{или} \quad Q^0 \text{O}_{2(\text{г})} = 393,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -286,0 \text{ кДж/моль}, \quad \text{или} \quad Q^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 286,0 \text{ кДж/моль}.$$

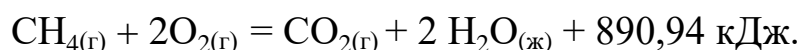
Поскольку в процессе горения метана образуются 1 моль диоксида углерода и 2 моля воды в жидком состоянии, составим термохимические уравнения их образования из простых веществ:



а так как при горении метана разлагается метан  $\text{CH}_{4\text{газ}}$ , превращаясь в воду в жидком состоянии и диоксид углерода, запишем термохимическое уравнение разложения метана на простые вещества:



Сложив эти три последних уравнения, получим термохимическое уравнение реакции горения метана:



Таким образом, тепловой эффект этой реакции при стандартных условиях равен  $Q^0_p = 890,94$  кДж/моль или изменение энтальпии реакции составляет

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = -890,94 \text{ кДж/моль.}$$

Если внимательно посмотреть на то, каким образом получилось это значение, то окажется, что из суммы теплот образования продуктов реакции вычиталась сумма теплот образования исходных веществ. Это *следствие* из закона Гесса, которое читается так:

*тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.*

Или применительно к понятию изменения энтальпии реакции:

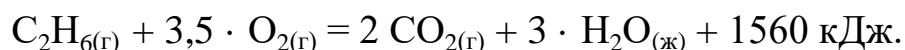
$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{прод}} - \Sigma \Delta H^0_{\text{исх.}}$$

Применительно к нашей задаче тепловой эффект реакции можно рассчитать, не составляя уравнений образования и разложения веществ, применив первое следствие из закона Гесса и подставив численные данные. Тогда

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = (-393,8 + 2 \cdot (-286,0)) - (74,86 + 2 \cdot 0) = -890,94 \text{ кДж.}$$

**Пример 2.** Теплота сгорания этана 1560 кДж/моль. Вычислить теплоту образования этана, если известно, что теплоты образования воды и углекислого газа соответственно равны 285,8 кДж/моль и 393,5 кДж/моль.

*Решение.* Запишем термохимическое уравнение реакции горения этана:



Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции равен

$$Q^0_{\text{реакции}} = \Sigma Q^0_{\text{прод}} - \Sigma Q^0_{\text{исх.}}$$

В соответствии с термохимическим уравнением реакции горения

$$1560 \text{ кДж} = (2 \cdot Q^0_{\text{CO}_{2(\text{r})}} + 3 \cdot Q^0_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}) - (Q^0_{\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}} + 3,5 \cdot Q^0_{\text{O}_{2(\text{r})}}).$$

Подставляя значения теплот образования, получим:

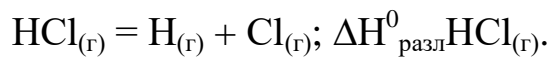
$$1560 = (2 \cdot 393,5 + 3 \cdot 285,8) - (Q^0_{\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}} + 3,5 \cdot 0)$$

или

$$1560 = 1644,4 - Q^0_{\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}} \text{ и } Q^0_{\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}} = 84,4 \text{ кДж/моль.}$$

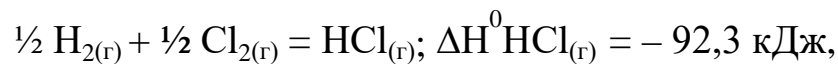
**Пример 3.** Вычислить энергию связи в молекуле HCl, если известны энтальпия образования HCl:  $\Delta H^0_{\text{HCl}(\text{r})} = -92,3$  кДж/моль и энергии разложения молекул водорода H<sub>2</sub> на атомы  $\Delta H_{\text{H}_2(\text{r})} = -218,0$  кДж/моль и молекул хлора Cl<sub>2</sub> на атомы  $\Delta H_{\text{Cl}_2(\text{r})} = 121,0$  кДж/моль.

*Решение.* Энергия связи между атомами водорода и хлора в молекуле HCl – это та энергия, которую нужно затратить, чтобы молекула распалась на свободные атом водорода и хлора, т. е. нужно найти изменение энтальпии процесса:

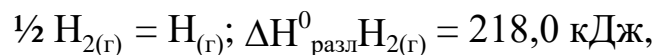


Энтальпия этого процесса неизвестна, но известны другие энергетические эффекты для следующих процессов:

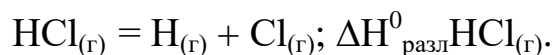
1) образование HCl из молекул:



2) разложение H<sub>2</sub> на атомы:



3) разложение Cl<sub>2</sub> на атомы:



Исходя из этого и в соответствии с законом Гесса изменение энтальпии процесса разложения HCl на свободные атомы можно представить в виде

$$\Delta H^0_{\text{разл}} \text{HCl}_{(г)} = (\Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_{(г)} + \Delta H^0_{\text{обр}} \text{Cl}_{(г)}) - \Delta H^0_{\text{обр}} \text{HCl}_{(г)}.$$

Подставим численные значения известных энтальпий образования:

$$\Delta H^0_{\text{разл}} \text{HCl}_{(г)} = (18,0 + 121,1) - (-92,3) = 431,4 \text{ кДж}.$$

Полученное значение представляет собой энергию связи между атомами водорода и хлора в одном моле молекул HCl, или тепловой эффект реакции



Приведенная величина относится к 1 молю HCl, т. е. к образованию  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул HCl, следовательно, для одной молекулы она будет в это же количество раз меньше:

$$431,4 \cdot 10^3 \text{ Дж} : 6,02 \cdot 10^{23} = 7,66 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/молекула}.$$

### ***Вопросы и задачи для самостоятельной работы***

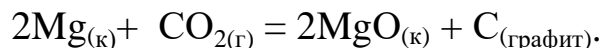
32. Определите теплоту сгорания жидкого бензола при стандартных условиях.

33. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением

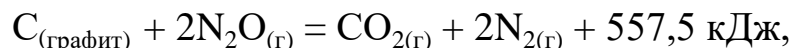


Вычислите тепловой эффект реакции. Какое количество тепла выделится при сгорании 92 г этилового спирта?

34. Пользуясь данными прил. 1, вычислите тепловой эффект реакции:

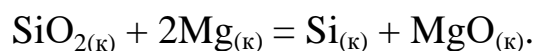


35. Исходя из энтальпии образования газообразного  $\text{CO}_2$  и термохимического уравнения

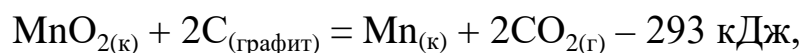


вычислите теплоту образования  $\text{N}_2\text{O}_{(г)}$ , если  $\Delta H^0\text{CO}_{2(г)} = -393,5 \text{ кДж/моль}$ .

36. Вычислите изменение энтальпии реакции



37. Исходя из уравнения реакции



вычислите энтальпию образования диоксида марганца.

## 2. НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 2.1. Понятие о самопроизвольных, обратимых и равновесных процессах

Знание энергетики химических процессов, в частности, энтальпий образования, тепловых эффектов реакций между веществами, позволяет рассчитывать энергетический баланс в реагирующей системе, устанавливать устойчивость соединений, подбирать условия (материалы, температуру, давление и т. д.) для проведения процессов.

Но важно не только это. Часто необходимо заранее знать, возможен ли такой процесс (реакция) взаимодействия данных веществ вообще при данных условиях с образованием именно таких, а не других веществ. А если процесс не возможен, то при каких условиях он будет протекать? То есть нужны количественные критерии, на основании которых мы могли бы оценить принципиальную осуществимость процесса, его полноту (степень превращения).



С помощью этих критериев (критерия) можно определить, как влияют на течение процесса температура, давление, концентрация, состав; а также можно ли заставить исследуемую реакцию протекать в обратном направлении и т. д. Другими словами, необходима возможность прогноза химических превращений.

При обычных, стандартных условиях, как показывает опыт, имеется множество процессов, которые протекают самопроизвольно. Например, достаточно смешать водород и кислород, как начнется их взаимодействие с образованием воды и выделением энергии. Если бросить металлический цинк в раствор серной кислоты, сразу же происходит образование продуктов реакции: сульфата цинка и водорода.

И многие другие химические процессы: коррозия металлов и сплавов, горение топлива в двигателях внутреннего сгорания, хемосорбция – протекают самопроизвольно, т. е. без внешнего воздействия. Это все примеры одностороннего течения процессов.

К этому же типу взаимодействия относятся и физические процессы: передача энергии от более нагретого тела к холодному, расширение газа в вакууме, взаимная диффузия газов или жидкостей, сток воды с возвышенности в виде ручья или реки, падение метеоритов и т. д.

Для всех этих процессов характерно, во-первых, то, что их можно использовать для *получения работы*. Падающая с высоты вода может вращать турбины; химическое взаимодействие цинка с серной кислотой можно организовать в гальваническом элементе и получить электрическую энергию и т. д. Но по мере окончания самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.

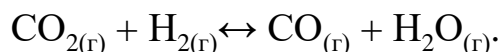
Второй особенностью самопроизвольных процессов является то, что при их протекании происходит *выравнивание в системе каких-то параметров* по всему объему: температуры, массы, энергии, концентрации, давления, количества движения и других, т. е. они всегда направлены в сторону приближения к равновесному состоянию и прекращаются по мере его достижения.

Еще одним существенным общим признаком самопроизвольных процессов является *превращение различных видов энергии*, и, в конечном итоге, равномерное ее распределение в форме теплоты между всеми составными частями системы.

Самопроизвольный процесс не может протекать обратно при данных условиях так же самопроизвольно, т. е. нельзя из продуктов, приведя их в контакт, получить исходные вещества. Например, из продуктов сгорания топлива  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  снова получить бензин. Эти процессы получили название *несамопроизвольных* или *необратимых*. В принципе заметим, что косвенными путями можно вернуть систему в первоначальное состояние, однако при этом неизбежно придется провести какие-то энергетические изменения в окружающей среде. Так, из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  можно синтезировать бензин, из воды снова получить водород и кислород, но самопроизвольно эти процессы протекать не будут: они потребуют и затрат энергии, и их, чаще всего, придется проводить обходными путями.

Таковы характерные черты самопроизвольных и необратимых процессов.

Тем не менее существуют реакции, в которых образовавшиеся продукты взаимодействуют друг с другом, образуя исходные вещества. Например, при температуре  $810^\circ\text{C}$  взаимодействие диоксида углерода с водородом протекает обратимо:



В этом состоянии концентрации исходных веществ и продуктов не меняются, тем не менее, обе реакции (прямая и обратная) продолжают протекать. Просто у них одинаковые скорости образования монооксида углерода с водой и диоксида углерода с водородом (количество прореагировавших исходных веществ и образовавшихся исходных же веществ по обратной реакции за одно и то же время одинаково).

Чтобы тот или иной процесс был обратим, необходимо, чтобы он был равновесным, т. е. в системе одновременно протекали бы оба процесса: прямой и обратный при данных условиях.

Характерной особенностью обратимых реакций является то, что они не доходят до конца: до превращения последней частицы исходного вещества в продукты реакции, если продукты реакции не удаляются из системы.

Самопроизвольные процессы всегда направлены в сторону приближения к *равновесному состоянию* и прекращаются, когда это состояние достигнуто. При химическом взаимодействии равновесие определяется ра-

венством скоростей прямой и обратной реакции; при теплопередаче – равенством температур; при расширении газа – равенством давлений; при диффузии – равенством концентраций.

Если в какой-то *системе совершается равновесный процесс, то в окружающей среде никаких изменений не происходит*. Это тоже один из характерных признаков равновесного состояния системы: говорят, система находится в равновесии с окружающей средой.

### ***Вопросы и задачи для самостоятельной работы***

38. В открытой системе происходит взаимодействие цинка с соляной кислотой. Является ли данная реакция обратимой.

39. При электролизе водного раствора сульфата натрия графитовыми электродами получили газообразные водород и кислород. Практически это означает, что разложили воду на составляющие:  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)}$ . Этот процесс самопроизвольный? Обратимый?

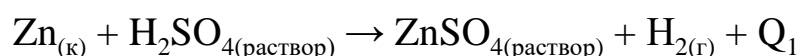
40. Является ли самопроизвольным процессом: а) окисление бензина кислородом воздуха в двигателе внутреннего сгорания, б) растворение сахара в воде? Обратимые ли эти процессы?

41. В колбу налили воду и закрыли пробкой. Процесс испарения воды в колбе будет самопроизвольным? Обратимым? Система будет изолированной, открытой, замкнутой?

42. Самопроизвольный процесс это тот, который: а) обладает способностью к осуществлению без воздействия со стороны; б) протекает быстро; в) в котором всегда выделяется теплота?

## **2.2. Энтропия. Второй и третий законы термодинамики**

Рассмотрим взаимодействие цинка с раствором серной кислоты при постоянном давлении:



Согласно первому закону термодинамики изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  складывается из теплового эффекта (обозначим его

$Q_1$ ), отданного внешней среде, и работы  $A$ , совершенной системой над окружающей средой:

$$\Delta U = Q_1 + A.$$

Попытаемся вернуть систему в исходное состояние, т. е. получить вновь металлический цинк и раствор серной кислоты. Одновременно необходимо восполнить энергозапас системы, восстановив его до значе- ний исходного состояния. Для чего системе нужно передать необходимое количество энергии  $Q_2$  от внешней среды с помощью теплообмена.

Одна часть подведенной энергии  $Q_2$ , переданной за счет разности температур, пойдет на компенсацию *рассеянной энергии* системой в окру- жающую среду из-за теплообмена  $Q_1$  при ее прямом переходе в конечное состояние, а другая её часть  $Q_2 - Q_1$  на восполнение энергии системы, по- терянной ею при совершении работы  $A$  против внешних сил, т. е.

$$Q_2 = Q_1 + A,$$

или  $Q_2 = \Delta U$

Подведенное из внешней среды количество энергии  $Q_2$  за счет разно- сти температур (теплоты) расходуется на увеличение энергосодержания системы. Уместно заметить, что в прямом процессе не всё значение изме- нения внутренней энергии передавалось в форме работы  $A$  (часть её рас- сеивалась в виде теплового эффекта реакции  $Q_1$ ). Соответственно и в об- ратном процессе не все подводимое количество энергии в форме тепла  $Q_2$  можно использовать для получения работы 1. Часть ее, равная  $Q_1$ , также рассеется в системе, не совершая никакой работы. Эту часть энергии  $Q_1$ , которая получена системой в форме тепла в обратном процессе и рассеяна в системе без совершения работы, называют *рассеянной энергией*, и ее доля от подведенной общей энергии  $Q_2$  составляет

$$\frac{Q_1}{Q_2}.$$

Количество отведенного тепла  $Q_1$  от системы в прямом процессе при переходе ее в конечное состояние пропорционально температуре системы  $T_1$ :

$$Q_1 \sim T_1,$$

так же как и количество подведенного тепла  $Q_2$  из окружающей среды (при переводе нашей системы в начальное состояние) должно быть пропорционально ее температуре  $T_2$ .

$$Q_2 \sim T_2.$$

Поэтому долю *рассеянного тепла*  $Q_1/Q_2$  можно оценить и по соотношению температур системы и окружающей среды –  $T_1/T_2$ .

А поскольку это одна и та же доля, то выражения можно приравнять  $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ . В самом деле, если имеется два тела – нагретое и холодное, то тепло будет передаваться от первого второму до тех пор, пока температуры тел не сравняются. Соответственно и доли переданной теплоты должны находиться в том же соотношении, что и температуры, поскольку температура является мерой энергии.

Таким образом, в обратимом процессе, измеряя отношение количества теплоты, взятой от окружающей среды и отданной системе, мы сможем определить соотношение температур системы и окружающей среды.

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2.$$

Отношение количества теплоты, полученное системой в изотермическом процессе к температуре этого процесса, называют *приведенной теплотой*.

Последнее выражение устанавливает тот факт, что приведенная теплота  $Q_1/T_1$  при переходе системы из начального состояния в конечное (теплота  $Q_1$  передана внешней среде системой) равна полученной приведенной теплоте  $Q_2/T_2$  от внешней среды. Но количества тепла  $Q_1$  и  $Q_2$  имеют противоположные знаки, потому что одна энергия реагирующей системой теряется, а другая – приобретается внешней средой.

Это означает, что сумма *приведенных теплот* в обратимом процессе равна нулю. Не сумма теплот, что отражало бы просто первый закон термодинамики, а *сумма приведенных теплот*!

Это похоже на закон сохранения, но некоторой *новой функции состояния, свойства* системы. Действительно, реакционная система, совершив какой-то процесс, вернулась в исходное состояние, и изменение этого свойства *приведенной теплоты*

$$\frac{Q}{T}$$

в обратимом процессе оказалось равным нулю, что присуще функции состояния.

Это физическое свойство системы (подобно энергии, массе, давлению, температуре) характеризует состояние системы и сохраняется в обратимом процессе. Его называют *энтропией* и обозначают буквой *S*

$$S = \frac{Q}{T} .$$

Размерность энтропии представляет собой единицы энергии, деленные на градус. Поскольку энтропия зависит от количества вещества, то её также принято относить обычно к 1 молю вещества. Таким образом, энтропия имеет следующую размерность:

$$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град} \cdot \text{К}} .$$

Размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости. Но теплоемкость характеризует количество тепла, необходимого для нагревания тела на 1°, *включая и работу*, которую совершает вещество (тело) при нагревании. Энтропия же характеризует количество *рассеянной энергии*, отнесенное к одному градусу данной температуры. Следовательно, ее можно рассматривать, некоторым образом, как *удельную энергию*.

Так как функция состояния обладает свойством аддитивности, то и энтропия всей системы складывается из энтропий ее отдельных частей:

$$S_{\text{системы}} = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + \dots + S_n$$

На этом же основании формально к изменению энтропии  $\Delta S$  применим закон Гесса, т. е. *изменение энтропии системы  $\Delta S$  не зависит от способа перехода системы из начального в конечное состояние, а определяется только начальным и конечным состоянием составных частей системы:*

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{исх.}}$$

Все виды энергии могут целиком превращаться в теплоту. Но *обратный полный переход теплоты* в другие виды энергии невозможен. Такой процесс будет всегда сопровождаться накоплением *теплового запаса энергии*.

Физический смысл понятия энтропии в том и состоит, что в процессе передачи системе (системой) тепловой энергии часть её переходит за счет разности температур системы и среды (от более нагретых к более холодным), а в работу преобразуется только *часть переданной тепловой энергии*. Энтропия – это мера рассеяния, рассредоточивания (деградации) энергии.

Особенность термина «энтропия» состоит в том, что это *непревращаемая энергия* (буквальный перевод с греческого) в работу. Энтропия характеризует *молекулярный беспорядок системы*, который связан с её температурой и уменьшается с понижением температуры. М. Планк (1912) обратил внимание на такую связь энтропии с температурой и выдвинул постулат, именуемый **третьим законом** термодинамики:

*энтропия любой системы, тела при температуре абсолютного нуля равна нулю.*

Энтропия является мерой «бесполезного» тепла, мерой обесцененной, «связанной» энергии. Если мы хотим, чтобы какая-то система (или машина) совершала работу, то за это необходимо заплатить не только расходом внутренней энергии, но и возрастанием энтропии, теплового запаса системы. Энергию можно вернуть, отдав обратно полученную работу, но

возросшую энтропию системы уменьшить (без дополнительной работы) нельзя. В нашем мире любой выигрыш в работе приведет обязательно к увеличению энтропии.

При переходе системы из начального состояния в конечное изменение энтропии  $\Delta S$  составит величину, равную разности этих значений:

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

Или подчеркивая, что речь идет о порции тепла  $Q$  (полученного или отданного системой в изотермическом процессе), изменение энтропии определится выражением

$$\Delta S = Q/T.$$

Применительно к рассмотренной системе взаимодействия цинка с серной кислотой изменение энтропии  $\Delta S$  будет равно

$$\Delta S_{\text{реакции}} = S_{\text{конеч}} - S_{\text{исх}}$$

или

$$\Delta S_{\text{реакции}} = S_2 - S_1.$$

Так как  $\Delta S = Q/T$ , то это означает, что чем больше изменение энтропии  $\Delta S$ , тем большая часть тепла рассеивается системой, оставаясь непревращенной в полезную работу, тем более что процесс необратим. То есть энтропия является и мерой необратимости процесса.

Термин «энтропия» был введен великим немецким ученым Р. Клаузиусом в 1865 году по аналогии с термином «энергия», отражая их близкое физическое сходство.

В обратимом круговом процессе, в котором энтропии прямого и обратного процессов (реакции) равны:

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2,$$

и, соответственно, изменение энтропии равно нулю

$$\Delta S = 0.$$



Это означает, что система находится в состоянии *равновесия* с окружающей средой. То есть *изменение энтропии системы*  $\Delta S = 0$  в данном случае *выступает критерием равновесного состояния системы*.

Рассмотрим изменение энтропии в необратимых процессах. Энтропия есть функция состояния. Поэтому, если система переходит из какого-либо состояния «1» в состояние «2», то изменение энтропии  $\Delta S$  будет тем же самым независимо от того, каким был процесс: обратимым или необратимым.

На частном примере теплообмена между двумя различно нагретыми телами с температурами  $T_1$  и  $T_2$  (пусть  $T_1 > T_2$ ) проанализируем изменение энтропии системы. В процессе теплообмена одно тело (более нагретое) теряет количество теплоты  $-Q$ , другое (менее нагретое) приобретает это же количество теплоты  $+Q$ . Изменение энтропии системы двух тел  $\Delta S$  составит алгебраическую сумму их энтропий. Поскольку энтропия системы  $S_2$  в конечном состоянии больше таковой  $S_1$  в начале процесса, то изменение энтропии  $\Delta S$  составит положительную величину

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0.$$

В отношении процесса можно сказать, что протекает процесс перехода тепла от более нагретого тела к более холодному.

Следовательно, в изолированной системе при протекании самопроизвольных процессов энтропия возрастает

$$\Delta S > 0,$$

что и является критерием возможности протекания самопроизвольных процессов. Энтропия изолированной системы растет до тех пор, пока система не придет в состояние термодинамического равновесия, когда в ней прекратятся все самопроизвольные процессы, т. е. система самопроизвольно стремится к состоянию *максимальной однородности, молекулярной неупорядоченности!*

*Принцип возрастания энтропии изолированной системы при протекании самопроизвольных процессов и есть **второй закон термодинамики**.*

Существует несколько формулировок второго закона термодинамики. Ниже приведены две из них:

- *теплота не может самопроизвольно переходить от холодного тела к теплоту;*
- *невозможен процесс полного превращения теплоты в работу.*

Естественно, если изменение энтропии в процессе – величина отрицательная  $\Delta S < 0$ , то это может служить критерием *неосуществимости самопроизвольного прямого процесса в изолированной системе*. В такой системе протекает самопроизвольно *обратный процесс*. Или такой процесс протекает в неизолированной системе и он не является самопроизвольным.

Однако подчеркнем, что условие  $\Delta S > 0$ , охватывающее все возможные случаи, относится только к изолированной системе и энтропия может только возрастать или, в крайнем случае, оставаться неизменной. Если система неизолированная, то ее энтропия может убывать. Тем не менее, суммарное изменение энтропии системы и внешней среды всегда либо положительно, либо равно нулю.

Все реальные процессы теплообмена самопроизвольны, не обратимы, сопровождаются увеличением энтропии. Возрастание энтропии уменьшает техническую ценность внутренней энергии, ее превращаемость.

$$T \cdot \Delta S = \Delta U + A .$$

Это *основное уравнение термодинамики*. Оно объединяет первый и второй законы. Смысл его становится понятным, если представить уравнение в виде

$$T \cdot \Delta S - \Delta U = + A .$$

Из которого следует, что не все изменение запаса внутренней энергии при постоянной температуре превращается в работу, а только его часть. Член  $T \Delta S$  отображает ту часть внутренней энергии, которая не переходит в работу, её называют *связанной энергией*. Энтропия показывает величину связанной энергии, приходящейся на один градус температуры системы.

Для изобарного процесса, в котором тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии,

$$Q_p = \Delta H.$$

Следовательно изменение энтропии можно связать с изменением энтальпий уравнением

$$\Delta H = T \cdot \Delta S.$$

Увеличение энергосодержания системы за счет тепла, связанного с ростом энтропии ( $Q_p = T \cdot \Delta S$  или  $\Delta H = T \cdot \Delta S$ ) для изобарного процесса, приводит к ослаблению, а в конечном итоге, и разрыву связей между частицами вещества системы, если оно находилось в конденсированном состоянии. Особенно резко изменяется значение энтропии в точке фазовых переходов, при которых происходит явная деструкция вещества на составляющие его молекулы, и как следствие – более не упорядоченное положение частиц (беспорядок). Можно утверждать, что энтропия кристаллического состояния вещества  $S_{(к)}$  меньше таковой жидкого состояния  $S_{(ж)}$ , а последняя меньше энтропии газообразного состояния этого же вещества  $S_{(г)}$ , т. е.

$$S_{(к)} < S_{(ж)} < S_{(г)}.$$

При описании состояния систем мы использовали такие параметры, как температура, давление, объем. Они являются среднестатистическими величинами состояния огромного множества частиц, составляющих систему, и характеризуют макросостояние системы. В то время как каждая частица системы имеет свое собственное значение и кинетической энергии, и занимаемого удельного объема, и координат, и т. д., которые отличаются от усредненных параметров макросостояния. Другими словами, каждая частица системы индивидуальна по своим характеристикам.

Возможно ли, зная микросостояние каждой структурной частицы системы, описать всю систему в целом? Что при этом мы будем вкладывать в понятие обратимости процесса при переходе системы из конечного со-

стояния в исходное и какие понятия и определения будут основными? Попробуем ответить на эти вопросы на нескольких примерах.

Рассмотрим, например, один моль любого газа. Если определим координаты каждой частицы в этом объеме, направление и скорость ее перемещения в каждый данный момент времени, мы тем самым охарактеризуем микросостояние каждой частицы. Результатом взаимодействия микросостояний всех частиц будет являться данное макросостояние системы.

Но частицы перемещаются, меняют свои координаты, параметры, и в следующий момент времени каждой частице соответствует новое микросостояние, но все вместе они в этой новой комбинации, тем не менее, отвечают макросостоянию системы, характеризуемому теми же среднестатистическими параметрами  $P$ ,  $T$ ,  $V$ . Подсчитаем, сколько таких микрораспределений будет соответствовать макросостоянию системы.

Для этого мысленно разобьем объем  $V_0$ , занимаемый газом, на такое количество микрообъемов (ячеек)  $n$ , чтобы в каждом могла поместиться лишь одна молекула. Видимо, число таких микрообъемов будет явно больше числа молекул  $N$ , т. е.

$$n > N,$$

так как между молекулами газа есть свободный объем (собственный объем молекул газа много меньше объема, занимаемого газом).

В результате хаотического перемещения молекул по ячейкам в каждый данный момент времени свободное число (незанятых) ячеек будет

$$n - N,$$

а число занятых ячеек равно числу молекул  $N$ . Тогда число всех возможных микрораспределений молекул по ячейкам  $W$  есть число сочетаний из  $n$  микрообъемов по  $N$  молекул

$$W = \frac{n!}{N(n-N)!}$$

Такое число микросостояний  $W$ , посредством которых данное макросостояние реализуется, описываемое среднестатистическими параметрами  $P, T, V$ , называется термодинамической вероятностью. То есть величина  $W$  есть число способов реализации данного состояния системы из  $N$  частиц, составляющих ее. Это очень большое число в отличие от математической вероятности, которая выражается обычно числами меньше единицы.

С увеличением объема системы  $V$  (а соответственно, и числа микробъемов  $n$ ) и числа частиц  $N$ , содержащихся в нем, термодинамическая вероятность возрастает. Следовательно, расширение газа можно представлять как переход системы из состояния с меньшей вероятностью в состояние с большей вероятностью.

Неупорядоченность систем растет не только при расширении газа. Если имеется идеальный кристалл, например, поваренной соли  $\text{NaCl}$  при  $0^\circ\text{K}$ , то мы можем точно указать координаты каждого иона  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в нем. Но достаточно его нагреть выше нуля  $0^\circ\text{K}$ , как отдельные ионы начинают колебаться относительно своих равновесных положений в кристаллической решетке, в результате чего возникает несколько способов построения кристалла из колеблющихся ионов, отвечающих макросостоянию кристалла. С еще большим повышением температуры в кристалле появляются вакантные узлы, межузельные ионы, а при плавлении и тем более нарушается порядок расположения частиц, растет неупорядоченность (беспорядок). Описывать такую систему придется уже значительным числом способов, комбинаций микросостояний частиц, эквивалентных конкретному микросостоянию систем.

Неупорядоченность растет и при кипении жидкостей, и при сублимации твердых веществ, растворении кристаллов. Соответственно, возрастает и вероятность состояния системы при этих переходах. Ее изменение  $\Delta W$  будет положительной величиной, т. е.

$$\Delta W = W_2 - W_1 > 0,$$

где  $W_1$  – термодинамическая вероятность состояния веществ системы в начальном состоянии;  $W_2$  – термодинамическая вероятность состояния веществ системы в конечном состоянии.

Но такой же характер зависимости носит и изменение энтропии в самопроизвольных процессах. Действительно, в изолированной системе все процессы протекают в направлении возрастания энтропии.

Впервые о существовании связи между энтропией и вероятностью состояния системы догадался и установил ее в 70-х годах XIX века Л. Больцман. Связь можно выразить математически, полагая, что

$$S = f(W),$$

где  $W$  – термодинамическая вероятность;  $f$  – некоторая функция. Вид этой функции можно установить, если учесть, что энтропия системы равна сумме энтропий составляющих ее частей, а вероятность некоторого состояния системы равна произведению вероятностей состояний составляющих частей системы. В результате имеем

$$S = R \ln W.$$

Формула Л. Больцмана показывает, что энтропия вещества, системы пропорциональна логарифму вероятности их состояния. Или (применительно к химической термодинамике) энтропия является логарифмическим выражением вероятности существования веществ или их различных форм в том или ином состоянии.

Порядок величины  $\Delta S$  часто можно ориентировочно (качественно) оценить по знаку и величине изменения объема системы  $\Delta V$  в процессе, не прибегая к расчетам. Например, если в реакции участвуют только кристаллические реагенты и продукты, то изменение энтропии в этом случае незначительно  $\Delta S \approx 0$ .

Энтропия веществ в жидком состоянии несколько больше таковой этих же веществ в кристаллическом состоянии, поэтому, если в реакции из кристаллических исходных веществ образуются жидкие продукты, то изменение объема системы будет также несколько больше нуля ( $\Delta V > 0$ ) и соответственно  $\Delta S > 0$ , если в реакции участвуют газообразные продукты, то изменение объема системы будет заметным, особенно, если разное количество молей газообразных исходных веществ и продуктов реакции.

Таким образом, вместо термодинамической формулировки второго закона термодинамики «энтропия изолированной системы всегда возрастает» мы можем сказать:

*в изолированной системе возрастание энтропии наиболее вероятно или*

*в изолированной системе процессы протекают самопроизвольно в сторону увеличения беспорядка.*

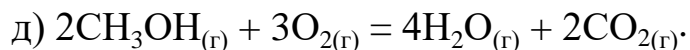
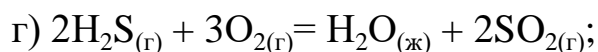
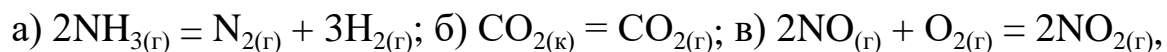
Для того чтобы иметь возможность сопоставить энтропии различных веществ и определить их изменения в процессах, принято относить энтропии к определенным стандартным условиям. А именно: температура 25 °С или 298 К, давление 101 325 Па или 1 атм и количество вещества 1 моль. Для растворов принята концентрация растворенного вещества 1 моль/л. Энтропия одного моля вещества при этих условиях обозначается  $S^0_{298}$  и называется стандартной энтропией. Численные значения *стандартных энтропий* приводятся в термодинамических справочниках.

Значения стандартных энтропий веществ определяют экспериментально по зависимости теплоемкости вещества от температуры.

Сверху вниз в подгруппе Периодической системы Д. И. Менделеева для простых веществ с одинаковой структурой или для однотипных соединений энтропия возрастает.

### ***Вопросы и задачи для самостоятельной работы***

43. Не производя вычислений, качественно оцените знак изменения энтропии  $\Delta S$  в следующих процессах:



44. Укажите знаки изменения энтальпии и энтропии ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) для процессов: испарения воды с поверхности водоема; адсорбции водяных паров на холодном предмете, внесенном в теплое помещение с улицы.

45. Почему процесс растворения происходит самопроизвольно?

46. Почему при низких температурах критерием, определяющим направление реакции, может служить знак  $\Delta H$ , а при достаточно высоких таким критерием является знак  $\Delta S$ ?

47. Почему энтропия кристалла меньше, чем энтропия того же вещества в газообразном состоянии?

48. Почему растворение твердого или жидкого вещества в воде приводит к возрастанию энтропии, тогда как растворение газа вызывает уменьшение энтропии?

### 2.3. Свободная энергия – критерий направленности процессов

В предыдущих разделах, пытаясь разобраться с критериями направленности процессов, мы пришли к выводу, что в окружающем мире, в котором мы живем, проявляются две тенденции, обуславливающие протекание процессов.

Одна из них связана со взаимодействием частиц между собой и стремящаяся к объединению их в нечто единое целое структурно. Следствием этой тенденции является уменьшение энергосодержания системы, что и отражает принцип Бергто – Томсена: протекают самопроизвольно те процессы, реакции, в которых система понижает свою энергию. Критерием этой категории реакций при постоянном давлении служит изменение энтальпии реакции  $\Delta H$ . Если изменение энтальпии в реакции – величина отрицательная  $\Delta H < 0$  (экзотермические реакции), то процесс протекать будет самопроизвольно, если изменение энтальпии реакции – величина положительная  $\Delta H > 0$  (эндотермические реакции), то самопроизвольное их течение исключено.

Другая, противоположная, тенденция связана с разделением веществ на составляющие их частицы, беспорядочное расположение их с более равномерным распределением по всему объему системы, что является следствием тепловых свойств. Критерием направленности этих процессов является изменение энтропии  $\Delta S$ . Если изменение энтропии – величина положительная  $\Delta S > 0$ , то процессы самопроизвольно протекают в сторону более вероятного состояния системы, характеризуемого бóльшим беспорядком. Если же изменение энтропии – величина отрицательная  $\Delta S < 0$ , то самопроизвольно такие процессы в изолированной системе не идут.

Обычно в практической химии процессы протекают при постоянных объёме и температуре (химический реактор, автоклав и любые другие за-



крытые системы) либо при постоянных давлении и температуре (пробирка, химический стакан и другие открытые системы). Для таких процессов использовать  $\Delta S$  в качестве критерия равновесия и направления протекания процесса нельзя, так как при их протекании происходит не только увеличение энтропии, но и изменение внутренней энергии.

Например, при испарении кипящей воды происходит увеличение энергосодержания пара (энтропийный фактор), которое возвращается при его конденсации (энтальпийный фактор). При их равенстве мы имеем состояние равновесия между кипящей водой при 100 °С и насыщенным водяным паром при давлении водяных паров, равных 101325 Па.

Таким образом, в большинстве процессов одновременно происходят изменения и энтальпии, и энтропии. Следовательно, должна быть функция, которая объединяла бы оба эти критерия.

В термодинамике вводятся такие функции, которые отражают влияние на процесс этих двух факторов – энергетического и энтропийного. При этом данные функции обладают тем свойством, что знак изменения функции при той или иной реакции является критерием возможности самопроизвольного протекания реакции.

Для изотермических реакций, протекающих при постоянном давлении, такой функцией является *свободная энергия Гиббса*

$$G = H - T S.$$

При постоянных давлении и температуре ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции будет определяться выражением

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

При постоянных объёме и температуре характеристической функцией является свободная энергия Гельмгольца, которая определяется как

$$F = U - T S,$$

а её изменение в ходе процесса выражением

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S.$$

Иногда свободную энергию Гиббса, или изобарно-изотермический потенциал, обозначают через  $G_{p,T}$ , а свободную энергию Гельмгольца, или изохорно-изотермический потенциал, – через  $F_{V,T}$ .

Величины  $F$  и  $G$  являются функциями состояния, так как определяются только через них. Эти функции являются критерием равновесия и направления протекания процесса в системе. Самопроизвольность протекания процесса возможна, если:

$$dG \leq 0;$$

$$dF \leq 0.$$

Из этих выражений следует, что энергия Гиббса и энергия Гельмгольца остаются постоянными для обратимых процессов и уменьшаются для необратимых.

Равновесие в системе описывается выражением

$$dG_{p,T} = 0,$$

то есть в состоянии равновесия при постоянных давлении и температуре функция  $G$  имеет минимум.

Аналогично для равновесия в системе при постоянных  $V$  и  $T$

$$dF_{V,T} = 0,$$

то есть в состоянии равновесия при постоянных объёме и температуре также и функция  $F$  имеет минимум.

Величина изменения энергий Гиббса  $\Delta G$ , как и изменение энтальпии  $\Delta H$ , и изменение энтропии  $\Delta S$ , не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием реагирующей системы. Соответственно и изменение изобарно-изотермического потенциала можно рассчитывать в общем виде по закону Гесса (аналогичное справедливо и для изменения энергии Гельмгольца):

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исх}}$$

или, используя стандартные значения из справочника:

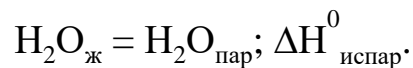
$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{прод}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх}}.$$

Таким образом, энтропия характеризует самопроизвольные процессы в изолированных системах (она повышается); энергия Гиббса (или Гельмгольца) – критерий самопроизвольного протекания процессов в неизолированных системах (она уменьшается).

**Примеры расчета свободной энергии Гиббса.** На примере конкретных процессов рассмотрим, как рассчитывается свободная энергия (энергия Гиббса), и на основании полученных результатов сделаем выводы о возможности и условиях протекания процессов.

*Пример.* Возможен ли процесс испарения воды при стандартных условиях? Каково влияние температуры на этот процесс?

*Решение.* Для решения вопроса о возможности данного процесса нужно знать изменение энергии Гиббса при его протекании. Поэтому вначале составим термохимическое уравнение требуемого перехода:



Для расчета изменения энергии Гиббса этого перехода, равного

$$\Delta G^0_{\text{испар}} = \Delta H^0_{\text{испар}} - T \Delta S^0_{\text{испар}},$$

нужно рассчитать изменение энтальпии  $\Delta H^0_{\text{испар}}$  и энтропии  $\Delta S^0_{\text{испар}}$  этого процесса.

Рассчитаем изменение энтальпии этого перехода при стандартных условиях:

$$\Delta H^0_{\text{испар}} = \Delta H^0_{\text{H}_2\text{Oпар}} - \Delta H^0_{\text{H}_2\text{Oж}}$$

И изменение энтропии в этом процессе при этих же условиях:

$$\Delta S^0_{\text{испар}} = S^0_{\text{H}_2\text{Oпар}} - S^0_{\text{H}_2\text{Oж}}$$

Подставляя табличные данные (прил. 1), получаем:

$$\Delta H^0_{\text{испар}} = -241,84 - (-285,84) = 44 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^0_{\text{испар}} = 188,74 - 69,96 = 118,78 \text{ Дж/(моль К)}$$

Зная эти величины, рассчитываем изменение энергии Гиббса при этом переходе для *стандартных* условий:

$$\Delta G^0_{\text{испар}} = \Delta H^0_{\text{испар}} - T \Delta S^0_{\text{испар}} = 44000 - 298 \cdot 118,78 = +8603,6 \text{ Дж.}$$

Полученная величина энергии Гиббса  $\Delta G^0_{\text{испар}} = +8,6$  кДж явно величина положительная ( $\Delta G^0_{\text{испар}} > 0$ ), и, следовательно, процесс испарения воды при 25 °С невозможен. Но наш повседневный опыт говорит об обратном: вода испаряется при комнатных условиях. В чем же дело?

Расчет нами проведен для стандартных условий, когда водяные пары имеют парциальное давление 101 325 Па при температуре 25 °С. В реальных же условиях парциальное давление водяных паров много меньше (всего 3 647 Па) при этой температуре, что отвечает равновесному состоянию системы: «вода жидкая – пар». Если бы в реальных условиях парциальное давление водяных паров оказалось бы равным 101 325 Па, то, естественно, никакого самопроизвольного испарения жидкой воды в этих условиях не происходило бы (поэтому  $\Delta G_{\text{испар}} > 0$ ), а вот обратный процесс конденсации водяного пара наблюдался бы. Приведенный пример показывает, что нужно аккуратно обращаться с понятием «стандартные условия» и результатами термодинамических расчетов.

Рассчитаем, при какой температуре наступит равновесие между скоростью испарения и скоростью конденсации водяных паров, если их парциальное давление будет 101 325 Па. В состоянии равновесия изменение энергии Гиббса равно нулю

$$\Delta G_{\text{испар}} = 0$$

и

$$\Delta G_{\text{испар}} = 0 = \Delta H_{\text{испар}} - T \cdot \Delta S_{\text{испар}}.$$

Следовательно, температура равновесного состояния  $T_{\text{рав}}$  будет определяться выражением:

$$T_{\text{равн}} = \Delta H_{\text{испар}} / \Delta S_{\text{испар}} = 44000/118,78 \approx 370,43 \text{ К,}$$

или

$$t = 97,4 \text{ °С.}$$

Значение  $97,4\text{ }^\circ\text{C}$  близко температуре кипения воды, равной  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Различие в  $2,6^\circ$  обусловлено тем, что мы воспользовались стандартными значениями энтальпии и энтропии для  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и не учитывали их зависимость от температуры.

Превышение температуры системы над ее равновесным значением приведет к преобладанию скорости испарения воды по сравнению со скоростью конденсации, и тогда изменение энергии Гиббса окажется отрицательной величиной. А при понижении температуры системы относительно ее равновесного значения возобладает скорость конденсации водяных паров, и поэтому  $\Delta G_{\text{испар}}$  будет положительной величиной.

### ***Вопросы и задачи для самостоятельной работы***

49. Энтальпийным или энтропийным фактором определяется направление химических реакций при очень низких температурах?

50. При каких по знаку изменениях энтальпий  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  в системе возможны только экзотермические процессы?

51. Чем определяется направленность процесса в данной системе?

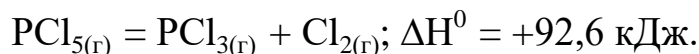
52. Что больше: энтальпия моля водяных паров или энтальпия моля жидкой воды? Как это понять, если самопроизвольно происходит испарение воды?

53. Почему неверно утверждение, что во всех самопроизвольных процессах системы стремятся к состоянию с минимальной энергией?

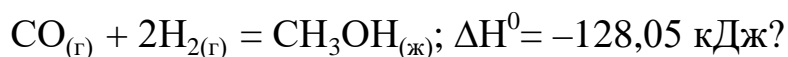
54. Почему неверно утверждение, что во всех самопроизвольных процессах происходит повышение энтропии? Когда оно справедливо?

55. В каком из следующих случаев реакция возможна при любых температурах: а)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ ; б)  $\Delta H > 0; \Delta S < 0$ ; в)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ .

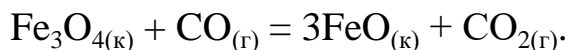
56. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:



57. При какой температуре наступит равновесие в реагирующей системе:



58. Восстановление оксида железа оксидом углерода (II) отражает уравнение:



Вычислите изменение энергии Гиббса и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. При какой температуре возможен этот процесс?

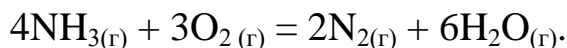
## II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

### Примеры решения задач

**Пример 1.** Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при взаимодействии 17 г  $\text{NH}_{3(\text{г})}$  с избытком кислорода и с образованием продуктов  $\text{N}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  в расчёте на стандартные условия.

*Решение:*

Составим термохимическое уравнение реакции



По табличным значениям стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции, рассчитаем стандартный тепловой эффект реакции

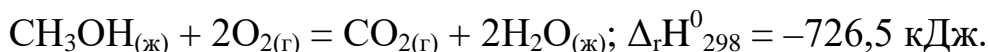
$$\begin{aligned}\Delta_r\text{H}^0_{298} &= 6\Delta_f\text{H}^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f\text{H}^0_{298}(\text{N}_2) - 4\Delta_f\text{H}^0_{298}(\text{NH}_3) - 3\Delta_f\text{H}^0_{298}(\text{O}_2) = \\ &= 6 \cdot (-241,8) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot (-46,2) - 3 \cdot 0 = -1266 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Так как 1266 кДж теплоты выделится при вступлении в реакцию 4 моль аммиака, или  $17 \cdot 4 = 68$  г, то при вступлении в реакцию 17 г аммиака выделится соответственно

$$(17 : 68) \cdot (-1266) = -316,5 \text{ кДж}.$$

*Ответ:*  $-315,6$  кДж.

**Пример 2.** Рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$  исходя из уравнения реакции:

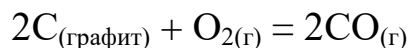


*Решение:*

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^0_{298}(\text{CH}_3\text{OH}) &= 2\Delta_f\text{H}^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f\text{H}^0_{298}(\text{CO}_2) - \Delta_r\text{H}^0_{298} = \\ &= 2(-285,83) + (-393,5) - (-726,5) = -238,66 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

*Ответ:*  $-238,66 \text{ кДж/моль.}$

**Пример 3.** Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

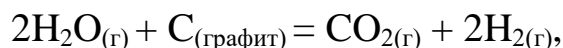


*Решение:*

Твёрдое кристаллическое вещество исчезает, превращаясь в менее упорядоченное газообразное состояние оксида углерода (II). Вместо одного моля газа образуется два моля газа, что тоже свидетельствует об уменьшении упорядоченности системы. Уменьшению упорядоченности системы соответствует возрастание энтропии, следовательно, в указанном процессе энтропия увеличивается.

*Ответ:*  $\Delta S > 0.$

**Пример 4.** Рассчитав изменение энергии Гиббса в ходе реакции



определите термодинамическую возможность протекания реакции в стандартных условиях.

*Решение:*

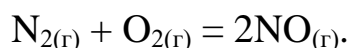
Рассчитаем изменение энергии Гиббса в стандартных условиях

$$\begin{aligned} \Delta_r\text{G}^0_{298} &= \Delta_f\text{G}^0_{298}(\text{CO}_2) + 2\Delta_f\text{G}^0_{298}(\text{H}_2) - 2\Delta_f\text{G}^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f\text{G}^0_{298}(\text{C}) = \\ &= (-394,4) + 0 - 2(-228,8) - 0 = 63,2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Так как в ходе реакции энергия Гиббса должна увеличиваться, то эта реакция в стандартных условиях самопроизвольно неосуществима.

*Ответ:*  $\Delta_r G^0_{298} > 0$ , реакция термодинамически невозможна.

**Пример 5.** Рассчитайте примерную температуру, выше которой становится возможно протекание следующей реакции:



*Решение:*

Рассчитаем стандартный тепловой эффект реакции

$$\Delta_r H^0_{298} = 2\Delta_f H^0_{298}(\text{NO}) = 180,8 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитаем стандартное изменение энтропии в ходе реакции

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0_{298} &= 2S^0_{298}(\text{NO}) - S^0_{298}(\text{N}_2) - S^0_{298}(\text{O}_2) = 2 \cdot 210,6 - 191,5 - 205,0 = \\ &= 24,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

Исходя из выражения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  при учёте, что при температурном равновесии  $\Delta G = 0$ , рассчитаем примерную равновесную температуру

$$\Delta H = T \cdot \Delta S, \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{180,8}{0,0247} = 7320 \text{ К}.$$

*Ответ:* 7320 К.

**Пример 6.** Определите, возможно ли самопроизвольное протекание реакции  $\text{TiO}_{2(\text{тв})} = \text{Ti}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})}$  при 2000 К?

*Решение:*

Рассчитаем стандартный тепловой эффект реакции

$$\Delta_r H^0_{298} = -\Delta_f H^0_{298}(\text{TiO}_2) = 1070 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем стандартное изменение энтропии в ходе реакции

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0_{298} &= S^0_{298}(\text{Ti}) + S^0_{298}(\text{O}_2) - S^0_{298}(\text{TiO}_2) = 30,7 + 205,0 - 50,3 = \\ &= 185,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$



Исходя из выражения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  при учёте, что при температурном равновесии  $\Delta G = 0$ , рассчитаем примерную равновесную температуру:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S, \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{1070}{0,1854} = 5771 \text{ К.}$$

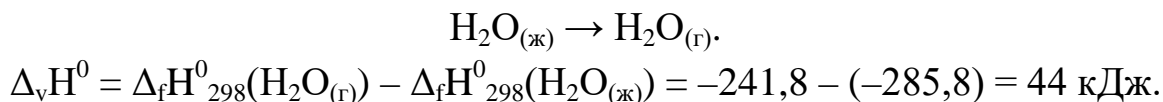
Указанная реакция становится термодинамически возможной только при температуре выше 5771 К, т. е. при 2000 К она невозможна.

*Ответ:* невозможно.

**Пример 7.** Определите количество тепла, которое необходимо затратить для перехода 1 кг воды в газообразное состояние. Рассчитайте, как изменится энтропия системы.

*Решение:*

Рассчитаем стандартную теплоту кипения  $\text{H}_2\text{O}$ :



Для перевода 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  в газообразном состоянии необходимо затратить 44 кДж тепла:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} - 18 \text{ г} & \text{---} & 44 \text{ кДж} \\ 1000 \text{ г} & \text{---} & x_1 \\ x_1 = \frac{44 \cdot 1000}{18} & = & 2444,4 \text{ кДж.} \end{array}$$

Таким образом, для перевода 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$  в газообразном состоянии необходимо затратить 2444,4 кДж тепла.

$$\Delta S^0_{\text{ф.п}} = S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 188,74 - 70 = 118,74 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

$\Delta S^0_{\text{ф.п}} = 118,74 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  – изменение энтропии при участии 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  (18 г).

$$\begin{array}{rcl} 18 \text{ г} & \text{---} & 118,7 \\ 1000 \text{ г} & \text{---} & x_2 \\ x_2 = \frac{118,7 \cdot 1000}{18} & = & 6594 \text{ Дж/К.} \end{array}$$

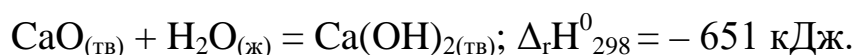
Изменение энтропии при переходе 1000 г  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  в газообразное состояние составляет 6594 Дж/К.

**Контрольные задания  
для самостоятельного решения**

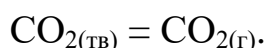
**Вариант 1**

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 11,0 г газообразного  $\text{CO}_2$  с избытком графита с образованием газа  $\text{CO}$  в расчёте на стандартные условия.

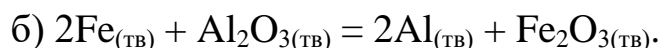
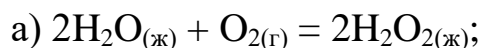
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования твёрдого оксида кальция



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

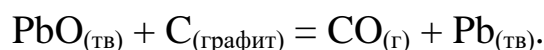


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

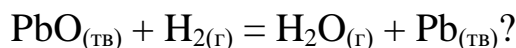


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

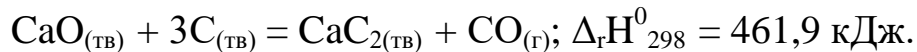


7. Сколько тепла выделится при конденсации 700 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

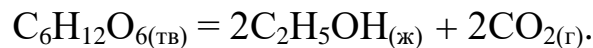
## Вариант 2

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 40 г газообразного  $\text{SO}_3$  с избытком  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  с образованием  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$  в расчёте на стандартные условия.

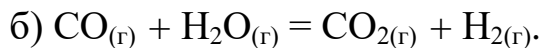
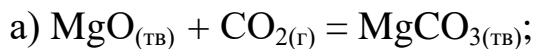
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования твёрдого оксида кальция



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

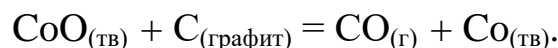


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

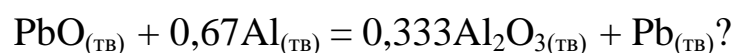


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

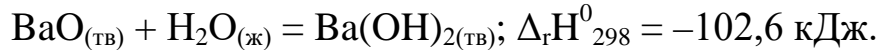


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 720 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

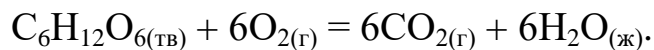
### Вариант 3

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 6,4 г газообразного  $\text{SO}_2$  с избытком  $\text{O}_{2(\text{г})}$  с образованием  $\text{SO}_{3(\text{г})}$  в расчёте на стандартные условия.

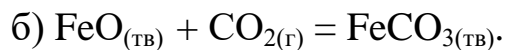
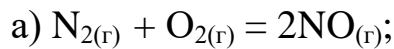
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования твердого гидроксида бария



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

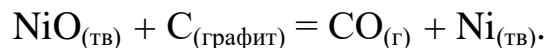


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

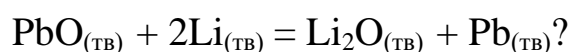


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

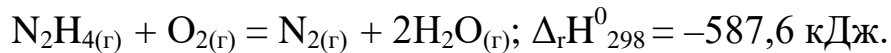


7. Сколько тепла выделится при конденсации 550 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

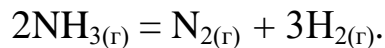
## Вариант 4

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 60 г газообразного  $\text{NO}_{(г)}$  с избытком  $\text{NH}_{3(г)}$  с образованием  $\text{N}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$  в расчёте на стандартные условия.

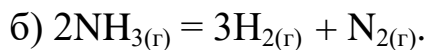
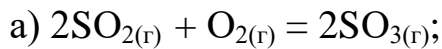
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{N}_2\text{H}_{4(г)}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

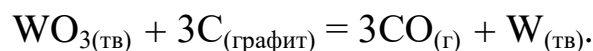


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

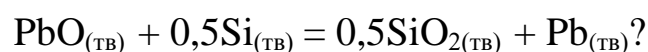


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

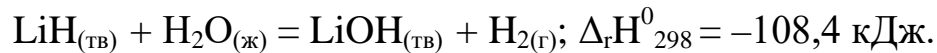


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 530 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

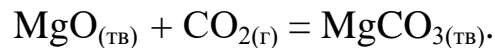
## Вариант 5

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 23,9 г  $\text{FeO}_{(\text{тв})}$  с избытком  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  с образованием  $\text{FeCO}_{3(\text{тв})}$  в расчёте на стандартные условия.

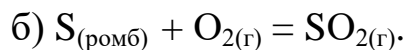
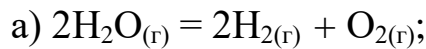
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{LiH}_{(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

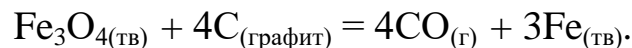


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

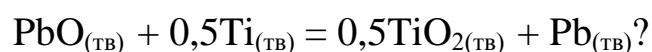


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

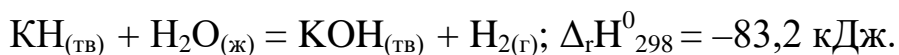


7. Сколько тепла выделится при конденсации 400 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

## Вариант 6

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 20,15 г  $\text{MgO}_{(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{CO}_{2(\text{Г})}$  с образованием  $\text{MgCO}_{3(\text{ТВ})}$  в расчёте на стандартные условия.

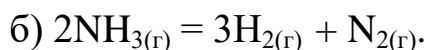
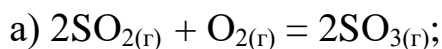
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{KN}_{(\text{ТВ})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

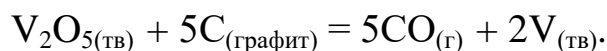


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

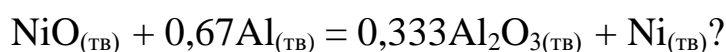


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

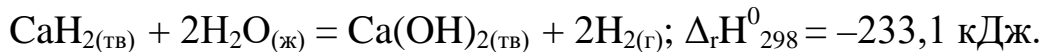


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 470 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

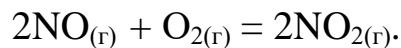
## Вариант 7

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 51 г  $\text{NH}_3(\text{г})$  с избытком  $\text{HCl}(\text{г})$  с образованием  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв})$  в расчёте на стандартные условия.

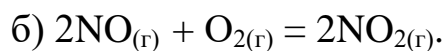
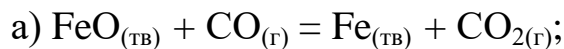
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{CaH}_2(\text{тв})$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

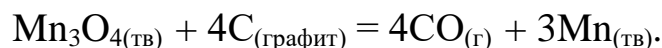


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

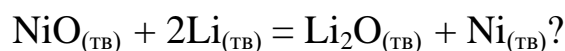


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



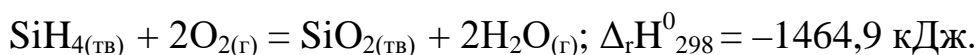
7. Сколько тепла выделится при конденсации 350 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?



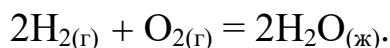
## Вариант 8

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 15 г  $\text{NO}_{(г)}$  с избытком  $\text{O}_{2(г)}$  с образованием  $\text{NO}_{2(г)}$  в расчёте на стандартные условия.

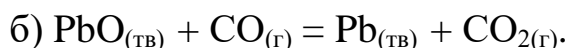
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{SiH}_{4(тв)}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

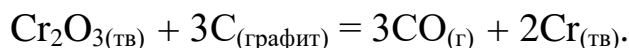


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

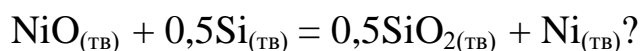


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

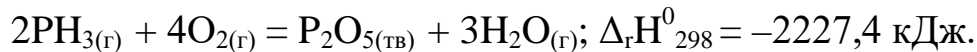


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 200 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

## Вариант 9

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 30 г  $\text{SiO}_{2(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{H}_{2(\text{Г})}$  с образованием  $\text{Si}_{(\text{ТВ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$  в расчёте на стандартные условия.

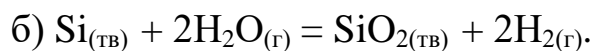
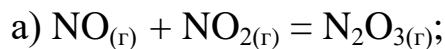
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $2\text{PH}_{3(\text{Г})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

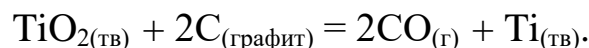


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

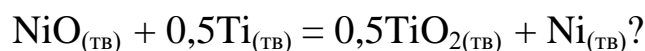


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла выделится при конденсации 200 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

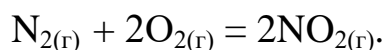
## Вариант 10

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 55,8 г  $\text{PbO}_{(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{SO}_{3(\text{Г})}$  с образованием  $\text{PbSO}_{4(\text{ТВ})}$  в расчёте на стандартные условия.

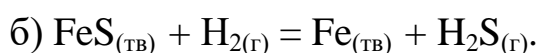
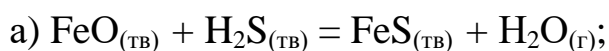
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{ТВ})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

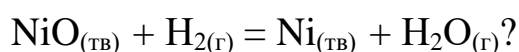


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

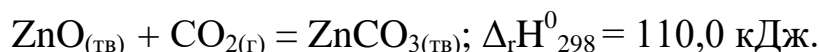


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 150 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

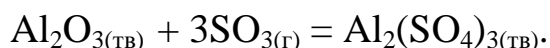
## Вариант 11

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 17,96 г  $\text{FeO}_{(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{C}_{(\text{ТВ})}$  с образованием  $\text{Fe}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{(\text{Г})}$  в расчёте на стандартные условия.

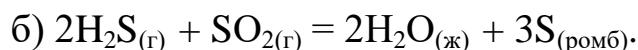
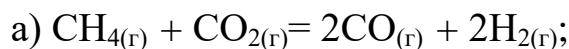
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{ZnCO}_{3(\text{ТВ})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

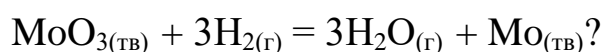


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла выделится при конденсации 150 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

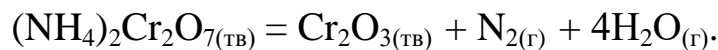
## Вариант 12

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 45 г  $\text{NO}_{(г)}$  с избытком  $\text{H}_2_{(г)}$  с образованием  $\text{N}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$  в расчёте на стандартные условия.

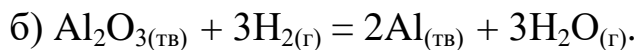
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{MgCl}_{2(тв)}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

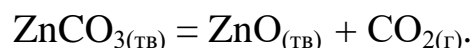


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

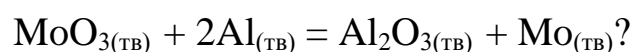


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

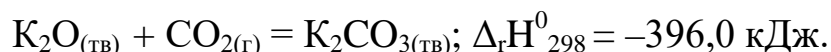


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 100 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

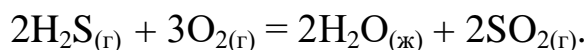
### Вариант 13

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 47,7 г  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})}$  с избытком  $\text{O}_{2(\text{г})}$  с образованием  $\text{CuO}_{(\text{тв})}$  в расчёте на стандартные условия.

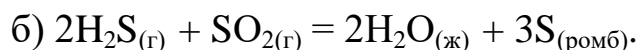
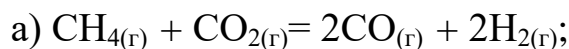
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

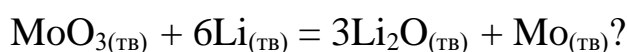


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

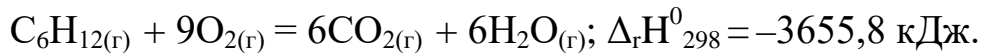


7. Сколько тепла выделится при конденсации 100 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

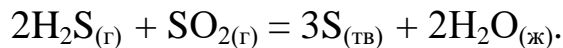
## Вариант 14

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 39,9 г  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{CO}_{(\text{Г})}$  с образованием  $\text{FeO}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{Г})}$  в расчёте на стандартные условия.

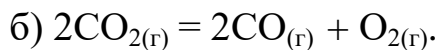
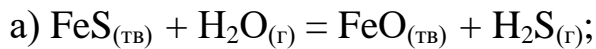
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{C}_6\text{H}_{12(\text{Г})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

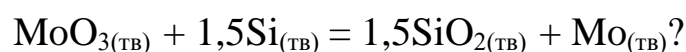


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

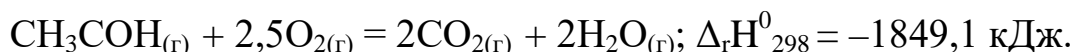


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 50 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

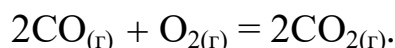
## Вариант 15

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 38,6 г  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{CO}_{(\text{г})}$  с образованием  $\text{FeO}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$  в расчёте на стандартные условия.

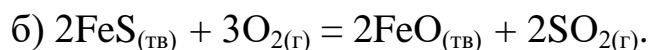
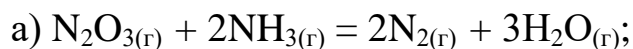
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{CH}_3\text{COH}_{(\text{г})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

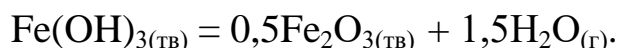


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

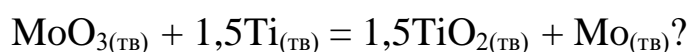


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



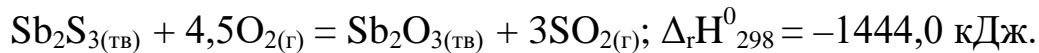
7. Сколько тепла выделится при конденсации 70 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?



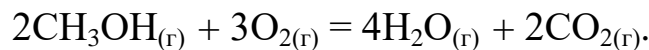
## Вариант 16

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 24,9 г  $\text{NiO}_{(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{Al}_{(\text{ТВ})}$  с образованием  $\text{Ni}_{(\text{ТВ})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$  в расчёте на стандартные условия.

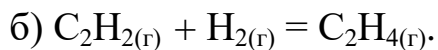
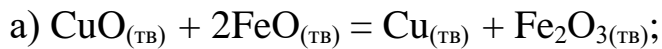
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{ТВ})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

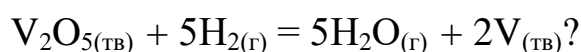


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

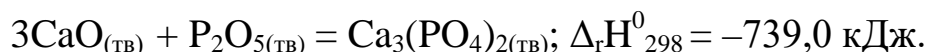


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 230 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

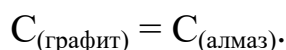
## Вариант 17

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 11,8 г  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})}$  с избытком  $\text{Cl}_{2(\text{г})}$  с образованием  $\text{HgCl}_{2(\text{тв})}$  в расчёте на стандартные условия.

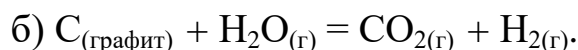
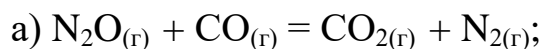
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $3\text{CaO}_{(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

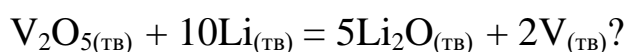


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

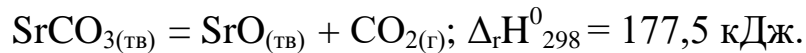


7. Сколько тепла выделится при конденсации 50 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

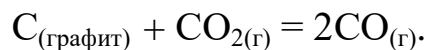
## Вариант 18

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 15 г  $C_2H_{6(g)}$  с избытком  $H_{2(g)}$  с образованием  $CH_{4(g)}$  в расчёте на стандартные условия.

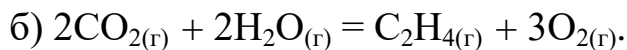
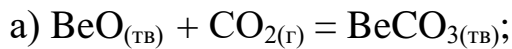
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $SrO_{(ТВ)}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

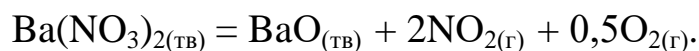


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

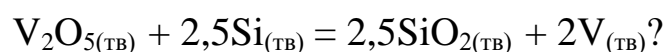


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

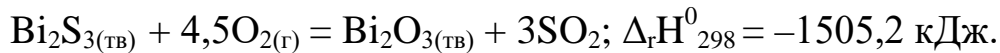


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 300 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

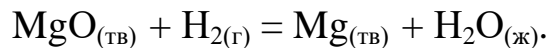
## Вариант 19

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 39,9 г  $\text{PbS}_{(тв)}$  с избытком  $\text{O}_{2(г)}$  с образованием  $\text{PbO}_{(тв)} + \text{SO}_{2(г)}$  в расчёте на стандартные условия.

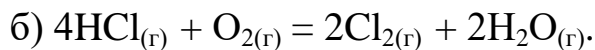
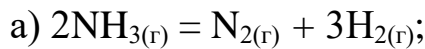
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{Bi}_2\text{S}_{3(тв)}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

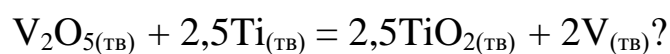


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

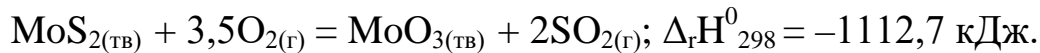


7. Сколько тепла выделится при конденсации 240 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

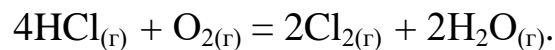
## Вариант 20

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 20,4 г  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{SO}_{3(\text{Г})}$  с образованием  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{ТВ})}$  в расчёте на стандартные условия.

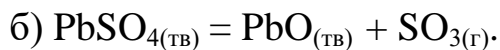
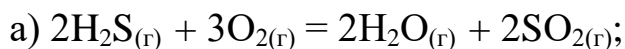
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{MoS}_{2(\text{ТВ})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

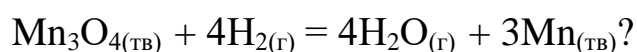


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

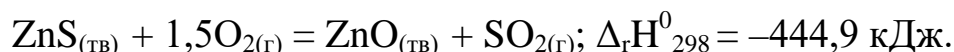


7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 400 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

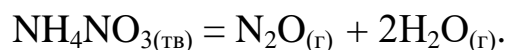
## Вариант 21

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 47,84 г  $\text{PbO}_{2(\text{тв})}$  с избытком  $\text{H}_{2(\text{г})}$  с образованием  $\text{PbO}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  в расчёте на стандартные условия.

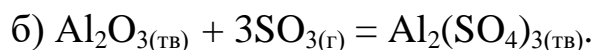
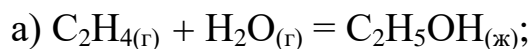
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{ZnS}_{(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

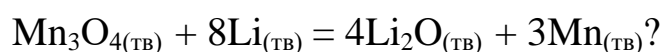


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

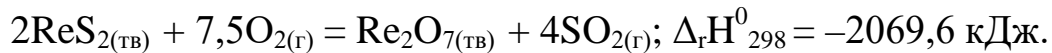


7. Сколько тепла выделится при конденсации 280 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

## Вариант 22

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 59,8 г  $\text{PbO}_{2(\text{тв})}$  с избытком  $\text{CO}_{(\text{г})}$  с образованием  $\text{PbO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$  в расчёте на стандартные условия.

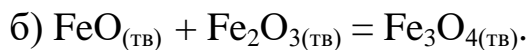
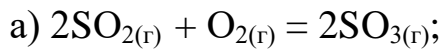
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{Re}_2\text{O}_{7(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

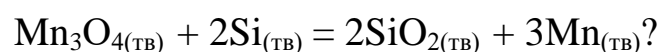


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 500 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

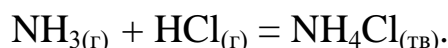
### Вариант 23

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 14 г  $\text{CS}_{2(\text{г})}$  с избытком  $\text{O}_{2(\text{г})}$  с образованием  $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$  в расчёте на стандартные условия.

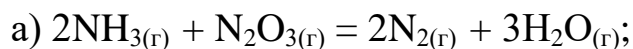
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{WO}_{3(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

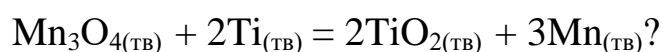


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла выделится при конденсации 370 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?



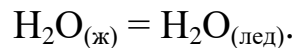
## Вариант 24

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 25,49 г  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{Fe}_{(\text{ТВ})}$  с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})} + \text{Al}_{(\text{ТВ})}$  в расчёте на стандартные условия.

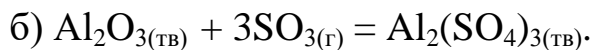
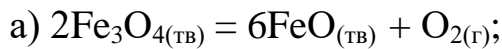
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{UF}_{4(\text{ТВ})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

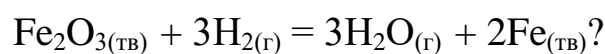


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 600 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

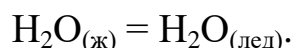
## Вариант 25

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 32 г  $\text{SO}_{2(\text{г})}$  с избытком  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$  с образованием  $\text{S}_{(\text{ромб})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  в расчёте на стандартные условия.

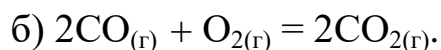
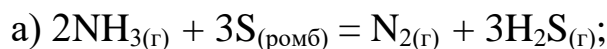
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{NaCl}_{(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

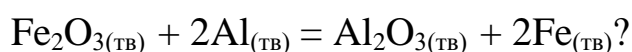


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла выделится при конденсации 430 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

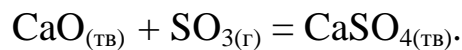
## Вариант 26

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 16 г  $S_{(ромб)}$  с избытком  $O_{2(г)}$  с образованием  $SO_{2(г)}$  в расчёте на стандартные условия.

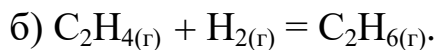
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $Co_3O_{4(ТВ)}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

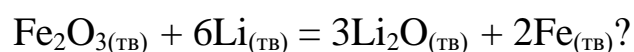


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 650 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

## Вариант 27

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 8 г  $\text{CH}_4(\text{г})$  с избытком  $\text{O}_2(\text{г})$  с образованием  $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  в расчёте на стандартные условия.

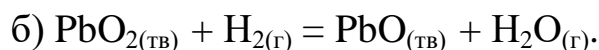
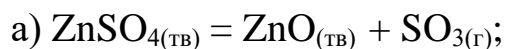
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{ZrCl}_4(\text{тв})$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

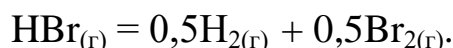


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

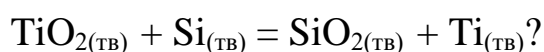


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:

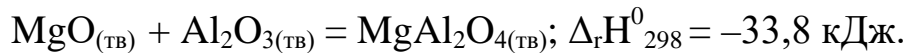


7. Сколько тепла выделится при конденсации 570 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

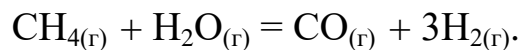
## Вариант 28

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 17,96 г  $\text{FeO}_{(\text{тв})}$  с избытком  $\text{CO}_{(\text{г})}$  с образованием  $\text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$  в расчёте на стандартные условия.

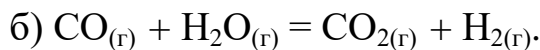
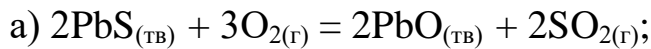
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{MgAl}_2\text{O}_{4(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

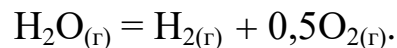


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

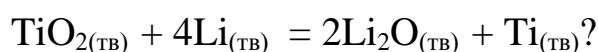


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 700 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

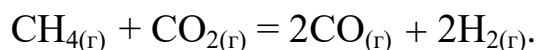
## Вариант 29

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 59,8 г  $\text{PbS}_{(\text{ТВ})}$  с избытком  $\text{O}_{2(\text{Г})}$  с образованием  $\text{PbO}_{(\text{ТВ})} + \text{SO}_{2(\text{Г})}$  в расчёте на стандартные условия.

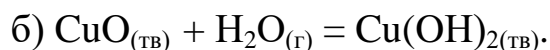
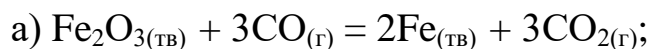
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{MgSiO}_{3(\text{ТВ})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?



4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

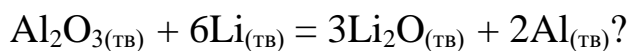


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла выделится при конденсации 600 г газообразной воды? Как изменится при этом энтропия системы?

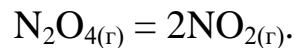
### Вариант 30

1. Вычислите количество теплоты, которое выделится или поглотится при взаимодействии 40 г  $\text{FeS}_{2(\text{тв})}$  с избытком  $\text{O}_{2(\text{г})}$  с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$  в расчёте на стандартные условия.

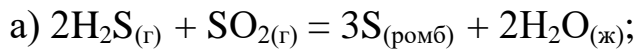
2. По приведённому стандартному тепловому эффекту реакции рассчитайте стандартную теплоту образования  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$



3. Не производя вычислений, обоснуйте и установите знак  $\Delta S^0$  процесса. Энтропия увеличивается или уменьшается?

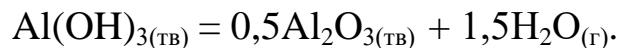


4. Рассчитайте изменения энергии Гиббса в ходе реакций:

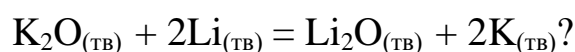


Определите возможность протекания реакций в стандартных условиях.

5. Рассчитайте приблизительную температуру, выше которой возможна следующая реакция:



6. Определите, возможна ли указанная реакция при 1000 К:



7. Сколько тепла необходимо затратить при плавлении 800 г твердой воды? Как изменится при этом энтропия системы?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практикум содержит краткий теоретический материал и контрольные вопросы, а также примеры решения задач для самостоятельной проработки и закрепления теоретического материала по соответствующим разделам.

Издание предназначено для практических аудиторных занятий и самостоятельной работы студентов и соответствует рабочим программам по дисциплинам «Физическая и коллоидная химия» и «Физическая химия».

Практикум позволит студентам, опираясь на лекционный курс, закрепить полученные знания, выполнить предложенные домашние контрольные работы и успешно подготовиться к экзаменам.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Задачи по физической химии : учеб. пособие для вузов / В. В. Еремин [и др.]. – М. : Экзамен, 2005. – 318 с.
2. Ипполитов, Е. Г. Физическая химия : учеб. для вузов по специальности 032300 «Химия» / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков ; под ред. Е. Г. Ипполитова. – М. : Академия, 2005. – 446 с.
3. Киреев, В. А. Краткий курс физической химии / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1978. – 624 с.
4. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 1998. – 559 с.
5. Кудряшева, Н. С. Физическая химия : учеб. для бакалавров вузов / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. – М. : Юрайт, 2012. – 340 с.
6. Пермяков, П. Г. Основные закономерности протекания химических процессов в газообразных и конденсированных системах : учеб. пособие / П. Г. Пермяков, М. Х. Ахметов, С. В. Зенцова ; СибГИУ. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2009. – 108 с.
7. Письменко, В. Т. Элементы химической термодинамики и кинетики : учеб. пособие / В. Т. Письменко. – Ульяновск : Изд-во УлГТУ, 2008. – 118 с.
8. Стромберг, А. Г. Физическая химия : учеб. для вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; под ред. А. Г. Стромберг. – 3-е изд., испр. и доп. – М. : Высш. шк., 1999. – 527 с.

## ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. а, г – открытая; б, в – замкнутая; д – изолированная по определению.
2. Зависимость свойств системы от пути перехода в исходное состояние связана с различной скоростью изменения состояния системы и скоростью изменения внешних условий. В приведенном примере скорость структурных преобразований явно меньше таковой изменения внешних условий – температуры. Быстрое охлаждение сплава позволяет сохранить его структуру, соответствующую высокотемпературному режиму. При достаточно медленном охлаждении сплав возвратится в исходное состояние.
3. Согласно определению система в химической термодинамике совокупность тел, веществ: а) выделенных из окружающей среды; б) взаимодействующих между собой.
4. Зависит от условий состояния системы и окружающей среды.
5. В том и другом случае происходят структурные преобразования, связанные с взаимодействием частиц.
6. Нет. Недостаточно для полного описания системы.
7. Энергия поступательного и вращательного движения молекул и колебаний атомов; энергия межмолекулярного взаимодействия, внутримолекулярная энергия связей; внутриатомная энергия электронных уровней; внутриядерная энергия; спиновая энергия.
8. Свойства функции состояния. Абсолютное её значение измерить и рассчитать нельзя, а изменение внутренней энергии оценить можно. Выражают в Дж/моль.
9. Нет.
10. Нет.
11. д – изменение высоты над уровнем реки.
12. Во-первых, свойство есть свойство, а функция это – зависимость. Нельзя ставить знак равенства или тождества между ними. Энергия системы функционально зависит от её состояния (внешних условий). Это чисто стилистическая ошибка, которая дает возможность подменить понятия: в частности, материальное свойство системы на математическую зависимость. Во-вторых, энергия есть энергия, а теплота является способом передачи этой энергии. А поэтому правильнее нужно говорить об энергии, переданной за счет разности температур. А способ передачи не тождественен передаваемому.

13. При постоянном объеме.

14. Нет. Теплота и работа – лишь способы передачи энергии, механизм передачи.

15. Внутренняя энергия не изменится. Она перераспределится внутри системы более равномерно.

16. Увеличилась на 41 кДж/моль.

17. Тепловой эффект химической реакции – это количество теплоты, которое поглощается или выделяется при протекании данной реакции. Поскольку  $\Delta U = (Q_p - A)$ , то при постоянном объеме  $A = 0$  и тепловой эффект химической реакции  $Q_v = \Delta U$ . При постоянном давлении  $Q_p = \Delta H$ .

18. Поскольку  $\Delta U = Q_p - A$  при постоянном давлении, а  $\Delta U = 0$ , то  $Q_p = A$ , т. е. вся подводимая к системе теплопередачей энергия полностью расходуется на производство работы. А работа, производимая над системой, полностью превращается в тепло и выделяется системой. Равновесие.

19. Если процесс протекает в отсутствии тепловых эффектов ( $Q_p = 0$ ), то  $\Delta U = -A$ . Следовательно, есть возможность использования внутренней энергии в виде работы, т.е. при исключении теплового обмена системы с окружающей средой производство работы расширения системой возможно только за счет убыли запаса её внутренней энергии.

20. Да. При всех взаимных превращениях энергия не теряется и не создается.

21. Если  $\Delta H > 0$ , то из окружающей среды системой поглощается энергия. Следовательно, её (системы) энергосодержание увеличилось. Тепловой эффект реакции  $Q_p < 0$ .

22. Увеличилось на 436 кДж/моль.

23. Уменьшилось на 241 кДж/моль.

24. Изменение внутренней энергии и энтальпии системы связано соотношением  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$ . По условию задачи  $Q_p = +143,1$  кДж/моль, а изменение энтальпии равно  $-143,1$  кДж/моль. Работа, произведенная системой над внешней средой,  $A = P\Delta V$ . Величина  $\Delta V = V_2 - V_1$  представляет собой увеличение объема, поскольку в результате реакции возрастает число молей газообразных продуктов на  $\Delta n = n_2 - n_1$  (изменением объема участников реакции в конденсированном состоянии пренебрежем), где  $n_1$  и  $n_2$  – число молей газообразных участников реакции исходных веществ и продуктов, соответственно. В нашем случае  $\Delta n = 1 - 0 = 1$ , а согласно

уравнению газового состояния  $P\Delta V = \Delta nRT$ . Откуда  $A = \Delta nRT = 1 \cdot 8,31 \times (273 + 20) = 2,43$  кДж. Тогда изменение внутренней энергии системы равно  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V = -143,1 - 2,43 = -145,53$  кДж.

25. Разница между  $Q_p$  и  $Q_v$  определяется работой, которую совершает система расширяясь (сжимаясь):  $A = Q_p - Q_v$ . Работа расширения  $A = 2,43$  кДж. Следовательно,  $Q_p < Q_v$  на величину 2,43 кДж.

26. Давление 101325 Па (1 атм или 760 мм рт. ст.) и температура 25 °С (298 К).

27. Энтальпия образования одного моля сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях называется стандартной энтальпией (теплотой) образования.

28. Термохимические уравнения записываются как обычные химические уравнения реакций, но с указанием величины и знака теплового эффекта реакции, а также указываются агрегатные состояния участвующих в реакциях веществ: кристаллическое (к), газообразное (г), жидкое (ж).

29. Первая и третья.

30.  $\text{Ca}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \text{CaO}_{(к)}$ ;  $\Delta H^0 \text{CaO}_{(к)} = -635,6$  кДж/моль.

31. Тепловой эффект реакции зависит от состояния реагирующих веществ и продуктов реакции (сравните, например, вода в жидком или парообразном состоянии будет обладать большим энергосодержанием).

32.  $\Delta H^0 = -3270$  кДж/моль.

33.  $\Delta H^0 = -1366,9$  кДж. При сгорании двух молей спирта (92 г) выделится  $Q_p = 2733,7$  кДж.

34.  $\Delta H^0 = -809$  кДж.

35.  $\Delta H^0 = -82,1$  кДж/моль.

36.  $\Delta H^0 = 266,1$  кДж.

37.  $\Delta H^0_{\text{MnO}_2} = -404$  кДж.

38. Реакция необратимая.

39. Несампроизвольный, обратимый.

40. Процессы а) и б) самопроизвольные. При стандартных условиях процессы необратимы.

41. Процесс самопроизвольный, обратимый. Система замкнутая.

42. Обладает способностью к осуществлению без воздействия извне.

43. а, б, д – изменение энтропии – величина положительная ( $\Delta S > 0$ ), в, г – изменение энтропии – величина отрицательная ( $\Delta S < 0$ ).

44. Процесс испарения воды протекает с  $\Delta H^0_{\text{испар}} > 0$  и  $\Delta S_{\text{испар}} > 0$ ; адсорбция водяных паров протекает с уменьшением энтропии  $\Delta S_{\text{адсорб}} < 0$  (в адсорбированном состоянии вода находится в более упорядоченном виде) и с уменьшением энтальпии ( $\Delta H^0_{\text{испар}} < 0$ ).

45. Процесс растворения подобен процессу расширения газа в вакууме, который сопровождается увеличением энтропии системы.

46. При низких температурах значение энтропийного фактора незначительно, а вблизи 0 К стремится к нулю. Поэтому решающее значение приобретает энергетический фактор  $\Delta H$ . При высоких температурах наоборот.

47. В газообразном состоянии больше возможностей реализации данного состояния системы, чем в кристаллическом.

48. Переход газа из газообразного (более вероятного состояния) в водный раствор сопровождается взаимодействием молекул газа и воды, что приводит к некоторому упорядочиванию их в растворе, а следовательно, и к уменьшению энтропии газа. При растворении кристаллов или жидких веществ в воде происходит более равномерное, беспорядочное расположение в растворе частиц этих веществ, т. е. увеличивается степень реализации состояния системы.

49. Энтальпийным, так как можно считать  $\Delta G \approx \Delta H$ .

50.  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$ .

51. Знаком изменения  $\Delta G$ .

52. Энтальпия жидкой воды  $\Delta H^0_{f \text{H}_2\text{O}} \approx -286$  кДж/моль, а энтальпия воды в парообразном состоянии  $\Delta H^0_{f \text{H}_2\text{O}} \approx -241$  кДж/моль. Это значит, что энергосодержание моля воды в парообразном состоянии выше. Испарение связано с энтропийным фактором.

53. Не учитывается энтропийный фактор.

54. Возможность процесса определяется двумя факторами, суммарным выражением которых является  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

55. а).

56. 509 К.

57. 385,5 К.

58.  $\Delta G = -21,3$  кДж;  $T = 602,8$  К.

## Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	Состояние	$-\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$-\Delta_f G^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль · К)
Ag	Кристалл	0	0	42,69
AgBr	»	99,16	95,94	107,1
AgCl	»	126,8	109,7	96,07
AgI	»	64,2	66,3	114,2
AgF	»	202,9	184,9	83,7
Ag <sub>2</sub> O	»	30,56	10,82	121,7
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	»	506,1	437,1	167,4
Al	»	0	0	28,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	1675,0	1576,4	50,94
Al(OH) <sub>3</sub>	»	1275,7	1139,72	71,1
AlCl <sub>3</sub>	»	697,4	636,8	167,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	»	3434,0	3091,9	239,2
B	»	0	0	5,87
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	1264,0	1184,0	53,85
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Газ	31,4	82,8	232,9
Ba	Кристалл	0	0	64,9
BaCO <sub>3</sub>	»	1202,0	1138,8	112,1
Be	»	0	0	9,54
BeO	»	598,7	581,6	14,10
BeCO <sub>3</sub>	»	981,57	944,75	199,4
Br <sub>2</sub>	Газ	-30,92	-3,14	245,35
HBr	»	36,23	53,22	198,48
C	Алмаз	-1,897	-2,866	2,38
C	Графит	0	0	5,74
CO	Газ	110,5	137,27	197,4
CO <sub>2</sub>	»	393,51	394,38	213,6
COCl <sub>2</sub>	»	223,0	210,5	289,2
CS <sub>2</sub>	»	-115,3	-65,1	237,8
CS <sub>2</sub>	Жидкость	-87,8	-63,6	151,0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Газ	-226,75	-209,2	200,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	»	-52,28	-68,12	219,4
CH <sub>4</sub>	»	74,85	50,79	186,19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Газ	84,67	32,89	229,5

Вещество	Состояние	$-\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$-\Delta_f G^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль · К)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Жидкость	-49,04	-124,50	173,2
CH <sub>3</sub> OH	Жидкость	238,7	166,31	126,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	»	227,6	174,77	160,7
CH <sub>3</sub> COOH	»	484,9	392,46	159,8
Ca	Кристалл	0	0	41,62
CaO	»	635,1	604,2	39,7
CaF <sub>2</sub>	»	1214,1	1161,0	68,87
CaCl <sub>2</sub>	»	785,8	750,2	113,8
CaC <sub>2</sub>	»	62,7	67,8	70,3
Ca(OH) <sub>2</sub>	»	986,2	896,76	83,4
CaSO <sub>4</sub>	»	1424,0	1320,3	106,7
CaSiO <sub>3</sub>	»	1579,0	1495,4	87,45
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	»	4125,0	3899,5	240,9
CaCO <sub>3</sub>	»	1206,0	1128,8	92,9
Cl <sub>2</sub>	Газ	0	0	223,0
HCl	»	92,30	95,27	186,7
HCl	Жидкость	167,5	131,2	55,2
HClO	»	116,4	80,0	129,7
Cu	Кристалл	0	0	33,8
Cu <sub>2</sub> O	»	167,36	146,36	93,93
CuO	»	165,3	127,19	42,64
Cu(OH) <sub>2</sub>	»	443,9	356,90	79,50
CuF <sub>2</sub>	»	530,9	489,3	84,5
CuCl <sub>2</sub>	»	205,9	166,1	113,0
CuBr <sub>2</sub>	»	141,42	126,78	142,34
CuI <sub>2</sub>	»	21,34	23,85	159,0
CuS <sub>2</sub>	»	82,01	86,19	119,24
CuS	»	48,5	48,95	66,5
CuSO <sub>4</sub>	»	771,1	661,91	113,3
CuCO <sub>3</sub>	»	594,96	517,98	87,9
Fe	»	0	0	27,5
FeO	»	263,68	244,35	58,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	821,32	740,99	89,96
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	»	1117,9	1014,84	146,29
FeCl <sub>2</sub>	»	341,0	302,08	119,66

Вещество	Состояние	$-\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$-\Delta_f G^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль К)
FeCl <sub>3</sub>	»	405,0	336,39	130,1
Fe(OH) <sub>3</sub>	»	824,25	694,54	96,23
FeSO <sub>4</sub>	»	922,57	829,69	107,51
FeCO <sub>3</sub>	»	744,75	637,88	92,9
H <sub>2</sub>	Газ	0	0	130,6
H <sub>2</sub> O	»	241,84	228,8	188,74
H <sub>2</sub> O	Жидкость	285,84	237,5	69,96
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	»	187,36	117,57	105,86
HF	Газ	270,9	272,992	173,794
Hg	Кристалл	0	0	76,1
HgCl <sub>2</sub>	»	230,12	185,77	144,35
I <sub>2</sub>	»	0	0	116,73
I <sub>2</sub>	Газ	62,24	19,4	260,58
HI	»	25,94	1,30	206,33
HIО	Жидкость	158,9	98,7	24,32
K	Кристалл	0	0	64,35
K <sub>2</sub> O	»	361,5	193,3	87,0
KOH	»	425,93	374,47	59,41
KH	»	56,9	38,49	67,95
Mg	»	0	0	32,55
MgO	»	601,24	569,6	26,94
Mg(OH) <sub>2</sub>	»	924,66	833,7	63,14
MgCO <sub>3</sub>	»	1096,21	1029,3	65,69
N <sub>2</sub>	Газ	0	0	191,5
N <sub>2</sub> O	»	-81,55	-103,6	220,0
NO	»	-90,37	-86,69	210,62
NO <sub>2</sub>	»	-33,89	-51,84	240,45
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	»	-9,37	-98,29	304,3
NH <sub>3</sub>	»	46,19	16,64	192,5
NH <sub>4</sub> Cl	Кристалл	315,39	343,64	94,56
NH <sub>4</sub> OH	Жидкость	366,69	263,8	179,9
Na	Кристалл	0	0	51,42
Na <sub>2</sub> O	»	430,6	376,6	71,1
NaOH	»	426,6	377,0	64,18
NaCl	»	410,9	384,0	72,36
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	»	1129,0	1047,7	136,0



Вещество	Состояние	$-\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$-\Delta_f G^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ Дж/(моль К)
O <sub>2</sub>	Газ	0	0	205,03
O <sub>3</sub>	»	142,24	162,86	238,98
P	Красный	18,41	13,81	22,8
PCl <sub>3</sub>	Газ	277,0	286,27	311,7
PCl <sub>5</sub>	»	369,45	324,55	362,9
Pb	Кристалл	0	0	64,9
PbO	»	217,86	188,49	67,4
PbO <sub>2</sub>	»	276,6	218,99	76,44
PbSO <sub>4</sub>	»	918,1	811,24	147,28
PbS	»	94,28	92,68	91,20
S	Ромбич.	0	0	31,88
SO <sub>2</sub>	Газ	296,9	300,37	248,1
SO <sub>3</sub>	»	395,2	370,37	256,23
H <sub>2</sub> S	»	20,15	33,02	205,64
H <sub>2</sub> S	Жидкость	39,33	27,36	122,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Жидкость	811,3	742,0	156,9
SiO <sub>2</sub>	Кристалл	859,3	803,75	42,09
SnO	»	286,0	257,32	56,74
SnO <sub>2</sub>	»	580,8	519,65	52,34
SrO	»	590,4	559,8	54,4
SrCO <sub>3</sub>	»	1221,3	1137,6	97,1
Ti	»	0	0	30,6
TiO <sub>2</sub>	»	943,9	888,6	50,3
TiCCl <sub>4</sub>	Жидкость	804,2	737,4	252,4
WO <sub>3</sub>	Кристалл	842,7	763,9	75,9
Zn	»	0	0	41,59
ZnO	»	349,0	318,19	43,5
ZnS	»	201,0	198,32	57,7
ZnSO <sub>4</sub>	»	978,2	871,57	124,6

## ОСНОВНЫЕ КОНСТАНТЫ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН

Таблица 1

**Соотношения между некоторыми внесистемными единицами  
и единицами СИ**

Величина	Единица	Эквивалент СИ
Длина	Ангстрем (Å)	$1 \cdot 10^{-10}$ м
	Микрон или микрометр (мкм)	$1 \cdot 10^{-6}$ м
Объем	Литр (л)	$10^{-3}$ м <sup>3</sup>
	Миллилитр (мл)	$10^{-6}$ м <sup>3</sup>
Давление	Атмосфера физическая (атм)	$1,01325 \cdot 10^5$ Па
	Миллиметр ртутного столба (мм рт. ст.)	133,322 Па
Энергия, работа, количество теплоты	Электронвольт (эВ)	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж
	Калория (кал)	4,1868 Дж
	Килокалория (ккал)	4186,8 Дж

Таблица 2

**Значения некоторых фундаментальных физических постоянных**

Постоянная	Обозначение	Численное значение
Скорость света в вакууме	$c$	$2,9979246 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	$h$	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж/с
Элементарный электрический заряд	$e$	$1,602189 \cdot 10^{-19}$ Кл
Число Авогадро	$N_A$	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Число Фарадея	$F$	$9,64846 \cdot 10^4$ Кл/моль
Газовая постоянная	$R$	8,3144 Дж/моль

*Учебное издание*

**Шубенкова Екатерина Гаррьевна**

**ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

**Практикум**

Редактор *О. В. Маер*  
Компьютерная верстка *Ю. П. Шелехиной*

Сводный темплан 2016 г.  
Подписано в печать 09.03.16. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Отпечатано на дубликаторе.  
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 6,25. Уч.-изд. л. 6,25.  
Тираж 50 экз. Заказ 161.

---

Издательство ОмГТУ. 644050, г. Омск, пр. Мира, 11; т. 23-02-12.  
Типография ОмГТУ.