

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

О С Н О В Ы ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОХИМИИ

**Методические указания
и контрольные задания**
для студентов очной и заочной формы обучения
специальностей
19.03.04, 12.03.01, 23.03.03,
20.03.01, 15.03.05, 15.03.04

Севастополь
СевГУ
2026

УДК 44.3(076.1)
ББК 24.53я73
О-75

Р е ц е н з е н т :

Л.А. Ничкова – заведующий кафедрой «Техносферная безопасность»

Составитель: А.В. Львов

О-75 Основы термодинамики и термохимии: методические указания и контрольные задания для студентов очной и заочной форм обучения специальности 19.03.04, 12.03.01, 23.03.03, 20.03.01, 15.03.05, 15.03.04 / Севастопольский государственный университет; сост. А.В. Львов. – Севастополь: СевГУ, 2026. – 25 с.: ил. – Текст: электронный.

Целью издания методического указания является помощь студентам в изучении дисциплины «Химия»

УДК 44.3(076.1)
ББК 24.53я73

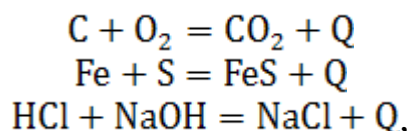
Рассмотрены и рекомендованы к изданию на заседании Ученого совета ИЯЭиП, протокол № 5 от 07 апреля 2026 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Термохимия.....	5
2. Расчет изменения энтальпии при фазовых переходах и модификационных превращениях	9
3. Термодинамика.....	13
4. Третий закон термодинамики (Постулат Планка).....	15
5. Лабораторный практикум.....	21
6. Контрольные вопросы	24
Библиографический список	25

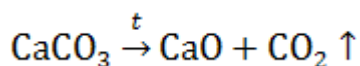
ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции сопровождаются поглощением или выделением энергии в виде теплоты, световой энергии, совершения работы. Например, реакции горения, соединения, нейтрализации кислот щелочами сопровождаются выделением значительного количества теплоты:



где Q – теплота химической реакции.

Другие реакции, например, разложения CaCO_3 требуют для протекания подачи теплоты извне, и реакция прекращается без нагревания:



С тепловыми эффектами связан ряд важных закономерностей протекания химических реакций. Эти закономерности изучает раздел химии – химическая термодинамика (термохимия).

Термохимия – это наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую при химических реакциях и устанавливающая направление и пределы их самопроизвольного протекания при заданных условиях. Химическая термодинамика использует законы общей термодинамики для исследования химических и физико-химических процессов. Знание законов химической термодинамики позволяет:

- определять величину энергии, выделяющейся или поглощающейся в ходе реакции;
- определять направленность химического процесса;
- если процесс невозможен при стандартных условиях, то определить температуру, при которой он осуществим.

Объектом изучения в термодинамике является система. Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ, обособленная от окружающей среды. Граница, разделяющая систему и внешнюю среду. Может быть реальной и фиктивной. Системы бывают открытые, закрытые и изолированные. Если между системой и окружающей средой возможен и массо- и теплообмен, то такая система открытая. Если между системой и окружающей внешней средой отсутствует массо- и теплообмен, то такая система называется изолированной. Если отсутствует массообмен, но возможен теплообмен, то система называется закрытой. Химическая термодинамика рассматривает в основном закрытые системы. Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Каждое состояние системы характеризуется определенным набором значений

термодинамических параметров. К термодинамическим параметрам относятся температура, давление, плотность, концентрация, объем. Изменение хотя бы одного из параметров влечет за собой изменение состояния системы. Состояние системы можно представить в виде так называемого уравнения состояния, связывающего между собой параметры системы. Конкретный вид уравнения состояния системы известен лишь для ограниченного числа наиболее простых объектов. Например, уравнение Клапейрона – Менделеева, является уравнением состояния идеального газа.

Для термодинамического описания системы пользуются так называемыми функциями состояния, которые могут быть определены через параметры. Одна из основных фундаментальных функций состояния – это внутренняя энергия системы U , которая представляет собой сумму кинетической энергии движения частиц и потенциальную энергию взаимодействия частиц вещества:

$$U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$$

Внутренняя энергия системы складывается из кинетической и потенциальной энергии молекул, атомов, атомных ядер и электронов. Внутренняя энергия включает в себя энергию поступательного, вращательного и колебательного движения частиц, а также потенциальную энергию, обусловленную силами притяжения и отталкивания, действующими между молекулами, атомами и элементарными частицами. Абсолютная величина внутренней энергии системы не может быть ни определена, ни рассчитана, однако можно рассчитать изменение ее при переходе из одного состояния в другое. Величина ΔU считается положительной ($\Delta U > 0$), если в каком-либо процессе внутренняя энергия системы возрастает. Внутренняя энергия является функцией состояния системы и ее изменение определяется разностью величин внутренней энергии системы в конечном (U_2) и начальном (U_1) состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Система может обмениваться с внешней средой веществом и энергией в форме теплоты Q и работы A . Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии между системой и окружающей средой.

Теплота – это микрофизическая форма передачи (обмена) энергии в виде беспорядочного движения частиц.

Работа – это макрофизическая форма передачи (обмена) энергии в виде упорядоченного движения систем.

1. ТЕРМОХИМИЯ

Первый закон термодинамики. Раздел химической термодинамики, посвященный изучению тепловых эффектов химических реакций, теплостойкостей веществ и других связанных с ними величин, называется

термохимией. В основе изучения термохимических процессов лежит первый закон термодинамики, закон сохранения и превращения энергии. Согласно первому закону теплота Q , поглощенная системой при переходе из начального состояния в конечное, идет на увеличение ее внутренней энергии U и на совершение работы против внешних сил, в частности против сил внешнего давления:

$$A = p(v_2 - v_1) = p\Delta v;$$

$$Q = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1) = \Delta U + p\Delta v,$$

где U_1 и U_2 – внутренняя энергия системы в начальном и конечном состояниях; v_1 и v_2 – объемы системы в начальном и конечном состояниях; p – давление, при котором совершается процесс.

Внутренняя энергия U представляет собой сумму различных видов энергии. К этой энергии относится потенциальная и кинетическая (поступательная, вращательная, колебательная) энергия молекул, атомов, электронов и ядер. Потенциальная энергия связана с взаимодействием частиц и зависит от химического состава и реакционного объема или внешнего давления. Кинетическая энергия определяется абсолютной температурой системы. Поэтому изменение внутренней энергии зависит только от начального и конечного состояний (функция состояния), не зависит от условий проведения процесса и не зависит от пути процесса. Если при постоянной температуре процесс протекает при постоянном объеме, это изохорный процесс (например, в автоклаве), то:

$$A = p\Delta v = 0;$$

$$Q_v = \Delta U.$$

Таким образом, все количество теплоты, сообщаемое системе при изохорном процессе, идет на увеличение внутренней энергии системы. Если процесс идет при постоянном внешнем давлении (изобарный процесс).

$$Q_p = \Delta U + p\Delta v$$

или

$$Q_p = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1).$$

Вводя функцию $H = U + pv$, называемую энтальпией, получим

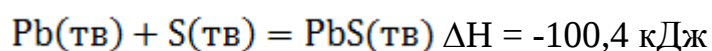
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

т. е. при изобарном процессе все количество поглощенной теплоты идет на увеличение энтальпии. Увеличение энтальпии (ΔH) внутренней энергии системы, как и (ΔU), также зависит только от начального и конечного

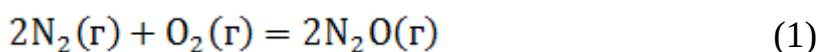
состояний системы, поскольку Δv – разность между конечным и начальным объемом не зависит от способа его изменения.

Так как изменения внутренней энергии и энтальпии при постоянной температуре не зависят от пути перехода из начального состояния в конечное, то и равные им тепловые эффекты реакции Q_p и Q_v , (соответственно при постоянном давлении и постоянном объеме) также приобретают свойства функций состояния, т. е. зависят только от вида и состояния исходных и конечных веществ и не зависят от промежуточных стадий реакции. Это положение российский ученый Гесс сформулировал в виде закона независимости теплового эффекта от пути процесса, используя большой опытный материал. Этот закон лежит в основе всех термохимических измерений. Тепловые эффекты реакций $\Delta U(Q_v)$ и $\Delta H(Q_p)$ измеряются экспериментально или вычисляются. Увеличение U или H соответствует эндотермическому процессу (теплота поглощается), а их уменьшение – экзотермическому процессу (теплота выделяется).

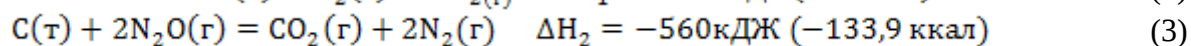
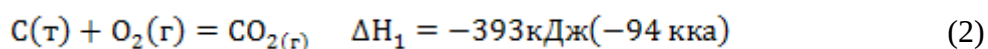
Закон Гесса позволяет косвенным путем определить тепловые эффекты реакций, которые трудно или вообще не поддаются прямому измерению, комбинированием термохимических уравнений, т. е. записи химических уравнений с указанием теплового эффекта реакции. В таком уравнении символы реагентов сопровождаются указанием их агрегатного состояния, и дают тепловой эффект в виде изменения энтальпии:



Что означает, что при взаимодействии 1 моль свинца с 1 моль серы образуется 1 моль сульфида свинца при 25 °С и 760 мм рт. ст. и выделяется 100,4 кДж теплоты. Таким образом ΔH – тепловой эффект образования химического соединения из простых веществ. Тепловые эффекты реакции образования моля вещества из простых веществ при давлении 760 мм рт. ст. и 25 °С называются теплотами образования при стандартных условиях. Они приводятся в таблицах в виде ΔH_{298}^0 . Верхний индекс указывает стандартное состояние, нижний – температуру по Кельвину. Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю. Тепловой эффект реакции, не доступный прямому измерению, можно вычислить по закону Гесса, подбирая реакции так, чтобы конечные и исходные вещества и их состояния были одинаковы и все тепловые эффекты были известны. Рассчитаем тепловой эффект реакции:



Для этого рассмотрим сочетание реакций:



Вычитая (3) из (2) и перенося члены, получим тепловой эффект реакции (1): $\Delta H = +167 \text{ кДж (+39,9 ккал)}$. Из закона Гесса вытекает ряд следствий. Основное из них: тепловой эффект реакции равен разности между суммами теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами веществ в уравнении:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H_{i \text{ прод.}} - \sum n_j \Delta H_{j \text{ исх.}}$$

где n – стехиометрические коэффициенты.

В расчетах тепловых эффектов (или энтальпий) химических реакций можно мысленно представить себе такой ход реакций: сначала исходные вещества разлагаются на элементы, и все энтальпии суммируются с соответствующими знаками, а затем элементы соединяются с образованием конечных веществ, и энтальпии снова суммируются. Разность сумм энтальпий и дает нам энтальпию реакции согласно следствию из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции зависит от температуры, так как ΔU и ΔH — функции температуры. Для термохимических расчетов все тепловые эффекты берут при одной и той же температуре. Для реакций, протекающих при 25°C , в уравнении используют стандартные теплоты образования из справочных таблиц. Для определения теплового эффекта при других температурах пользуются уравнением Кирхгоффа, описывающего зависимость теплового эффекта от температуры.

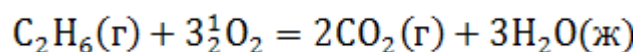
Кроме теплот образования при стандартных условиях рассмотрим другие важные тепловые эффекты: сгорания, растворения, разбавления, нейтрализации и гидратообразования.

Теплота сгорания. Стандартная теплота сгорания $\Delta H_{\text{сг}}^0$ соответствует теплоте, выделяющейся при полном сгорании в атмосфере кислорода 1 моля вещества (чаще всего органического). Продуктами сгорания в этих условиях являются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$ и др.

Данные о теплотах сгорания при постоянном давлении позволяют рассчитать теплоты образования веществ и тепловые эффекты любой реакции между органическими веществами по второму следствию из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных и конечных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (n).

Теплоты сгорания приводятся в справочниках при 760 мм рт. ст. и 25°C .

Пример 1. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением



$$\Delta H_{\text{х.р.}} = -1559,87 \text{ кДж}$$

Вычислим теплоту образования этана.

Решение: применяем следствие закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = 2\Delta H_{\text{CO}_2}^0 + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 - 3\frac{1}{2}\Delta H_{\text{O}_2}^0$$

Учитывая, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю, получим

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = 2\Delta H_{\text{CO}_2}^0 + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{х.р.}}^0$$

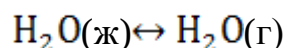
$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = -84,67$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = -84,67 \text{ кДж.}$$

2. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ И МОДИФИКАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

При изменении агрегатного состояния вещества и при аллотропных переходах изменение энтальпии равно по величине, но обратно по знаку теплоте соответствующего превращения плавления, кипения, превращение из одной модификации в другую.

Пример 2. Определить теплоту изменение энтальпии при фазовом переходе:



$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,84 \text{ кДж/моль}$$

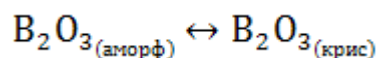
$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,83 \text{ кДж/моль}$$

Изменение энтальпии при парообразовании находим по следствию из закона Гесса из ΔH получающейся фазы вычитаем ΔH исходной фазы:

$$\Delta H_{\text{фаз.перехода}}^0 = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0$$

$$\Delta H_{\text{фаз.перехода}}^0 = -241,83 - (-285,84) = 44 \text{ кДж/моль}$$

Пример 3. Определить теплоту (изменение энтальпии) при переходе оксида бора из аморфной модификации в кристаллическую



Берем значения ΔH для модификации B_2O_3 и решаем:

$$\Delta H_{\text{превр}}^0 = \Delta H_{\text{В}_2\text{О}_3(\text{крис})}^0 - \Delta H_{\text{В}_2\text{О}_3(\text{аморф})}^0$$

$$\Delta H_{\text{превр}}^0 = -1273,2 - (-1254,3) = -18,9 \text{ кДж/моль}$$

Теплоты растворения и разбавления. Интегральной теплотой растворения $\Delta H_{(\text{раст})}$ называют количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при растворении моля вещества в определенном большом объеме растворителя с образованием раствора определенной концентрации. Теплоты растворения сравнительно невелики. Для твердых веществ с атомной или молекулярной решеткой они близки к теплоте плавления.

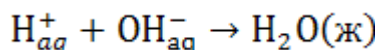
Интегральная теплота растворения электролитов является алгебраической суммой двух величин: 1) поглощения теплоты при разрушении кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{реш}}$) и удаления ионов на расстояния в соответствии с объемом раствора и 2) выделения теплоты при гидратации или сольватации $\Delta H_{\text{гидр}}$ каждого иона молекулами растворителя. В бесконечно разбавленном растворе:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + (-\Delta H_{\text{гидр}})$$

Обе величины имеют порядок сотен ккал/моль, но разность их мала.

При больших концентрациях $\Delta H_{\text{раст}}$ является функцией концентрации раствора. Для сильно разбавленных растворов приближается к предельной величине $\Delta H_{\infty \text{раств}}$ в бесконечно разбавленном растворе.

Теплота нейтрализации. Нейтрализация 1 моль-экв любой сильной кислоты сильным основанием в достаточно разбавленном растворе сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процессу — образованию 1 моля жидкой воды из гидратированных ионов H_{aq}^+ (H_3O^+) и OH_{aq}^- по уравнению:



$$\Delta H_{\text{нейтр}} = -55 \text{ кДж/моль} - \text{экв} (-13,36 \text{ ккал/моль} - \text{экв})$$

При нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот протекают одновременно два процесса: 1) диссоциация слабого электролита с соответствующим тепловым эффектом $\Delta H_{\text{дисс}}$ и 2) процесс нейтрализации. Поэтому $\Delta H_{\text{нейтр}}$ в этих случаях больше или меньше $\Delta H_{\text{нейтр}}$ сильной кислоты сильным основанием в зависимости от величины и знака $\Delta H_{\text{дисс}}$ слабого электролита. $\Delta H_{\text{дисс}}$ вычисляют по уравнению:

$$\Delta H_{\text{дисс}} = \Delta H_{\text{нейт}}(\text{слабого электролита}) - \Delta H_{\text{нейт}}(\text{сильного электролита})$$

Теплота гидратообразования $\Delta H_{\text{гидр}}$ – это теплота, которую система выделяет присоединяя к молю твердой безводной соли соответствующее количество кристаллизационной воды. Непосредственное определение $\Delta H_{\text{гидр}}$ затруднительно. Ее определяют по закону Гесса из интегральных теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в таких количествах воды, чтобы полученный раствор в обоих случаях имел одинаковую концентрацию и был бы достаточно разбавленным.

Определив экспериментально теплоту растворения безводной соли ΔH_2 и теплоту растворения кристаллогидрата ΔH_1 , получим теплоту гидратообразования ΔH_x , как их разность.

Устройство калориметра. Тепловой эффект реакции измеряют в специальных приборах – калориметрах и наблюдают вызванное данным процессом изменение температуры Δt . Для работы пользуются калориметром, который позволяет производить определение тепловых эффектов с относительной погрешностью 2 - 5 % при изменении температуры не менее $0,5^\circ$. Калориметр состоит из калориметрического сосуда и изолирующей системы. Схема простейшего калориметра приведена на рис. 1. Калориметрический сосуд представляет собой металлический стакан или сосуд Дьюара. Изолирующей системой служит воздушная оболочка, которая образуется другим сосудом и крышкой из пластмассы. Калориметрический сосуд устанавливается в другой сосуд на асбестовых или пластмассовых подставках. В крышке имеются отверстия для термометра, мешалки и введения испытуемого вещества. Для уменьшения потерь тепла в окружающую среду изменение температуры при взаимодействии веществ в калориметрическом сосуде не должно превышать $2-3^\circ$ и реакция должна протекать быстро.

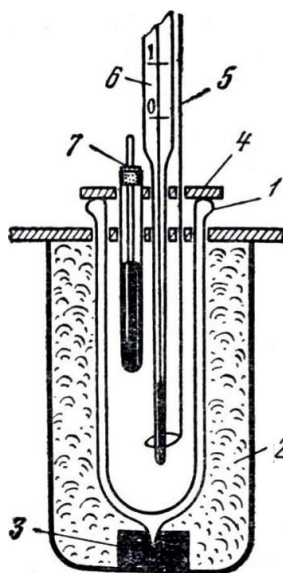


Рис. 1. Схема калориметра:

- 1 - металлический стакан или сосуд Дьюара; 2 - воздушная оболочка;
- 3 - подставка; 4 - крышка; 5 - мешалка; 6 - термометр Бекмана;
- 7- ампула с испытуемым веществом

Тепловые эффекты рассчитывают по изменению температуры Δt при реакции в калориметре и определению тепловой постоянной калориметра K . Последняя величина представляет собой сумму произведений теплоемкостей тех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене, на их массу

$$K = \sum m_i c_i,$$

где m_i – массы отдельных частей прибора и жидкости; c_i – удельные теплоемкости отдельных частей прибора и жидкости.

Таким образом, величина K соответствует количеству теплоты, необходимому для нагрева калориметра на 1° .

Точнее определяют K непосредственным измерением теплоемкости, нагревая калориметр и измеряя изменение температуры. Нагревают электрическим током или теплом, получаемым за счет химической реакции, например по известной теплоте растворения соли. Чтобы нагреть систему на Δt , необходимо сообщить ей количество теплоты ΔH :

$$\Delta H = \frac{K \Delta t M}{m},$$

где ΔH – известная теплота растворения соли, кДж/моль; M – молярная масса соли m – навеска соли.

Определение истинного изменения температуры в калориметре при термохимическом процессе. Для измерения температуры пользуются термометром Бекмана. При работе с калориметром наблюдаются частичные потери тепла в окружающую среду, что искажает измеряемую разницу температур начала и конца процесса.

Для определения истинного изменения температуры используют графический метод. Весь калориметрический процесс делят на три периода: 1) предварительный период 5 мин; 2) главный период, соответствующий протеканию термохимического опыта (растворению соли или реакции нейтрализации); 3) заключительный период – 5 мин. Помешивая воду в калориметре, наблюдают каждые 0,5 мин за температурой, которая изменяется в результате обмена с окружающей средой. Когда установится равномерный ход температуры, т. е. когда изменения температуры каждые 0,5 мин станут одинаковыми, начинают записывать температуру через каждые 0,5 мин с точностью до $0,005^\circ$ (предварительный период). Производят 10 отсчетов. На одиннадцатом отсчете начинают растворение соли или другую реакцию для измерения теплового эффекта, не выключая секундомера и не прерывая записи температуры. Размешивают раствор и продолжают запись температуры (главный период). Если температура изменяется очень быстро, отсчет можно делать с точностью до $0,1^\circ$. По окончании главного периода, когда ход

температуры снова станет равномерным (заключительный период), делают еще 10 отсчетов и опыт заканчивают.

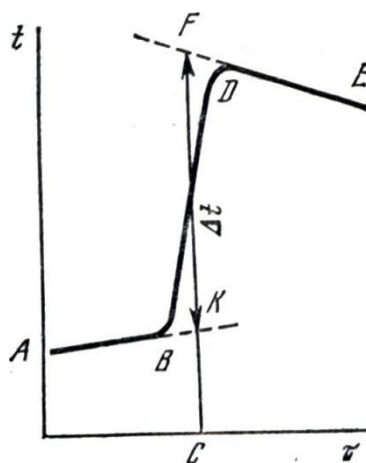


Рис. 2. Графический метод определения истинного изменения температуры в калориметре при термохимическом процессе

По полученным данным строят график (рис. 2) на миллиметровой бумаге, откладывая по оси абсцисс время τ , а на оси ординат — температуру t . На графике 10 см. соответствует 1° (при $\Delta t \geq 1^\circ$), а 5 мин — 5 см. После нанесения на график всех опытных данных при экзотермическом процессе получится кривая типа ABDE, где AB — предварительный период, BD — главный, DE — заключительный. Прямая AB и DE экстраполируют и время периода BD делят пополам (точка C). Из точки C проводят перпендикуляр до пересечения с обеими продолженными линиями. Отрезок между точками K и F, выраженный в градусах, покажет истинное изменение температуры Δt , вызываемое процессом, с учетом поправки на теплообмен.

3. ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии в применении к термодинамическим явлениям. Изменение внутренней энергии системы равно разности между теплотой, поглощенной системой и совершенной работой:

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

Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок, но все они выражают одну идею: сохранение энергии и эквивалентности различных видов энергии при их взаимных переходах.

Системы, в которых происходят химические реакции, чаще всего находятся под действием сил внешнего давления. Единственным видом работы в таких системах является работа против сил внешнего давления, связанная с изменением (увеличением или уменьшением) объема системы:

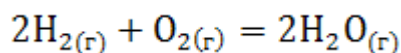
$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1);$$

$$\Delta U = Q - p\Delta V.$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния. Теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы. Изменение энтальпии относят к тому случаю, когда все исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях.

Химические уравнения, в которых указано количество выделяющейся и поглощающейся теплоты, называют термохимическими.

В термохимических уравнениях указывают фазовое состояние веществ, можно использовать дробные коэффициенты, их можно, как алгебраические, суммировать и вычитать. Тепловой эффект реакции необходимо характеризовать не только абсолютной величиной, но и знаком:



$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = -476 \text{ кДж}$$

Первый закон термохимии, называемый законом Лавуазье - Лапласа, открыт в 1784 г.

Теплота, выделяющаяся при образовании сложного вещества из простых, равна теплоте, поглощаемой при разложении такого же его количества на составные части.

Второй закон термохимии, открытый русским ученым Г.И. Гессом в 1840 г., дает более глубокие обобщения термохимических закономерностей и является основным законом термохимии. Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ, но не зависит от промежуточных стадий реакции, т.е. от пути процесса.

Закон Гесса выполняется при условии, что химические процессы протекают при постоянном объеме или при постоянном давлении. В основе большинства термохимических расчетов лежит следствие из закона Гесса: **Стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед веществами в уравнении реакции.**

В настоящее время энтальпии образования известны для большого количества различных веществ. Это дает возможность расчетным путем, не прибегая к измерениям, которые чаще всего недоступны, получать данные для тепловых эффектов реакций. Величины ΔH° приближенно характеризуют прочность соединений. Например: для Al_2O_3 величина $\Delta H_{298}^{\circ} = -1675 \text{ кДж/моль}$ и это очень прочное соединение, а SiH_4 характеризуется, как неустойчивое соединение, возгорающее на воздухе и имеет $\Delta H_{298}^{\circ} = +29,4 \text{ кДж/моль}$. Большинство реакций образования изученных

веществ являются экзотермическими ($\Delta H^0 < 0$), а сами вещества обладают меньшим запасом энергии, чем вещества, из которых они получены.

Энтропия и ее изменения при химических процессах. Химические и физические процессы совершаются в определенном направлении: расширении газа в пустоту, переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому. Обратные процессы самопроизвольно не происходят. Функция ΔH^0 не дает возможность судить о направленности процесса. Одним из факторов, определяющим самопроизвольное протекание химической реакции, является тенденция к уменьшению энергосодержания системы. Процессы должны идти в сторону уменьшения энтальпии. Однако самопроизвольно идут не только экзотермические процессы, но и эндотермические. Самопроизвольно тает лед, расширяется газ в пустоту, растворяются вещества. Самопроизвольное протекание процессов связано с повышением хаотичности или неупорядоченности системы. Критерием направленности процесса может служить степень неупорядоченности системы. Мерой этой неупорядоченности является функция, которая называется энтропией (S). Энтропия отражает движение частиц вещества и возрастает с увеличением скорости их движения и увеличения хаотичности в целом при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами. Все процессы, связанные с увеличением упорядоченности в системе (конденсации, кристаллизации, сжатии, упрочнение связей, полимеризации) ведет к уменьшению энтропии.

В соответствии со смыслом энтропии можно дать следующее определение: в изолированных и закрытых системах самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии.

Таким образом, если в результате процесса $\Delta S > 0$, процесс термодинамически возможен. $\Delta S < 0$, то его самопроизвольное протекание исключается. Приведенная формулировка составляет смысл второго закона термодинамики. В изолированных системах возможны процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии (например, кристаллизации, расплава, конденсации пара, протекающие в условиях отвода теплоты в окружающую среду). Энтропия – термодинамическая функция состояния системы, и ее величина зависит от массы вещества, выражается в Дж/моль·К. Значение S^0 приводятся в справочных таблицах.

Энтропия – положительная величина, все вещества характеризуются определенным значением энтропии. Наименьшей энтропией из всех элементарных веществ обладает алмаз, что соответственно, так как это самое твердое вещество. Наибольшее значение энтропии свойственно газообразным веществам.

4. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (ПОСТУЛАТ ПЛАНКА)

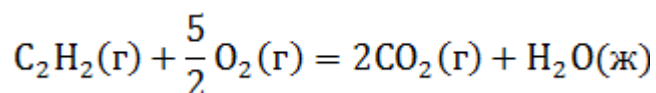
Третий закон термодинамики (Постулат Планка). Энтропия идеально правильно построенных кристаллов при температуре 0 К равна 0.

При 0 К узловые частицы в кристалле неподвижны, кристаллическая решетка характеризуется идеальным порядком расположения узловых частиц. Изменение энтропии (ΔS) при химических реакциях определяется разностью между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом коэффициентов перед веществами в уравнения реакции:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_i S_i^0 \text{ прод. реак} - \sum n_j S_j^0 \text{ исх. вещ.}$$

Значение $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ могут быть самыми разными как по величине, так и по знаку.

Пример 4. Реакция горения ацетилена идет по уравнению:



$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = 2S_{\text{CO}_2}^0(\text{г}) + S_{\text{H}_2\text{O}}^0(\text{ж}) - S_{\text{C}_2\text{H}_2}^0(\text{г}) - \frac{5}{2} S_{\text{O}_2}^0(\text{г})$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = 2 \cdot 213,65 + 69,94 - 200,82 - \frac{5}{2} \cdot 205,03 = -216,15$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = -216,15 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Реакция горения ацетилена сопровождается уменьшением энтропии, что объясняется уменьшением числа молей газов в реакции. До реакции было 1 моль C_2H_2 и 2,5 моля O_2 , т.е. в сумме 3,5 моль газов. После реакции суммарное число молей газов стало 3.

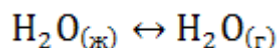
Пример 5. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах:

а) воды в пар,

б) графита в алмаз?

Вычислим $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ для каждого превращения.

Изменение энтропии при фазовом переходе жидкости в пар или вещества из одной модификации в другую определяется вычитанием значения энтропии исходной фазы из энтропии получающейся фазы.

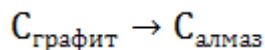


$$\Delta S_{\text{фаз.пер.}}^0 = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}}^0 - \Delta S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0$$

$$\Delta S_{\text{фаз.перех.}}^0 = 188,67 - 69,94 = 118,73 \text{ (кДж/моль} \cdot \text{К)}$$

При переходе воды в пар происходит увеличение энтропии, так как возрастает степень беспорядка в системе. Газообразное состояние более неупорядоченное, чем жидкое.

Определим изменение энтропии при превращении графита в алмаз:



$$\Delta S_{\text{прев}}^0 = S_{C(\text{алмаз})}^0 - S_{C(\text{графит})}^0$$

$$\Delta S_{\text{прев}}^0 = 2,44 - 6,69 = 3,25 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$$

При аллотропическом превращении графита в алмаз происходит уменьшение энтропии, так как образуется более упорядоченная кристаллическая система.

Энергия Гиббса и ее изменение при химических процессах. Движущей силой любого протекающего в природе процесса, в том числе и химического, является стремление перейти в состояние, характеризующейся наименьшим содержанием энергии ($\Delta H < 0$) и наибольшей степенью беспорядка ($\Delta S > 0$). Энтальпийный и энтропийный факторы действуют в противоположных направлениях. Устойчивость любой системы определяется соотношением этих двух факторов.

Целесообразно ввести такую функцию состояния, которая учитывала бы совместное влияние энтальпийного и энтропийного факторов. Такая функция представляет собой суммарную энергию процессов:

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

где T – абсолютная температура.

Функция G называется свободной энергией Гиббса. Она является мерой устойчивости системы при постоянном давлении. Энергия Гиббса, как и энтальпия и энтропия, представляет собой свойство системы, и выражается в тех же единицах – кДж/моль.

Каждое химическое соединение наряду с энтальпией образования может характеризоваться энергией Гиббса образования одного моля соединения из простых веществ. Стандартные значения энергии Гиббса образования веществ приводятся в справочных таблицах при стандартных условиях (температура 25 °С и давлении 101,3 кПа). В большинстве случаев значения энергии Гиббса образования химических соединений являются отрицательными, так как процесс образования идет с выделением энергии.

Если энтальпия образования характеризует термическую прочность соединений, то энергия Гиббса образования характеризует их химическую прочность. Соединение тем устойчивее, чем более отрицательное значение ΔG . Это обстоятельство определяет последовательность реакций вытеснения

простых веществ из их соединений другими простыми веществами. На этом основаны такие методы получения металлов, как магнийтермия и алюмотермия. Обилие комплексных соединений часто обусловлено тем, что они прочнее простых. Наоборот, чем выше значение ΔG^0 , тем менее устойчиво данное вещество.

По известным значениям энергии Гиббса образования различных соединений можно рассчитать изменение энергии Гиббса при реакциях, в которых учувствуют данные соединения. Согласно закону Гесса, изменение энергии Гиббса при реакциях равно разности между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом коэффициентов при формулах этих соединений в уравнении реакции:

$$\Delta G_{\text{хим.реак}}^0 = \sum n_i \Delta G_{i \text{ прод.реак.}}^0 - \sum n_j \Delta G_{j \text{ исх.вещ}}^0$$

Энергию Гиббса образования простых веществ следует считать равной нулю. Судить о возможности самопроизвольного протекания процесса можно по знаку изменения функции свободной энергии Гиббса:

- если $\Delta G < 0$, то процесс термодинамически возможен;
- если $\Delta G > 0$, то протекание процессов невозможно;
- если $G = 0$, то это состояние термодинамического равновесия.

Таким образом, можно сделать вывод, что все процессы могут самопроизвольно протекать в сторону уменьшения свободной энергии. Отрицательный знак свидетельствует лишь о возможности протекания данного процесса. Будет ли протекать процесс в действительности, зависит от конкретных условий и кинетических факторов. Существует множество процессов, для которых $\Delta G < 0$, однако они не реализуются – реакция находится в заторможенном состоянии. Например, реакции горения различных органических соединений имеет уже при комнатной температуре $\Delta G < 0$, но процесс начинается после инициации и проходит при высокой температуре.

Если при образовании какого – либо вещества из простых веществ $\Delta G > 0$, то оно может быть получено только косвенным путем. Действительно, все оксиды хлора, азота (кроме NO) и многие другие соединения не могут быть получены прямым синтезом. Знак и величина ΔG определяются конкуренцией энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов, при чем роль последнего при прочих равных условиях, тем значительнее, чем выше температура.

Так, если для какой – либо реакции $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$, то из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что при всех температурах $\Delta G < 0$, и реакция может самопроизвольно протекать. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то реакция возможна, если $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Иначе говоря, при низких температурах наиболее вероятно протекание экзотермических реакций. При высоких температурах наиболее вероятно протекание реакций с ростом энтропии.

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

- тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов – с наименьшей энтальпией);
- тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т.е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний).

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит изменение энтальпии в химической реакции: отрицательный знак ΔH указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энтальпии системы.

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

В отличие от энтальпии образования, энтропия простого вещества, даже находящегося в кристаллическом состоянии, не равна нулю, так как при температуре, отличной от абсолютного нуля, макросостояние кристалла может быть реализовано не единственным микросостоянием, а больше числом равновероятных микросостояний.

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих упомянутых выше тенденций на направление протекания химических процессов, служит *энергия Гиббса*.

Для *изобарно-изотермических процессов* (т.е. процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении) изменение энергии Гиббса равно:

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

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом ΔG° образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной 0.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

В табл.1 показана возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции при разных знаках ΔH и ΔS .

Таблица 1 - Направленность протекания реакций при разных знаках ΔH и ΔS

Знак изменения функции			Возможность (невозможность) самопроизвольного протекания реакции	Пример реакции	Обратимость процесса
ΔH	ΔS	ΔG			
-	+	-	Возможно при любых температурах	$C_6H_6(ж.) + 7,5O_2(г.) = 6CO_2(г.) + 3H_2O(г.)$	Необратимый
+	-	+	Невозможно при любых температурах	$N_2(г.) + 2O_2(г.) = 2NO_2(г.)$	Необратимый
-	-	$\pm$	Возможно при достаточно низких температурах	$3H_2(г.) + N_2(г.) = 2NH_3(г.)$	Обратимый
+	+	$\pm$	Возможно при достаточно высоких температурах	$N_2O_4(г.) = 2NO_2(г.)$	Обратимый

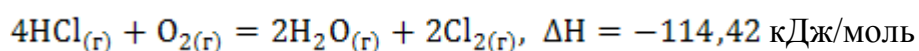
Так, если для какой – либо реакции $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция), а $\Delta S > 0$, то из последнего уравнения следует, что при всех температурах $\Delta G < 0$; это значит, что реакция может самопроизвольно протекать при любых температурах. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна ($\Delta G < 0$) при условии, что член ΔH в уравнении для энергии Гиббса больше по абсолютному значению, чем член $T\Delta S$; поскольку абсолютное значение члена $T\Delta S$ с ростом множителя T увеличивается, то указанное условие будет осуществляться при достаточно низких температурах ниже температуры равновесия. Иначе говоря, при низких температурах наиболее вероятно самопроизвольное протекание экзотермических реакций, даже если при этом энтропия системы уменьшается.

При высоких температурах, как видно из таблицы, наиболее вероятно протекание реакций, сопровождающихся возрастанием энтропии, в том числе и эндотермических реакций.

Значение ΔH , ΔS , и ΔG реакции зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от их агрегатного состояния и концентраций. Для получения сравнимых данных, характеризующих различные реакции, сопоставляют стандартные изменения энтальпии ΔH_{298}° , энтропии ΔS_{298}° и энергии Гиббса ΔG_{298}° т.е. такие их изменения, которые происходят, когда все вещества, участвующие в реакции (как исходные, так и образующиеся), находятся в стандартных состояниях; нижний индекс в приведенных обозначениях указывает абсолютную температуру, при которой осуществляется процесс.

Положительные значения ΔG определяет принципиальную невозможность самопроизвольного осуществления процесса, поскольку это противоречило бы первому и второму законам термодинамики $\Delta G = 0$ – это условие термодинамического равновесия, при котором можно рассчитать температуру равновесия, выше или ниже которой процесс будет протекать в прямом или обратном направлении. Такие процессы являются обратимыми.

Пример 6. Равновесная система:



Равновесие системы наступает, тогда, когда $\Delta G = 0$. Из уравнения: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ определим температуру:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Для вычисления температуры вычислим величины ΔS и ΔH . Вычислим изменение энтропии процесса

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2S_{\text{H}_2\text{O}_{(r)}}^{\circ} + 2S_{\text{Cl}_{2(r)}}^{\circ} - 4S_{\text{HCl}_{(u)}}^{\circ} - S_{\text{O}_{2(r)}}^{\circ}$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2 * 188,72 + 2 * 222,95 - 4 * 186,7 - 205,03 = -128,49 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$$

Значение ΔH взято по справочным данным.

$$T = \frac{-114,42}{-0,12849} = 890 \text{ К}$$

При температуре $T < 890 \text{ К}$ идет прямая реакция окисления хлороводорода, а при $T > 890 \text{ К}$ хлор окисляет воду – протекает обратная реакция.

5. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторная работа № 1. Определение тепловой постоянной калориметра и теплоты растворения хлорида калия в воде

Каждый калориметрический опыт оформляют следующим образом: 1) цель работы и основные расчетные уравнения; 2) навески веществ и объемы растворов; 3) запись измерения температур во время опыта; 4) график; 5) результаты вычислений по уравнениям, процент ошибки. Допустимая погрешность при калориметрических измерениях в указанных условиях составляет 6 - 10%.

Задание. Определить изменение температуры в калориметре в результате растворения определенной навески KNO_3 . Вычислить количество выделившейся теплоты и тепловую постоянную калориметра. Определить удельную и интегральную теплоту растворения KCl .

Выполнение работы. Тщательно растереть в фарфоровой ступке 5-6 г. Нитрата калия. Взвесить с точностью до 0,001 г. Пустую ампулу с палочкой, насыпать в нее около 5 г. соли и снова взвесить. По разности вычислить навеску. Отвесить в калориметрический стакан или в сосуд Дьюара 350 г. Дистиллированной воды (с точностью до 0,1 г.). Собрать калориметр, закрыть его крышкой, вставить в нее ампулу так, чтобы шарик ампулы был покрыт водой и лопасти мешалки были ниже шарика. Во второе отверстие опустить термометр Бекмана. Перед началом работы проверить настройку

термометра, опустив его в раствор в калориметре. Конец столбика ртути должен установиться около середины шкалы. Пустить мешалку, постепенно увеличивая скорость оборотов, но избегая разбрызгивания воды. Записать показания термометра в предварительном периоде. После десятого отсчета пробить палочкой дно ампулы. При растворении соли температура падает, затем начинает равномерно расти. Начало повышения температуры отвечает концу главного периода. Определить графически Δt и вычислить тепловую постоянную K по уравнению:

$$\Delta H = \frac{K \Delta t M}{m}.$$

Интегральная теплота растворения нитрата калия $\Delta H = 35,62$ кДж/моль = $= 8,52$ ккал/моль.

Таким же образом провести опыт с KCl . Удельную теплоту растворения $\Delta H_{уд}$ соответствующую теплоте растворения 1 г. Соли вычислить по уравнению

$$\Delta H_{уд} = \frac{K \Delta t}{m}$$

Определить $\Delta H_{раст}^\circ$ по тому же уравнению. Результаты измерений записать в таблицу по форме:

Элементы калориметра	m , г	c , Дж/г град	$M \cdot c$, Дж	Время, мин	Показания термометра, °C

Лабораторная работа № 2. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в воде.

Задание. Определить тепловую постоянную калориметра по сумме теплоемкостей его частей. Определить теплоту разбавления концентрированной сильной кислоты и теплоту ее нейтрализации сильным основанием.

Выполнение работы. Тепловую постоянную калориметра вычислить по уравнению $K = \sum m_i c$, учитывая массы (взвесить) и теплоемкости жидкости и соприкасающихся с ней частей прибора, участвующих в теплообмене: стакана, мешалки, термометра, ампулы. Удельные теплоемкости (Дж/г·град): $Cu - 0,39$, стекла – $0,79$, воды и разбавленных растворов – $4,1$.

При смешивании растворов кислоты и основания наряду с нейтрализацией идет разбавление кислоты и основания. Измеренный в калориметре тепловой эффект ΔH является суммарной величиной:

$$\Delta H = \Delta H_{нейтр} + \Delta H_{разб\ KOH} + \Delta H_{разб\ кисл}$$

Для нейтрализации брать небольшой избыток основания, чтобы полностью нейтрализовать кислоту. Если исходная концентрация кислоты во много раз больше концентрации основания, то величиной $\Delta H_{\text{разб КОН}}$ можно пренебречь и принять, что

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{разб кисл}}$$

Определить концентрацию приблизительно приготовленного раствора кислоты, затем измерить в калориметре теплоту разбавления ее. Для этого в ампулу с палочкой, заранее взвешенную, ввести около 15 мл этой кислоты. Навеску кислоты m_1 определить по разности масс ампулы с кислотой и без нее. Рассчитать объем v кислоты из m_1 и ее плотности. В калориметрический сосуд налить, помещая ампулу в соответствующее отверстие крышки. Наблюдать за изменением температуры так же, как и при определении растворения соли (лабораторная работа 1). В момент 11-ого отсчета ампулу разбить острием стеклянной палочки и определить при непрерывном помешивании изменении температуры Δt . Теплоту разбавления 1 г-экв кислоты рассчитать по формуле

$$\Delta H_{\text{разб.}} = \frac{K \Delta t 1000}{vN},$$

где K – рассчитанная тепловая постоянная калориметра; v – объем кислоты; N – нормальность кислоты.

После этого калориметр разобрать и помыть все его части дистиллированной водой. В калориметрический сосуд налить 350 мл 0,2н раствора основания. Взять такую же приблизительно навеску кислоты, как при определении теплоты разбавления кислоты, и провести опыт аналогично предыдущему. Рассчитать суммарный тепловой эффект по тому же уравнению. По разности ΔH и $\Delta H_{\text{разб}}$ вычислить $\Delta H_{\text{нейтр}}$. Значение $\Delta H_{\text{разб}}$ следует вычесть из суммарной наблюдаемой теплоты нейтрализации, так как реакция разведения эндотермическая. Запись результатов измерения см. в работе 1.

Лабораторная работа № 3. Определение теплоты гидратообразования сульфата меди

Задания. Определить интегральную теплоту растворения безводной соли и кристаллогидрата и по разности вычислить теплоту образования кристаллогидрата. Тепловую константу калориметра вычислить по сумме теплоемкостей его частей.

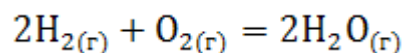
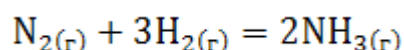
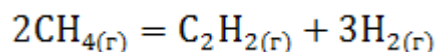
Выполнение работы. Тепловую константу калориметра рассчитать, как указано в работе 2. Собрать прибор. Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ измельчить в фарфоровой ступке. Около 8 г (0,03 моля) его отвесить с точностью до 0,1 г и поместить во взвешенную пробирку. Пробирку с солью взвесить с точностью до 0,001 г. По разности с пустой пробиркой вычислить навеску. В стакан

отвесить 300 г воды с точностью до 0,01 г. Реакция идет с поглощением теплоты. Измерение и запись результатов аналогичны работе 1.

Около 10 г медного купороса размельчить в фарфоровой чашке и нагреть, помешивая, пока не образуется белая безводная соль. Полученную соль немедленно пересыпать в пробирку и закрыть резиновой пробкой. После охлаждения соли взять навеску 5 г безводной соли и провести измерения аналогичны первому. Сделать расчеты и выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему тепловые эффекты реакций, протекающих при постоянном объеме и давлении, являются функциями состояниями системы?
2. Что такое теплоты образования, нейтрализации, растворения, разбавления?
3. Как вычислить тепловой эффект реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ?
4. Описать методы определения тепловой постоянной калориметра и истинного изменения температуры в нем. Почему надо записывать ход температуры, а не только начальное и конечное значение ее?
5. Как использовать закон Гесса для определения ΔH реакции, недоступное экспериментальному определению? Привести примеры.
6. Почему ΔH нейтрализации зависит от природы реагирующих веществ?
7. Какие реакции называются экзотермическими и эндотермическими?
8. Сформулируйте первый закон термодинамики.
9. Что такое термохимические уравнения и как их использовать?
10. Как исчисляется изменение энтальпии при химических процессах и фазовых переходах?
11. В чем сущность первого и второго законов термодинамики?
12. Объяснить, как изменяется энтропия при переходах лед-вода-пар в прямом и обратном направлениях
13. Определить знак изменения энтропии для реакции $2A_{2(g)} + B_{2(g)} = 2A_2B_{(ж)}$
14. Указать знаки ΔH , ΔS , ΔG для следующих процессов
а) кристаллизации воды; б) расширение идеального газа в вакуум.
15. 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) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$.
16. Не производя вычислений, определите, как изменится знак энтропии в следующих процессах:



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуков А.Ф. Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. и др. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. 496 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1980. – 456 с.
3. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – Изд. 4-е. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. – В 2-х книгах. Кн.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004. – 367 с.
5. Основы аналитической химии: учебник для вузов. – В 2-х кн. / Под ред. академика Ю.А.Золотова.– 3-е изд. перераб. и доп. – Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.; Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.
6. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Изд. 5-е, перераб. и доп. – «Наукова думка», 1987.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Изд. 2-е, исп. и доп. – М.: Химия, 1978.

**О С Н О В Ы
ТЕРМОДИНАМИКИ
И ТЕРМОХИМИИ**

*Методические указания
и контрольные задания*

*Составитель: **Львов** Александр Владимирович*

В авторской редакции

Изд. № 44/2026. Объем 1,75 п.л. Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,715.
Издательский центр ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»