

## РАЗДЕЛ III ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**Химические реакции** – это явления, при которых одни вещества преобразуются в другие без изменения состава атомных ядер.

Разнообразие химических реакций, количество которых не поддается подсчетам, невозможно охватить единой универсальной классификацией, поэтому их разделяют по определенным общим признакам. Для химических процессов, происходящих между неорганическими реагентами, наиболее часто используются такие классификации.

- 1 По изменению характера и количества** исходных веществ и конечных продуктов все реакции делятся на типы:
  - *реакции разложения*, при которых из одного сложного вещества образуется несколько продуктов. В общем виде  $A \rightarrow B + C + D$ ;
  - *реакции соединения*, при которых из нескольких веществ относительно простого состава образуется одно более сложное вещество  $A + B + C \rightarrow D$ ;
  - *реакции замещения*, при которых простое вещество замещает составную часть сложного вещества, вследствие чего образуются другие простое и сложное вещества:
 
$$A + BC \rightarrow AB + C$$
;
  - *реакции обмена*, при которых молекулы сложных веществ обмениваются своими составными частями:  $AB + CD \rightarrow AD + BC$ .
- 2 По изменению валентных состояний** атомов выделяют *окислительно-восстановительные* реакции и *реакции невалентных преобразований*.
- 3 По тепловым эффектам** реакции делятся на *экзотермические*, которые сопровождаются выделением теплоты, и *эндотермические*, при которых теплота поглощается.
- 4 В зависимости от направления** реакции делятся на *обратимые*, при которых одновременно протекают прямая и обратная реакции, и *необратимые*, идущие в одном направлении до полного расходования одного из реагентов. Как правило, для необратимых реакций присущи следующие признаки: а) образование осадка или газа; б) образование малодиссоциирующих соединений (например, воды, слабой кислоты или слабого основания); в) выделение очень большого количества теплоты (горение, взрыв).
- 5 По агрегатному (или фазовому) состоянию** реакции делятся на *гомогенные*, при которых все вещества в системе находятся в одной фазе (например, взаимодействие газов или водных растворов), и *гетерогенные*, в которых имеется поверхность раздела фаз между взаимодействующими или образующимися веществами.
- 6 По характеру энергетического действия** выделяют такие реакции: *термохимические*, которые сопровождаются тепловыми эффектами; *фотохимические*, протекающие под действием света или с излучением световой энергии; *электрохимические*, которые происходят под влиянием электрической энергии или сами служат ее источником.

- 7 В зависимости от природы реагирующих частиц реакции могут быть молекулярными, ионными или радикальными.
- 8 По наличию постороннего влияния на скорость все реакции делятся на каталитические и некаталитические.

Одну и ту же реакцию в зависимости от рассматриваемого признака одновременно можно отнести к разным типам. Например, синтез аммиака  $\text{NH}_3$  из  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  в присутствии катализатора является реакцией соединения и в то же время – окислительно-восстановительной, гомогенной, молекулярной, термохимической, экзотермической и обратимой реакцией.

## Тема 6 ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- 1 Общие понятия и величины химической термодинамики.
- 2 Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики.
- 3 Энтальпия. Тепловой эффект реакции.
- 4 Основы термохимии.
- 5 Энтропия. Второй закон термодинамики.
- 6 Направленность химических реакций. Энергия Гиббса.

Эта тема содержит краткие сведения о **химической термодинамике** – разделе химии, который изучает энергетические эффекты химических процессов, а также направление и границы их самопроизвольного протекания.

### 6.1 ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И ВЕЛИЧИНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основными объектами изучения химической термодинамики являются система и термодинамический процесс.

**Системой** называется совокупность взаимодействующих веществ, условно или фактически отделенных от окружающей среды.

**Фаза** – это гомогенная часть системы, имеющая одинаковые (или плавно изменяющиеся) свойства и состав и отделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через который происходит скачкообразное изменение свойств.

По природе системы бывают:

- **изолированные**, в которых отсутствуют энергообмен и массообмен с окружающей средой;
- **закрытые**, которые обмениваются с окружающей средой лишь энергией;

- **открытые, или незамкнутые**, которые обмениваются с окружающей средой и веществом и энергией.

По фазовому составу различают такие системы:

- **гомогенные**, содержащие только одну фазу (например, смесь газов);
- **гетерогенные**, состоящие из нескольких фаз, отделенных друг от друга поверхностью раздела (например, лед и жидкая вода, жидкость и ее пар, две несмешивающиеся жидкости: вода и керосин).

Состояние системы описывается с помощью **термодинамических параметров** – определенных характеристик, обладающих важным отличительным признаком: их изменение приводит к изменению состояния всей системы. К термодинамическим параметрам относятся давление, температура, концентрация и т.п.

Состояние системы может быть:

- **равновесным**, при котором термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно на протяжении времени;
- **неравновесным**, при котором термодинамические параметры со временем изменяются самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне.

*Переход системы из одного равновесного состояния в другое, при котором изменяются термодинамические параметры, называется **термодинамическим процессом**.*

Чтобы не нарушалось термодинамическое равновесие системы с окружающей средой, процесс должен осуществляться очень медленно, а в идеале – бесконечно долго. При этом могут изменяться все или отдельные параметры системы. В зависимости от постоянства определенных параметров термодинамические процессы делятся на типы:

- **изобарные**, протекающие при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ );
- **изохорные**, при которых объем системы остается неизменным ( $V = \text{const}$ );
- **изотермические** – при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ );
- **адиабатические**, при которых постоянно количество теплоты ( $q = \text{const}$ ).

Если в системе выдерживается постоянство двух параметров, процесс считается комбинированным; это отражается в его названии, например, изобарно-изотермический процесс ( $p, T = \text{const}$ ).

Термодинамические свойства системы выражаются с помощью специальных термодинамических **функций состояния, или характеристических функций**, которые имеют две основные особенности:

- их значения не зависят от способа (или пути) достижения данного состояния системы, а определяются лишь состоянием самой системы, которое описывается с помощью термодинамических параметров. Поэтому изменения характеристических функций равны разности их значений в конечном и исходном состояниях системы (изменение термодинамических функций принято обозначать греческой буквой  $\Delta$  – дельта);
- значение характеристических функций зависят от количества (или массы) вещества, поэтому их всегда относят к одному моллю вещества.

Наиболее широко применяются такие характеристические функции, как внутренняя энергия **U**, энтальпия **H**, энтропия **S** и энергия Гиббса **G**.

## 6.2 ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, излучения, работы и т.п. Выделение энергии при взаимодействии веществ доказывает, что в них эта энергия существовала в скрытой форме еще до реакции. Такая скрытая энергия, которая освобождается в процессе химических реакций и при физических явлениях (конденсация пара, кристаллизация жидкостей) представляет собой внутреннюю энергию.

**Внутренняя энергия** – это функция состояния, характеризующая способность системы к выполнению работы или к передаче теплоты. Она включает все виды энергии системы (энергию движения и взаимодействия молекул, атомов, ядер и других частиц), за исключением кинетической энергии движения системы как единого целого и потенциальной энергии ее положения.

Внутренняя энергия, как и любая термодинамическая функция, зависит только от состояния системы, поэтому для нее невозможно измерить абсолютное значение, однако можно определить ее изменение  $\Delta U$  при переходе системы из одного состояния в другое:

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

где  $U_2$  и  $U_1$  – соответственно внутренняя энергия в конечном и начальном состояниях. Измеряется внутренняя энергия в Дж/моль или в кДж/моль.

Значение  $\Delta U$  считается положительным ( $\Delta U > 0$ ), если внутренняя энергия системы возрастает ( $U_2 > U_1$ ), и отрицательным ( $\Delta U < 0$ ) – при уменьшении внутренней энергии системы ( $U_2 < U_1$ ).

Поскольку неизолированная система способна обмениваться с окружающей средой энергией в виде теплоты  $Q$  и работы  $A$ , изменение внутренней энергии  $\Delta U$  определяют через работу и теплоту.

**Теплота  $Q$**  – это количественная мера хаотического движения частиц данной системы.

**Работа  $A$**  – это количественная мера направленного движения частиц, или мера энергии, которая передается от одной системы к другой за счет перемещения вещества под действием определенных сил (например, гравитационных).

Положительными считаются работа ( $A > 0$ ), которая выполняется системой против действия внешних сил, и теплота, ( $Q > 0$ ), которая сообщается системе.

Теплота и работа измеряются в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

В отличие от внутренней энергии  $U$  теплота  $Q$  и работа  $A$  зависят от способа проведения процесса, поэтому они не относятся к характеристическим функциям.

Соотношение между изменением внутренней энергии  $\Delta U$ , теплотой  $Q$  и работой  $A$  устанавливает **первый закон термодинамики**:

*теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на ее работу над окружающей средой:*

$$Q = \Delta U + A. \quad (6.1)$$

Первый закон термодинамики является выражением универсального закона сохранения энергии, согласно которому энергия не может возникнуть ниоткуда и исчезать никуда, однако может превращаться из одной формы в другую.

### 6.3 ЭНТАЛЬПИЯ. ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Для большинства химических взаимодействий, которые обычно протекают при изобарных условиях ( $p = \text{const}$ ), единственным видом работы является работа расширения:

$$A = p \Delta V,$$

где  $p$  – внешнее давление;  $\Delta V = V_2 - V_1$  – изменение объема системы от начального  $V_1$  до конечного  $V_2$ . Условие постоянства давления подчеркивается введением индекса, например, при  $p = \text{const}$  теплота системы обозначается  $Q_p$ .

С учетом этого уравнение (6.1) приобретает вид

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V. \quad (6.2)$$

Если расписать изменения внутренней энергии  $\Delta U$  и объема  $\Delta V$  через разности их значений в конечном и начальном состояниях, уравнение (6.2) преобразуется:

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (6.3)$$

Сумма  $(U + pV)$  обозначается буквой  $H$  и называется энтальпией.

*Энтальпия – это функция состояния, которая при постоянном давлении характеризует внутреннюю энергию системы и ее способность к выполнению работы.*

Как и другие характеристические функции, энтальпия зависит от массы вещества, поэтому изменение энтальпии  $\Delta H$  относят к одному молю и измеряют в кДж/моль.

При подстановке  $H$  вместо суммы  $(U + pV)$  в уравнение (6.3) получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (6.4)$$

Итак, в изобарном процессе теплота, которая подводится к системе или выделяется ею, равна изменению энтальпии системы.

*Изменение энтальпии системы вследствие химического взаимодействия между веществами называется **тепловым эффектом химической реакции**.*

Если в результате реакции энтальпия системы уменьшается ( $H_2 < H_1$ ,  $\Delta H < 0$ ), то понятно, что теплота выделяется в окружающую среду, т.е. протекает экзотермический процесс. И наоборот, увеличение энтальпии системы ( $H_2 > H_1$ ,  $\Delta H > 0$ ) вследствие химической реакции свидетельствует о поглощении системой теплоты из окружающей среды и протекании эндотермического процесса.

В соответствии с первым законом термодинамики теплота реакции не является функцией состояния, поскольку зависит от способа проведения процесса, т.е. от пути перехода системы из начального в конечное состояние. Но в двух случаях теплота

приобретает признаки характеристической функции. Во-первых, при изобарных условиях ( $p = \text{const}$ ,  $\Delta p = 0$ ) теплота, как мы видели, равна изменению энтальпии:

$$Q_p = \Delta H.$$

Во-вторых, когда система находится в изохорных условиях ( $V = \text{const}$ ,  $\Delta V = 0$ ), второй член в уравнении (6.2) обращается в нуль и тогда теплота становится равной изменению внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U + p\Delta V = \Delta U.$$

Однако большинство химических реакций чаще происходит при постоянном давлении, поэтому, кроме отдельных случаев, обычно рассматривают изобарные условия, а тепловой эффект химической реакции называют также **энтальпией химической реакции  $\Delta H_t$** , где индекс  $t$  указывает температуру процесса.

*Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии при стандартных условиях, то тепловой эффект реакции называется **стандартной энтальпией химической реакции  $\Delta H_{298}^0$** .*

Стандартными условиями считаются:  $T = 298\text{K}$  и  $p = 10^5\text{ Па}$ , а стандартные состояния приведены в табл. 6.1. Следует отметить, что стандартное состояние вещества не зависит от температуры.

Таблица 6.1 – Условия стандартного состояния вещества

Состояние вещества	Признак стандартного состояния
Простое твердое вещество	Кристаллическое состояние
Простое жидкое вещество	Химически чистая жидкость
Газообразное	Парциальное давление $10^5\text{ Па}$
Растворенное	Концентрация 1 моль/л

Для химических реакций изменение теплового эффекта в границах температур и давлений, имеющих практическое значение, относительно невелико, поэтому для не очень точных расчетов можно пренебречь зависимостью  $\Delta H$  от температуры и считать тепловой эффект реакции постоянным, то есть  $\Delta H_t \sim \Delta H_{298}^0$ .

Экзотермические реакции сопровождаются выделением теплоты, что приводит к уменьшению внутренней энергии и энтальпии ( $\Delta U < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ). А при эндотермических реакциях за счет поглощения теплоты внутренняя энергия и энтальпия системы возрастают ( $\Delta U > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ).

*Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых соединений, устойчивых при 298K и  $10^5\text{ Па}$ , называется **энтальпией, или теплотой образования этого вещества**.*

Энтальпию образования обозначают  $\Delta H_{\text{обр}}$  или  $\Delta H_f$ , где индекс  $f$  происходит от начальной буквы английского слова formation.

*Энтальпия образования простых веществ, устойчивых при 298K и  $10^5\text{ Па}$ , принята равной нулю.*

Если одно и то же простое вещество может находиться в разных состояниях, то нулевое значение  $\Delta H_f$  имеет фаза или модификация, наиболее устойчивая при 298К и  $10^5$  Па, например, газообразный кислород, жидкий бром, белый фосфор, белое олово, ромбическая сера.

*Тепловой эффект реакций образования 1 моль вещества при стандартных условиях называется стандартной энтальпией образования  $\Delta H_{обр,298}^0$ , или  $\Delta H_{f,298}$ .*

Значение  $\Delta H_{f,298}$  для нескольких тысяч соединений приведены в термохимических справочниках.

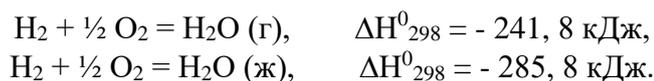
## 6.4 ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ

**Термохимия** – это раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых преобразований.

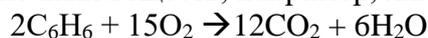
Для термохимических расчетов используют **термохимические уравнения**.

*Термохимическими называются уравнения реакций, в которых указаны агрегатные состояния веществ и тепловой эффект реакции, а коэффициенты перед формулами веществ обозначают не число молекул, а количество вещества.*

Агрегатное состояние или модификация веществ обозначается буквами: г – газообразное, ж – жидкое, т – твердое, к – кристаллическое, р-н – растворенное. Если агрегатные состояния веществ для рассматриваемых условий реакции очевидны, например,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Al_2O_3$  при 298К, то их обычно не указывают. Таким образом, любое химическое взаимодействие можно изобразить в виде термохимического уравнения, например, образование из простых веществ водяного пара и жидкой воды:



Термохимические уравнения составляют так же, как и обычные химические уравнения. Но поскольку коэффициентами перед формулами соединений обозначают не количества молекул, а количества веществ, то допускается использование дробных коэффициентов, чтобы тепловые эффекты ( $\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль) выражались в расчете на 1 моль одного из исходных или конечных веществ, например, химическому уравнению



соответствует термохимическое уравнение, в котором отражено горение 1 моль жидкого бензола, указаны агрегатные состояния веществ, приведен тепловой эффект и использованы дробные коэффициенты:



При термохимических расчетах необходимо помнить **первый закон термохимии**, известный как **закон Лавуазье-Лапласа** (1784г.):

*энтальпия образования данного соединения численно равна энтальпии его*

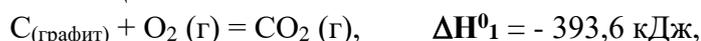
разложения, взятой с противоположным знаком.

Например,  $\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) (\text{г}) = - \Delta H^0_{\text{разл.}}(\text{H}_2\text{O}) (\text{г})$ .

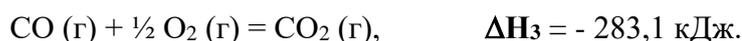
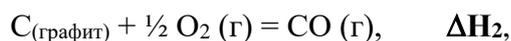
Независимость энтальпии химической реакции от пути процесса при изобарно-изотермических условиях ( $p, T = \text{const}$ ) была доказана Гессом (1841г.) на основании экспериментальных исследований, поэтому **второй закон термодинамики** называется **законом Гесса**:

*при постоянном давлении и постоянной температуре тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.*

Рассмотрим применение закона Гесса на конкретном примере. Получение оксида углерода(IV) можно осуществить двумя разными способами: при непосредственном взаимодействии простых веществ



или через промежуточную стадию образования СО и дальнейшего его окисления в соответствии с уравнениями



Согласно закону Гесса тепловой эффект образования  $\text{CO}_2$  из простых веществ равен суммарному тепловому эффекту двух реакций, в результате которых образуется  $\text{CO}_2$  (через промежуточную стадию):

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

В рассмотренной схеме экспериментально определяют тепловые эффекты  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_3$ , а тепловой эффект  $\Delta H_2$ , который технически измерить сложно, рассчитывают, исходя из практически установленных тепловых эффектов  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_3$ :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж}.$$

Закон Гесса используют для вычисления тепловых эффектов реакций, которые невозможно определить экспериментально. Из закона Гесса вытекает **первое следствие**:

*тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции, взятому с противоположным знаком:*

$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{обратн.}}$$

Таким образом, закон Гесса показывает, что независимо от пути протекания реакции, ее тепловой эффект будет одинаковым, если при этом не изменяется конечное и исходное состояние системы.

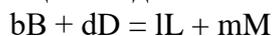
Закон Гесса дает возможность рассчитать энтальпию химической реакции на основании **второго следствия** из закона Гесса:

*энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов*

реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих в термохимическом уравнении перед формулами веществ:

$$\Delta H_{x,p} = \sum \Delta H_{f, \text{прод}} - \sum \Delta H_{f, \text{исх. в-в.}}$$

Тепловой эффект реакции общего вида



рассчитывается на основании второго следствия из закона Гесса:

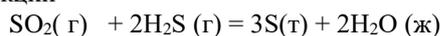
$$\Delta H_{x,p}^0 = l\Delta H_{f,L}^0 + m\Delta H_{f,M}^0 - b\Delta H_{f,B}^0 - d\Delta H_{f,D}^0.$$

Используя закон Гесса, можно рассчитать энтальпию образования любого вещества, если известны энтальпии образования остальных веществ в системе и энтальпия химической реакции, например:

$$\Delta H_{f,M}^0 = (\Delta H_{x,p}^0 - l\Delta H_{f,L}^0 + d\Delta H_{f,D}^0 + b\Delta H_{f,B}^0)/m.$$

**Пример 6.1** Вычислить тепловой эффект реакции между оксидом серы(IV) и сероводородом по данным энтальпий образования веществ (кДж/моль):  $\Delta H_f^0(\text{SO}_2) = -296,9$ ;  $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{S}) = -20,15$ ;  $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})_{(ж)} = -285,84$ . Относится ли эта реакция к экзотермическим?

**Решение.** Для заданной реакции



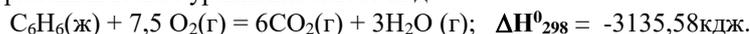
тепловой эффект рассчитывается по следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 3\Delta H_f^0(\text{S}) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{SO}_2) - 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{S}) = \\ &= 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Поскольку  $\Delta H_{298}^0 < 0$ , то реакция экзотермическая.

**Пример 6.2** Тепловой эффект реакции горения моля жидкого бензола с образованием диоксида углерода и водяного пара равен  $-3135,58$  кДж. Написать термохимическое уравнение и вычислить энтальпию образования  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$ .

**Решение.** Термохимическое уравнение имеет вид



Согласно закону Гесса тепловой эффект этой реакции

$$\Delta H_{298}^0 = 6\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})) - 7,5\Delta H_f^0(\text{O}_2),$$

откуда энтальпия образования жидкого бензола

$$\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})) = 6\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - 7,5\Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_{298}^0.$$

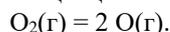
Пользуясь справочными данными относительно энтальпий образования соответствующих веществ, получим

$$\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})) = 6(-393,51) + 3(-241,83) - 7,5 \cdot 0 - (-3135,58) = +49,03 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку протекание химической реакции сопровождается разрушением одних химических связей и образованием других, то по известным значениям энергии химических связей можно вычислить энтальпию химической реакции или по известной энтальпии – энергию связи.

**Пример 6.3** Вычислить энергию связи, или энергию диссоциации молекулы  $\text{O}_2$ , если по справочным данным  $\Delta H_{f,O}^0 = 247,5$  кДж/моль.

**Решение.** Уравнение процесса диссоциации молекулы кислорода:



Исходя из следствия из закона Гесса, имеем

$$\Delta H_{\text{дисс}}^0(\text{O}_2) = 2\Delta H_f^0(\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{O}_2) = 2 \cdot 247,5 - 0 = 495 \text{ кДж/моль,}$$

т. е. энергия связи равна тепловому эффекту диссоциации:

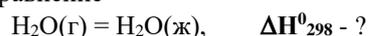
$$E_{\text{O-O}} = E_{\text{дисс.}}(\text{O}_2) = \Delta H_{\text{дисс}}^0(\text{O}_2).$$

При протекании химических реакций очень часто происходят фазовые или полиморфные преобразования, которые сопровождаются энергетическими эффектами. Процессы перехода твердого тела в жидкость (плавление) и газ (возгонка), жидкости в газ (парообразование), кристаллического состояния в аморфное, менее устойчивой модификации в более устойчивую являются эндотермическими. Обратные процессы – кристаллизации, конденсации, перехода аморфного состояния в кристаллическое – протекают экзотермически.

Тепловые эффекты фазовых и полиморфных преобразований, как правило, существенно меньше, чем тепловые эффекты химических реакций.

**Пример 6.4** Вычислить энтальпию конденсации водяного пара. Выделяется ли при этом теплота?

**Решение.** Термохимическое уравнение



Воспользуемся вторым следствием из закона Гесса и табличными данными:

$$\Delta\text{H}^0_{298} = \Delta\text{H}^0_f(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \Delta\text{H}^0_f(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,8 - (-285,8) = +44 \text{ кДж.}$$

Поскольку  $\Delta\text{H}^0_{298} > 0$ , то процесс конденсации водяного пара является эндотермическим, значит, теплота поглощается.

Применение закона Гесса чрезвычайно расширяет возможности термохимии, позволяя выполнять точные расчеты энтальпий образования целого ряда веществ, для которых невозможно определить эти данные экспериментальным путем из-за технических сложностей.

На основании закона Гесса рассчитываются термодинамические функции, используемые для множества термохимических и термодинамических вычислений.

## 6.5 ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

При изучении химических процессов чрезвычайно важно оценить возможность, направление и границы самопроизвольного протекания конкретных реакций при данных условиях.

**Самопроизвольными** называются такие процессы, которые протекают без подведения энергии извне, т.е. без выполнения работы над системой.

В качестве примеров самопроизвольных химических процессов можно привести образование ржавчины на металлах, реакцию натрия с водой, растворение соли в воде и т.п.

Движущими силами самопроизвольного протекания процессов являются два фактора: стремление системы к минимуму энергии и стремление к достижению наиболее вероятного при данных условиях состояния. Первый фактор, который получил название энтальпийного, проявляется в изменении энтальпии. Это можно объяснить таким образом. При любой химической реакции происходит разрушение связей в молекулах исходных веществ, требующее затраты энергии, и образование новых связей в молекулах продуктов реакции, которое сопровождается выделением энергии. Понятно, что самопроизвольно процесс будет протекать с большей вероятностью в том случае, если затрата энергии на разрушение связей компенсируется выигрышем энергии при их образовании, иными словами, если выделяется энергии больше, чем затрачивается, т.е.  $\Delta\text{H} < 0$ . И действительно, множество химических реакций протекает самопроизвольно с выделением энергии (экзотермические процессы) и снижением теплосодержания системы ( $\Delta\text{H} < 0$ ). Исходя из

наблюдений, Берглю (1867г.) сформулировал **принцип самопроизвольного протекания химических реакций**:

*самопроизвольно протекают лишь те процессы, которые сопровождаются выделением теплоты.*

Однако, как свидетельствует опыт, условие  $\Delta H < 0$  не может быть исчерпывающим критерием, поскольку известно множество самопроизвольно протекающих эндотермических процессов, в которых  $\Delta H > 0$  (например, испарение воды, растворение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{KCl}$  в воде). И наоборот, некоторые экзотермические реакции при стандартных условиях не осуществляются, например, синтез жидкого н-гептана  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  или аммиака  $\text{NH}_3$ .

Следовательно, кроме энтальпийного фактора, существует и другая движущая сила для самопроизвольного протекания процессов – это стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотичному движению, вследствие которого система приобретает наиболее вероятное состояние и переходит из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Например, через некоторое время после соединения двух сосудов с индивидуальными газами эти газы постепенно смешаются, а система из более упорядоченного состояния (индивидуальный газ) переходит в менее упорядоченное (смесь газов). Вероятность обратного перехода - в упорядоченное состояние, когда смесь газов самопроизвольно разделится на индивидуальные газы, практически равна нулю, поскольку этот процесс требует затраты энергии извне.

Для оценки степени неупорядоченности системы введена специальная термодинамическая функция – энтропия  $S$ .

*Энтропия – это характеристическая функция, которая служит мерой неупорядоченности и характеризует относительную вероятность состояния системы.*

Основным свойством энтропии является ее увеличение ( $\Delta S > 0$ ) в любой замкнутой системе, изменяющей свое состояние в направлении равновесия, которому присуща максимальная неупорядоченность частиц и наибольшие значения энтропии ( $\Delta S = 0$ ).

Распределение частиц между отдельными участками объема может быть равномерным лишь как усредненное во времени. В каждый данный момент вследствие хаотичного движения наблюдается временное увеличение концентрации частиц в одних участках объема и уменьшение ее в других – флуктуации плотности. Макроскопическое состояние всей системы в целом может проявляться при разном распределении частиц, т.е. при разных микроскопических состояниях, которые описываются мгновенными координатами частиц и скоростями разных видов их движения в разных направлениях.

*Количество микросостояний, из которых состоит макроскопическое состояние системы, называется термодинамической вероятностью  $W$ .*

Поскольку в реальных системах число частиц огромно, термодинамическая вероятность имеет очень большие значения, поэтому вместо ее абсолютной величины используют логарифм термодинамической вероятности  $\ln W$ , который связан с энтропией зависимостью

$$S = k \ln W, \quad (6.5)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К), которая, в свою очередь, связана с универсальной молярной постоянной:  $k = R/N_A$ . С учетом этой зависимости для одного моля вещества ( $\nu = 1$  моль) уравнение (6.5) приобретает вид

$$S = R \ln W. \quad (6.6)$$

Из (6.6) видно, что энтропия, как и молярная универсальная постоянная  $R$  ( $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ), измеряется в Дж/моль·К.

*Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией  $S^0_{298}$ .*

В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение энтропии  $\Delta S$ , но и ее абсолютные значения. Это вытекает из сформулированного Планком (1911г.) постулата, который называется **третьим законом термодинамики**:

*при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю.*

По мере удаления от абсолютного нуля при повышении температуры возрастает скорость движения частиц, увеличивается количество микросостояний, поэтому повышается термодинамическая вероятность и соответственно энтропия (рис.6.1). При переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое резко изменяется неупорядоченность системы, поэтому энтропия изменяется скачкообразно ( $\Delta S_{\text{плавл}}$ ,  $\Delta S_{\text{кип}}$ ).

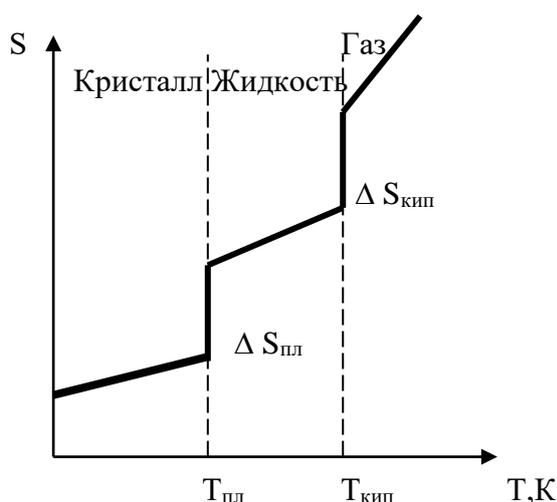


Рисунок 6.1 – Изменение энтропии вещества при повышении температуры

Величина энтропии вещества сложным образом отображает всю совокупность свойств соединения. На нее влияют разные факторы:

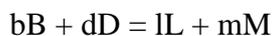
- *агрегатное состояние* (энтропия возрастает при переходе из твердого состояния в жидкое, и особенно, в газообразное);
- *молярная масса*: энтропия увеличивается с возрастанием молярной массы в ряду близких по свойствам веществ, например, для соединений Оксигена (Дж/моль·К):

$$S^0_{298}(\text{O}) = 161; \quad S^0_{298}(\text{O}_2) = 205; \quad S^0_{298}(\text{O}_3) = 239;$$

- *строение твердого тела* (энтропия вещества с более совершенной кристаллической решеткой ниже энтропии этого же вещества, но с менее упорядоченной кристаллической структурой, а энтропия вещества в аморфном состоянии выше, чем энтропия этого вещества в кристаллическом состоянии);
- *изотопный состав*: например, абсолютные значения энтропий для тяжелой и обычной воды:  $S^0_{298}(\text{D}_2\text{O}) > S^0_{298}(\text{H}_2\text{O})$ ;
- *строение молекул*: энтропия изомеров с нормальным строением меньше, чем разветвленных, например,  $S^0_{298}(\text{н-бутана}) < S^0_{298}(\text{изобутана})$ .

*Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение  $\Delta S$  при протекании химической реакции равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Изменение энтропии системы (или просто энтропии химической реакции) для реакции общего вида

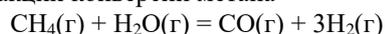


равно

$$\Delta S = (lS_L + mS_M) - (bS_B + dS_D).$$

**Пример 6.5** На основании справочных данных по значениям энтропий соответствующих веществ вычислить энтропию реакции конверсии метана.

**Решение.** Энтропия реакции конверсии метана



при стандартных условиях равна

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{298} &= S^0_{298}(\text{CO}) + 3 S^0_{298}(\text{H}_2) - S^0_{298}(\text{CH}_4) - S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,70 = \\ &= 214,39 \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Как видно из примера, энтропия системы в результате реакции возросла.

*Поскольку энтропия вещества в газообразном состоянии существенно выше, чем в жидком и твердом состояниях, то изменение энтропии реакции положительно, если вследствие процесса увеличивается число молей газа.*

**Второй закон термодинамики** имеет несколько формулировок. Для систем, в которых отсутствуют энергообмен и массообмен с окружающей средой, он формулируется таким образом:

*в изолированных системах самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.*

Второй закон термодинамики не является абсолютным законом природы, подобно первому, а имеет статистический характер, т.е. распространяется лишь на системы, состоящие из большого количества частиц.

Химические реакции, которые в большинстве случаев происходят в неизолированных системах, не подчиняются второму закону термодинамики. Часть процессов протекает с уменьшением энтропии и сопровождается изменением внутренней энергии благодаря тому, что система обменивается энергией с окружающей средой. Если при химических реакциях энтропия уменьшается, то возрастает энтропия окружающей среды. Например, химические реакции в организме любого живого существа сопровождаются уменьшением энтропии, т.к. увеличивается упорядоченность системы. Но организм получает энергию из окружающей среды (воздух, продукты питания), вследствие чего возрастает энтропия именно окружающей среды.

Таким образом, в химических процессах одновременно действуют две тенденции. Одна из них обусловлена стремлением системы к образованию прочных связей между частицами, что сопровождается снижением внутренней энергии и уменьшением энтальпии системы. При изобарно-изотермических условиях это стремление характеризуется **энтальпийным фактором** и выражается через  $\Delta H$  (кДж/моль). Другая тенденция обнаруживается в стремлении к разъединению частиц, к беспорядку, что увеличивает

энтропию. Эта тенденция характеризуется **энтропийным фактором** и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию  $T\Delta S$  (кДж/моль).

## 6.6 НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Энтальпийный и энтропийный факторы, отражающие две противоположные тенденции, не могут служить исчерпывающим критерием самопроизвольного протекания процессов. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, которая называется **энергией Гиббса процесса** ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (6.7)$$

Энергия Гиббса измеряется в кДж/моль.

Уравнение (6.7) можно переписать в виде

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S. \quad (6.8)$$

Из (6.8) видно, что энтальпия химической реакции как бы состоит из двух частей. Первый член уравнения ( $\Delta G$ ) равен максимальной работе  $A_p^{\max}$ , которую может выполнить система при равновесном проведении процесса в изобарно-изотермических условиях, т.е.

**энергия Гиббса** – это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу:

$$-\Delta G = A_p^{\max}. \quad (6.9)$$

Знак минус обозначает, что система может выполнить работу над окружающей средой, если энергия Гиббса в результате реакции уменьшается. Поскольку энергию Гиббса можно превратить в работу, то ее иногда называют *свободной энергией*.

Второй член правой части уравнения (6.8) – энтропийный фактор - относится к той части энергетического эффекта, которую невозможно превратить в работу. Эта часть рассеивается в окружающую среду в виде теплоты, поэтому энтропийный фактор  $T\Delta S$  называют *связанной энергией*.

*Энергия Гиббса является критерием самопроизвольного протекания химической реакции.*

Уменьшение энергии Гиббса свидетельствует, что химическая реакция принципиально возможна, т.е.

$$\Delta G < 0. \quad (6.10)$$

Уравнение (6.10) считается условием возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. Если

$$\Delta G > 0, \quad (6.11)$$

то реакция не может происходить самопроизвольно. Уравнение (6.11) – это условие невозможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. И, наконец, если

$$\Delta G = 0, \quad (6.12)$$

то реакция идет как в прямом, так и в обратном направлении, а система находится в состоянии равновесия. Сравнивая уравнения (6.7) и (6.12), несложно определить температуру  $T_{\text{равн}}$ , при которой наступает состояние равновесия

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{равн}} \Delta S = 0,$$

откуда

$$\begin{aligned} \Delta H &= T_{\text{равн}} \Delta S, \\ T_{\text{равн}} &= \Delta H / \Delta S. \end{aligned} \quad (6.13)$$

На основании уравнения (6.13) можно вычислить температуру равновесия, выше которой знак энергии Гиббса изменяется на противоположный.

Знак энергии Гиббса  $\Delta G$  позволяет определить с достаточной достоверностью направление самопроизвольного протекания любой реакции по известным значениям  $\Delta H$  и  $\Delta S$  при любой температуре.

Рассмотрим несколько типичных случаев.

- 1 Экзотермические реакции ( $\Delta H < 0$ ) всегда протекают самопроизвольно в прямом направлении, если энтропия вследствие реакции увеличивается ( $\Delta S > 0$ ), например, в результате увеличения количества молей газообразных веществ. При этом энергия Гиббса приобретает отрицательные значения  $\Delta G < 0$ .
- 2 Если в результате экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ) энтропия уменьшается ( $\Delta S < 0$ ), то при низких температурах энтальпийный фактор преобладает над энтропийным ( $|\Delta H| > |T \Delta S|$ ) и  $\Delta G < 0$ , т.е. реакция самопроизвольно идет в прямом направлении. Однако после достижения равновесной температуры  $T_{\text{равн}}$  соотношение энтальпийного и энтропийного факторов изменяется ( $|\Delta H| < |T \Delta S|$ ), энергия Гиббса приобретает положительное значение ( $\Delta G > 0$ ), поэтому становится невозможным самопроизвольное протекание прямой реакции, но протекает обратная реакция.
- 3 Эндотермическая реакция ( $\Delta H > 0$ ), в результате которой энтропия уменьшается ( $\Delta S < 0$ ), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любых температурах, поскольку всегда  $\Delta G > 0$ .
- 4 Если вследствие эндотермической реакции ( $\Delta H > 0$ ) увеличивается энтропия системы ( $\Delta S > 0$ ), то при низких температурах, когда  $|\Delta H| > |T \Delta S|$ , прямая реакция самопроизвольно происходить не может ( $\Delta G > 0$ ), а при высоких температурах ( $T > T_{\text{равн}}$ ) прямая реакция идет самопроизвольно.

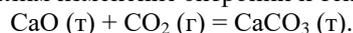
Рассмотренные четыре типа процессов представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2 – Влияние температуры на направление химических реакций

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Направленность реакции	Пример реакции
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Прямая реакция протекает самопроизвольно при любых температурах	$C_{\text{графит}} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{равн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{равн}}$	При низких температурах самопроизвольно может протекать прямая реакция, а при высоких – обратная	$CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Прямая реакция не может протекать самопроизвольно ни при каких температурах	$CO \leftarrow C_{\text{графит}} + \frac{1}{2} O_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{равн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{равн}}$	При высоких температурах самопроизвольно может протекать прямая реакция, а при низких – обратная	$CH_4 + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$

**Пример 6.6** Определить интервал температур, при которых реакция  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$  протекает в прямом направлении, а при которых – в обратном.

**Решение.** На основании справочных данных относительно энтальпий и энтропий образования соответствующих веществ вычислим изменение энтропии и тепловой эффект реакции



Поскольку энтропия является функцией состояния, ее изменения при химической реакции равно

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{298} (\text{CaCO}_3) - S^0_{298} (\text{Ca}) - S^0_{298} (\text{CO}_2) = 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5 \text{ Дж/моль К} = -0,1605 \text{ кДж/моль К}.$$

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции равен

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_f (\text{CaCO}_3) - \Delta H^0_f (\text{Ca}) - \Delta H^0_f (\text{CO}_2) = -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,1 \text{ кДж/моль}.$$

При стандартных условиях ( $T = 298 \text{ К}$ ) энергия Гиббса

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H - T\Delta S = -178,1 - 298 (-0,1605) = -130,3 \text{ кДж/моль К}.$$

$\Delta G^0_{298} < 0$ , поэтому при стандартных условиях самопроизвольно протекает прямая реакция.

Для определения равновесной температуры, при которой происходит изменение знака энергии Гиббса, воспользуемся условием

$$T_{\text{равн}} = \Delta H / \Delta S,$$

и будем считать, что  $\Delta H^0_{298}$  и  $\Delta S^0_{298}$  мало изменяются с повышением температуры. Тогда

$$T_{\text{равн}} = \frac{-178,1}{-0,1605} = 1109,7 \text{ К}.$$

Итак, при температурах, ниже 1109,7К, самопроизвольно будет протекать прямая реакция, а выше 1109,7К – обратная.

*Изменение энергии Гиббса системы при образовании одного моля соединения из простых веществ, устойчивых при 298К, называется энергией Гиббса образования этого соединения  $\Delta G_f$ .*

Например, энергия Гиббса образования аммиака  $\Delta G_{f, \text{NH}_3(\text{г})}$  равна энергии Гиббса реакции



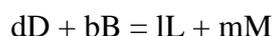
Энергия Гиббса образования простых веществ  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  считается равной нулю:  $\Delta G_f (\text{N}_2) = 0$ ;  $\Delta G_f (\text{H}_2) = 0$ .

Если данное вещество и исходные простые соединения, из которых оно образовано, находятся в стандартных состояниях (см. табл.6.1), то энергия Гиббса образования называется **стандартной энергией Гиббса** данного вещества  $\Delta G^0_f$ .

Как и любая термодинамическая функция, энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы.

*Энергию Гиббса химической реакции можно вычислить как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Энергия Гиббса химической реакции общего вида



рассчитывается в соответствии с формулой

$$\Delta G = l \Delta G_L + m \Delta G_M - d \Delta G_D - b \Delta G_B.$$

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса называется **стандартной энергией Гиббса химической реакции  $\Delta G^0$**

и является критерием самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях.

Связь между  $\Delta G$  и  $\Delta G^0$  выражается **уравнением изотермы Вант-Гоффа**, которое для приведенной реакции записывается в виде

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P'_L)^l \cdot (P'_M)^m}{(P'_D)^d \cdot (P'_B)^b}, \quad (6.14)$$

или

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C^l_L \cdot C^m_M}{C^d_D \cdot P^b_B}, \quad (6.15)$$

где  $P'_L, P'_M, P'_D, P'_B$  – относительные парциальные давления соответствующих газообразных веществ;  $C_L, C_M, C_D, C_B$  – концентрации растворенных веществ;  $b, m, d, l$  – стехиометрические коэффициенты.

Отношения под знаками логарифмов в уравнениях (6.14) и (6.15) представляют собой константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$  соответственно, количественно характеризующие состояние химического равновесия. Учитывая это, для стандартных условий уравнения (6.14) и (6.15) приобретают вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT 2,303 \lg K_p, \quad (6.16)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -RT 2,303 \lg K_c, \quad (6.17)$$

откуда

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \quad \text{или} \quad \lg K_p = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}, \quad (6.18)$$

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \quad \text{или} \quad \lg K_c = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}. \quad (6.19)$$

Пользуясь уравнениями (6.18) и (6.19), можно вычислить значения константы равновесия при данной температуре  $T$ .

## 6.7 ВЫВОДЫ

Все химические процессы сопровождаются энергетическими эффектами, т.е. выделением или поглощением энергии в разных формах. Изучением энергетических эффектов химических реакций, а также направлением и возможностью их самопроизвольного протекания занимается химическая термодинамика, объектом исследований которой является система.

Свойства и состояния системы описываются с помощью термодинамических параметров (давление, температура, объем, концентрация, масса и т.п.) и термодинамических функций (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Отличительная особенность термодинамических функций заключается в том, что их изменение не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а определяется только характеристиками самих этих состояний. Изменение термодинамических функций позволяет судить о направлении самопроизвольного протекания процесса. Окончательным критерием служит энергия Гиббса: если  $\Delta G < 0$ , то при данных условиях реакция принципиально возможна; в том случае, когда энергия Гиббса не изменяется ( $\Delta G = 0$ ), система пребывает в состоянии равновесия; при  $\Delta G > 0$  реакция самопроизвольно не протекает.

Химическая термодинамика базируется на важнейших законах. Первый закон, в соответствии с которым теплота, сообщенная системе, расходуется на приращение ее внутренней энергии и выполнение работы, является, по существу, выражением универсального закона сохранения энергии. Второй закон термодинамики о возможности самопроизвольного протекания процессов, сопровождающегося увеличением энтропии, не имеет абсолютного характера, а справедлив лишь для изолированных систем.

Практические расчеты тепловых энергетических эффектов производятся на основании термохимических законов Лавуазье и Гесса.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ПО ТЕМЕ 6 «ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ»

Пор. ном.	Содержание задания	Вариант ответа	Ответ
1	Как называется система, в которой термодинамические параметры одинаковы во всех точках и не изменяются самопроизвольно со временем?	1) открытая	
		2) гетерогенная	
		3) равновесная	+
		4) неравновесная	
2	Какой процесс протекает при постоянном объеме?	1) изобарный	
		2) изохорный	+
		3) изотермический	
		4) адиабатический	
3	В каком ряду перечислены <i>только</i> термодинамические функции: а) энергия Гиббса <b>G</b> , энтропия <b>S</b> , энтальпия <b>H</b> , внутренняя энергия <b>U</b> ; б) энтропия <b>S</b> , масса <b>m</b> , энергия Гиббса <b>G</b> , скорость реакции <b>v</b> ; в) масса <b>m</b> , объем <b>V</b> , количество вещества <b>v</b> , плотность <b>ρ</b> ; г) температура <b>T</b> , давление <b>P</b> , концентрация <b>C</b> , масса <b>m</b> ?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
4	В каком ряду перечислены <i>только</i> термодинамические параметры: а) энергия Гиббса <b>G</b> , энтропия <b>S</b> , энтальпия <b>H</b> , внутренняя энергия <b>U</b> ; б) энтропия <b>S</b> , масса <b>m</b> , энергия Гиббса <b>G</b> , скорость реакции <b>v</b> ; в) масса <b>m</b> , объем <b>V</b> , количество вещества <b>v</b> , плотность <b>ρ</b> ; г) температура <b>T</b> , давление <b>P</b> , концентрация <b>C</b> , масса <b>m</b> ?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
5	Основным признаком термодинамических функций считается: а) постепенное увеличение их значений при повышении температуры; б) их изменения не зависят от пути перехода системы из начального в конечное состояние; в) их значения зависят от агрегатного состояния вещества; г) их рассчитывают при $T = \text{const}$	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
6	Каким термином обозначается количественная мера энергии, которая передается от одной системе к другой за счет перемещения вещества под действием определенных сил?	1) энергия Гиббса <b>G</b>	
		2) теплота <b>Q</b>	
		3) энтропия <b>S</b>	
		4) работа <b>A</b>	+

7	К какой термодинамической функции относится следующее определение: функция состояния, характеризующая меру неупорядоченности и относительную вероятность состояния системы?	1) энергия Гиббса <b>G</b>	
		2) энтальпия <b>H</b>	
		3) энтропия <b>S</b>	+
		4) внутренняя энергия <b>U</b>	
8	Положительной считается теплота, которая: а) выделяется системой; б) поглощается системой; в) образуется при выполнении работы; г) расходуется при термодинамическом процессе	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
9	К какой термодинамической функции применимо следующее определение: функция состояния, которая включает в себя все виды энергии системы, кроме кинетической энергии движения системы как единого целого и потенциальной энергии ее положения?	1) энергия Гиббса <b>G</b>	
		2) энтальпия <b>H</b>	
		3) энтропия <b>S</b>	
		4) внутренняя энергия <b>U</b>	+
10	Для какой из термодинамических функций можно рассчитать абсолютное значение?	1) энергия Гиббса <b>G</b>	
		2) энтальпия <b>H</b>	
		3) энтропия <b>S</b>	+
		4) внутренняя энергия <b>U</b>	
11	Как называется тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых соединений, устойчивых при стандартных условиях: а) энтальпия образования; б) стандартная энтальпия образования; в) теплота; г) энергия?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
12	Как называется тепловой эффект образования 1 моль вещества при стандартных условиях а) энтальпия образования; б) стандартная энтальпия образования; в) теплота; г) энергия?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
13	Энтальпия образования каких веществ при стандартных условиях равна нулю: а) простых; б) сложных; в) газообразных; г) жидких?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
14	Как формулируется закон Гесса: а) тепловой эффект прямой и обратной реакций равны по величине, но противоположны по знаку; б) энтальпия образования вещества равна энтальпии его разложения, взятой с обратным знаком; в) тепловой эффект реакции равен разности между суммами энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ; г) тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а определяется только составом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+

15	Укажите эндотермические процессы, для которых $\Delta H > 0$ : а) плавление; б) кристаллизация; в) испарение; г) переход кристаллической модификации вещества в аморфную; д) конденсация; е) переход аморфной модификации в кристаллическую	1) б, г	
		2. а, б	+
		3. б, д	
		4. д, е	
16	Укажите экзотермические процессы, для которых $\Delta H < 0$ : а) плавление; б) парообразование; в) кристаллизация; г) переход кристаллической модификации в аморфную; д) испарение; е) конденсация	1) а, б	
		2) б, г	
		3) в, е	+
		4) а, д	
17	Какие уравнения называются термохимическими: а) это уравнения, в которых указывают агрегатные состояния веществ, тепловой эффект реакции и в которых коэффициенты перед формулами обозначают не число молекул, а количество вещества; б) это уравнения, в которых указаны только исходные вещества и продукты реакции; в) это уравнения, которые отвечают только самопроизвольным реакциям; г) это уравнения экзо- и эндотермических реакций?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
18	По какой разности можно рассчитать тепловой эффект реакции горения 1 моль этана $C_2H_6$ , термохимическое уравнение которой имеет вид: $C_2H_6(g) + 7/2 O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$ ; $\Delta H^0_{298} = -1559,87$ кДж? а) $(\Delta H^0_{f,CO_2} + \Delta H^0_{f,H_2O}) - (\Delta H^0_{f,C_2H_6} + \Delta H^0_{f,O_2})$ ; б) $(\Delta H^0_{f,C_2H_6} + \Delta H^0_{f,O_2}) - (\Delta H^0_{f,CO_2} + \Delta H^0_{f,H_2O})$ ; в) $(2\Delta H^0_{f,CO_2} + 3\Delta H^0_{f,H_2O}) - \Delta H^0_{f,C_2H_6}$ ; г) $(\Delta H^0_{f,C_2H_6} + 7/2 \Delta H^0_{f,O_2}) - (2\Delta H^0_{f,CO_2} + 3\Delta H^0_{f,H_2O})$	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
19	Какой вид имеет термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этилового спирта, при которой выделяется 1366,87 кДж теплоты: а) $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ ; б) $C_2H_5OH(ж) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(ж)$ ; $\Delta H^0_{298} = -1366,87$ кДж; в) $C_2H_5OH(ж) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(ж)$ ; $\Delta H^0_{298} = +1366,87$ кДж; г) $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O + 1366,87$ кДж?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	

20	<p>Как рассчитать энтальпию образования <math>\text{NO}(\text{г})</math> на основании термохимического уравнения реакции <math>4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})</math>;  <math>\Delta\text{H}^0_{298} = -904,74</math> кДж, если известны энтальпии образования всех других веществ и тепловой эффект реакции:          Выберите правильную форму записи:          а) <math>\Delta\text{H}^0_{\text{f,NO}} = \Delta\text{H}^0_{298} - \Delta\text{H}^0_{\text{f,NH}_3} - \Delta\text{H}^0_{\text{f,O}_2}</math>;          б) <math>\Delta\text{H}^0_{\text{f,NO}} = \Delta\text{H}^0_{298} - 4\Delta\text{H}^0_{\text{f,NH}_3} - 6\Delta\text{H}^0_{\text{f,H}_2\text{O}} - 5\Delta\text{H}^0_{\text{f,O}_2}</math>;          в) <math>\Delta\text{H}^0_{\text{f,NO}} = \frac{1}{4}\Delta\text{H}^0_{298} - \Delta\text{H}^0_{\text{f,NH}_3} - 1,5\Delta\text{H}^0_{\text{f,H}_2\text{O}} - 5,4\Delta\text{H}^0_{\text{f,O}_2}</math>;          г) <math>\Delta\text{H}^0_{\text{f,NO}} = \Delta\text{H}^0_{298} - \frac{6}{4}\Delta\text{H}^0_{\text{f,H}_2\text{O}} - \Delta\text{H}^0_{\text{f,NH}_3} - \frac{5}{4}\Delta\text{H}^0_{\text{f,O}_2}</math></p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
21	<p>Известно, что с термохимическими уравнениями можно выполнять те же алгебраические операции, что и с математическими. Учитывая это, определите энтальпию образования метана <math>\text{CH}_4(\text{г})</math> на основании следующих термохимических уравнений:  <math>\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{CO}_2(\text{г})</math>, <math>\Delta\text{H}_\text{I}</math>;  <math>\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж})</math>, <math>\Delta\text{H}_\text{II}</math>;  <math>\text{C}(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г})</math>, <math>\Delta\text{H}_\text{III}</math>.          а) <math>\Delta\text{H}_{\text{f,CH}_4} = 2\Delta\text{H}_\text{II} + \Delta\text{H}_\text{III} - \Delta\text{H}_\text{I}</math>;          б) <math>\Delta\text{H}_{\text{f,CH}_4} = \Delta\text{H}_\text{I} + \Delta\text{H}_\text{II} + \Delta\text{H}_\text{III}</math>;          в) <math>\Delta\text{H}_{\text{f,CH}_4} = \Delta\text{H}_\text{II} + \Delta\text{H}_\text{I} - 2\Delta\text{H}_\text{III}</math>;          г) <math>\Delta\text{H}_{\text{f,CH}_4} = \Delta\text{H}_\text{I} + 2\Delta\text{H}_\text{II} - \Delta\text{H}_\text{III}</math></p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
22	<p>Исходя их термохимического уравнения <math>\text{Fe}(\text{т}) + \text{S}(\text{т}) \rightarrow \text{FeS}(\text{т})</math>; <math>\Delta\text{H}^0_{298} = -100,3</math> кДж, определите количество теплоты, которое выделится или поглотится, если в реакцию вступит 0,5 моль железа:          а) выделится 100,3 кДж; б) поглотится 100,3 кДж;          в) поглотится 50,15 кДж; г) выделится 50,15 кДж</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
23	<p>Энтальпия образования аммиака <math>\Delta\text{H}^0_{\text{f,NH}_3} = -46,2</math> кДж/моль. Сколько теплоты выделится (или поглотится) при разложении 2 моль <math>\text{NH}_3</math>:          а) выделится 46,2 кДж; б) поглотится 46,2 кДж;          в) поглотится 92,4 кДж; г) выделится 92,4 кДж?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
24	<p>Как называются процессы, протекающие без затраты энергии извне и без выполнения работы над системой:          а) эндотермические; б) самопроизвольные;          в) экзотермические; г) адиабатические?</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
25	<p>Что такое термодинамическая вероятность:          а) количество микросостояний, составляющих данное микросостояние системы;          б) характеристическая функция;          в) термодинамический параметр;          г) мера способности системы к выполнению работы и передаче энергии?</p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	

26	Какой вариант ответа указывает только на те вещества из каждой предложенной пары, у которых энтропия больше: а) $\text{H}_2\text{O}$ (ж) и б) $\text{H}_2\text{O}$ (т);      в) $\text{SO}_2$ (г) и г) $\text{SO}_3$ (г); д) $\text{CH}_4$ (г) и е) $\text{C}_8\text{H}_8$ (г);      ж) $\text{C}_{\text{(графит)}}$ и з) $\text{C}_{\text{(алмаз)}}$ ?	1) в,б,г,з	
		2) а,з,в,б	
		3) а,в,д,ж	
		4) а,г,е,ж	+
27	Как изменяется энтропия при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое, а также при полиморфных превращениях: а) плавно увеличивается; б) постепенно уменьшается; в) практически не изменяется; г) изменяется скачкообразно?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
28	Как формулируется второй закон термодинамики: а) энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю; б) теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на ее работу над окружающей средой; в) в изолированных системах протекают только те процессы, при которых энтропия увеличивается; г) энергия не возникает ниоткуда и не исчезает бесследно, а лишь преобразуется из одной формы в другую?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
29	Изменение какой термодинамической функции служит исчерпывающим критерием, показывающим возможность самопроизвольного протекания процесса?	1) $\Delta H < 0$	
		2) $\Delta U > 0$	
		3) $\Delta S > 0$	
		4) $\Delta G < 0$	+
30	В каком направлении будет протекать реакция при 1000К в системе $\text{A}(\text{г}) + \text{B}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{AB}(\text{г})$ ; $\Delta H = -100$ кДж, если изменение энтропии $\Delta S = -100$ Дж/К: а) в направлении прямой реакции; б) в направлении обратной реакции; в) система будет находиться в состоянии равновесия; г) никаких процессов в системе происходить не будет?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	