

Міністерство освіти та науки України
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Кафедра фізичної та колоїдної хімії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для студентів геолого-географічного та біологічного факультетів
з фізколоїдної хімії. Модуль1 «Хімічна термодинаміка»

Одеса – 2015

УДК 544.3

Тимчук А.Ф., Кожемяк М.А., Сінькова Л.О. **Методичні вказівки для студентів геолого-географічного та біологічного факультетів з фізколоїдної хімії. Модуль 1 «Хімічна термодинаміка».** – Одеса: Удача, 2015. - 37 с.

Методичні вказівки складено відповідно навчальної програми курсу «Фізична та колоїдна хімія» для студентів 1-2 курсу освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавр; напрям підготовки 6.040102 біологія, 6.040103 геологія.

Рецензент:

Доктор хімічних наук, професор Сазонова В.Ф.

Друкується за рішенням Вченої Ради хімічного факультету ОНУ імені І.І. Мечникова.

Протокол № ____ від _____ 2015 г.

ВСТУП

Методичні вказівки призначені для вивчення студентами біологічного та геолого-географічного факультетів першого розділу курсу фізичної та колоїдної хімії - «Хімічна термодинаміка».

У процесі проходження практикуму студенти вдосконалюють навички користування апаратурою та приладами, обробки результатів фізико-хімічного експерименту за допомогою аналітичних та графічних методів, оформлення експериментальних даних у вигляді наочних цифрових і графічних матеріалів.

Перш ніж приступити до виконання роботи, студент повинен вивчити відповідний розділ теоретичного курсу, ознайомитися із пристроєм, що використовується в роботі, усвідомити мету і завдання роботи та методику експерименту. Перед початком роботи викладач перевіряє готовність студента до практикуму, проводячи співбесіду, і приймає рішення про можливість допуску студента до виконання експерименту.

Виконавши роботу, студент оформлює у робочому журналі звіт про роботу та надає його викладачеві. Звіт повинен містити наступні елементи:

1. Дата проведення лабораторної роботи.
2. Назва та мета роботи; короткий виклад основних теоретичних положень, на яких базується дана робота.
3. Результати експерименту у вигляді таблиць, що містять експериментальні дані, та результати розрахунків.
4. Графіки, виконані на міліметровому папері, оптимального масштабу та з відповідним підписом; якщо необхідне, графічна інтерпретація отриманих результатів.
5. Висновок, відповідний отриманим результатам; якщо виявлені відхилення від теоретичних закономірностей, вказується їхня передбачувана причина.

При виконанні лабораторних робіт студенти зобов'язані строго дотримуватись нижчевикладених правил техніки безпеки. Студенти, що не дотримуються правил техніки безпеки, можуть бути відсторонені від виконання лабораторних робіт.

ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ЛАБОРАТОРІЇ

1. Загальні положення

Робота в лабораторії повинна проводитись тільки в халатах, довге волосся необхідно підібрати; забороняється працювати у верхньому одязі й головних уборах.

Студенти зобов'язані підтримувати в лабораторії чистоту й порядок; під час роботи варто підтримувати тишу. Прийом їжі в лабораторії забороняється.

У випадку якої б то не було події необхідно негайно доповісти про це викладачеві та лаборанту.

Одержавши від викладача дозвіл на виконання роботи, студент повинен звернутися до чергового лаборанта й одержати від нього інструкцію із правил роботи на установці, що використовується, посуд, реактиви; після цього з дозволу лаборанта студент може приступити до самостійної роботи. *Без дозволу викладача та лаборанта працювати на приладах й установках категорично забороняється.*

Робота із леткими речовинами проводиться тільки у витяжній шафі. Особливої обережності необхідно дотримуватися при роботі з легкозаймистими рідинами (діетиловий етер, спирт, ацетон, вуглеводні та ін.). Роботу з останніми треба проводити вдалині від відкритого полум'я та електронагрівальних приладів.

Робота з концентрованими кислотами та лугами дозволяється тільки під тягою; там же треба зливати використані органічні реактиви у спеціально відведені склянки. При розведенні концентрованих розчинів кислот й лугів, а також зважуванні й розтиранні твердих лугів й інших їдких речовин необхідно надягати захисні окуляри й гумові рукавички.

Необхідно обережно поводитись при роботі із електроприладами й електроустаткуванням; при виявленні несправності треба припинити роботу, звернутися до викладача або лаборанта та відключити прилад від мережі.

По закінченню роботи студенти зобов'язані виключити електроприлади, вимити використаний посуд, закрити водопровідні крани, прибрати своє робоче місце, здати лаборанту використаний посуд і реактиви й одержати дозвіл викладача покинути лабораторію.

2. Надання першої допомоги

При невеликих термічних опіках треба змазати обпалене місце гліцерином або спиртом; при більш значних опіках обпалене місце треба змазати маззю від опіків та накласти пов'язку.

При потраплянні на шкіру кислоти необхідно негайно змити кислоту великою кількістю води, потім промити місце, що постраждало, 3 %-ним розчином соди, змазати маззю від опіків. При опіках лугом обпалене місце необхідно промити водою, потім розчином борної кислоти. При потраплянні кислоти або лугу в око необхідно промити його водою, потім розчином соди або борної кислоти відповідно.

У більш важких випадках треба викликати швидку допомогу.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ТАБЛИЦЬ ТА ГРАФІКІВ

1. Експериментальні данні необхідно вносити в таблицю, вказуючи номер або час досліду. Кожен рядок або стовпчик таблиці повинні мати заголовок з назвою та одиницею виміру величини. У випадку, коли числове значення величини відсутнє, в таблиці роблять прокреслення. Для написання чисел необхідно відділяти цілу частину числа таким чином: $0,0005 = 5,0 \cdot 10^{-4}$; $50000 = 5,0 \cdot 10^4$. Ступінь числа можна внести у заголовок рядка чи стовпчика з протилежним знаком.

2. Графіки потрібно креслити на міліметровому папері та наклеювати у протокол лабораторної роботи. Розмір графіку приблизно $9\text{см} \times 12\text{см}$. Під графіком повинен бути підпис. Наприклад: Рис. 1. Залежність мутності розчинів латексу (τ) від їх концентрації (C).

3. Масштаб підбирають таким чином, щоб легко було знайти координати будь-якої точки: для цього масштабній одиниці повинна відповідати кількість міліметрів кратна, наприклад, 2 або 5 (10 мм, 20 мм та ін.). Масштабні одиниці відзначають на осях координат через рівні інтервали. Чисельні значення аргументу та функції теж проставляють навколо осей через рівні інтервали. На кінцях осей пишуть назву та одиниці виміру величин аргументу та функції. Точка перетину осей координат не обов'язково може відповідати нульовим значенням аргументу та функції.

4. Точки на графіку з'єднують плавною кривою таким чином, щоб більшість з них була розташована на кривій, чи на однаковій відстані по обидва боки від неї. У випадку лінійної залежності точки з'єднують попарно та проводять пряму через середини цих відрізків.

5. Іноді необхідно знайти за графіком числове значення будь-якої величини шляхом інтерполяції або екстраполяції. Графічна інтерполяція – це безпосередній відлік за кресленням (з урахуванням масштабу) проміжних значень функції до будь-якої точки в вимірюваному інтервалі. Графічна екстраполяція – це визначення значень функції, яка знаходиться за межами інтервалу експериментальних даних, шляхом продовження прямої до перетину з віссю.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Хімічна термодинаміка вивчає закономірності взаємних переходів різних форм енергії при протіканні хімічних процесів. Основними питаннями, на які дає відповідь хімічна термодинаміка, є співвідношення між теплотою та роботою в хімічних реакціях; встановлення можливості самодовільного протікання хімічного процесу та його напрямку; умови хімічної рівноваги. Термодинаміка базується тільки на експериментально виявлених об'єктивних закономірностях, виражених в основних законах термодинаміки.

Термодинаміка не використовує уявлення про молекулярну будову сполук, не вивчає механізм та швидкість процесів.

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинамічна система – тіло або група тіл, що знаходяться у взаємодії і відділені від навколишнього середовища реальними або умовними поверхнями поділу.

Гомогенна система – система, в середині якої відсутні поверхні поділу між її частинами, які розрізняються за властивостями.

Гетерогенна система – система, в середині якої присутні такі поверхні поділу.

Фаза – сукупність гомогенних частин гетерогенної системи, однакових за фізичними та хімічними властивостями, відокремлених від інших частин системи поверхнею поділу.

Ізольована система – система, що не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією, має постійний об'єм.

Закрита система – система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією, але не обмінюється речовиною.

Відкрита система – система, що обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією.

Сукупність всіх фізичних та хімічних властивостей системи характеризує її *термодинамічний стан*. *Параметри стану* - всі величини, що характеризують яку-небудь макроскопічну властивість розглянутої системи (тиск, об'єм, температура, тощо).

Інтенсивні параметри – параметри, незалежні від маси системи (температура, тиск, питома теплоємність, тощо).

Екстенсивні або адитивні параметри – параметри, пропорційні масі системи (об'єм, внутрішня енергія, ентропія, ізохорно-ізотермічний потенціал, ізобарно-ізотермічний потенціал, ентальпія, тощо).

Для характеристики стану системи немає необхідності вказувати усі її параметри стану. Дослідним шляхом встановлено, що для однозначної характеристики даної системи

необхідно використати деяке число параметрів, які називають *незалежними*; всі інші параметри розглядаються як функції незалежних параметрів. В якості незалежних параметрів стану звичайно вибирають параметри, що піддаються безпосередньому виміру, наприклад : температура (Т), тиск (Р) і об'єм (V). Рівняння, які зв'язують між собою основні параметри стану речовини, називають рівняннями стану, наприклад, рівняння Менделєєва-Клапейрона і Ван-дер-Ваальса.

Термодинамічний процес - зміна термодинамічного стану системи, який супроводжується зміною хоча б одного параметру стану.

Круговий процес – процес, при якому термодинамічна система, вирушивши з початкового стану і зазнавши ряд змін, повертається у вихідний стан, без того, щоб у навколишньому середовищі або в системі залишилися які-небудь зміни.

Оборотний (рівноважний процес) – процес, при якому система проходить через безперервний ряд рівноважних станів.

Повна енергія системи складається з внутрішньої та зовнішньої енергії.

Під зовнішньою енергією розуміють суму енергії руху системи як цілого і потенціальної енергії системи у полі сил (гравітаційних, електромагнітних, тощо).

Внутрішня енергія системи – сума кінетичної й потенціальної енергії всіх частинок, що становлять систему. Потенціальна енергія частинок системи це енергія взаємодії їх між собою. Кінетична енергія частинок – енергія руху, яка є сумою складових: кінетичної енергії поступального, обертального та коливального руху частинок. У цей час не існує можливості визначити абсолютну величину внутрішньої енергії якої-небудь системи, тому що невідомим залишається значення внутрішньої енергії при $T = 0 \text{ K}$, тому визначають зміну внутрішньої енергії ($\Delta U = U_2 - U_1$), тобто різницю між внутрішньою енергією у кінцевому та початковому стані.

Розрізняють дві форми передачі енергії від однієї системи до іншої: теплота (Q) та робота (A). *Теплота* є форма передачі енергії шляхом неупорядкованого руху молекул. *Робота* - форма передачі енергії шляхом упорядкованого руху молекул, тобто це переміщення мас, що охоплюють дуже великі кількості молекул (тобто макроскопічних мас), під дією сил (наприклад, підняття тіл у полі тяготіння, перехід деякої кількості електрики від більшого електростатичного потенціалу до меншого та ін).

Теплота й робота виникають тільки тоді, коли виникає процес, і характеризують тільки процес. У статичних умовах теплота й робота не існують. Відмінність теплоти й роботи, яка прийнята термодинамікою як вихідне положення, і протиставлення теплоти роботі має сенс тільки для тіл, що складаються з безлічі молекул, тому що для однієї молекули або для сукупності декількох молекул поняття теплоти й роботи втрачає зміст.

Тому термодинаміка розглядає лише тіла, що складаються з великої, але кінцевої кількості молекул, тобто макроскопічні системи.

2. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки є постулатом – він не може бути доведений логічним шляхом або отриманий з яких-небудь більш загальних положень. Перший закон термодинаміки є математичною формою виразу закону збереження та перетворення енергії: енергія ізольованої системи тіл є величиною незмінною, яка не залежить від характеру процесів, що протікають в системі, хоча ці процеси можуть супроводжуватися переходом енергії від однієї частини системи до другої. Істинність цього постулату підтверджується тим, що жоден з його висновків не суперечить досліду. Перший закон термодинаміки встановлює співвідношення між теплотою Q , роботою A й зміною внутрішньої енергії системи ΔU .

Постійне еквівалентне співвідношення між теплотою й роботою при їхніх взаємних переходах встановлено в класичних дослідах Джоуля. Типовий експеримент Джоуля полягав у наступному: падаючий з відомої висоти вантаж обертає мішалку, занурену у воду, що перебуває у калориметрі (вантаж, мішалка й калориметр із водою становлять термодинамічну систему); при цьому відбувається робота сили тяжіння. Обертання лопастей мішалки у воді викликає нагрівання води в калориметрі; теплота, передана воді, дорівнює добутку теплоємності калориметра з водою на зміну температури, що відбулася: $Q = C \cdot \Delta t$. Після того, як зазначений процес скінчився, система повинна бути доведена до вихідного стану. Це можна зробити шляхом уявного експерименту. Вантаж піднімається на вихідну висоту, при цьому ззовні над системою відбувається робота, що збільшує енергію системи. Крім того, від калориметра при охолодженні його до вихідної температури віднімається (передається в навколишнє середовище) теплота. Ці операції повертають систему до вихідного стану: всі вимірні властивості системи набувають ті ж значення, які вони мали у вихідному стані. Процес, під час якого система змінювала свої властивості й наприкінці якого повернулася до вихідного стану, являє собою круговий (циклічний) процес або просто цикл.

Результатом описаного циклу є "віднімання" роботи від середовища, яке оточує систему, і перехід у це середовище теплоти, узятій у калориметра. Порівняння двох величин (роботи й теплоти) показує постійне відношення між ними, що не залежить від величини вантажу, розмірів калориметра й конкретних кількостей теплоти й роботи в різних дослідах.

Теплоту й роботу в циклічному процесі доцільно записати як інтеграл нескінченно малих (елементарних) теплот δQ і нескінченно малих (елементарних) робіт δA ,

$$\oint \delta A = J \cdot \oint \delta Q, \quad (1)$$

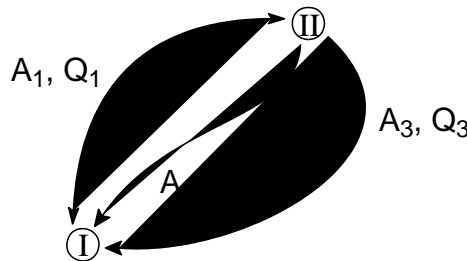
де J – коефіцієнт пропорційності, який називається механічним еквівалентом теплоти; його можна прийняти рівним одиниці, виразивши теплоту й роботу в однакових одиницях виміру (Дж). Рівняння (1) являє собою *закон збереження енергії* для окремого випадку перетворення роботи у теплоту.

Для некругового процесу рівність (1) не зберігається. Оскільки межі інтегрування в загальному випадку довільні, то різниця $\delta Q - \delta A$ для елементарного термодинамічного процесу буде дорівнювати dU . Величина dU залежить тільки від початкового та кінцевого стану системи, тому вона є повним диференціалом функції стану системи.

Отримуємо рівняння, що є математичним записом першого закону термодинаміки в диференційному вигляді:

$$\delta Q = \delta A + dU \quad (2)$$

Розглянемо перехід системи зі стану I у стан II за деяким шляхом 1; при цьому передається теплота Q_1 і здійснюється робота A_1 . Потім система повертається у вихідний стан, причому зворотній перехід може відбуватися як за тим же шляхом, що й прямий, тобто за рахунок передачі теплоти $-Q_1$ і здійснення роботи $-A_1$, так і будь-яким іншим шляхом – за рахунок передачі теплоти Q_2 і здійснення роботи A_2 , передачі теплоти Q_3 і здійснення роботи A_3 і т.д.



Для будь-якого шляху ми можемо записати:

$$A_1 - A_2 = Q_1 - Q_2, \quad A_1 - A_3 = Q_1 - Q_3, \quad \dots, \quad A_1 - A_i = Q_1 - Q_i \quad (3)$$

$$Q_1 - A_1 = Q_2 - A_2 = Q_3 - A_3 = \dots = Q_i - A_i = \text{const} \quad (4)$$

Величина $(Q - A)$ характеризує властивості системи; залежить тільки від початкового й кінцевого стану системи й не залежить від того, яким шляхом система переходить із початкового стану в кінцеве, тобто є зміною функції стану – *внутрішньої енергії* системи U .
Тоді

$$Q - A = \text{const} = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (5)$$

$$Q = A + \Delta U \quad (6)$$

Рівняння (6) є математичним записом першого закону термодинаміки в інтегральному вигляді.

В термодинаміці прийнята така система знаків: $\Delta U > 0$ – енергія системи зростає; $Q > 0$, коли теплота додається до системи; $A > 0$, коли робота виконується системою.

Формулювання першого закону термодинаміки:

Теплота, підведена до системи, витрачається на здійснення системою роботи проти зовнішніх сил та на зміну внутрішньої енергії системи.

Неможливо побудувати вічний двигун 1-го роду (пристрій, що виконує механічну роботу без витрати енергії).

Розглянемо застосування першого закону термодинаміки для визначення роботи, що здійснюється системою в різних термодинамічних процесах. Робота δA у загальному випадку складається із двох частин: з роботи проти сил зовнішнього тиску P , яка дорівнює PdV (ця робота пов'язана зі зміною об'єму системи V), і нетто (корисної) роботи δW , куди входять усі інші види роботи (робота проти сил хімічної спорідненості, поверхневих, електричних та інших сил)

$$\delta A = PdV + \delta W. \quad (7)$$

Якщо $\delta W = 0$, то $\delta A = PdV$. Будемо розглядати найпростіший випадок - роботу оборотного рівноважного розширення ідеального газу. Робота розширення ідеального газу дорівнює:

$$\delta A = PdV \quad \text{або} \quad A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (8)$$

Ізохорний процес ($V = \text{const}$; $dV = 0$).

Оскільки робота розширення дорівнює добутку тиску на зміну об'єму, для ізохорного процесу одержуємо:

$$\delta A = PdV = 0 \quad \text{або} \quad A = P\Delta V = 0 \quad (9)$$

Ізотермічний процес ($T = \text{const}$).

З рівняння стану одного моль ідеального газу $PV = RT$ одержуємо:

$$P = \frac{RT}{V}. \quad (10)$$

Звідси:

$$\delta A = PdV = RT \frac{dV}{V} \quad (11)$$

Проінтегрував вираз (11) від V_1 до V_2 , одержимо

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (12)$$

Ізобарний процес ($P = \text{const}$).

В ізобарному процесі робота ідеального газу проти зовнішнього тиску дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) \quad (13)$$

Застосуємо для виразу (13) рівняння стану 1 моля ідеального газу:

$$PV_2 = RT_2, \quad PV_1 = RT_1 \quad (14)$$

При підстановці цих значень у вираз (14) одержимо:

$$A = R(T_2 - T_1) \quad (15)$$

Адіабатичний процес ($Q = 0$).

В адіабатичному процесі робота розширення відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії ідеального газу (охолодження газу):

$$-dU = \delta A \quad (16)$$

Для адіабатичних процесів в ідеальних газах:

$$dU = C_V dT \quad (17)$$

Звідси:

$$A = -\int_1^2 dU = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT, \quad (18)$$

де C_V – ізохорна теплоємність.

У випадку, якщо C_V не залежить від температури (що справедливо для багатьох реальних газів), робота, здійснена газом при його адіабатичному розширенні, прямо пропорційна різниці температур:

$$A = -C_V \Delta T \quad (19)$$

Підставляючи отримані вирази для роботи різних процесів у рівняння (6), для теплових ефектів цих процесів одержимо:

$$Q_V = \Delta U \quad (20)$$

$$Q_T = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (21)$$

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V \quad (22)$$

У рівнянні (22) згрупуємо змінні з однаковими індексами. Одержуємо:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (23)$$

Величину тотожно рівну сумі внутрішньої енергії й добутку тиску на об'єм позначили як нову функцію стану системи – ентальпію

$$H = U + PV . \quad (24)$$

Тоді вираз (23) можна записати:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H . \quad (25)$$

Таким чином, тепловий ефект ізобарного процесу дорівнює зміні ентальпії системи.

3. ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

3.1. Термохімія. Закон Гесса

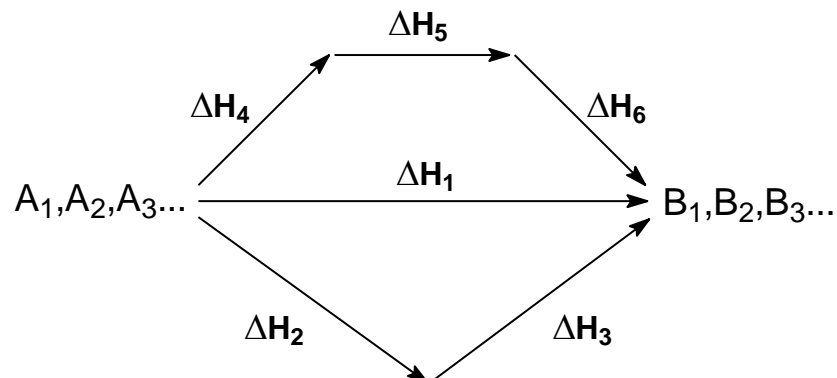
Як відомо, більшість хімічних реакцій супроводжується виділенням (екзотермічні реакції) або поглинанням (ендотермічні реакції) теплоти. Тепловий ефект хімічної реакції – кількість теплоти, що виділилася або поглинулася під час реакції. Перший закон термодинаміки дає можливість розрахувати тепловий ефект хімічної реакції при різних умовах її проведення.

Теплові ефекти, що супроводжують протікання хімічних реакцій, є предметом вивчення одного з розділів хімічної термодинаміки – *термохімії*. В термохімії прийнята система знаків протилежна системі знаків в термодинаміці.

Основним законом термохімії є закон Гесса, що є окремим випадком першого закону термодинаміки:

Тепловий ефект хімічної реакції, проведеної в ізобарно-ізоермічних або ізохорно-ізоермічних умовах, залежить тільки від природи вихідних речовин і продуктів реакції, не залежить від характеру і числа проміжних стадій й дорівнює сумі теплових ефектів цих стадій.

Розглянемо деякий узагальнений хімічний процес перетворення вихідних речовин $A_1, A_2, A_3 \dots$ у продукти реакції $B_1, B_2, B_3 \dots$, що може бути здійснений різними шляхами в одну або кілька стадій:



Відповідно до закону Гесса, теплові ефекти всіх цих реакцій зв'язані наступним співвідношенням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 . \quad (26)$$

Визначимо деякі поняття, які використовують в термохімії.

Теплота утворення речовини – тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини з простих. Теплоти утворення простих речовин приймаються рівними нулю. Теплоти утворення записуються $\Delta_f H$.

Теплота згоряння речовини – тепловий ефект реакції окислення 1 моль речовини в надлишку кисню до утворення вищих стійких оксидів. Теплоти згоряння записуються $\Delta_c H$.

Теплота розчинення – тепловий ефект процесу розчинення 1 моль речовини в нескінченно великій кількості розчинника. Теплота розчинення складається із двох складових: теплоти руйнування кристалічної ґратки і теплоти сольватації:

$$\Delta H_{роз} = \Delta H_{кр} + \Delta H_{сольв} \quad (27)$$

Оскільки $\Delta H_{кр}$ завжди позитивна (на руйнування кристалічних ґраток необхідно затратити енергію), а $\Delta H_{сольв}$ завжди негативна, знак $\Delta H_{роз}$ визначається співвідношенням абсолютних величин $\Delta H_{кр}$ і $\Delta H_{сольв}$:

$$\Delta H_{роз} = |\Delta H_{кр}| - |\Delta H_{сольв}| \quad (28)$$

Інтегральна теплота розчинення ΔH_m – кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини в такій кількості розчинника, щоб вийшов розчин концентрації m .

Практичне значення закону Гесса полягає в тому, що він дозволяє розраховувати теплові ефекти кінцевих хімічних процесів за тепловими ефектами їх проміжних стадій. У термохімічних розрахунках звичайно використовують наслідки зі закону Гесса:

1. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот утворення продуктів реакції й вихідних речовин, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta_r H = \sum_{\text{прод}} n_\gamma \Delta_f H - \sum_{\text{вих}} n_i \Delta_f H . \quad (29)$$

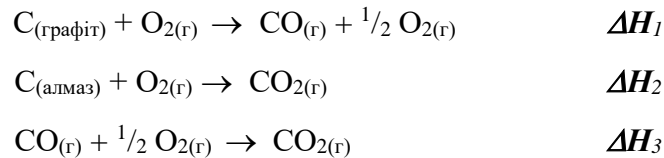
2. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот згоряння вихідних речовин і продуктів реакції, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta_r H = \sum_{\text{вих}} n_i \Delta_c H - \sum_{\text{прод}} n_\gamma \Delta_c H . \quad (30)$$

3. Тепловий ефект розкладу якої-небудь хімічної сполуки дорівнює за абсолютною величиною і протилежний за знаком тепловому ефекту утворення цієї сполуки.

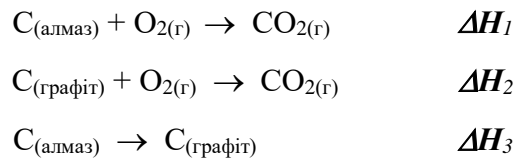
$$\Delta H_{\text{розкл}} = -\Delta H_{\text{утв}} \quad (31)$$

4. Для двох реакцій, що мають однакові вихідні, але різні кінцеві стани, різниця теплових ефектів являє собою тепловий ефект переходу з одного кінцевого стану в інший.



$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 \quad (32)$$

5. Для двох реакцій, що мають однакові кінцеві, але різні вихідні стани, різниця теплових ефектів являє собою тепловий ефект переходу з одного вихідного стану в інший.



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (33)$$

Величини теплових ефектів хімічних реакцій залежать від умов, у яких проводяться реакції. Тому для співвідношення теплових ефектів реакцій їх табличні значення відносять до стандартних умов - температурі 298 К и тиску 101325 Па (760 мм. рт. ст.; 1 атм.); величини теплових ефектів за даних умов називають стандартними тепловими ефектами – ΔH_{298}^0 , ΔU_{298}^0 , теплоти утворення та згоряння речовин в стандартних умовах записують відповідно $\Delta_f H_{298}^0$ та $\Delta_c H_{298}^0$

Як приклад розглянемо розрахунок теплового ефекту реакції утворення сульфату алюмінію з α -корунду за стандартними теплотами утворення речовин.

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 3\text{SO}_{3(\text{г})} &= \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{кр})}; \Delta_r H_{298}^0 \text{ -?} \\ \Delta_r H_{298}^0 &= [1 \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)] - [1 \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{SO}_3)] \\ \Delta_r H^0 &= 1 \text{ моль} \cdot \left(-34340 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) - \left[1 \text{ моль} \cdot \left(-16750 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) + 3 \text{ моль} \cdot \left(-395,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) \right] \\ &= -573,1 \text{ кДж} \end{aligned}$$

3.2 Теплоємність речовин. Середня, істинна, ізобарна та ізохорна теплоємність

Здатність систем поглинати і виділяти тепло тісно зв'язана з їх теплоємністю. Визначення теплоємності системи є найважливішим етапом будь-якого термодинамічного вивчення системи.

Теплоємністю називають кількість тепла, яке необхідно надати тілу, щоб нагріти його на один градус. Під питомою теплоємністю розуміють кількість тепла, необхідне для нагрівання на один градус одного кілограма (кг) або грама (г) речовини, під молярною – одного моль. Таким чином, розмірність теплоємності Дж/(кг·К), Дж/(моль·К). Оскільки теплоємність залежить від температури (із збільшенням температури вона збільшується), то розрізняють середню теплоємність \bar{C} (в інтервалі температур від T_1 до T_2) та істинну C (при температурі T). Середня теплоємність:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}, \quad (34)$$

де Q – кількість тепла, яке необхідно надати системі, щоб нагріти її від температури T_1 до температури T_2 .

Істинна теплоємність:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (35)$$

де $\frac{\delta Q}{dT}$ – відношення нескінченно малої кількості теплоти, наданої 1 моль речовини, до зміни температури. Інтегруючи рівняння (35) від T_1 до T_2 , отримаємо:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT, \quad (36)$$

Підставив значення Q із рівняння (36) в рівняння (34), отримаємо:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT, \quad (37)$$

Теплоємність речовин визначають або при постійному тиску, або при постійному об'ємі. У зв'язку з цим розрізняють теплоємності при постійному тиску – C_p і при постійному об'ємі – C_v . Першу називають ізобарною теплоємністю, а другу – ізохорною. Якщо система нагрівається при постійному об'ємі, то $PdV = 0$ і рівняння першого начала термодинаміки приймає вигляд:

$$\delta Q = dU. \quad (38)$$

Звідси

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (39)$$

або, що теж саме,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (40)$$

Якщо система нагрівається при постійному тиску, то

$$\delta Q = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U + PV). \quad (41)$$

Нагадаємо, що величину $(U + PV)$ в термодинаміці позначають літерою H і називають ентальпією системи. Ентальпія дорівнює сумі внутрішньої енергії системи (U) і роботи розширення (PV), тому її часто називають енергією розширеної системи. Поняття “ентальпія” введено в термодинаміку для зручності термодинамічних обчислень. Звідси:

$$\delta Q = dH, \quad (42)$$

$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad (43)$$

або, що те ж саме,

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (44)$$

Теплоємність при постійному тиску C_P завжди більша, ніж теплоємність при постійному об’ємі C_V . Це пояснюється тим, що нагрівання при постійному тиску і змінному об’ємі супроводжується роботою розширення проти сил зовнішнього тиску (при нагріванні при постійному об’ємі теплота витрачається тільки на збільшення внутрішньої енергії тіла). Зв’язок між C_P і C_V надається рівнянням Майєра:

$$C_P - C_V = R. \quad (45)$$

Рівняння відоме в термодинаміці як рівняння Майєра. Згідно цьому рівнянню ізобарна теплоємність одного моль ідеального газу більше ізохорної на універсальну газову сталу R .

3.3 Залежність теплового ефекту реакції від температури. Рівняння Кірхгофа

У загальному випадку тепловий ефект хімічної реакції залежить від температури й тиску, при яких проводиться реакція. Впливом тиску на величину теплового ефекту хімічної реакції звичайно нехтують; вплив температури на величину теплового ефекту визначається за рівнянням Кірхгофа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (46)$$

де ΔH_{T_1} та ΔH_{T_2} – теплові ефекти реакції при температурах T_1 та T_2 ; ΔC_p – зміна ізобарної теплоємності речовини в ході реакції.

Якщо вважати ΔC_p незалежною від температури, рівняння (32) приймає вид:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1). \quad (47)$$

Оскільки звичайно відомі табличні значення стандартних теплових ефектів ΔH_{298}^0 , перепишемо рівняння (33) для стандартних умов:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298). \quad (48)$$

Для більш точних розрахунків необхідно враховувати залежність молярних теплоємностей від температури. Оскільки теорія теплоємності до цього часу остаточно не розроблена, для опису температурної залежності теплоємностей речовин використовуються емпіричні формули, що представляють теплоємності у вигляді:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (49)$$

де a , b , c – емпіричні константи.

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots \quad (50)$$

4. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки встановлює існування у кожній системі однозначної функції стану – внутрішньої енергії U , яка не змінюється при будь-яких процесах, що відбуваються всередині термодинамічно замкненої ізольованої системи. Другий закон термодинаміки встановлює існування у кожній системі другої однозначної функції стану системи – ентропії S , яка при будь-яких самодовільних (необоротних) процесах всередині термодинамічно замкненої системи завжди збільшується, а при рівноважних (оборотних) – не змінюється. Таким чином, якщо перший закон термодинаміки являє собою закон про внутрішню енергію системи, то другий являє собою закон про ентропію.

Другий закон термодинаміки має декілька формулювань, які наведені нижче:

Ломоносов (1747) і Клаузіус (1850): “Теплота не може переходити самодовільно від тіла з нижчою температурою до тіла з вищою температурою”.

Томсон (1850): “Якщо деяка кількість тепла переходить від тіла більш нагрітого до тіла менш нагрітого, то ніколи ця кількість тепла не може бути націло перетворена в роботу, частина завжди залишається у вигляді тепла”.

Планк (1879): “Неможливо збудувати періодично функціонуючу машину, яка не виробляє нічого, крім підняття вантажу і охолодження теплового резервуару”.

Другий закон термодинаміки відкидає можливість створення вічного двигуна другого роду, під яким мається на увазі пристрій, який повністю перетворює теплоту у роботу (в кожному пристрої частина теплоти, яка передана робочому тілу, переходить до другого тіла (холодильника), яке має більш низьку температуру).

Другий закон термодинаміки історично пов’язують з ім’ям Клаузіуса, який одним з перших сформулював цей закон та проаналізував його (1850 р.). До цього відкриття Клаузіус прийшов внаслідок всебічного вивчення робіт Саді Карно. При аналізі роботи теплових машин Карно показав, що коефіцієнт корисної дії (ККД) не залежить від робочої речовини машини, а визначається тільки різницею температур тіл, між якими здійснюється перенос «теплороду».

Клаузіус показав, що теорема Карно може бути доведена, якщо ввести положення (у вигляді постулату): «Теплота не може самодовільно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого». Тут головний сенс твердження полягає у слові «самодовільно».

Розглянемо теплову машину, що перетворює теплоту в роботу (рис. 1):

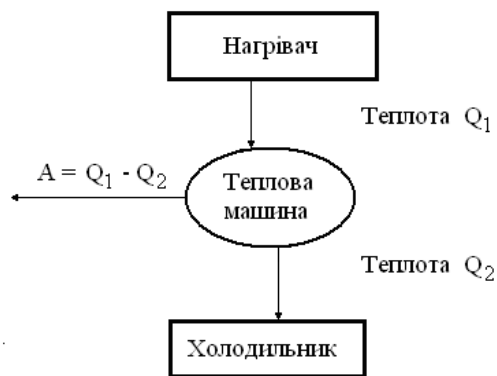


Рис. 1. Схема перетворення теплоти в роботу.

Теплова машина буде джерелом роботи, якщо робоче тіло бере участь у круговому процесі між нагрівачем та холодильником, що мають різну температуру. Можна записати таке співвідношення:

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (51)$$

де Q_1 – кількість теплоти, яка взята у нагрівача (тепловіддавача) з температурою T_1 ; Q_2 – кількість теплоти, що віддається холодильнику (теплоприймачу) з температурою T_2 ; $Q_1 - Q_2 = A$ дорівнює роботі, що здійснюється робочим тілом машини.

Співвідношення (51) справедливе для оборотних процесів. У випадку необоротних процесів робота, що здійснюється системою, менша від роботи, яка здійснюється за оборотних умов: $A_{необор} < A_{обор}$. Для необоротних процесів співвідношення (51) необхідно замінити на нерівність

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (52)$$

У загальному випадку для будь-яких процесів можна записати

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (53)$$

Співвідношення (53) є однією з форм математичного запису другого закону термодинаміки.

Рівняння (51) можна записати у вигляді:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (54)$$

Відношення кількості переданої теплоти до температури нагрівача (тепловіддавача) або холодильника (теплоприймача) має назву *приведеної теплоти*.

Формула (54) означає, що при здійсненні циклу Карно приведені теплоти в процесах ізотермічного розширення та стиску однакові.

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (55)$$

При безперервній зміні стану тіла можна вважати, що воно вступає в теплообмін з безперервним рядом нагрівачів (тепловіддавачів) та холодильників (теплоприймачів) з температурою, що безперервно змінюється. Кожний з цих нагрівачів або холодильників віддає працюючому тілу або отримує від нього нескінченно малу кількість теплоти δQ . Тоді підсумовування можна замінити інтегруванням по колу і записати:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (56)$$

Знак \oint означає інтеграл по замкненому контуру і підкреслює повернення робочого тіла до початкового стану. Співвідношення (56) має назву «рівності Клаузіуса».

Математичний аналіз рівності (56) показує, що повинна існувати деяка функція, зміна якої не залежить від шляху процесу, тобто вона повинна мати властивості функції стану системи:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (57)$$

Ця функція « S » була введена Клаузіусом і дістала назву *ентропії*. У необоротних процесах при $Q_{\text{необор}} < Q_{\text{обор}}$:

$$\oint \frac{Q_{\text{необор}}}{T} < 0 \quad (58)$$

або

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T}.$$

У загальному випадку для будь-яких процесів можна записати

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (59)$$

Співвідношення (59) є загальним математичним виразом другого закону термодинаміки і має назву *нерівність Клаузіуса*.

Розглянемо ізольовану систему, для якої $\delta Q = 0$, а тому має бути справедливим вираз

$$dS > 0 \text{ або } \Delta S > 0. \quad (60)$$

У випадку адіабатичних процесів, що протікають оборотно, $\Delta S = 0$, а що протікають необоротно – $\Delta S > 0$.

Таким чином, із величини зміни ентропії можна зробити висновок про те, чи буде процес протікати самодовільно за адіабатичних умов, а саме:

якщо $\Delta S > 0$, буде;

якщо $\Delta S < 0$, не буде;

якщо $\Delta S = 0$, у системі настає рівновага, тобто ми маємо справу з оборотним процесом.

4.1. Фізичний зміст ентропії

Для з'ясування фізичного змісту ентропії зробимо аналіз її з трьох точок зору: термодинамічної, молекулярно-кінетичної та статистичної.

Згідно з першою точкою зору, і теплота, і робота як форми передачі енергії можуть бути представлені добутком двох множників: фактора інтенсивності і зміни фактора ємності. У випадку, наприклад, роботи розширення ідеального газу ($\delta A = PdV$) фактором інтенсивності є тиск, фактором ємності – об'єм. Система перебуває у стані рівноваги, якщо в

усіх її частинах фактори інтенсивності мають однакові значення. Якщо вони різняться, відбувається їх вирівнювання за рахунок зміни фактора ємності. Процес вирівнювання тиску, таким чином, є результатом зміни об'єму.

Аналогічно, представлення δQ у вигляді множників TdS означає, що процес вирівнювання температури повинен супроводжуватися зміною деякого фактора ємності, роль якого виконує ентропія.

Згідно молекулярно-кінетичних уявлень, ентропія – міра безладного руху молекул. Така точка зору дозволяє швидко та якісно оцінити зміну ентропії. Наприклад, з цих позицій, відповідь на запитання, що відбувається з ентропією при нагріванні тіла (або охолодженні), не викликає особливих утруднень. При нагріванні ентропія зростає, оскільки збільшується хаотичність руху молекул. Те ж саме має місце в процесах плавлення, випаровування різних речовин та розширення газів.

У статистичному підході аналізу підлягає симбатність зміни ентропії і термодинамічної ймовірності. Будь-який стан системи характеризується певною сукупністю значень тиску, температури та об'єму, або як кажуть, макростан системи, який може бути реалізований значним числом мікростанів, які ми не можемо розрізнити. Для опису мікростану необхідні відомості про положення кожної молекули в просторі та розподіл енергії між ними.

Ймовірність кожного макростану пропорційна числу мікростанів, за допомогою яких воно може бути реалізоване. Це число мікростанів має назву *термодинамічної ймовірності* W . Воно характеризує міру ймовірності стану системи. За фізичним змістом термодинамічна ймовірність більше за одиницю або дорівнює їй (макростану відповідає єдиний мікростан).

Больцман висунув гіпотезу, згідно з якою у самодовільних процесах кінцевий стан більш імовірний, ніж початковий, тому він повинен бути реалізований більшим числом мікростанів, ніж початковий. З іншого боку, самодовільний процес в ізольованій системі, як відомо, супроводжується зростанням ентропії. Зв'язок між ентропією та термодинамічною ймовірністю надається у вигляді рівняння Больцмана:

$$S = k_0 \ln W, \quad (61)$$

де $k_0 = \frac{R}{N_A}$ – стала Больцмана ($k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹).

Співвідношення (61) показує, що збільшення ентропії відповідає переходу до стану з більшою термодинамічною ймовірністю.

Виходячи з формули Больцмана, Планк (1912) постулював, що кристалічні тіла мають найменшу термодинамічну ймовірність при температурі $T = 0$. За Планком, при $T = 0$,

$W = 1$ і $S = 0$ (даному макростану відповідає один мікростан, оскільки положення мікрочастин строго фіксовано). Постулат Планка часто називають третім законом термодинаміки. Він робить принципово можливим обчислення абсолютних значень ентропій систем.

4.2. Обчислення зміни ентропії

Розглянемо, як обчислюється зміна ентропії для процесів, що перебігають при постійному тиску ($P = const$). У цьому випадку $\delta Q = C_p dT$, а це означає, що

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}. \quad (62)$$

Інтегруючи рівняння (62), матимемо

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T},$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \quad (63)$$

Де S_2 та S_1 - ентропія системи при температурі T_2 та T_1 відповідно.

Щоб обчислити інтеграл, необхідно знати рівняння залежності ізобарної теплоємності від температури для всього інтервалу температур від T_1 до T_2 . У випадку, коли $C_p = const$, як це має місце, наприклад, для ідеальних газів, рівняння (62) спрощується:

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

або

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (64)$$

В отриманих рівняннях під T_1 розуміють будь-яку температуру, що є меншою за T_2 , ентропія при абсолютному нулі дорівнює нулю. Отже при $T_1 = 0$ К, коли T_2 дорівнює T , маємо

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (65)$$

Якщо процес протікає при постійному об'ємі ($V = const$),

$$\delta Q = C_v dT \quad \text{і} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v dT}{T}.$$

Після інтегрування дістанемо

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} \quad (66)$$

Якщо $C_V = const$,

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (67)$$

або за умов $T_1 = 0$, $T_2 = T$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_V dT}{T}. \quad (68)$$

В умовах ізотермічного процесу ($T = const$) для обчислення зміни ентропії слід користуватися узагальненим рівнянням I та II законів термодинаміки:

$$TdS = dU + PdV. \quad (69)$$

При $T = const$ $dU = 0$, і узагальнене рівняння можна записати так:

$$TdS = PdV.$$

Оскільки $P = \frac{RT}{V}$,

$$TdS = \frac{RT}{V} dV \quad \text{і} \quad dS = R \frac{dV}{V}.$$

Після інтегрування

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (70)$$

Використовуючи закон Бойля-Маріотта ($P_1 V_1 = P_2 V_2$), запишемо іншу формулу для обчислення зміни ентропії:

$$\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (71)$$

Оскільки для фазових переходів I роду в ізотермічних оборотних процесах $T = const$, а $Q = \Delta H_{\text{фаз.переходу}}$, зміна ентропії при агрегатному перетворенні, що має назву ентропії перетворення, розраховується за рівнянням

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фаз.переходу}}}{T_{\text{фаз.переходу}}}. \quad (72)$$

Обчислення абсолютного значення ентропії стало можливим після того, як Планк сформулював постулат, який має тепер назву III закону термодинаміки, як було сказано вище.

Можливість визначення абсолютних ентропій чистих речовин дозволяє знайти зміну ентропії ΔS при перебіганні реакції. Ця величина дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції та сумою ентропій початкових речовин (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів):

$$\Delta_r S = \sum_i n_i S_{\text{прод.}} - \sum_j n_j S_{\text{поч. реч.}} \quad (73)$$

4.3. Термодинамічні характеристичні функції – енергія Гіббса та енергія

Гельмгольца

Згідно I закону термодинаміки:

$$\delta Q = \delta A + dU \quad , \quad (75)$$

А згідно II закону термодинаміки:

$$\delta Q = TdS \quad . \quad (76)$$

Узагальнене рівняння I та II законів термодинаміки:

$$TdS = \delta A + dU \quad (77)$$

Враховуючи рівняння 7, для оборотного процесу узагальнене рівняння I та II законів термодинаміки:

$$\delta W = TdS - dU - PdV \quad .$$

Розглянемо дві умови, що зустрічаються найчастіше:

1) $V, T = \text{const}$

$$\delta W_{V,T} = -d(U - TS), \quad (78)$$

$$W_{V,T} = -\Delta F, \quad (79)$$

де

$$F = U - TS; \quad (80)$$

2) $P, T = \text{const}$

$$\delta W_{P,T} = -d(U + PV - TS), \quad (81)$$

$$W_{P,T} = -\Delta G, \quad (82)$$

де

$$G = H - TS \quad . \quad (83)$$

Таким чином, величина $-\Delta F$ дорівнює максимальній роботі проти зовнішніх сил, зв'язаних зі зміною об'єму, а величина $-\Delta G$ дорівнює максимально корисній роботі проти зовнішніх сил (сил хімічної спорідненості, електричних, поверхневих сил, тощо).

Функція F була введена Гельмгольцем у 1882 р. і тому отримала назву *функції Гельмгольца* або вільної енергії Гельмгольца. Вона була названа так тому, що в оборотних ізотермічних переходах робота визначається не різницею внутрішніх енергій, а різницею «вільних енергій» системи у двох станах, між якими здійснюється перехід. Згідно з цим величина TS отримала назву *зв'язаної енергії*. Таким чином, внутрішня енергія складається з суми «вільної» та «зв'язаної» енергій.

Функція G була введена Гібсом у 1875 р. й аналогічно має назву *функції Гібса*, або вільної енергії Гібса.

Функції F та G називають ще *ізохорно-ізотермічним* та *ізобарно-ізотермічним потенціалами* відповідно. Величини F та G являють собою функції стану системи; їх зміна не залежить від шляху процесу. Відповідно до цього значення максимально корисної роботи також не залежить від шляху процесу.

При вивченні цих величин слід звернути увагу на те, що вони можуть виконувати роль, по-перше, термодинамічних потенціалів, по-друге, характеристичних функцій. *Характеристичною* є така функція визначеної пари незалежних змінних, за допомогою якої (або її похідних), за розглядуваними змінними, можна виразити всі термодинамічні властивості системи. Такі властивості мають функції F та G , якщо незалежними змінними обрані V, T в першому випадку та P, T – у другому, а саме $F=f(T, V)$ та $G=f(T, P)$.

Зміни термодинамічних потенціалів ΔF та ΔG можуть бути обрані як критерій самодовільного протікання процесу в неізольованій системі; причому в самодовільних процесах значення ΔF та ΔG менше нуля. Умовою рівноваги термодинамічної системи є умова мінімуму цих значень, тобто рівність нулю значень ΔF та ΔG .

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Робота 1. КАЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ ТЕПЛОТИ РОЗЧИНЕННЯ НЕОРГАНІЧНОЇ СОЛІ.

Мета роботи: Визначити постійну калориметра (теплоємність калориметричної системи) і молярну теплоту розчинення солі у воді. Розрахувати молярну теплоту гідратоутворення за теплотами розчинення безводної солі та кристалогідрату.

В якості калориметра застосовується посудина Дьюара, для вимірів відносної температури використовується метастатичний термометр Бекмана (точність порядку 10^{-3} К). Особливість пристрою термометра складається у можливості регулювати кількість ртуті в основному (нижньому) резервуарі відповідно до області вимірів, використовуючи для цього запасний (верхній) резервуар.

Тепловий ефект процесу визначають за рівнянням:

$$\Delta H = K \cdot \Delta t, \quad (1)$$

де ΔH – загальний тепловий ефект проведеного в калориметрі процесу; Δt – зміна температури в результаті процесу; K – теплоємність калориметричної системи (постійна калориметра).

1.1. Визначення постійної калориметра.

Постійну калориметра визначають, проводячи в калориметрі процес, тепловий ефект якого точно відомий. У нашому випадку як еталон використовується процес розчинення у воді хімічно чистого хлориду калію.

На аналітичних вагах зважують 7,45 г розтертого в ступці хлориду калію. У посудину Дьюара наливають 1 л дистильованої води (залежністю густини води від температури можна знехтувати). Закривши посудину пробкою з мішалкою та термометром, вичікують близько 10 хв для зрівняння температури всіх частин калориметра.

Включивши секундомір і рівномірно помішуючи вміст калориметра мішалкою, кожні 30 с фіксують температуру води. Після цього, не вимикаючи секундомір, швидко вносять у посудину наважку хлориду калію й інтенсивно перемішують вміст калориметра до повного розчинення солі, при цьому знімають показання термометра до встановлення постійних значень температури.

Для розрахунку зміни температури в процесі розчинення солі KCl будують на міліметровому папері графік залежності в координатах $t = f(\tau)$ (рис. 2). З рисунка бачимо, що калориметричний досвід розбивають на три періоди: попередній, головний та заключний. Попередній період – це частина досліду до початку проведення досліджуваного процесу.

Головний період – частина досліду, коли в калориметрі відбувається процес, який супроводжується виділенням або поглинанням тепла. Заключний період – заключна частина досліду, коли відбувається розподіл тепла в калориметричній системі після закінчення процесу.

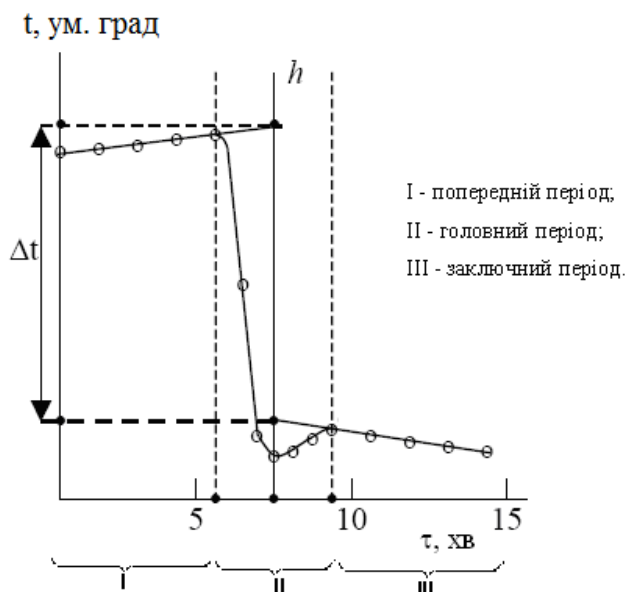


Рис. 2. Графічне визначення зміни температури в калориметричному процесі.

Проводять прямі лінії через експериментальні точки, отримані для попереднього й заключного періодів, та екстраполюють їх на середину головного періоду. Відстань між точками перетину $\Delta t = t_2 - t_1$ буде дорівнювати зміні температури в процесі розчинення хлориду калію.

Знайдені величини підставляють у формулу:

$$K = \frac{\Delta H \cdot m}{\Delta t \cdot M}, \quad (2)$$

де ΔH – інтегральна теплота розчинення солі KCl, рівна 17,55 кДж/моль; Δt – зміна температури, $^{\circ}\text{C}$; m – маса наважки хлориду калію, г; M – молярна маса хлориду калію.

Отримане значення постійної калориметра студент повідомляє викладачеві або лаборанту, якщо визначення виконане правильно, одержує завдання для другої частини роботи.

1.2. Визначення молярної теплоти розчинення солі

Для визначення молярної теплоти розчинення невідомої солі, проводиться дослід, аналогічний описаному вище, тільки замість солі KCl береться наважка невідомої солі масою

7,0 г, яку розчиняють в калориметрі 1 л води. Зміна температури Δt у ході процесу розчинення визначається графічно, постійна калориметра K визначена в попередньому досліді. За формулою (3) обчислюють величину молярної теплоти розчинення невідомої солі при температурі досліді:

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t \cdot M}{m}, \quad (3)$$

де ΔH – молярна теплота розчинення невідомої солі; Δt – зміна температури, $^{\circ}\text{C}$; m – маса наважки невідомої солі, г; M – молярна маса невідомої солі.

Отримане значення ΔH порівнюють із табличною величиною молярної теплоти розчинення й знаходять за формулою (4) відносну помилку визначення молярної теплоти розчинення $\delta(\Delta H)$:

$$\delta(\Delta H) = \frac{\Delta H_{\text{експ}} - \Delta H_{\text{теор}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \cdot 100\% . \quad (4)$$

Тут $\Delta H_{\text{експ}}$ й $\Delta H_{\text{табл}}$ – експериментально знайдена і таблична величини молярної теплоти розчинення солі відповідно.

1.3. Визначення молярної теплоти гідратування

Визначають аналогічним чином молярні теплоти розчинення мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і безводного сульфату міді CuSO_4 . Різниця теплот розчинення безводної солі й кристалогідрату буде дорівнювати теплоті гідратування:

$$\Delta H_{\text{гдр}} = \Delta H_{\text{розч}}(\text{CuSO}_4) - \Delta H_{\text{розч}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Кількості води, безводної солі й кристалогідрату необхідно підібрати таким чином, щоб концентрація CuSO_4 в обох розчинах, що утворюються, була однаковою. Для визначення теплоти розчинення кристалогідрату наважку мідного купоросу масою 17,4 г розчиняють в 1 л дистильованої води. Для визначення теплоти розчинення безводного сульфату міді в 1 л води розчиняють наважку CuSO_4 масою 10,4 г.

1.4. Обчислення граничної похибки методу

Для розрахунку граничної відносної похибки методу $\delta(\Delta H)_n$ розраховують граничні відносні похибки визначення всіх величин, які використовувались для розрахунку K і ΔH . Відносну похибку використаної для розрахунку постійної калориметра величини молярної теплоти розчинення KCl вважають зневажно малою.

У вирази (6,7) для розрахунку граничної відносної похибки і визначення постійної калориметра δK_n і теплоти розчинення $\delta(\Delta H)_n$ як додток повинна входити також і відносна похибка визначення об'єму води. Як абсолютну похибку визначення безпосередньо вимірюваних величин (об'єму, маси й температури) використовують приладову похибку виміру (ΔV_n , Δm_n та Δt_n відповідно); при цьому гранична абсолютна погрішність визначення різниці температур дорівнює подвоєній приладовій похибці термометра.

$$\delta K_n = \frac{\Delta m_n}{m_s} + \frac{2\Delta t_n}{(t_2 - t_1)_s} + \frac{\Delta V_n}{V_s}, \quad (6)$$

$$\delta(\Delta H)_n = \frac{\Delta m_n}{m} + \frac{2\Delta t_n}{(t_2 - t_1)} + \frac{\Delta V_n}{V_s} + \delta K_n = \delta m_n + \delta(\Delta t)_n + \delta K_n, \quad (7)$$

тут m_s та m – маса хлориду калію й невідомої солі відповідно; $(t_2 - t_1)_s$ й $(t_2 - t_1)$ – зміна температури в ході процесів розчинення хлориду калію й невідомої солі відповідно.

У випадку, якщо відносна помилка визначення питомої теплоти розчинення $\delta(\Delta H)$ перевищує граничну похибку методу $\delta(\Delta H)_n$, можна зробити висновок про те, що: або при виконанні виміру мали місце помилки експериментатора, або недосконала методика виконання експерименту.

Робота 2. КАЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ ТЕПЛОТИ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

Мета роботи: Визначити молярну теплоту нейтралізації лугу кислотою.

Молярну теплоту нейтралізації лугу кислотою визначають за зміною температури в процесі нейтралізації в калориметрі розчину лугу кислотою певної концентрації. Постійну калориметра (теплоємність калориметричної системи) визначають за стандартною теплотою розчинення речовини (KCl) аналогічно описаному в роботі 1.

2.1. Визначення молярної теплоти нейтралізації

У калориметр, постійна якого визначена раніше, поміщують 1 л 0,1 М розчину лугу (KOH, NaOH). Закривши посудину пробкою з мішалкою та термометром, вичікують близько 10 хв для зрівняння температури всіх частин калориметра. Включивши секундомір і рівномірно помішуючи вміст калориметра мішалкою, кожні 30 с фіксують температуру розчину, поки не встановиться постійне значення. Вливають розраховану кількість кислоти (концентрація вказується викладачем), необхідну для нейтралізації 1 л 0,1 М розчину лугу. Знімають показання термометра кожні 30 с до встановлення постійних значень. Для

розрахунку зміни температури в процесі нейтралізації будують на міліметровому папері графік залежності в координатах $t = f(\tau)$, визначають величину Δt графічно (рис. 2).

Молярну теплоту нейтралізації кислоти лугом розраховують за рівнянням (8):

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{V_k C_k}, \quad (8)$$

де K – постійна калориметра, Дж/град; V_k – об'єм розчину кислоти, л; C_k – концентрація розчину кислоти, моль/л; Δt – зміна температури.

Для обліку теплового ефекту процесу розведення, що протікає водночас із процесом нейтралізації, можна скористатися табличними даними, а потім відняти розраховане значення від теплового ефекту реакції нейтралізації, отриманого експериментально.

Отримане значення ΔH порівнюють із величиною молярної теплоти нейтралізації сильної кислоти сильним лугом, що у розведених розчинах при 25 °С становить -54,4 кДж/моль. Знаходять за формулою (9) відносну помилку визначення $\delta(\Delta H)$.

2.2. Обчислення граничної похибки методу

Розрахунок граничної відносної похибки методу $\delta(\Delta H)_n$ проводиться за рівнянням (9); величина $\delta(\Delta K)_n$ визначена раніше.

$$\delta(\Delta H)_n = \frac{\Delta V_n}{V_k} + \frac{2\Delta t_n}{t_2 - t_1} + \delta K_n = \delta V_n + \delta(\Delta t)_n + \delta K_n, \quad (9)$$

де V_k – об'єм розчину кислоти, л; Δt – зміна температури в ході процесу.

Робота 3. КАЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ ТЕПЛОТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОЇ КИСЛОТИ.

Мета роботи: Визначити теплоту дисоціації слабкої кислоти (CH₃COOH) лугом.

Слабкі електроліти – слабкі кислоти та основи в розчині дисоціюють на йони частково. При змішуванні слабкої кислоти з лугом або слабкої основи з сильною кислотою одночасно з утворенням води з йонів H^+ та OH^- протікає процес дисоціації слабкої кислоти або слабкої основи. Дисоціація протікає повністю. Оскільки при змішуванні необхідно враховувати розведення кислот, тепловий ефект змішування буде складатися з наступних теплових ефектів:

теплоти утворення води із йонів $\Delta H_{утв}$ (-54,4 кДж/моль);

теплоти дисоціації кислоти $H_{дис}$;

теплоти розведення кислоти основою $H_{розв}$.

Постійну калориметра (теплоємність калориметричної системи) визначають за стандартною теплотою розчинення речовини (КСІ) аналогічно описаному в роботі 1.

3.1. Визначення молярної теплоти змішування слабкої кислоти з лугом

Визначають теплоту змішування розчину CH_3COOH з розчином NaOH ($\Delta H_{зм}$). У калориметр, постійна якого визначена раніше, поміщають 1 л 0,1 М розчину лугу (KOH , NaOH). Закривши посудину пробкою з мішалкою та термометром, вичікують близько 10 хв для зрівняння температури всіх частин калориметра. Включивши секундомір і рівномірно помішуючи вміст калориметра мішалкою, кожні 30 с фіксують температуру розчину, поки не встановиться постійне значення. Нейтралізацію лугу проводять концентрованим розчином оцтової кислоти, об'єм якого необхідно розрахувати. Вливають розраховану кількість кислоти необхідну для нейтралізації лугу (об'єм 1л, концентрація 0,1М). Знімають показання термометра кожні 30 с до встановлення постійних значень. Для розрахунку зміни температури в процесі нейтралізації будують на міліметровому папері графік залежності в координатах $t = f(\tau)$, визначають величину Δt графічно (рис. 2). Молярну теплоту нейтралізації кислоти лугом розраховують за рівнянням (8).

3.2. Визначення молярної теплоти розведення слабкої кислоти лугом.

Для визначення теплоти розведення кислоти лугом $H_{розв}$ вливають розчин кислоти (у тому ж об'ємі, що при нейтралізації) в 1 л води. Графічним методом визначають Δt та розраховують теплоту розведення. Теплотою розведення лугу кислотою можна знехтувати, оскільки об'єм лугу значно більший за об'єм кислоти. Теплота змішування буде складатися з:

$$H_{зм} = H_{утв} + H_{розв} + H_{дис} \quad (10)$$

Розраховують теплоту дисоціації:

$$H_{дис} = H_{зм} - H_{утв} - H_{розв} \quad (11)$$

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Визначити тепловий ефект реакції $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$, якщо відомі стандартні теплоти утворення речовин, що приймають участь в реакції:

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3(m)}) = -824 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_f H_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_{3(m)}) = -1675 \text{ кДж/моль}.$$

Рішення: Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот утворення продуктів реакції й вихідних речовин, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta_r H = \sum (n_i \Delta_f H)_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta_f H)_{\text{вих}},$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= n \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_{3(m)}) - n \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3(m)}) = 1 \text{ моль} \cdot (-1675 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}) - 1 \text{ моль} \times \\ &\times (-824 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}) = -851 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Відповідь: -851 кДж .

Приклад 2. Визначити тепловий ефект реакції $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$, якщо відомі стандартні теплоти згоряння ацетилену $-1298,3 \text{ кДж/моль}$ та бензолу $-3264,2 \text{ кДж/моль}$.

Рішення: Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот згоряння вихідних речовин і продуктів реакції, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

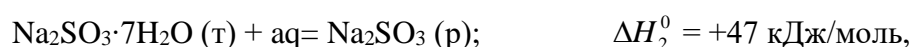
$$\Delta_r H = \sum (n_i \Delta_c H)_{\text{вих}} - \sum (n_i \Delta_c H)_{\text{прод}},$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= n \cdot \Delta_c H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{2(c)}) - n \cdot \Delta_c H_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{6(p)}) = 3 \text{ моль} \cdot (-1298,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}) - 1 \text{ моль} \times \\ &\times (-3264,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}) = -630,7 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Відповідь: $-630,7 \text{ кДж}$.

Приклад 3. Визначити кількість теплоти реакції перетворення безводного сульфїту натрію в $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, якщо теплоти розчинення безводного та сьомиводного сульфїтів натрію відповідно дорівнюють: -11 та 47 кДж/моль .

Рішення: Для двох реакцій, що мають однакові кінцеві, але різні вихідні стани, різниця теплових ефектів являє собою тепловий ефект переходу з одного вихідного стану в інший.



де аq – більша кількість води.

Різниця цих двох рівнянь та теплових ефектів буде описуватися перетворенням безводної солі у кристалогідрат: $\text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{т}) + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (\text{т})$;

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -11 - 47 = -58 \text{ кДж}.$$

Відповідь: -58 кДж.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Визначити стандартну теплоту утворення етилового спирту, якщо теплоти згоряння вуглецю, водню та етилового спирту відповідно дорівнюють: $-393,51$; $-285,84$; $-1366,9$ кДж/моль.
2. Визначити кількість теплоти, що виділяється при гасінні 100 кг вапна водою за температурою 25 °С, якщо відомі стандартні теплоти утворення речовин, що приймають участь в реакції: $\Delta_f H_{298}^0(\text{CaO}_{(m)}) = -635,10$ кДж/моль; $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(p)}) = -285,84$ кДж/моль; $\Delta_f H_{298}^0(\text{Ca(OH)}_{2(m)}) = -986,20$ кДж/моль.
3. Розрахувати стандартну теплоту утворення сірковуглецю $\text{CS}_{2(p)}$, якщо відомо, що $\text{CS}_{2(p)} + 3\text{O}_{2(z)} = \text{CO}_{2(z)} + 2\text{SO}_{2(z)}$; $\Delta_r H^0 = -1075,00$ кДж; $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_{2(z)}) = -393,51$ кДж/моль; $\Delta_f H_{298}^0(\text{SO}_{2(z)}) = -296,90$ кДж/моль.
4. При розчиненні 16 г карбїду кальцію CaC_2 у воді виділяється $31,3$ кДж теплоти. Визначити стандартну теплоту утворення Ca(OH)_2 , якщо $\Delta_f H_{298}^0(\text{CaC}_{2(m)}) = -62,70$ кДж/моль; $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(p)}) = -285,84$ кДж/моль.
5. Розрахувати ΔH_{298}^0 та ΔU_{298}^0 для системи $2\text{Cl}_{2(z)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(z)} = 4\text{HCl}_{(z)} + \text{O}_{2(z)}$, якщо $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(z)}) = -241,84$ кДж/моль; $\Delta_f H_{298}^0(\text{HCl}_{(z)}) = 92,30$ кДж/моль.
6. Визначити зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 250 г води при 20 °С, припустивши, що пари води підкоряються законам ідеальних газів. Об'ємом рідини в порівнянні з об'ємом пари знехтувати. Питома теплота пароутворення води дорівнює 2451 Дж/г.
7. Розрахувати теплові ефекти хімічних реакцій у розчинах при 25 °С за стандартними теплотами утворення хімічних сполук.

№ задачі	Термохімічне рівняння реакції
1	$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} = 6H_2O_{(g)} + 4NO_{(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
2	$4Mg(NO_3)_{2(m)} = 2MgO_{(m)} + 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
3	$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
4	$2NaHCO_{3(m)} = Na_2CO_{3(m)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
5	$CaCO_{3(m)} = CaO_{(m)} + CO_{2(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
6	$2CO_{(g)} + SO_{2(g)} = S_{(m)} + 2CO_{2(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
7	$Ca_3(PO_4)_{2(m)} + 3SiO_{2(m)} + 5C_{(m)} = 3CaSiO_{3(m)} + 2P_{(білий)(m)} + 5CO_{(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
8	$2NO_{2(g)} + O_{3(g)} = O_{2(g)} + N_2O_{5(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
9	$2AgNO_{3(m)} = 2Ag_{(m)} + 2NO_{2(g)} + O_{2(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
10	$H_{2(g)} + CO_{2(g)} = H_2O_{(g)} + CO_{(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
11	$CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} = CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
12	$CH_3OH_{(g)} + CO_{(g)} = CH_3COOH_{(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
13	$FeO_{(m)} + CO_{(g)} = Fe_{(m)} + CO_{2(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
14	$PCl_{5(m)} + H_2O_{(g)} = POCl_{3(p)} + 2HCl_{(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
15	$H_{2(g)} + HCOH_{(g)} = CH_3OH_{(g)}; \Delta_r H^0 - ?$
16	$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}; \Delta_r H^0 - ?$

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які типи термодинамічних систем вам відомі?
2. Чи можна визначити абсолютний запас внутрішньої енергії?
3. Які формулювання першого закону термодинаміки вам відомі?
4. Яку функцію стану називають ентальпією?
5. Що характеризують термодинамічні потенціали? Для вирішення яких питань вони використовуються?
6. Що таке внутрішня енергія системи?
7. Як розрахувати роботу розширення ідеального газу в основних термодинамічних процесах?
8. Сформулюйте закон Гесса і його наслідки.
9. Що таке теплоти утворення й згоряння речовин?
10. Які фактори визначають тепловий ефект при розчиненні речовини?
11. Які формулювання другого закону термодинаміки вам відомі?

ПИТАННЯ ДЛЯ ПОТОЧНОГО ТА ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ

1. Сформулюйте перший закон термодинаміки. Запишіть та проаналізуйте його математичний вираз.
2. Запишіть, як розрахувати роботу розширення ідеального газу у відомих вам процесах.
3. Сформулюйте та запишіть закон Гесса і його наслідки.
4. Виведіть залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Охарактеризуйте застосування першого закону до живих організмів та природних систем.
5. Сформулюйте другий закон термодинаміки. Запишіть та проаналізуйте його математичний вираз.
6. Надайте визначення ентропії, охарактеризуйте фізичний сенс ентропії.
7. Надайте обчислення зміни ентропії у різних процесах.
8. Охарактеризуйте умови протікання самодовільних процесів.
9. Виведіть узагальнене рівняння I та II законів термодинаміки.
10. Поясніть, що таке термодинамічні потенціали. Як вони характеризують можливість самодовільного протікання хімічних реакцій.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. – М.: МГУ, 1980. – 395 с.
2. Чанг Р. Физическая химия с применением к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662 с.
3. Практические работы по физической химии. // Под ред. К.П.Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1982. – 216 с.
4. Практикум по физической химии. // Под ред. Н.К. Воробьева, В.В. Буданова. М.: Химия, 1986. – 350 с.
5. Сазонова В.Ф., Сінькова Л.О., Менчук В.В. Збірник задач з фізичної хімії. Частина 1. Основи та застосування хімічної термодинаміки. Навчальний посібник для студентів хімічних та біологічних спеціальностей вищих навчальних закладів. – Одеса: Одеський національний університет, 2012. – 178 с.

ЗМІСТ

	Стр.
ВСТУП	3
ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ЛАБОРАТОРІЇ	4
ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ТАБЛИЦЬ ТА ГРАФІКІВ	5
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	6
ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА	6
1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕРМОДИНАМІКИ	6
2. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	8
3. ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ	12
3.1. Термохімія. Закон Гесса	12
3.2. Теплоємність речовин. Середня, істинна, ізобарна та ізохорна теплоємність	15
3.3 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Рівняння Кірхгофа	17
4. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	17
4.1. Фізичний зміст ентропії	20
4.2. Обчислення зміни ентропії	22
4.3. Термодинамічні характеристичні функції – енергія Гіббса та енергія Гельмгольца	24
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	26
Робота 1. КАЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ ТЕПЛОТИ РОЗЧИ- НЕННЯ НЕОРГАНІЧНОЇ СОЛІ	26
Робота 2. КАЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ ТЕПЛОТИ НЕЙТ- РАЛІЗАЦІЇ	29
Робота 3. КАЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ ТЕПЛОТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОЇ КИСЛОТИ	30
ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ	32
ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ	32
ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ	33
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	35
ПИТАННЯ ДЛЯ ПОТОЧНОГО ТА ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ	35
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	36

Методичні вказівки

Тимчук Алла Федорівна
Кожемяк Марина Анатоліївна
Сінькова Людмила Олександрівна

Видано в авторській редакції

Підп. до друку.....Формат 60x84/8
Друк офсетний. Папір офсетний. Умов. арк. 1,1
Тираж 50 прим.

ТОВ «Удача», Україна, Одеса, вул. Гаванна, 3