

Министерство Здравоохранения Республики Узбекистан  
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И  
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

**1-лекция:**

**Энергетика химических реакций**

Автор презентации:

Д.фарм.наук, проф. Тухтаев Х.Р.

Старший преподаватель: Жумабаев Ф.Р.

ТАШКЕНТ-2023

# ПЛАН:

## Вопросы рассматриваемое в ходе лекции:

1. Закон Гесса;
2. Внутренняя энергия;
3. Термохимические расчеты;
4. Энтальпия;
5. Энтропия;
6. Изобарно-изотермический и изохорно-изотермический потенциалы;
7. Определение направления химических реакций;

## Вопросы для самоподготовки:

### Основные законы химии:

1. Закон сохранения массы в-в;
2. Закон постоянства состава;
3. Закон кратных отношений;
4. Закон объемных отношений;
5. Газовые законы и объединенный газовый закон (*Законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля*);
6. Закон Авогадро;
7. Закон эквивалентов.

1. Оганесян, Э. Т., Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И.Щербакова, А. К. Брель ; под ред. Э. Т. Оганесяна. — М. : Юрайт, 2016. — 447 с. — Серия: Специалист.
2. Общая и неорганическая химия для фармацевтов: учебник и и практикум для СПО/ под общ.ред. В.В.Негребецкого, И.Ю.Белавина, В.П.Сергеевой.- Издательство Юрайт, 2019.-357 с.-Серия: профессиональное образование.
3. Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
4. Tuxtayev X.R., Sharipov A.T., Aminov S.N. Noorganik kimyo. Darslik. –Toshkent.: “Fan va texnologiya”,2018,560 bet.
5. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
6. Шрайвер Д., Эткинс П.. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
7. Thomas R. Gilbert - Chemistry\_ The Science in Context-Norton (2017)

## Особенности термохимических уравнений:

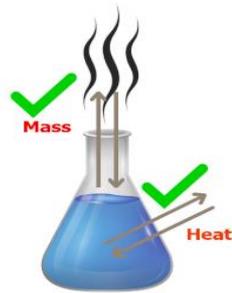
1. Уравнения записываются с учетом ТД функций состояния системы ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ).
2. Учитывается 1 моль вещества, поэтому возможны дробные коэффициенты.
3. Указываются агрегатные состояния веществ.
4. С ТХ уравнениями могут производиться обычные алгебраические действия.

Пример:  $\frac{1}{2} \text{N}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})}, \Delta H > 0.$

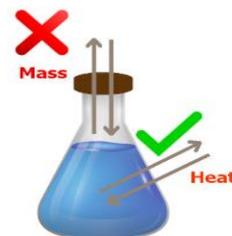
**Системой** называют тело или совокупность взаимодействующих между собой (диффузия, теплообмен, химическая реакция) тел, фактически и мысленно выделяемых из окружающей среды.

**Окружающая среда** – это все, что находится в прямом или косвенном контакте с системой.

**Thermodynamic System**



**Open system**  
Mass transfer (yes)  
Heat transfer (yes)



**Closed system**  
Mass transfer (yes)  
Heat transfer (No)



**Isolated system**  
Mass transfer (No)  
Heat transfer (No)

ENERGY and MATTER are exchanged



**OPEN SYSTEM**

Only ENERGY is exchanged



**CLOSED SYSTEM**

ENERGY and MATTER are trapped inside; No exchanges



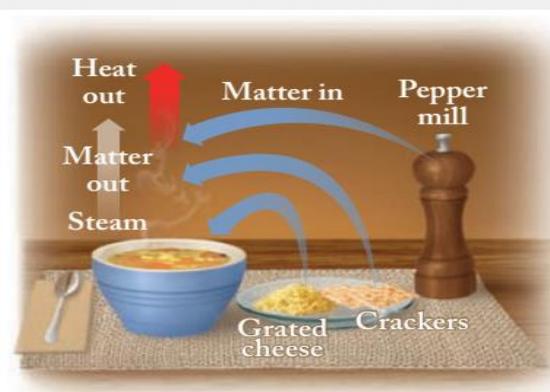
**ISOLATED SYSTEM**



(a) **Isolated system:** A thermos bottle containing hot soup with the lid screwed on tightly



(b) **Closed system:** A cup of hot soup with a lid

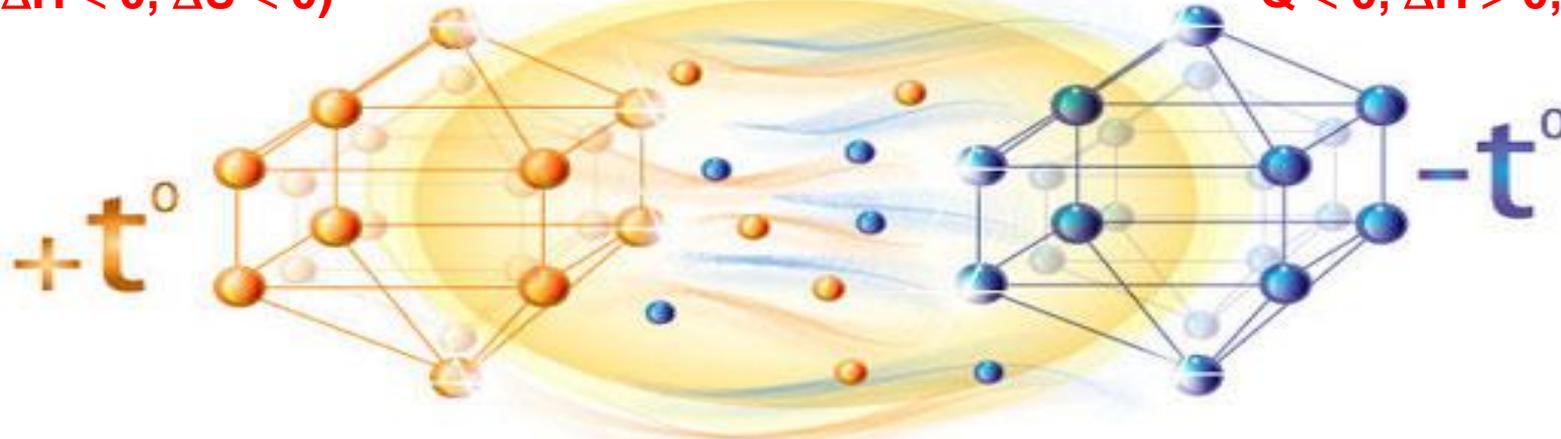


(c) **Open system:** An open cup of hot soup

Химические процессы сопровождаются выделением или поглощением теплоты (энергии).

$(Q > 0, \Delta H < 0, \Delta U < 0)$

$Q < 0, \Delta H > 0, \Delta U > 0)$

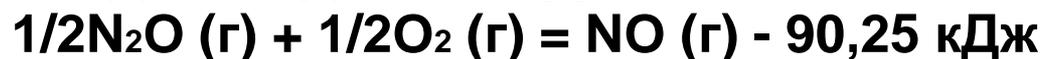
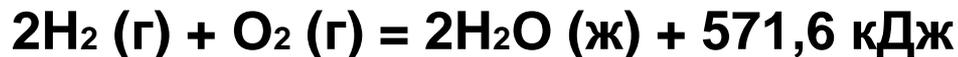


### Термохимические реакции

Количество теплоты, выделенной или поглощенной в процессе реакции называется - *тепловым эффектом*.

**Тепловой эффект химических реакций зависит от природы реагирующих веществ и их агрегатного состояния.**

Тепловые эффекты измеряются в стандартных условиях (ст.у.).  
Ст. у.  $T = 298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) и  $101,325 \text{ кПа}$ . Термохимические уравнения:



- Совокупность всех физических и химических свойств системы называют состоянием системы.
- Его характеризуют **термодинамическими параметрами**, которые бывают:
- **Интенсивными** – это такие свойства, которые не зависят от массы и которые выравниваются при контакте систем (температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал).
- Свойства системы, зависящие от массы, называют **экстенсивными** (объём, масса, теплоёмкость, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы).
- *Если в системе в течение некоторого времени изменяется хотя бы один из термодинамических параметров, то это означает протекание термодинамического процесса:*
  - **Изотермический ( $t = \text{const}$ ); Изохорический ( $V = \text{const}$ ); Изобарический ( $p = \text{const}$ ).**
    - **Функции состояния системы:**

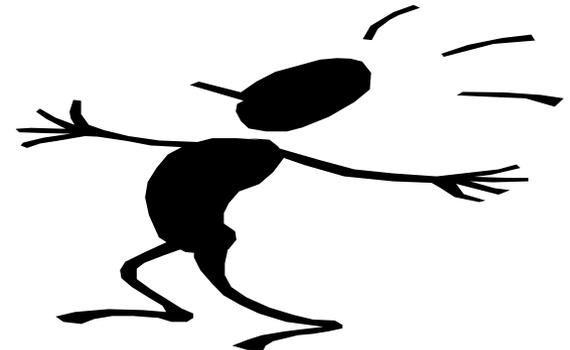
**1. Внутренняя энергия (U).**

**2. Энтальпия (H).**

**3. Энтропия (S).**

**4. Энергия Гиббса (свободная энергия) (G).**

**5. Энергия Гельмгольца (F).**



***Внутренняя энергия*** данной системы представляет собой общий запас энергии, складывающийся из поступательного и вращательного движений молекул, энергии внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергии движения электронов в атомах, энергии межъядерного и внутриядерного движения и т.п. ***Измерить  $U$  нельзя, поскольку невозможно лишить материю движения.***

Общий запас внутренней энергии системы остается постоянным до тех пор, пока отсутствует тепловой обмен с окружающей средой.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы при переходе её из одного состояния в другое равно сумме работы внешних сил  $A$  и количества теплоты  $Q$ , переданного системе:  **$\Delta U = A + Q$**

# Химические процессы протекают: ( $V=\text{const}$ ; $T=\text{const}$ или $P=\text{const}$ ).

Первый закон термодинамики: сообщенное системе количество теплоты расходуется на совершение системой работы против внешних сил и изменение внутренней энергии системы.

$$\Delta Q = (Q_2 - Q_1) = \Delta U + A \quad \Delta U = U_2 - U_1$$

$$A = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = \\ = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1$$

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

$$H = U + PV \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$\Delta H$  – называется энтальпией.

Энтальпия - это энергия расширения системы.

На основе первого закона термодинамики при постоянном давлении ( $P=\text{const}$ ), тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии.



Если процесс происходит при постоянном объеме ( $V=const$ ), то тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии:

$$Q_v = \Delta U + A = U_2 - U_1 + A \quad A=0$$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad Q_v = \Delta U$$

$$Q_p - Q_v = P\Delta V$$

Разность тепловых эффектов при постоянном давлении и объеме равно работе расширения газа.  $P\Delta V = \Delta nRT$

$\Delta n$  – изменение количества участников реакции в виде газа (в молях).

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT \text{ или } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

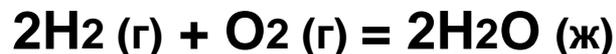
$$\text{Если } \Delta n=0, \text{ то } \Delta H = \Delta U$$

Если в химических реакциях участвуют твердые вещества или жидкости, то  $\Delta n$  не учитывается.

$\Delta n$ -стехиометрическое изменение коэффициентов реакции.

Рассчитайте теплового эффекта жидкой воды?

$$\text{При } 298 \text{ К } Q_v = -284,2 \text{ кДж/моль} = \Delta U.$$

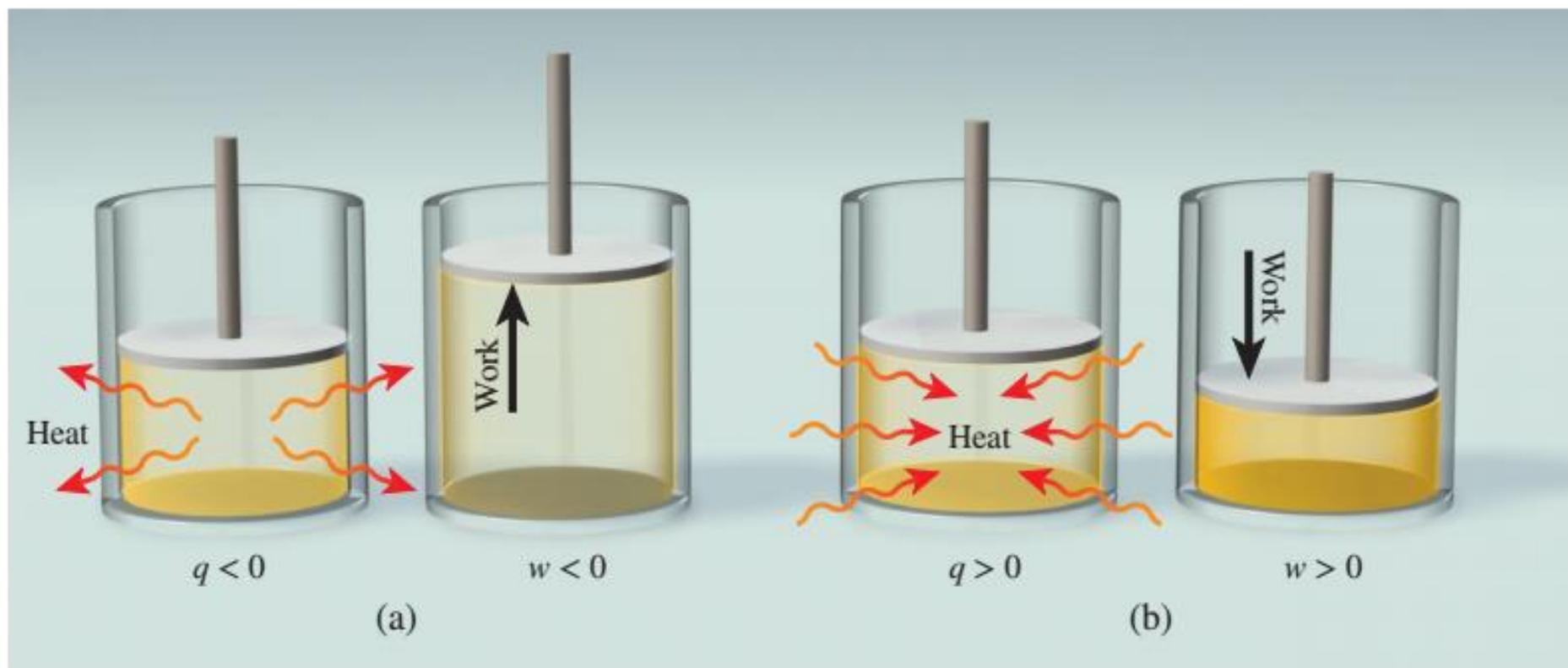


$$\Delta n = \sum n_{\text{продукты}} - \sum n_{\text{исходные вещества}} = 0 - 3 = -3$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = -284,2 - 3 \cdot 8,314 \cdot 298 = -284,2 - 7,4 = -291,6 \text{ кДж/моль.}$$

**TABLE 5.1****Sign Conventions for Heat ( $q$ ) and Work ( $w$ )**

Process	Sign
Heat absorbed by the system (endothermic process)	$q$ is positive
Heat released by the system (exothermic process)	$q$ is negative
Work done on the system by the surroundings (e.g., a volume decrease)	$w$ is positive
Work done by the system on the surroundings (e.g., a volume increase)	$w$ is negative



## Закон Гесса (1841 г.):

Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.



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

$\Delta H_3$  можно найти на основе закона Гесса:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -396,0 - (-110,5) = -285,5$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -396,0 - (-285,5) = -110,5$$

# Термохимические расчеты

Под теплотой образования (энтальпии) понимают тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при ст. условиях. (напр. графит, ромб сера, белый фосфор, кр. йод и др.). Обозн. ( $\Delta H^{\circ}_f, 298$ ). f-от англ. “formation” – образование.

*Для простых веществ стандартная энтальпия образования = 0.*

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{простых веществ}) = 0$$

Под теплотой сгорания (энтальпии) понимают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества в избытке кислорода до высших оксидов. Обозн. ( $\Delta H^{\circ}_c, 298$ ). c-от англ. “combustion” – сжигание

**Стандартные энтальпии образования простых в-в равно нулю (газ O<sub>2</sub>, ж Br<sub>2</sub>, крист. йода, ромб. S, графит).**



$$\Delta H^\circ_{f, 298} = - 285,3 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^\circ_{f, 298} = - 241,8 \text{ кДж/моль}$$

**На основе з. Гесса: Для расчета теплового эффекта **образования** хим. реакции в с. у. от суммы тепловых эффектов продуктов реакции надо отнять суммы тепловых эффектов исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.**



$$\Delta H^\circ_{\text{реакция}} = \sum \Delta H^\circ_{f, 298} \text{продукты} - \sum \Delta H^\circ_{f, 298} \text{исход.в-ва}$$

1- таблица. Значения теплота образования некоторых в-в ( $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ )

Вещества	$\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ кДж/моль	Вещества	$\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ кДж/моль
Al (г)	326,3	H <sub>2</sub> O (ж)	-285,3
Al <sup>3+</sup> (ж)	-530,	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-814,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1676,0	K <sup>+</sup> (ж)	-251,2
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-3442,2	KCl (к)	-435,9
C (алмаз)	1,828	KClO <sub>3</sub> (к)	-391,2
CH <sub>4</sub> (г)	-74,86	KNO <sub>3</sub> (к)	-493,2
CO (г)	-110,5	KOH (к)	-425,8
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	MgSO <sub>4</sub> (к)	-1301,4
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1206,9	MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O (к)	-3384

**Энтальпия измеряется в калориях:**

*1 кал нагревает 1 г воды на 1 °С*

*или 1 кДж нагревает 1 г воды на 0,24 °С*

Для расчет теплового эффекта **сгорания** реакции от суммы теплоты сгорания исходных веществ надо отнять суммы тепловых эффектов продуктов реакции.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакция}} = \sum \Delta H^{\circ}_{c,298} \text{исход в-ва} - \sum \Delta H^{\circ}_{c,298} \text{продукты р-ции}$$



Рассчитать тепловой эффект реакции

$$\Delta H^{\circ} f,298 \text{ Al}_2\text{O}_3 (\text{к}) = - 1676,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ} f,298 \text{ SO}_3 (\text{г}) = - 396,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ} f,298 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = - 3442,2 \text{ кДж/моль}.$$

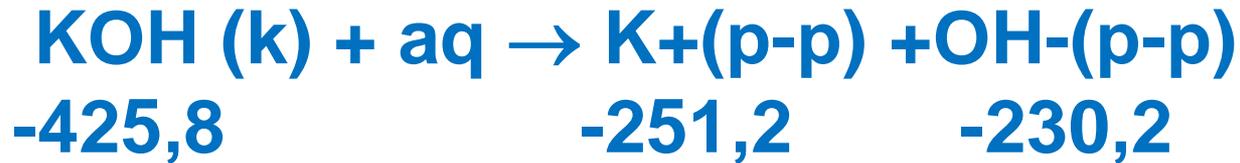
$$\Delta H^{\circ} \text{р-я} = (\Delta H^{\circ} f,298 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3) - (\Delta H^{\circ} f,298 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3\Delta H^{\circ} f,298 \text{ SO}_3) = \\ - 3442,2 - [-1676,0 + 3(-396,1)] = - 577,9 \text{ кДж/моль}$$

**Теплотой нейтрализации**



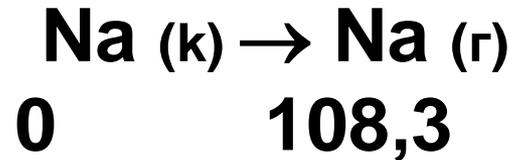
$$\Delta H^{\circ} \text{нейтр.} = - 57,5 \text{ кДж/моль}$$

1) Процесс растворения:



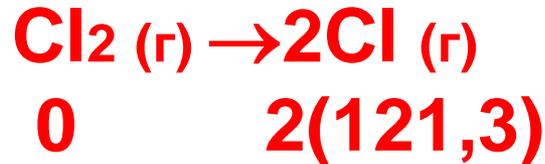
$$\Delta H^\circ_{\text{р-рение}} = |(-251,2 + (-230,2))| - (-425,8) = -55,6 \text{ кДж/моль}$$

2) Процесс фазового перехода кр. Na в пар:



$$\Delta H^\circ_{\text{испарения}} = 108,3 - 0 = 108,3 \text{ кДж/моль}$$

3) Процесс диссоциации, распад молекулы в атомы:



$$\Delta H^\circ_{\text{дисс}} = 2(121,3) - 0 = 242,6 \text{ кДж/моль}$$

4) Процесс ионизации:  $\text{H}(\text{г}) \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$



$$\Delta H^\circ_{\text{ионизации}} = 1536,2 - 217,98 = 1318,22 \text{ кДж/моль}$$

# Направление химических реакций

**Энтропия.** Это мера беспорядочности системы. Для измерения энтропии (S) используют формулу Больцмана:

$$S = k \ln W$$

$$k = R/N_A = 1,3806505(24) \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

**k** – константа Больцмана.

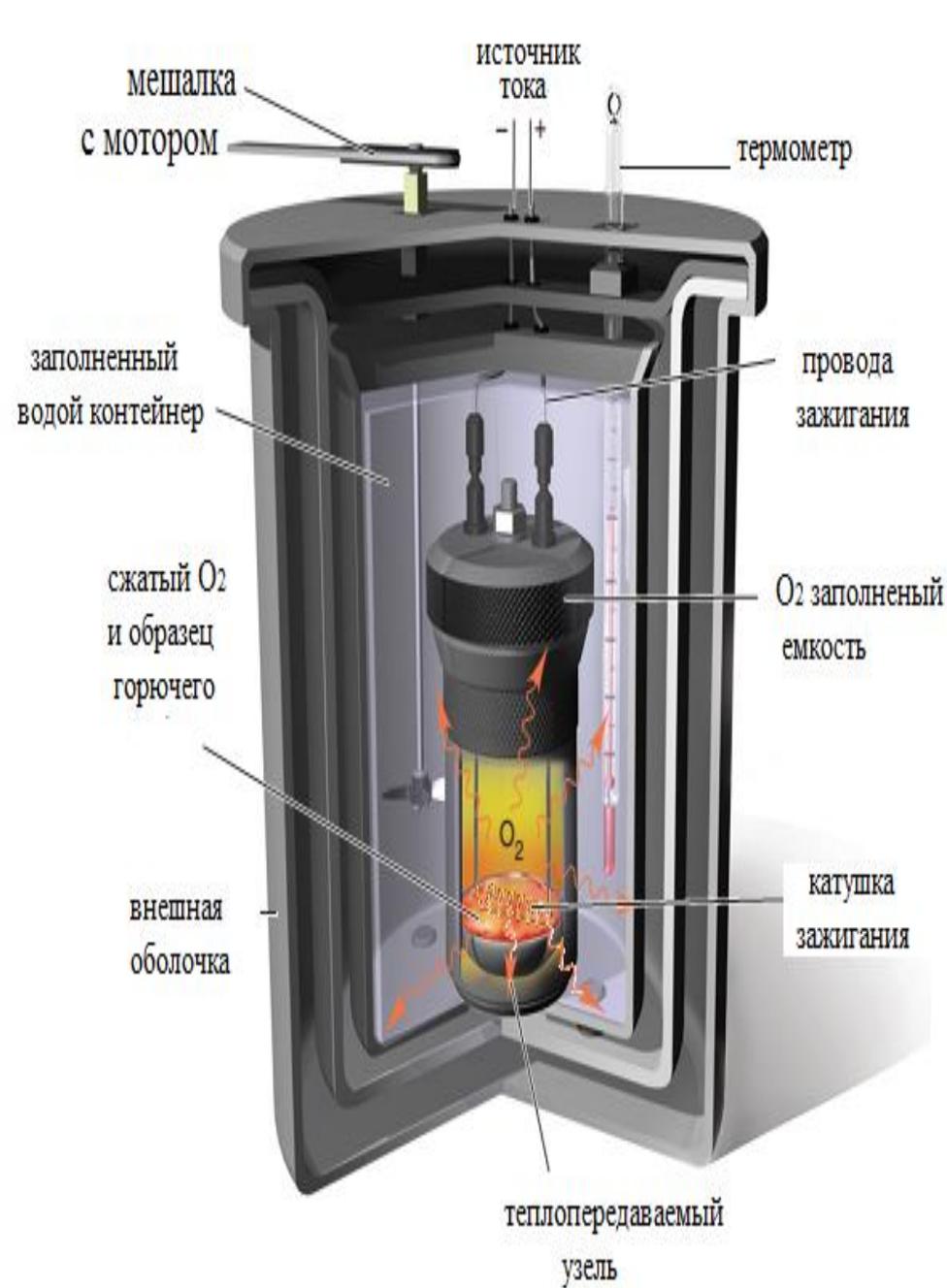
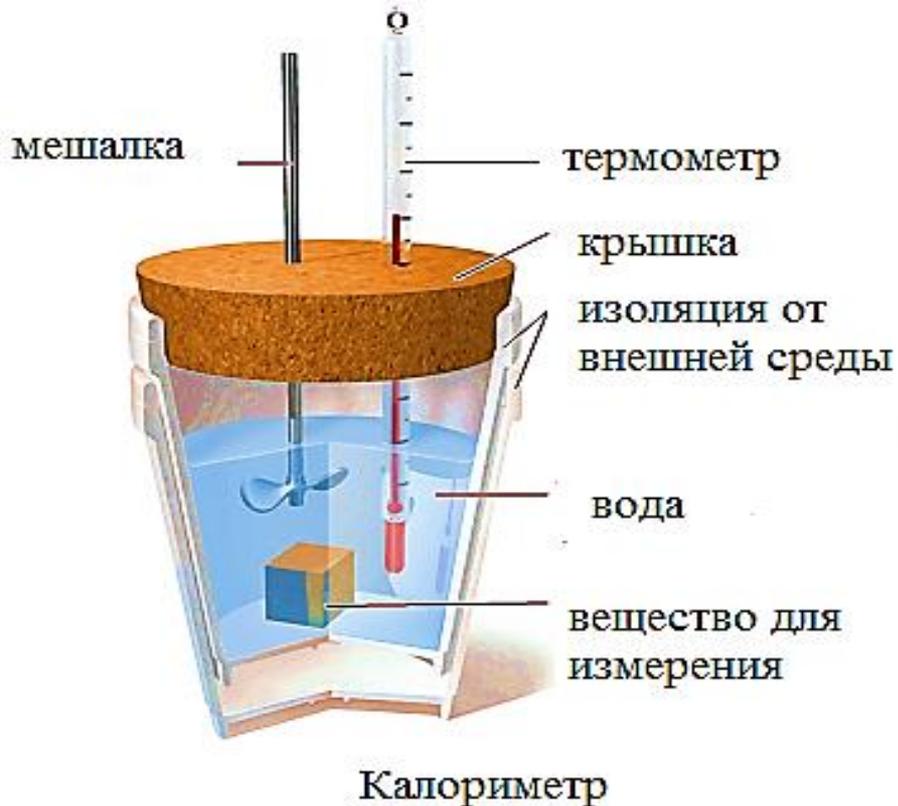
**W** – вероятность этого состояния.

*«Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным».*

$$S = R \cdot \ln \frac{\text{беспорядченность во 2 состоянии}}{\text{беспоядеченность в 1 состоянии}}$$

Невозможно определение абсолютного значения энтропии.

**Однако можно определить изменение энтропии при переходе из одного состояния в другую.**



## Схема калориметра

$$\Delta H_m = \frac{\Delta h_1}{m_1 \cdot M_1}$$

$$\Delta h_i = C_k \cdot \Delta T_i$$

$$C_k = \sum C_{p_i} \cdot m_i$$

C<sub>k</sub> теплоемкость калориметрической системы

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ БОМБА**

## Единица измерения S - Дж/моль\*К.

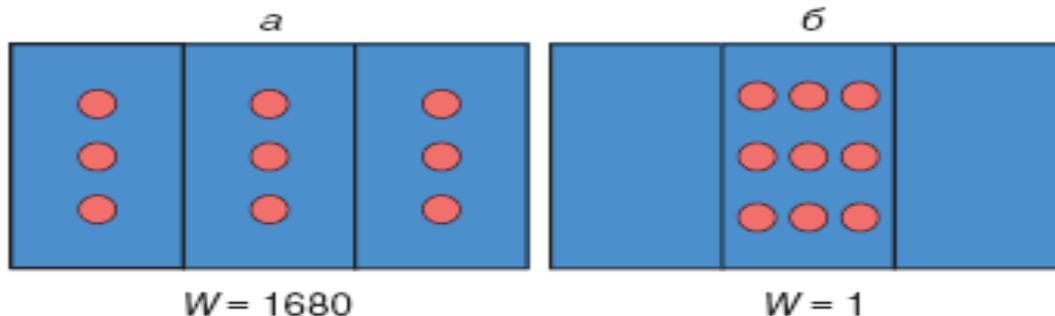
$\Delta S$  - это отношение изменения теплового эффекта к абсолютной температуре:

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

$\Delta Q$  – изменение теплового эффекта; T - абсолютная температура в К; единица измерения S Дж/моль К.

*«В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает»*

При переходе системы от полного беспорядка (а) к полному порядку (б) меняется термодинамическая вероятность  $W$ , а, следовательно, и энтропия  $S$ , которая, в соответствии с уравнением Планка-Больцмана равна  $S = k \ln W$ . Чем больше упорядоченность системы, тем меньше ее энтропия.

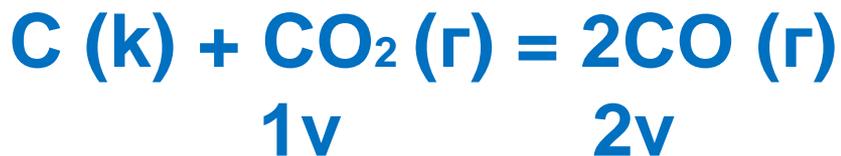


Например: Определить изменение энтропии  
 расплавления 1 моля льда.

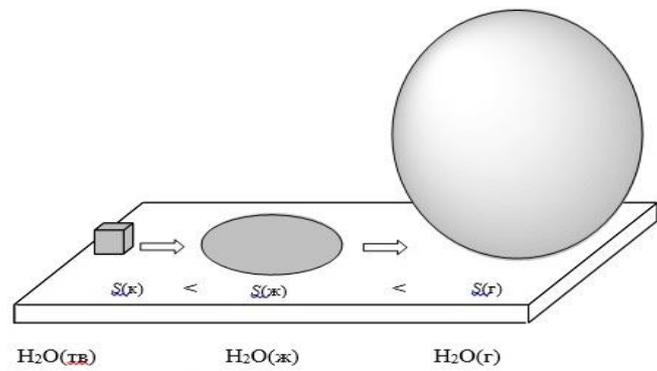
$Q$  – теплота растворения льда, 6016,432 ж/моль;

$T = 273,15; \Delta S = 6016,432/273,15 = 22 \text{ ж/моль}$

1) При повышении объема энтропия  
 возрастает.



$\Delta S_1 \qquad \Delta S_2 \qquad \Delta S_2 > \Delta S_1 \qquad \Delta S > 0$



2)  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  при уменьшении объема

$1v \quad 3v \quad 2v \qquad \Delta S < 0$

3) Объем не меняется энтропия не изменяется.



$1v \quad 1v \quad 2v \qquad \Delta S = 0$

## Самопроизвольное протекание химических процессов:

- 1) Стремление системы достижения минимальной энергии.
- 2) Стремление образования более крупных частиц из мелких.

Присоединение процесс экзотермическая:



При разложении больших частиц происходит возрастание значения энтропии:



Энтропия системы рассчитывают путем отнятия суммы энтропии продуктов реакции суммы энтропии исходных веществ.

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{продукты}} - \sum S^\circ_{\text{исходные вещества}}$$

Приводятся значения стан. энтропии в табл. 2.

Таблица 2. Значения станд. энтропии для некоторых веществ ( $S^{\circ}_{298}$ )

<b>Вещества</b>	<b><math>S^{\circ}_{298}</math></b>	<b>Вещество</b>	<b><math>S^{\circ}_{298}</math></b>	<b>Вещества</b>	<b><math>S^{\circ}_{298}</math></b>
<b>Ag (к)</b>	<b>42,55</b>	<b>Fe (к)</b>	<b>60,29</b>	<b>NaCl (к)</b>	<b>72,36</b>
<b>AgBr (к)</b>	<b>107,1</b>	<b>FeO (к)</b>	<b>60,75</b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (к)</b>	<b>136,4</b>
<b>AgCl (к)</b>	<b>96,07</b>	<b>Ge (к)</b>	<b>31,1</b>	<b>O (г)</b>	<b>160,95</b>
<b>AgI (к)</b>	<b>115,5</b>	<b>H<sup>+</sup> (ж)</b>	<b>0</b>	<b>O<sub>2</sub> (г)</b>	<b>205,04</b>
<b>Al (к)</b>	<b>28,35</b>	<b>H<sub>2</sub> (г)</b>	<b>130,52</b>	<b>O<sub>3</sub> (г)</b>	<b>238,8</b>
<b>BaCO<sub>3</sub> (к)</b>	<b>112</b>	<b>HNO<sub>3</sub> (ж)</b>	<b>156,6</b>	<b>OH<sup>-</sup> (ж)</b>	<b>-10,88</b>
<b>BaCl<sub>2</sub> (к)</b>	<b>126</b>	<b>NH<sub>3</sub> (г)</b>	<b>192,6</b>	<b>P белый</b>	<b>41,1</b>

Например:  $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) = 2\text{NH}_3 (\text{г})$

Объем уменьшается  $S$  снижается:

$$\Delta S^\circ_{\text{р}} = 2(192,6) - [199,9 + 3(130,52)] = -206,26 \text{ Ж/град}^\circ \text{моль}$$

$\text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = 2\text{CO} (\text{г})$

$S$  повышается :

$$\Delta S^\circ_{\text{р}} = 2(197,54) - (5,74 + 213,68) = 175,66 \text{ Ж/ град}^\circ \text{моль}$$

для твердых веществ изменение  $S$  малозаметно:

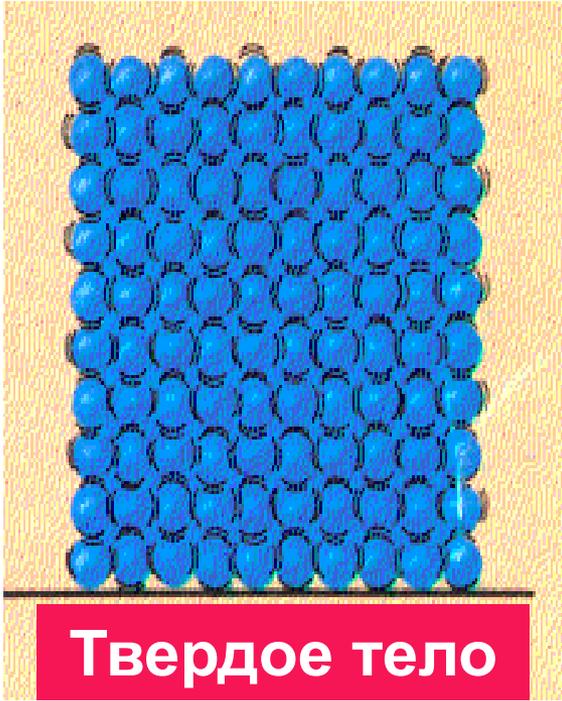
$\text{Al} (\text{тв}) + \text{P} (\text{тв}) = \text{AlP} (\text{тв})$

При переходе жидкостей в пар, при плавлении кристалла, при плавлении твердых веществ  $S$  возрастает.

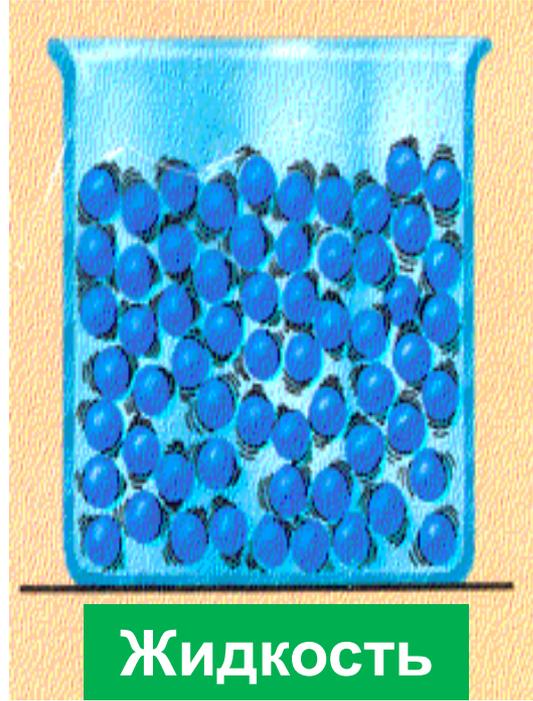
При конденсации паров, при кристаллизации жидкостей и при уменьшение объема  $S$  уменьшается.



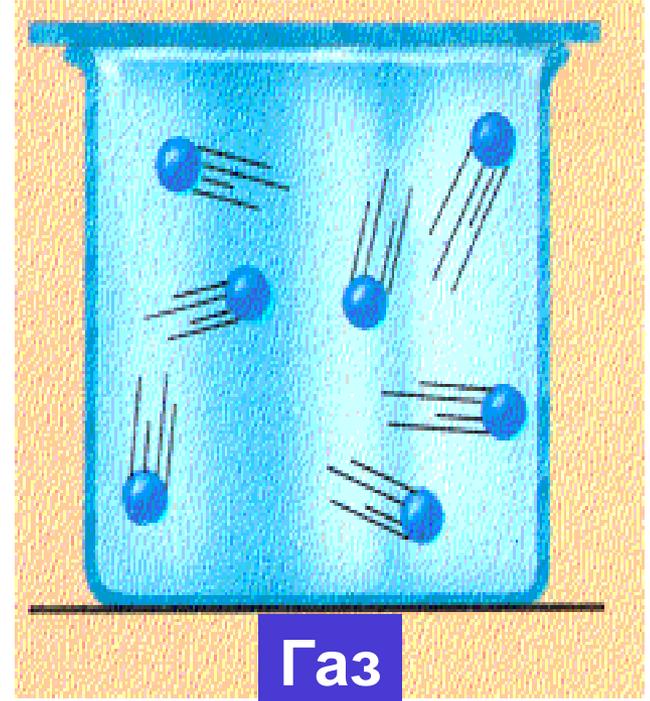
## Энтропия



Твердое тело



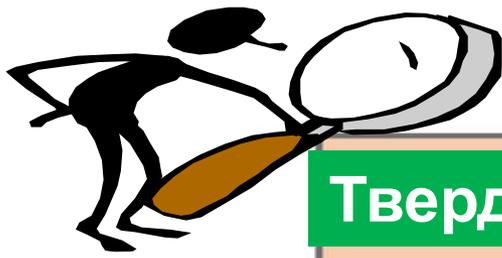
Жидкость



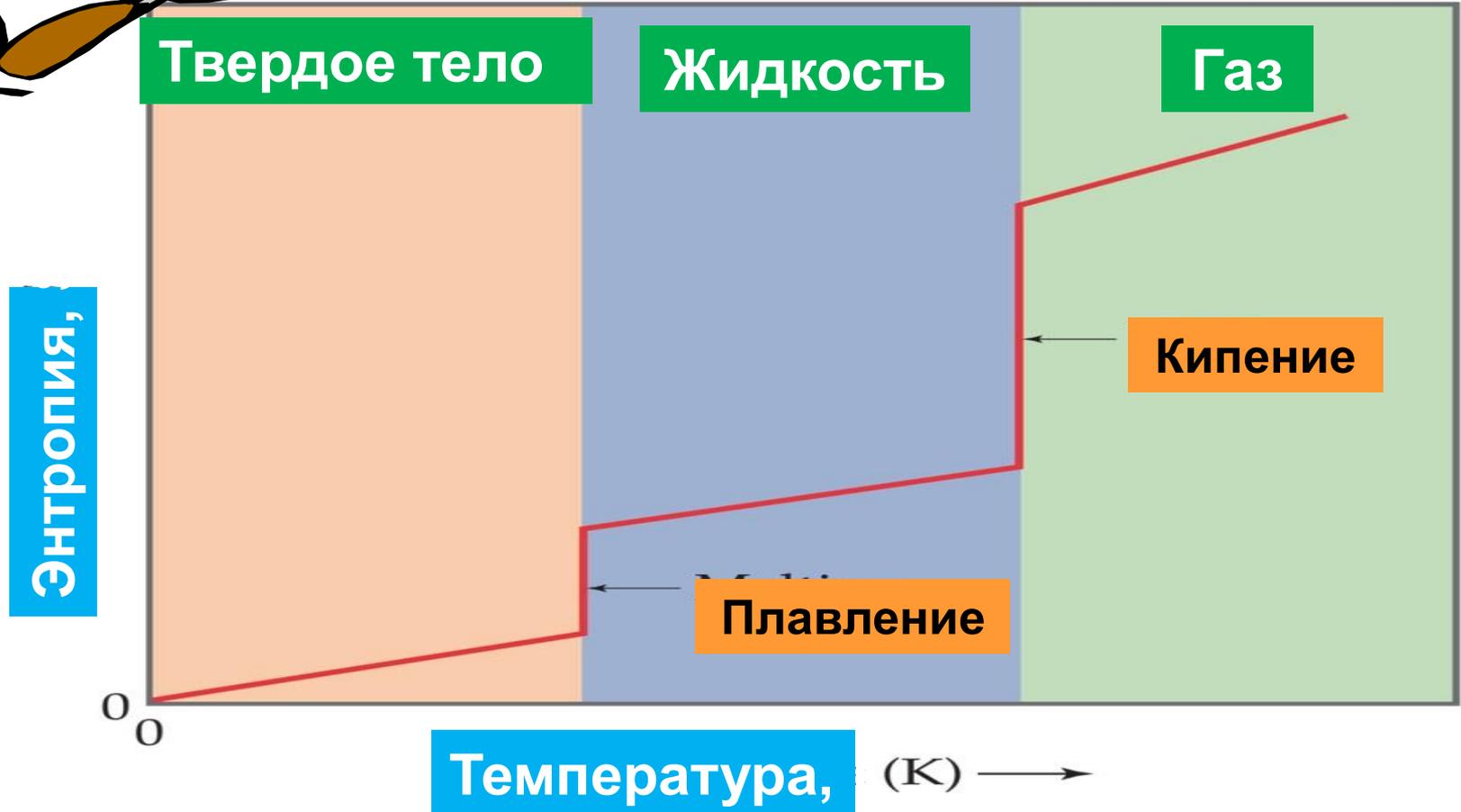
Газ

$$S_{\text{кристалла}} < S_{\text{жидкости}} < S_{\text{газ}}$$

Ростом энтропии  $\Delta S > 0$  сопровождаются такие самопроизвольные процессы, как испарение жидкости, таяние льда, растворение веществ в растворителях, т.е. процессы, которые приводят к увеличению беспорядка в системе.



## Энтропия



Снижением энтропии  $\Delta S < 0$  сопровождаются процессы кристаллизации веществ, реакции полимеризации, поликонденсации, т.е. процессы, которые приводят к увеличению упорядоченности в системе.

# Изобарно-изотермический потенциал

## Энергия Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{или} \quad G = H - T S$$

Значение  $\Delta G$  при  $p=\text{const}$  и  $T=\text{const}$  является мерой максимальной работы расширения 1 моля идеального газа в изобарно-изотермических условиях и при этом химические реакции самопроизвольно смещаются в сторону уменьшения значений энергии Гиббса.

при  $\Delta G < 0$  реакция возможно (самопроизвольно)

при  $\Delta G > 0$  реакция невозможно (не самопроизвольно)

при  $\Delta G = 0$  система находится в равновесии

Возможность самопроизвольной реакции в изолированной системе определяется сочетанием знаков энергетического (энтальпийного) и энтропийного факторов:

Знак $\Delta H$	Знак $\Delta S$	Возможность самопроизвольной реакции
+	-	Нет
-	+	Да
-	-	Зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$
+	+	Зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$

# Влияние температуры на величину $\Delta G$ :

1. При  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ , процесс протекает самопроизвольно только при высоких температурах.

2. При  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ , процесс самопроизвольно не протекает ни при каких температурах.

3. При  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ , процесс самопроизвольно протекает при любых температурах.

4. При  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ , процесс самопроизвольно протекает только при низких температурах.

## Самопроизвольное протекание процессов:

а) если процесс экзотермический  $\Delta H < 0$ ,  $|\Delta H| \geq |T\Delta S|$ .

$$\Delta G = -\Delta H - T\Delta S < 0$$

б) если процесс эндотермический  $\Delta H > 0$ ,  $|\Delta H| < T\Delta S$ , температура должна быть высокой:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Возрастание энтальпии регулируется температурой, если участником процесса является газы.

Если  $\Delta H > 0$ , однако  $|\Delta H| > T\Delta S$

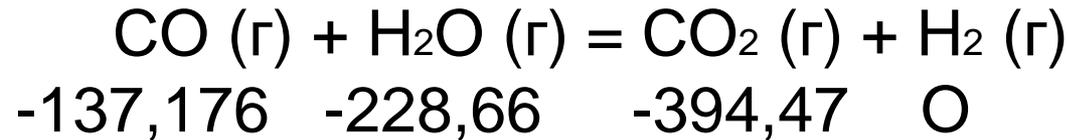
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$$

Значение изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) больше нуля процесс самопроизвольно не идет.

Значение энергии Гиббса в стандартных условия ( $\Delta G^\circ_f, 298$ ): равна разности между суммой стандартных энергий Гиббса **образования** продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$G^\circ_p = \sum \Delta G^\circ_f, 298 \text{ продукты} - \sum \Delta G^\circ_f, 298 \text{ исходного вещества}$$

**Стандартная энергия Гиббса образования простого вещества, устойчивого в стандартных условиях, равна нулю.**

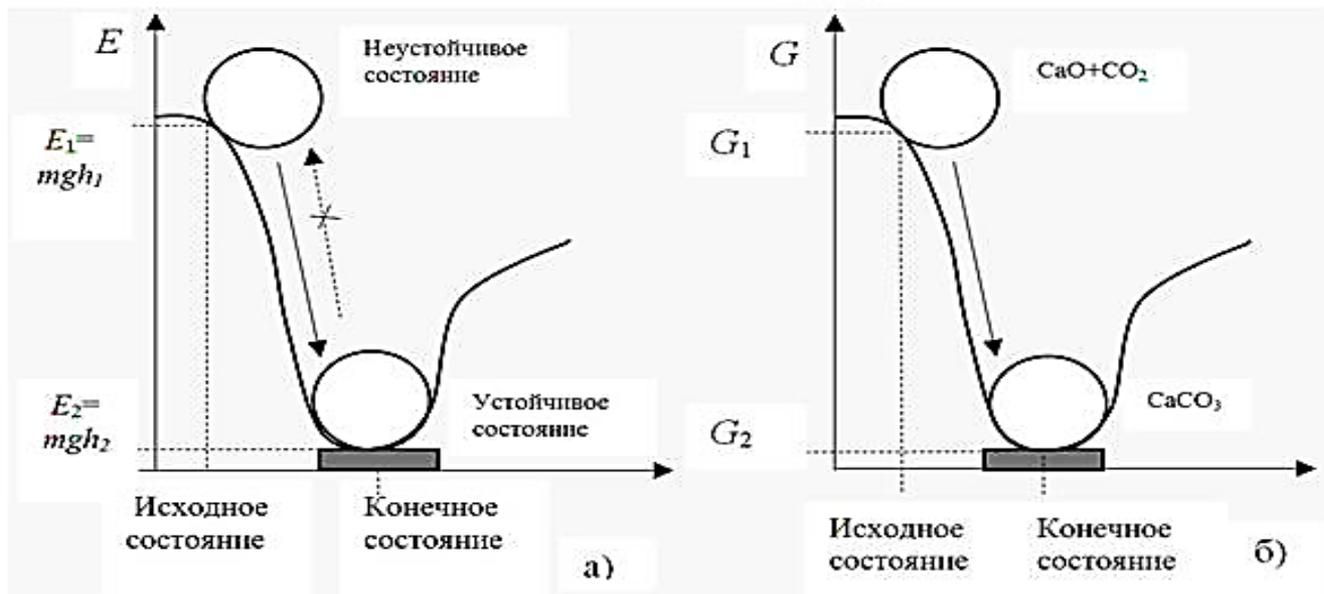


$$\Delta G^\circ_p = |(-394,47 + 0) - (-137,16 + (-228,66))| = -8,634 \text{ кДж/моль}$$

Значение  $\Delta G^\circ_p$  указывает на самопроизвольное протекание процесса, **однако не дает возможность определения быстрого или медленного течения процесса.**

$$\Delta H^\circ \text{ для CaO} = -177,4 \text{ кДж/моль}; \Delta S^\circ(298) = 0,16 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S = -177,4 - (298(0,160)) = -129,72$$



**Таблица 3. Значения стандартных энергий Гиббса  
( $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ ) для некоторых веществ**

<b>Вещество</b>	<b><math>\Delta G^{\circ}_{f,298}</math>, кДж/моль</b>	<b>Вещество</b>	<b><math>\Delta G^{\circ}_{f,298}</math>, кДж/моль</b>
<b>Al(к)</b>	<b>288,7</b>	<b>H<sub>2</sub>O(ж)</b>	<b>-237,24</b>
<b>Al<sup>3+</sup>(ж)</b>	<b>-490,54</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(ж)</b>	<b>-814,2</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(к)</b>	<b>-1582,0</b>	<b>K<sup>+</sup>(ж)</b>	<b>-281,3</b>
<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(к)</b>	<b>-3102,9</b>	<b>KCl(к)</b>	<b>-408,0</b>
<b>C(алмаз)</b>	<b>2,83</b>	<b>KClO<sub>3</sub>(к)</b>	<b>-289,9</b>
<b>CH<sub>4</sub>(г)</b>	<b>-50,79</b>	<b>KNO<sub>3</sub>(к)</b>	<b>-393,1</b>
<b>CO(г)</b>	<b>-137,14</b>	<b>KOH(к)</b>	<b>-380,2</b>
<b>CO<sub>2</sub>(г)</b>	<b>-394,47</b>	<b>MgSO<sub>4</sub>(к)</b>	<b>-1158,7</b>
<b>CaCl<sub>2</sub>(г)</b>	<b>-750,2</b>	<b>MgSO<sub>4</sub>*7H<sub>2</sub>O(к)</b>	<b>-2868</b>
	<b>-1128,8</b>		

Любой самопроизвольный процесс в изолированной системе приводит к уменьшению свободной энергии, если процесс необратим (неравновесен); если процесс обратим (равновесен), то свободная энергия системы постоянна и минимальна:

$$\Delta G \leq 0.$$

Если в системе  $(V=\text{const}; T=\text{const})$ , то такая термодинамическая функция называется изохорно-изотермической ( $\Delta F$ ) или энергией Гельмгольца.

$$Q_v = \Delta U$$

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

$F = U - TS$  изохорно-изотермический потенциал.

$\Delta G$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  являются функциями состояния и зависят от перехода из одного состояния в другую, но не зависят от путей перехода.  $\Delta G$  и  $\Delta F$  зависят от природы реагирующих веществ, массы и температуры.

$\Delta G$  зависит от **давления** системы, а  $\Delta F$  от **объема** системы.

### Example Problem 20.1.1 Predict which substances have higher entropy.

Predict which substance in each pair has the higher entropy. Assume there is one mole of each substance at 25 °C and 1 bar.

- $\text{Hg}(\ell)$  or  $\text{CO}(\text{g})$
- $\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$  or  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$
- $\text{KI}(\text{s})$  or  $\text{CaS}(\text{s})$

### Example Problem 20.1.1 Predict which substances have higher entropy.

Predict which substance in each pair has the higher entropy. Assume there is one mole of each substance at 25 °C and 1 bar.

- $\text{Hg}(\ell)$  or  $\text{CO}(\text{g})$
- $\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$  or  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$
- $\text{KI}(\text{s})$  or  $\text{CaS}(\text{s})$

#### Solution:

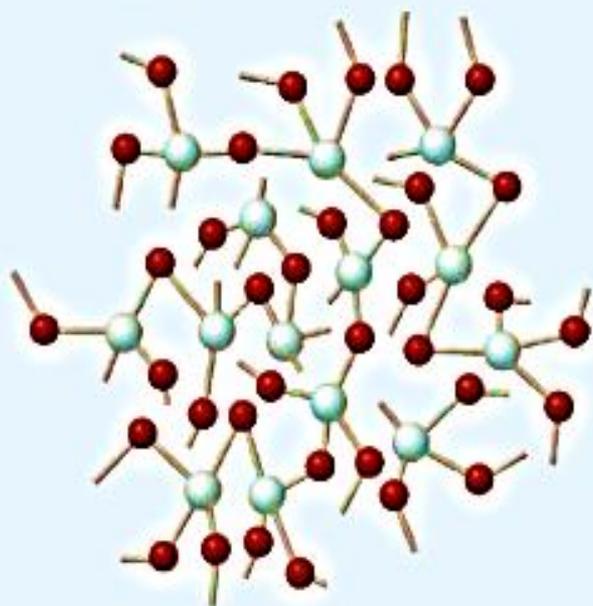
**You are asked** to choose the substance with the higher entropy at 25 °C.

**You are given** two substances and their physical states.

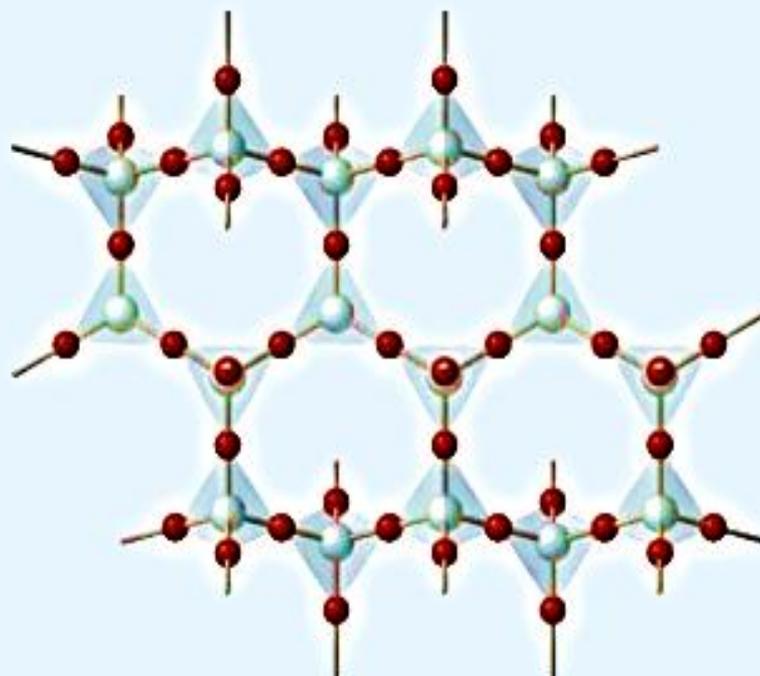
- At 25 °C, carbon monoxide gas has a higher entropy than liquid mercury because the motion of the gas molecules is much more random than the motion of the mercury atoms in the liquid state.
- Liquid ethanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$ , has a higher entropy than liquid methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$ , because it is a larger, more complex molecule and therefore has a larger number of ways to distribute energy at a given temperature.
- Potassium iodide, composed of  $\text{K}^+$  and  $\text{I}^-$  ions, has a higher entropy than calcium sulfide, composed of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  ions. In addition to the different ionic charges, KI contains ions with larger ionic radii. The entropy of ionic solids tends to increase as the attractive forces between the ions decrease because vibrational motion between the ions is easier.

Select the component in each of the following pairs of compounds that has the greater absolute entropy per mole at a pressure of 1 bar and 298 K.

- a.  $\text{HCl}(g)$ ,  $\text{HCl}(aq)$
- b.  $\text{CH}_3\text{OH}(l)$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(l)$
- c.



Obsidian  
(amorphous  $\text{SiO}_2$ )



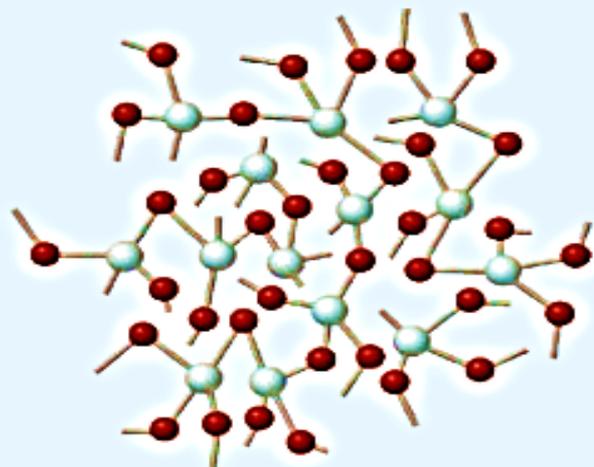
Quartz  
(crystalline  $\text{SiO}_2$ )

Select the component in each of the following pairs of compounds that has the greater absolute entropy per mole at a pressure of 1 bar and 298 K.

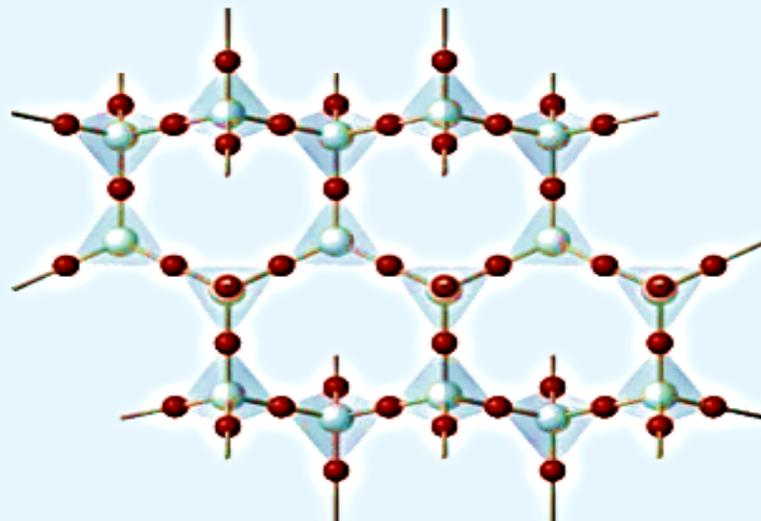
a.  $\text{HCl}(g)$ ,  $\text{HCl}(aq)$

b.  $\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$

c.



Obsidian  
(amorphous  $\text{SiO}_2$ )



Quartz  
(crystalline  $\text{SiO}_2$ )

**Collect, Organize, and Analyze** Particles in the vapor state have more freedom of motion and entropy than they do in the liquid state, and particles in the liquid state have more freedom of motion and entropy than they do in the solid state. Substances composed of more particles, contributing to more freedom of motion, have more absolute entropy than substances made of fewer particles with less freedom of motion.

**Спасибо за внимание!**