

# Физическая химия

Тема 4.

Термодинамика.

Термодинамические потенциалы

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- Реакцию, протекающую при постоянном объёме  $V=\text{const}$  (в замкнутом реакторе), характеризуют изменением внутренней энергии  $U$ .
- $Q_v = \Delta U$
- Реакцию, протекающую при постоянном давлении  $p=\text{const}$ , характеризуют изменением энтальпии  $H$
- $Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$
- Энтропия  $S$  характеризует возможность самопроизвольных, равновесных и несамопроизвольных процессов только для изолированных систем, которые практически не существуют
- $dS \geq 0$  для изолированных систем
- Для закрытых систем  $dS \geq \delta Q/T$
- Энергия  $TdS$  - «связанная» энергия, которая не может быть передана окружающей среде в виде работы

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- Неизолированные закрытые системы могут отдать внешней среде только часть своей внутренней энергии.
- В изобарно-изотермических условиях ( $p, T = \text{const}$ ) эта энергия называется **энергией Гиббса (G)**, в изохорно-изотермических условиях ( $V, T = \text{const}$ ) – **энергией Гельмгольца (F)**.
- **Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца** являются термодинамическими функциями состояния системы; они **характеризуют часть энергии, которую система может отдать окружающей среде в форме работы.**
- **Энергия Гельмгольца характеризует максимальную возможную работу.**
- $W_{\text{max}} \leq -\Delta F$
- **Энергия Гиббса характеризует максимальную полезную работу.**
- $W_{\text{полез}} \leq -\Delta G$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

#### **F (A)**

- функция Гельмгольца
- энергия Гельмгольца
- изохорный потенциал
- изохорно-изотермический потенциал
- свободная энергия при постоянном объеме
- свободная энергия Гельмгольца

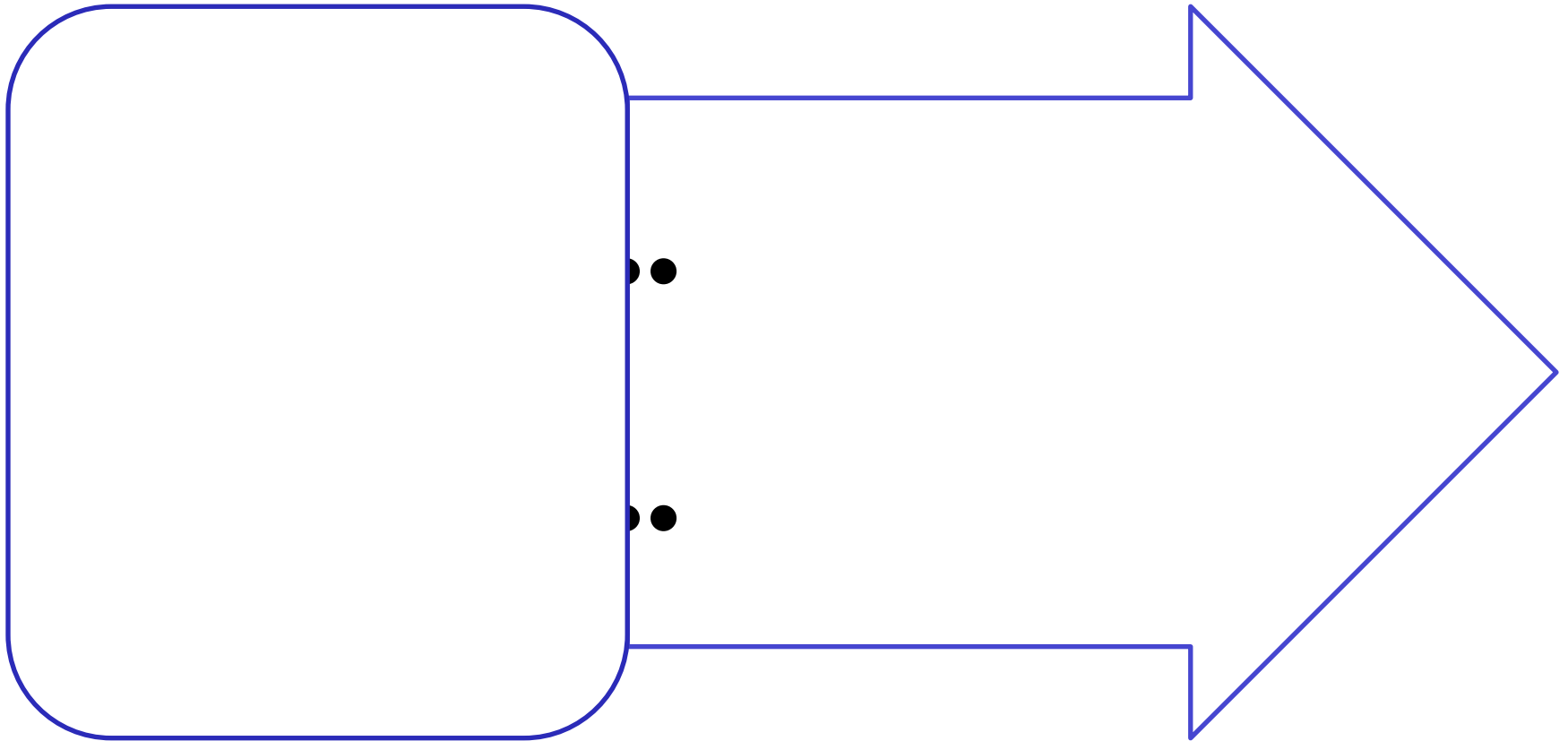
#### **G**

- функция Гиббса
- энергия Гиббса
- изобарный потенциал
- изобарно-изотермический потенциал
- свободная энергия при постоянном давлении
- свободная энергия Гиббса

## 2. Химическая термодинамика

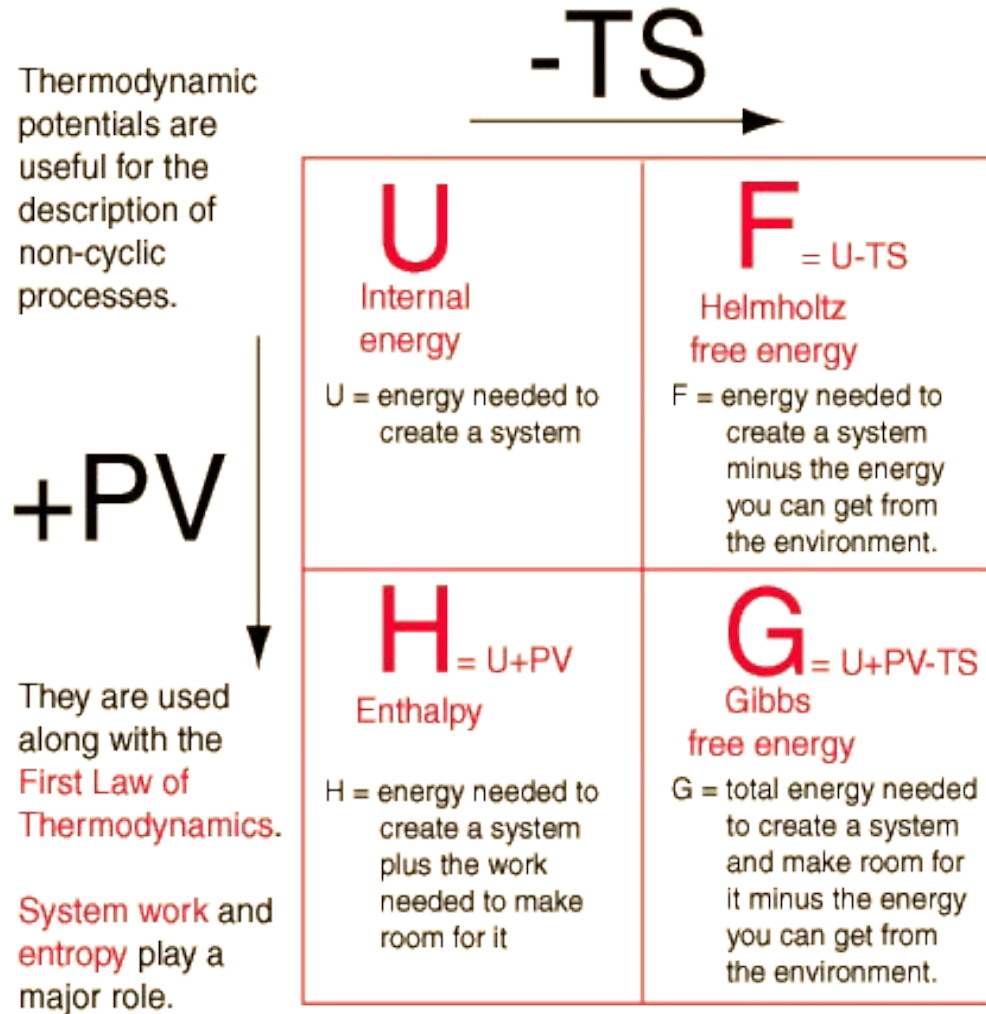
### 2.10. Термодинамические потенциалы

---



## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

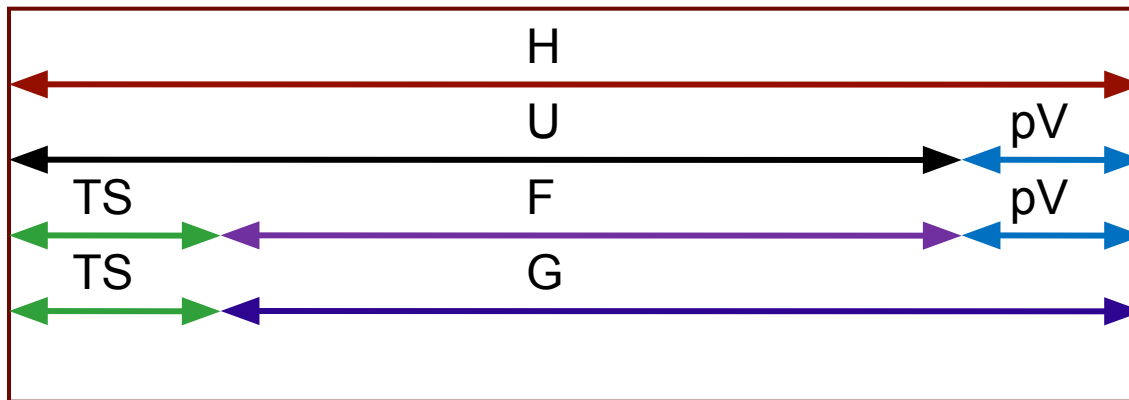


## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

□ Соотношение между  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$ :



## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

$$TdS \geq dU + \delta W.$$

При условии постоянства температуры можно внести ее под знак дифференциала:

$$d(TS) \geq dU + \delta W.$$

Выразим отсюда работу системы против внешних сил

$$\delta W \leq -(dU - d(TS));$$

$$\delta W \leq -(d(U - TS)).$$

$$F=U-TS$$

Полученное уравнение показывает, что работа системы  $\delta W$  должна быть меньше (в необратимом процесс) или, в крайнем случае, равна (обратимый процесс) правой части этого уравнения. Максимальная работа получается в обратимом процессе:

$$\delta W_{\max} = -(d(U - TS))$$

или

$$W_{\max} = -\Delta(U - TS).$$

при  $V=\text{const}$

Последнее соотношение показывает, что в изотермических условиях максимальная работа процесса может рассматриваться как разность функций  $U - TS$  в начальном и конечном состояниях системы.

$W_{\max}=0$

$\Delta F \leq 0$



## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

$$TdS \geq dU + \delta W, \quad \text{при } T = \text{const}$$

$$d(TS) \geq dU + \delta W$$

или

$$d(TS) \geq dU + \delta W^* + PdV.$$

Откуда

$$\delta W^* \leq -(dU + PdV - d(TS)).$$

Максимальное значение полезной работы  $\delta W^*_{\text{max}}$  будет достигаться в обратимом процессе. Поэтому

$$\delta W^*_{\text{max}} = -(dU + PdV - d(TS)).$$

$$G = H - TS$$

при  $p, T = \text{const}$   
и отсутствии других работ, кроме работы расширения

$$W_{\text{полезн}} = 0$$

$$\Delta G \leq 0$$

**Если процесс протекает при постоянном давлении (система изобарно-изотермическая), то  $P$  можно внести под знак дифференциала:**

$$\delta W^*_{\text{max}} = -(dU + d(PV) - d(TS)),$$

$$\delta W^*_{\text{max}} = -(d(PV + U) - d(TS)).$$

Учитывая, что  $U + PV = H$ , можно записать

$$\delta W^*_{\text{max}} = -(d(H - TS)).$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

#### Связь между $\Delta G$ и $\Delta F$ ( $\Delta A$ )

Функции Гиббса и Гельмгольца  $\Delta G$  и  $\Delta A$  имеют полный дифференциал, следовательно, это функции состояния.

$$G = H - TS,$$

$$G = U + PV - TS.$$

Поскольку  $A = U - TS$ , то

$$G = A + PV.,$$

При постоянном давлении

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V,$$

для газов  $P\Delta V = \Delta nRT$ , следовательно,

$$\Delta G = \Delta A + \Delta nRT.$$

Для процессов, идущих в конденсированных системах и для газовых реакций, у которых  $\Delta n = 0$

$$\Delta G = \Delta A.$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

#### □ Теплосодержание системы

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

$\Delta G$  – энергия Гиббса, часть теплоты, которая может быть использована для совершения полезной работы в изобарно-изотермическом процессе

$T\Delta S$  – «несвободная» энергия, часть энергии, которая не может быть использована для совершения полезной работы, она используется для увеличения энтропии, рассеивается в окружающей среде в виде тепла

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

Если  $\Delta G < 0$ , т.е.  $G_1 > G_2$ , то процесс может протекать самопроизвольно

Если  $\Delta G > 0$ , т.е.  $G_1 < G_2$ , то процесс не может протекать самопроизвольно

---

► Если  $\Delta G = 0$ , т.е.  $G_1 = G_2$ , то система находится в состоянии равновесия

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- Самопроизвольное протекание **изохорно-изотермического процесса** определяется энергией Гельмгольца (часть внутренней энергии, которую можно перевести в работу)

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = F_2 - F_1$$

- Если  $\Delta F < 0$ , то процесс идет самопроизвольно в заданном направлении
- Если  $\Delta F > 0$ , то самопроизвольный процесс невозможен,
- Если  $\Delta F = 0$ , то имеет место термодинамическое равновесие.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- **Термодинамические потенциалы или характеристические функции** – термодинамические функции, с помощью которых и их производных могут быть выражены все термодинамические свойства системы.
- Характеристические функции содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе.
- **Внутренняя энергия**  $U(S, V)$  [Дж]
- **Энтальпия**  $H(S, p) = U + pV$  [Дж]
- **Энергия Гельмгольца**  $F(T, V) = U - TS$  [Дж]
- **Энергия Гиббса**  $G(T, p) = H - TS = F + pV$  [Дж]
- Все термодинамические потенциалы не имеют абсолютного значения, т.к. определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле
- Энтропия (в изолированной системе)  $S(V, U)$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

#### ***Основное уравнение термодинамики***

- Описывает зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных
- Объединяет первое и второе начала термодинамики
- Четыре эквивалентные формы уравнения:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

- Эти уравнения применимы только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- Если в системе происходит химическая реакция или система открыта (т.е. обменивается с окружающей средой веществом и энергией), то надо учесть зависимость термодинамических потенциалов от количества вещества  $n_i$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

где  $\mu$  – химический потенциал (работа, которую необходимо затратить, чтобы добавить в систему ещё одну частицу)

---

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- Химический потенциал характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества при фиксированных естественных переменных и неизменных количествах остальных веществ

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

- Химический потенциал является движущей силой при массопереносе.
- По мере протекания процесса химический потенциал вещества выравнивается и в момент достижения равновесия становится одинаковым во всех сосуществующих фазах.





## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

#### ***Смысл термодинамических потенциалов:***

- зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы
- термодинамические потенциалы позволяют предсказывать направление термодинамических процессов

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

Любой термодинамический потенциал в необратимых самопроизвольных процессах, протекающих при постоянстве естественных переменных, уменьшается и достигает минимума при равновесии.

Потенциал	Естественные переменные	Условия самопроизвольности	Условия равновесия
U	S=const, V=const	$dU < 0$	$dU = 0$
H	S=const, p=const	$dH < 0$	$dH = 0$
F	T=const, V=const	$dF < 0$	$dF = 0$
G	T=const, p=const	$dG < 0$	$dG = 0$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

Энтропия как критерий  
самопроизвольности и равновесия

Функция	Изменение т/д функции	Условия применимости	Условия самопроизвольности	Условия равновесия
$S$	$\Delta S$	Изолированная система, $\Delta U = 0, \Delta H = 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta S = 0$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

Если необходимо определить принципиальную возможность процесса, то по умолчанию условия считают изобарно-изотермическими и определяют знак  $\Delta G$ .

Критерий принципиальной возможности процесса  $dG < 0$ .

Изобарно-изотермические условия - наиболее простые и легко осуществимые. Им соответствуют и наиболее часто встречающиеся процессы – реакции в открытых сосудах при поддержании постоянства температуры.

Необходимо понимать, что отрицательное значение  $\Delta G$  говорит именно о принципиальной возможности процесса, но не о скорости его. Могут иметь место энергетические затруднения, кинетические затруднения, которые мешают течению процесса. Если  $\Delta G > 0$ , то реакция принципиально невозможна. При  $\Delta G \gg 0$  можно как-то поменять условия (P, T), чтобы реакция осуществилась.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

**2. Как определить предел протекания этого процесса и охарактеризовать состояние равновесия?**

При достижении равновесия энтропия системы достигает максимального значения. В состоянии равновесия энтропия не меняется. Остальные характеристические функции при равновесии имеют минимальное значение. Следовательно, критерии равновесия:

- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| - при $V, U = \text{const}$ | максимум, $dS = 0, d^2S < 0;$ |
| - при $V, S = \text{const}$ | минимум, $dU = 0, d^2U > 0;$  |
| - при $P, S = \text{const}$ | минимум, $dH = 0, d^2H > 0;$  |
| - при $V, T = \text{const}$ | минимум, $dA = 0, d^2A > 0;$  |
| - при $P, T = \text{const}$ | минимум, $dG = 0, d^2G > 0.$  |

Характеристические функции связаны с условиями равновесия. В частности, далее будет показано, что функция Гиббса связана с константой равновесия  $K_p$  процесса уравнением

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

3. Как через производные характеристических функций получить другие термодинамические параметры, характеризующие данную систему и процесс?

Энтальпия. Поскольку энтальпия – функция энтропии и давления,

$$H = f(S, P),$$

то

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP + \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS,$$


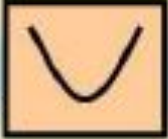
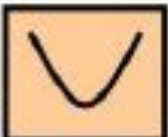


Учитывая, что  $dH = TdS + VdP$  (1.64), можно записать:

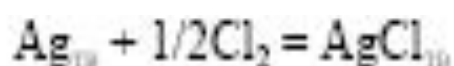
$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V;$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T.$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

Функция	Собственные переменные	Самопроизвольный процесс	Условие равновесия	Производные	
<b>S</b>	V, U	dS > 0	dS = 0 d <sup>2</sup> S < 0 	$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T}$
<b>U</b>	V, S	dU < 0	dU = 0 d <sup>2</sup> U > 0 	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$
<b>H</b>	P, S	dH < 0	dH = 0 d <sup>2</sup> H > 0 	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$
<b>A</b>	V, T	dA < 0	dA = 0 d <sup>2</sup> A > 0 	$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$	$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$
<b>G</b>	P, T	dG < 0	dG = 0 d <sup>2</sup> G > 0 	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$



Частная производная функции Гиббса по температуре при постоянном давлении равна взятому с обратным знаком изменению энтропии:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = -\Delta S^0.$$

Производная  $\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P$  носит название «температурный коэффициент функции Гиббса». Эта величина показывает, как изменяется функция Гиббса при изменении температуры.

Воспользуемся справочными данными. Изменение энтропии в ходе реакции  $\Delta S^0 = -58$  Дж/(моль К), следовательно,

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = 58 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Значение температурного коэффициента больше нуля, следовательно, числитель и знаменатель дроби имеют одинаковый знак. Таким образом, функция Гиббса с ростом температуры увеличивается, то есть повышение температуры не благоприятствует протеканию реакции.



## Влияние давления

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

При постоянстве температуры уравнение можно записать как

$$\frac{dG}{dP} = V.$$

Разделим переменные

$$dG = VdP$$

и проинтегрируем в пределах от стандартного давления  $P^0 = 1 \text{ атм.}$  (учтем, что при  $P^0$  (в стандартном состоянии) значение функции Гиббса равно  $G^0$ ) до некоторого давления  $P$  и соответствующего этому давлению значения  $G$ . Заменяем объем по уравнению Менделеева-Клапейрона. Поскольку температура (по условию) постоянна, произведение  $RT$  можно вынести из-под интеграла:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P VdP = \int_{P^0}^P \frac{RT}{P} dP = RT \int_{P^0}^P \frac{1}{P} dP,$$

$$G - G^0 = RT \ln \frac{P}{P^0}.$$

$$G = G^0 + RT \ln \tilde{P},$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- В химических процессах одновременно изменяются энтальпия (энергетический запас системы) и энтропия (не совершающая работу энергия).

- Анализ уравнения

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

позволяет установить, какой из факторов, составляющих энергию Гиббса, ответственен за направление химической реакции.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- Стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta G_{f,298}^0$  (при  $p=1$  бар и  $T=298\text{K}$ ) - это изменение энергии Гиббса реакции образования 1 моль соединения из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях
- $\Delta G_{f,298}^0$  простых веществ принимают равным нулю
- $\Delta G_{f,298}^0$  можно найти в соответствующих справочниках
  
- Энергия Гиббса химической реакции является функцией состояния, т.е. её изменение в процессе не зависит от пути его протекания, а определяется исходным и конечным состоянием системы:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = \sum n_j \Delta G_{f,j}^0 (\text{продукты}) - \sum n_i \Delta G_{f,i}^0 (\text{исходные})$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- По определению энергия Гиббса

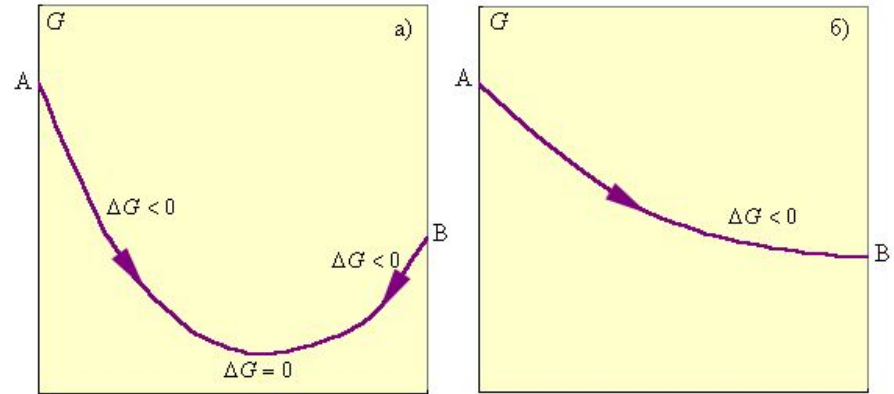
$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

- Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы ( $\Delta H$ ), и энтропийным  $T\Delta S$ , обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии.
- Если  $\Delta G < 0$ , то процесс идет самопроизвольно в заданном направлении; чем больше  $|\Delta G|$ , тем полнее вещества реагируют между собой; реакции, сопровождающиеся большой потерей энергии Гиббса, протекают до конца и бурно, иногда со взрывом;
- Если  $\Delta G > 0$ , то процесс невозможен, самопроизвольно идет обратный процесс, а прямая реакция не идет совсем;
- Если  $\Delta G = 0$ , то имеет место термодинамическое равновесие.
- Т.о., величина  $\Delta G$  показывает меру реакционной способности взаимодействующих веществ, а ее знак – направленность данного процесса

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

- Изотермический равновесный процесс без затраты внешних сил может протекать самопроизвольно только в направлении убывания энергии Гиббса до достижения ее минимума, которому отвечает термодинамическое равновесное состояние системы.
- Состояние термодинамического равновесия чрезвычайно устойчиво, так как при постоянстве давления и температуры система выйти из равновесного состояния не может, потому, что выход равен возрастанию энергии Гиббса.
- Чтобы система вышла из состояния равновесия, необходимо изменить какие-либо внешние факторы (давление, температуру, концентрации веществ).



Изменение энергии Гиббса в обратимом и необратимом процессе

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

1.	$\Delta H < 0$ (экзотермичная реакция) $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	Реакция с выделением теплоты и увеличением энтропии <b>возможна при любой температуре</b> $\Delta G < 0$
2.	$\Delta H > 0$ (эндотермичная реакция) $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	Реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии <b>невозможна ни при каких условиях</b> $\Delta G > 0$
3.	$\Delta H < 0$ (экзотермичная реакция) $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$ (знак $\Delta G$ зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$ )	Реакция с выделением теплоты и уменьшением энтропии Возможна, если $ T\Delta S  <  \Delta H $ <b>возможна при низкой температуре</b>
4.	$\Delta H > 0$ (эндотермичная реакция) $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$ (знак $\Delta G$ зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$ )	Реакция с поглощением теплоты и увеличением энтропии Возможна, если $ T\Delta S  >  \Delta H $ <b>возможна при высокой температуре</b>

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

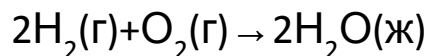
Знак $\Delta H$	Знак $\Delta S$	Знак $\Delta G$	Самопроизвольность реакции	Пример
-	+	Всегда «-»	Самопроизвольна при любых температурах	$2\text{O}_3(\text{г}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{г})$
+	-	Всегда «+»	Несамостоятельна при любых температурах	$3\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{г})$
-	-	«-» при низких температурах, «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамостоятельна при высоких температурах	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
+	+	«+» при низких температурах, «-» при высоких температурах	Несамостоятельна при низких температурах, самопроизвольна при высоких температурах	$2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Термодинамические потенциалы

---

- Рассмотрим реакцию



- Изменение стандартной энергии Гиббса для неё равно  $\Delta G^0 = -474,38$  кДж. Поскольку  $\Delta G \ll 0$ , при нормальных условиях реакция должна протекать самопроизвольно. Известно, однако, что она в этих условиях практически не идёт. Но стоит внести в смесь подходящий катализатор (мелкодисперсную платину) или просто поднести горящую спичку, реакция произойдёт со взрывом: это гремучий газ!
- Термодинамические расчёты позволяют сделать вывод, возможна или невозможна в принципе данная реакция
- Если термодинамика утверждает, что какая-либо реакция термодинамически разрешена, то можно попытаться подобрать условия (подходящий катализатор или температуру) и осуществить её. Это было сделано для многих важных технологических процессов.
- А в том случае, когда реакция термодинамически запрещена, нет смысла даже искать катализатор.
- Проблемой изучения скоростей и механизмов химических реакций занимается другая область физической химии — химическая кинетика.



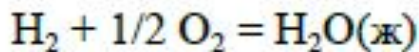
## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Расчет $\Delta G$ в химических реакциях

---

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

Рассмотрим в качестве примера расчет  $\Delta G^0$  для реакции



Символ «<sup>0</sup>», как и прежде, указывает на стандартное состояние всех участников реакции. (Вспомните, как вводилось ранее стандартное состояние).

Известно, что стандартная энтальпия образования воды

$$\Delta H^0 = -285\,800 \text{ Дж/моль.}$$

Используя табличные значения стандартных энтропий участников реакции, выраженных в энтропийных единицах, э.е. (Дж/(моль·К)):

$S_{\text{H}_2}^0 = 126 \text{ э.е.}$ ,  $S_{\text{O}_2}^0 = 205 \text{ э.е.}$ ,  $S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = 69,9 \text{ э.е.}$ , вычислим  $\Delta S^0$ , используя

$$\Delta S_{\text{х.р}}^0 = \sum \nu_j S_j^0 - \sum \nu_i S_i^0.$$

$$\Delta S^0 = 69,9 - (126 + 1/2 \cdot 205) = -158,6 \text{ э.е.}$$

и

$$T\Delta S^0 = -47\,262 \text{ Дж/моль.}$$

Таким образом,

$$\Delta G^0 = -285\,800 - (-47\,262) = -238\,538 \text{ Дж/моль.}$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Расчет $\Delta G$ в химических реакциях

---

Во втором способе расчета  $\Delta G$  химических реакций используют то, что эту величину можно рассчитать по известным величинам  $\Delta G$  других реакций, комбинация уравнений которых дает интересующее нас уравнение реакции (аналогично расчету тепловых эффектов реакции). При этом мы исходим из свойств этой функции как функции состояния: считаем  $\Delta G$  независимым от пути проведения процесса.

Наиболее удобно использовать для этих целей  $\Delta G$  реакций образования ( $\Delta G_{\text{обр}}$ ). С реакциями образования мы познакомились, когда изучали 1-е следствие из закона Гесса. Напоминаем, что *реакциями образования* в термодинамике считаются такие реакции, в которых 1 моль вещества в стандартном состоянии при данной температуре образуется из *простых веществ*, взятых в их стандартном состоянии при той же температуре. Реакции образования часто бывают гипотетическими (т.е. не идущими реально), а лишь соответствующими приведенному выше определению. В термодинамических таблицах приводятся изменения энергии Гиббса для реакций образования при стандартных условиях ( $\Delta G_{\text{обр}}^0$ ). Понятно, что  $\Delta G_{\text{обр}}^0$  простых веществ равно нулю.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Расчет $\Delta G$ в химических реакциях

---

Используя  $\Delta G_{\text{обр}}^0$ , можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) любой химической реакции. Эта величина равна разности стандартных энергий Гиббса для реакций образования продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G^0 = \sum_j \nu_j \Delta G_{\text{обр},j}^0 - \sum_i \nu_i \Delta G_{\text{обр},i}^0.$$

В качестве примера рассчитаем ( $\Delta G^0$ ) важного биохимического процесса – реакции окисления глюкозы:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ :

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= 6\Delta G_{\text{обр},\text{CO}_2}^0 + 6\Delta G_{\text{обр},\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta G_{\text{обр},\text{глюкозы}}^0 - 6\Delta G_{\text{обр},\text{O}_2}^0; \\ \Delta G^0 &= 6(-396,9) + 6(-238,1) - 913,1 = -2\,885,2 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

В биологических системах такое большое количество энергии освобождается не сразу, а небольшими порциями в сложном ряду химических превращений.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.10. Расчет $\Delta G$ в химических реакциях

---

Для расчета изменения энергий Гиббса реакций при температурах, отличающихся от стандартных,  $\Delta G_T$ , надо знать величины теплоемкостей участников реакции в интервале температур от 298 К до  $T$ . Расчетные соотношения получают следующим образом:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T.$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

и

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT,$$

то

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT.$$

В термодинамике часто используют так называемую приведенную функцию Гиббса (приведенную энергию Гиббса, или приведенный изобарный потенциал). Эта величина обозначается  $\Phi^0$  и также может быть найдена по справочнику. Приведенная функция Гиббса равна

$$\Phi^0 = \frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$$

где  $G_T^0$  - мольная функция Гиббса при давлении 1 атм.,  $H_0^0$  - мольная энтальпия образования вещества при давлении 1 атм. и абсолютном нуле.

Значение  $\Delta G$  реакции можно выразить через приведенные функции Гиббса:

$$\Delta G^0 = T\Delta\Phi^0 + \Delta H_0^0$$

По этому уравнению пользуясь справочными данными можно подсчитать  $\Delta G$  реакции при любой температуре.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

1. Каковы различия между  $\Delta F$  и  $\Delta G$  химических реакций при  $T = \text{const}$ ?

Из определений  $\Delta F$  и  $\Delta G$  следует, что

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V.$$

В реакциях в конденсированных средах (*твердых и жидких*) обычно изменением объема можно пренебречь ( $\Delta V = 0$ ). Тогда

$$\Delta F = \Delta G.$$

Если в реакциях участвуют *газы* и можно считать их *идеальными*, то

$$\Delta G = \Delta F + \Delta \nu RT.$$

При  $\Delta \nu = 0$ , т.е. когда реакция идет без изменения числа молей,

$$\Delta F = \Delta G.$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

2. Какие выводы можно сделать, получив значения термодинамических критериев возможности самопроизвольного протекания процессов?

Если термодинамика дает отрицательный ответ на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса ( $\Delta F > 0$  или  $\Delta G > 0$ ), это означает, что без внешнего подвода энергии процесс невозможен. Процесс может самопроизвольно протекать только в обратном направлении.

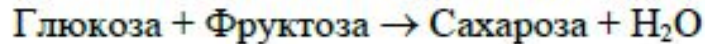
Если термодинамика дает положительный ответ ( $\Delta F < 0$  или  $\Delta G < 0$ ), это говорит только о возможности протекания процесса. Но часто в реальных условиях такой процесс не идет. Например, для реакции образования  $\text{CO}_2$   $\Delta G^0 = -395,9$  кДж/моль. Но графит с кислородом при 298 К и  $p = 1$  атм не реагирует. Чтобы процесс шел, необходимо создать условия для увеличения скорости (запал, катализаторы и т.д.).

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

3. Может ли идти процесс, если  $\Delta F > 0$  или  $\Delta G > 0$ ?

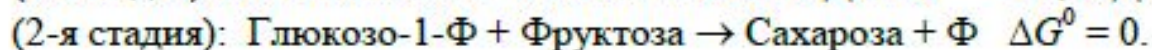
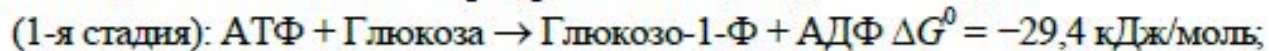
Может, но не самопроизвольно. Для его проведения надо затратить энергию. Пример – процесс фотосинтеза, идущий в растениях под воздействием солнечной энергии. Другой пример – протекание реакций, характеризующихся  $\Delta G > 0$ , при сопряжении их с реакциями, для которых  $\Delta G < 0$ . При этом сумма величин  $\Delta G$  для всех стадий процесса, включая сопряженные реакции, отрицательна. Например, для синтеза сахарозы из глюкозы и фруктозы:



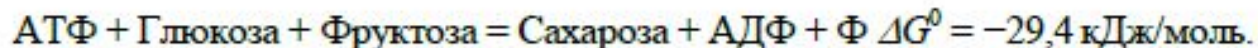
$\Delta G^0 = 21$  кДж/моль и, следовательно, прямая реакция самопроизвольно протекать не может. Вместе с тем известно, что в организмах этот процесс происходит. Сопряженной реакцией в этом случае является гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) с образованием АДФ и фосфорной кислоты (Ф):



Сопряжение осуществляется путем образования в качестве промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата. Реакция идет в 2 стадии:



Так как изменение  $G$  является величиной аддитивной, суммарный процесс можно записать в виде суммы двух стадий:





## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

4. В каких случаях  $\Delta H$  (или  $\Delta U$ ) является критерием самопроизвольности процесса?

В общем случае критерием самопроизвольности является величина  $\Delta G$  (или  $\Delta F$ ) процесса.

Так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (или  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ), то при  $\Delta S = 0$  (в изэнтропийных условиях)  $\Delta G = \Delta H$  (или  $\Delta F = \Delta U$ ). В этом случае  $\Delta H$  (или  $\Delta U$ ) является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут экзотермические реакции ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ ).

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

5. В каких случаях  $\Delta S$  является критерием самопроизвольности процесса?

Рассуждения аналогичны приведенным в п. 4.

Так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (или  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ), то при отсутствии тепловых эффектов реакций ( $\Delta H = 0$ ,  $\Delta U = 0$ )  $\Delta G = -T\Delta S$  (или  $\Delta F = -T\Delta S$ ). В этом случае  $\Delta S$  является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут процессы с ростом энтропии ( $\Delta S > 0$ ), т.е. процессы, связанные с разложением веществ, их деструкцией, дезагрегацией.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

6. Каковы условия самопроизвольного протекания экзотермических реакций ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ )?

Выберем для определенности изобарные условия протекания экзотермических реакций:  $\Delta H < 0$ . При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Рассмотрим, как меняется знак  $\Delta G$  при варьировании величины  $\Delta S$ .

а) Если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Процесс идет самопроизвольно.

б) Если  $\Delta S = 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Процесс идет самопроизвольно.

в) Если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины  $T\Delta S$ :

$|\Delta H| > |T\Delta S|$ . При этом  $\Delta G < 0$ . Процесс идет самопроизвольно.

$|\Delta H| = |T\Delta S|$ . При этом  $\Delta G = 0$ . Состояние равновесия.

$|\Delta H| < |T\Delta S|$ . При этом  $\Delta G > 0$ . Процесс не идет слева направо.

Таким образом, экзотермические реакции термодинамически запрещены только при значительном уменьшении энтропии, например, в некоторых процессах структурирования, образования дополнительных связей и т.д.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

Еще один важный выход из этих рассуждений: в изолированных системах самопроизвольно могут идти процессы с уменьшением энтропии, если они сопровождаются значительным тепловым эффектом. Это особенно важно для понимания возможности самопроизвольного усложнения систем, например, в процессе роста живых организмов. В этом случае источником энергии могут являться все те же богатые энергией эфиры фосфорной кислоты (АТФ, АДФ, креатин- и аргининфосфаты и др.). Кроме того, при рассмотрении реальных систем следует иметь в виду, что они практически не бывают изолированными, и имеется возможность подачи энергии извне.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

7. Каковы условия самопроизвольного протекания эндотермических реакций ( $\Delta H > 0$ )?

Выберем для определенности изобарные условия протекания эндотермических реакций:  $\Delta H > 0$ . При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Как и в предыдущем случае, рассмотрим, как меняется знак  $\Delta G$  при варьировании величины  $\Delta S$ .

а) Если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины  $T\Delta S$ :

$\Delta H < T\Delta S$ . При этом  $\Delta G < 0$ . Процесс идет самопроизвольно.

$\Delta H = T\Delta S$ . При этом  $\Delta G = 0$ . Состояние равновесия.

$\Delta H > T\Delta S$ . При этом  $\Delta G > 0$ . Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

б) Если  $\Delta S = 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ . Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

в) Если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ . Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

Таким образом, эндотермические реакции идут самопроизвольно только при значительном увеличении энтропии в реакции, например, в процессах разложения, деструкции, дезагрегации.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

8. Как влияет повышение температуры на  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  химических реакций?

а) Зависимость  $\Delta U$  от температуры выражается уравнением Кирхгофа (16а):

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \Delta c_V (T - 298).$$

С ростом температуры величина  $\Delta U$  растет при  $\Delta c_V > 0$  и падает при  $\Delta c_V < 0$ . При  $\Delta c_V = 0$  величина  $\Delta U$  не зависит от температуры.

б) Зависимость  $\Delta H$  от температуры выражается уравнением Кирхгофа

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

С ростом температуры величина  $\Delta H$  растет при  $\Delta c_p > 0$  и падает при  $\Delta c_p < 0$ . При  $\Delta c_p = 0$  величина  $\Delta H$  не зависит от температуры.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

в) Зависимость  $\Delta S$  от температуры выражается

$$(\Delta S_{\text{х.р}})_T = \Delta S_{\text{х.р}}^0 + \Delta c_p \ln \frac{T}{298}.$$

С ростом температуры  $\Delta S$  растет при  $\Delta c_p > 0$  и падает при  $\Delta c_p < 0$ . При  $\Delta c_p = 0$  величина  $\Delta S$  не зависит от температуры.

г) Зависимость  $\Delta F$  от температуры выражается

$$\Delta F_T = \Delta U_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_V dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_V}{T} dT.$$

Часто можно пренебречь двумя последними слагаемыми из-за их незначительной величины по сравнению с первыми двумя слагаемыми:

$$\Delta F_T \approx \Delta U_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0.$$

Приближенно можно заключить, что с ростом температуры  $\Delta F$  растет при  $\Delta S < 0$  и падает при  $\Delta S > 0$ . При  $\Delta S = 0$  величина  $\Delta F$  не зависит от температуры.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.11. Практические вопросы

---

д) Зависимость  $\Delta G$  от температуры выражается

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT.$$

Часто можно пренебречь двумя последними слагаемыми из-за их меньшей величины по сравнению с первыми двумя слагаемыми:

$$\Delta G_T \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0.$$

Приблизительно можно заключить, что с ростом температуры  $\Delta G$  растет при  $\Delta S < 0$  и падает при  $\Delta S > 0$ . При  $\Delta S = 0$  величина  $\Delta G$  не зависит от температуры.

