## Физическая химия

Тема 4.

Термодинамика.



- Реакцию, протекающую при постоянном объёме V=const (в замкнутом реакторе), характеризуют изменениемвнутренней энергии U.
- $\Box$  Qv =  $\Delta$ U
- Реакцию, протекающую при постоянном давлении p=const,
   характеризуют изменением энтальпии Н
- Энтропия S характеризует возможность самопроизвольных, равновесных и несамопроизвольных процессов только для изолированных систем, которые практически не существуют
- □ dS ≥ 0 для изолированных систем
- Для закрытых систем dS ≥δQ/T
- Энергия TdS «связанная» энергия, которая не может быть передана окружающей среде в виде работы

- Неизолированные закрытые системы могут отдать внешней среде только часть своей внутренней энергии.
- В изобарно-изотермических условиях (p,T=const) эта энергия называется энергией Гиббса (G), в изохорно-изотермических условиях (V,T=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.
- □ Wmax ≤ -∆F
- 🛮 Энергия Гиббса характеризует максимальную полезную работу.
- □ Wполез  $\leq$  - $\Delta$ G

### 2.10. Термодинамические потенциалы

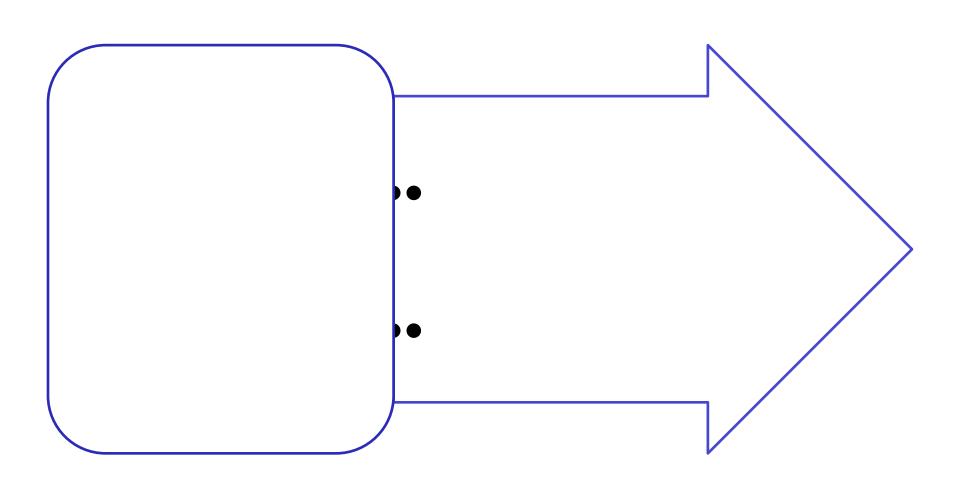
#### **F**(A)

- 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



## 2.10. Термодинамические потенциалы

Thermodynamic potentials are useful for the description of non-cyclic processes.



They are used along with the First Law of Thermodynamics.

System work and entropy play a major role.



## Internal energy

U = energy needed to create a system

#### = U-TS Helmholtz free energy

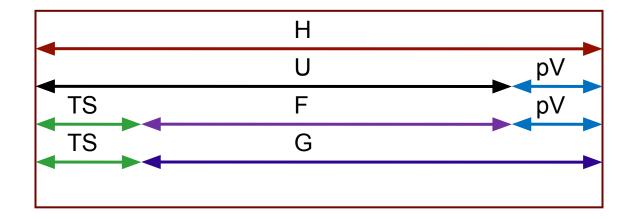
F = energy needed to create a system minus the energy you can get from the environment.

H = energy needed to create a system plus the work needed to make room for it

# G= U+PV-TS Gibbs free energy

G = total energy needed to create a system and make room for it minus the energy you can get from the environment.

- 2. Химическая термодинамика
- 2.10. Термодинамические потенциалы
- □ Соотношение между U, H, F и G:



## 2.10. Термодинамические потенциалы

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

При условии постоянства температуры можно внести ее под знак дифференциала:

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

Выразим отсюда работу системы против внешних сил

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

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

F=U-TS

Полученное уравнение показывает, что работа системы δW 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=const

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

Wmax=0

ΛF≤ 0

### 2.10. Термодинамические потенциалы

$$TdS \ge dU + \delta W$$
, при T=const

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

или

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

Откуда

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

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

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

#### Если процесс протекает при постоянном

давлении (система изобарноизотермическая), то Р можно внести под знак дифференциала:

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

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

Учитывая, что U + PV = H, можно записать

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

G=H-TS

при p,T = const и отсутствии других работ, кроме работы расширения

**ΔG≤** 0

## 2.10. Термодинамические потенциалы

#### Связь между $\Delta G$ и $\Delta F$

 $(\Delta A)$ 

Функции Гиббса и Гельмгольца ΔG и ΔA 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 
$$P\Delta V = \Delta vRT$$
, следовательно,  
 $\Delta G = \Delta A + \Delta vRT$ .

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

$$\Delta G = \Delta A$$

#### 2.10. Термодинамические потенциалы

□ Теплосодержание системы

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

- ∆G энергия Гиббса, часть теплоты, которая может быть использована для совершения полезной работы в <u>изобарно-изотермическом</u> процессе
- Т∆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 <u>изохорно-</u>
   <u>изотермического процесса</u> определяется энергией
   Гельмгольца (часть внутренней энергии, которую
   можно перевести в работу)

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = F2 - F1$$

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

- 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]
- **П** 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.

#### 2.10. 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 пі

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

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

#### 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

#### 2.10. 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
Н	S=const, p=const	dH < 0	dH = 0
F	T=const, V=const	dF < 0	dF = 0
G • 18	T=const, p=const	dG < 0	dG = 0

- 2. Химическая термодинамика
- 2.10. Термодинамические потенциалы

#### Энтропия как критерий самопроизвольности и равновесия

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

#### 2.10. Термодинамические потенциалы

Если необходимо определить принципиальную возможность процесса, то по умолчанию условия считают изобарноизотермическими и определяют знак ΔG.

#### 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 ΔG говорит именно о принципиальной возможности процесса, но не о скорости его. Могут иметь место энергетические затруднения, кинетические затруднения, которые мешают течению процесса. Если ΔG >0, то реакция принципиально невозможна. При ΔG >≈ 0 можно как-то поменять условия (P, T), чтобы реакция осуществилась.

- 2. Химическая термодинамика
- 2.10. Термодинамические потенциалы

#### 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. Спедовательно, критерии равновесия:

```
- при V, U = const максимум, dS = 0, d^2S < 0;

- при V, S = const минимум, dU = 0, d^2U > 0;

- при P, S = const минимум, dH = 0, d^2H > 0;

- при V, T = const минимум, dA = 0, d^2A > 0;

- при P, T = 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 Крпроцесса уравнением

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

- 2. Химическая термодинамика
- 2.10. Термодинамические потенциалы
- Как через производные характеристических функций получить другие термодинамические параметры, характеризующие данную систему и процесс?

Энтальпия. Поскольку энтальпия функция энтропии и давления,

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

TO

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

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

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

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

Функция	Собст- венные перемен- ные	Самопро- извольный процесс	Условие равновесия Производные	
S	V,U	dS>0	dS=0 d <sup>2</sup> S<0	$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U} = \frac{p}{T}$
U	V,S	dU<0	dU=0 d <sup>2</sup> U>0	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s} \mathbf{p} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{r} - \mathbf{T}$
Н	P,S	dH<0	dH=0 d <sup>2</sup> H>0	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S} = \mathbf{V} \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P} = \mathbf{T}$
Α	V,T	dA<0	dA=0 d <sup>2</sup> A>0	$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V} = -S \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T} = -P$
G	P,T	dG<0	dG=0 d <sup>2</sup> G>0	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p} = \text{\_S}  \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T} = V$



$$Ag_{yy} + 1/2Cl_2 = AgCl_{yy}$$

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 коэф-

фициент функции Гиббса». Эта величина показывает, как изменяется функция Гиббса при изменении температуры.

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

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

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  $P^0 = 1$ 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. Заменим объем по уравнению Менделеева-Клапейрона. Поскольку температура (по условию) постоянна, произведение RT можно вынести из-под интеграла:

$$\begin{split} \int\limits_{0^*}^G dG &= \int\limits_{P^*}^P V dP = \int\limits_{P^*}^P \frac{RT}{P} dP = RT \int\limits_{P^*}^P \frac{1}{P} dP \,, \\ G - G^\circ &= RT \ln \frac{P}{P^\circ} \,. \end{split} \qquad G = G^\circ + RT \ln \widetilde{P} \,, \end{split}$$

- 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.

- Стандартная энергия Гиббса образования № (при р=1 бар и Т=298К) это изменение энергии Гиббса реакции образования 1 моль соединения из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях
- $\Box$   $\Delta G_{f,298}^{0}$  простых веществ принимают равным нулю
- $\Box$   $\Delta G_{f,298}^{0}$  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:

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

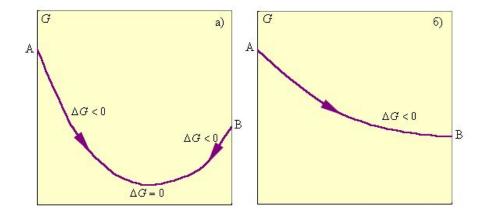
#### 2.10. Термодинамические потенциалы

□ По определению энергия Гиббса

$$\Delta G_{
m peak uuu}^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

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

- 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

1.	$\Delta H$ < 0 (экзотермичная реакция) $\Delta S$ > 0 $\Delta G$ < 0	Реакция с выделением теплоты и увеличением энтропии возможна при любой температуре $\Delta G < 0$
2.	$\Delta H$ > 0 (эндотермичная реакция) $\Delta S$ < 0 $\Delta G$ > 0	Реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях $\Delta G > 0$
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  ΤΔS  <  ΔH  возможна при низкой температуре
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 $ возможна при высокой температуре

Знак ΔН	Знак ΔЅ	Знак Δ <i>G</i>	Самопроизвольность реакции	Пример
-	+	Всегда «»	Самопроизвольна при любых температурах	2O <sub>3</sub> (r) →3O <sub>2</sub> (r)
+		Всегда «+»	Несамопроизвольна при любых температурах	3O <sub>2</sub> (r) →2O <sub>3</sub> (r)
-	-	«-» при низких температурах, «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамопроизвольна при высоких температурах	$2H_2(r) + O_2(r) \rightarrow$ $\rightarrow 2H_2O(r)$
+	+	«+» при низких температурах, «-» при высоких температурах	Несамопроизвольна при низких температурах, самопроизвольна при высоких температурах	$2H_2O(r) \rightarrow  \rightarrow 2H_2(r) + O_2(r)$

### 2.10. Термодинамические потенциалы

Рассмотрим реакцию

$$2H_2(\Gamma) + O_2(\Gamma) \rightarrow 2H_2O(\mathcal{K})$$

- □ Изменение стандартной энергии Гиббса для неё равно  $\Delta G^0$  = -474,38 кДж. Поскольку  $\Delta G$ <<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.

## 2.10. Расчет ∆G в химических реакциях

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

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

$$H_2 + 1/2 O_2 = H_2 O(x)$$

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

$$\Delta H^0 = -285 800 Дж/моль.$$

Используя табличные значения стандартных энтропий участников реакции, выраженных в энтропийных единицах, э.е. (Дж/(моль-К)):  $S_{\rm H_2}^0 = 126$  э.е.,  $S_{\rm O_2}^0 = 205$  э.е.,  $S_{\rm HO(x)}^0 = 69,9$  э.е., вычислим  $\Delta S^0$ , используя  $\Delta S^0_{\rm x.p} = \sum v_j S^0_j - \sum v_i S^0_i$ .  $\Delta S^0 = 69,9 - (126 + 1/2 \cdot 205) = -158,6$  э.е.

И

$$T\Delta S^0 = -47\ 262\ Дж/моль.$$

Таким образом,

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

# Химическая термодинамика 10. Расчет ∆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 знакомились, 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.

## 2.10. Расчет ∆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:

$$\Delta G^0 = \sum_{j} V_{j} \Delta G^0_{\text{ofp-}j} - \sum_{i} V_{i} \Delta G^0_{\text{ofp-}i} .$$

В качестве примера рассчитаем ( $\Delta G^0$ ) важного биохимического процесса — реакции окисления глюкозы:  $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O(ж)$ :

$$\Delta G^0 = 6\Delta G_{\text{обр CO}_2}^0 + 6\Delta G_{\text{обр H}_2\text{O(ж)}}^0 - \Delta G_{\text{обр.глюкозы}}^0 - 6\Delta G_{\text{обр O}_2}^0$$
;   
 $\Delta G^0 = 6(-396,9) + 6(-238,1) - 913,1 = -2.885,2 \text{ кДж/моль}.$ 

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

### 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

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

TO

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

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

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

где  $G_{\rm T}^0$  - 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 ΔG реакции при любой температуре.

### 2.11. Практические вопросы

1. Каковы различия между  $\Delta F$  и  $\Delta G$  химических реакций при T= 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

$$\Delta G = \Delta F + \Delta v R T$$
.

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

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

### 2.11. Практические вопросы

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  $CO_2$   $\Delta G^0 = -395,9$  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.).

### 2.11. 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:

Глюкоза + Фруктоза 
$$\rightarrow$$
 Сахароза +  $H_2O$ 

 $\Delta G^0 = 21$  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):

$$AT\Phi + H_2O \rightarrow AД\Phi + \Phi$$
;  $\Delta G^0 = -50.4 \text{ кДж/моль}.$ 

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

(1-я стадия): 
$$AT\Phi + \Gamma$$
люкоза  $\rightarrow \Gamma$ люкозо-1- $\Phi + AД\Phi \Delta G^0 = -29,4$  кДж/моль; (2-я стадия):  $\Gamma$ люкозо-1- $\Phi + \Phi$ руктоза  $\rightarrow C$ ахароза  $+ \Phi \Delta G^0 = 0$ .

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

$$AT\Phi + \Gamma$$
люкоза +  $\Phi$ руктоза = Сахароза +  $AД\Phi + \Phi \Delta G^0 = -29,4$  кДж/моль.

### 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 изоэнтропийных 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 ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ ).

### 2.11. Практические вопросы

В каких случаях ∆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, дезагрегаций.

### 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.
- 6) 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.

# 2.11. 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.

# 2.11. Практические вопросы

 Каковы условия самопроизвольного протекания эндотермических реакций (∆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.

- 6) 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.

#### 2.11. 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 Кирхгоффа (16a):

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

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 ΔH от температуры выражается уравнением Кирхгоффа

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

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.

### 2.11. Практические вопросы

в) Зависимость \( \Delta S \) от температуры выражается.

$$(\Delta S_{x,p})_T = \Delta S_{x,p}^0 + \Delta c_p \ln \frac{T}{298}.$$

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 у

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

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.

# 2.11. 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:

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

Приближенно 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.