АО «МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АСТАНА»
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. Термодинамические потенциалы.

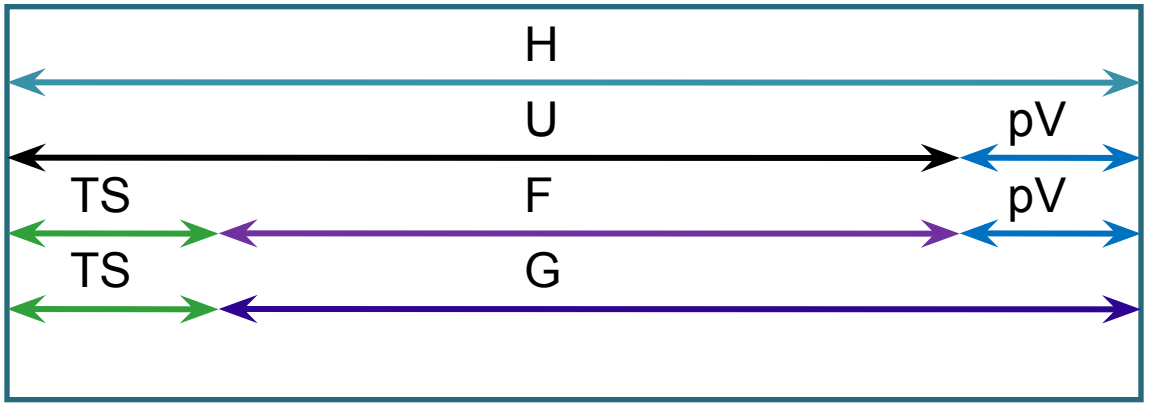
Выполнили: Ерназар Б.
Базарбай А.
Кадыр М.
Группа: 203 фарм
Приняла: Исмагулова Н.М.

Астана,2016 год

Химическая термодинамика. Термодинамические потенциалы.

- **Термодинамические потенциалы или характеристические функции** – термодинамические функции, посредством которых и их производных по соответствующим независимым переменным могут быть выражены в явном виде 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

- Соотношение между U, H, F и G:



- ***Свободная энергия*** – это часть внутренней энергии системы, которая способна при постоянной температуре превращаться в полезную работу

- **Теплосодержание системы**

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

ΔG – свободная энергия Гиббса, часть теплоты, которая может быть использована для совершения полезной работы *в изобарно-изотермическом процессе*

TΔS – «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

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

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

- 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.

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.

- 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 ni

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

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

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

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

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

- 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.

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

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	$dG < 0$	$dG = 0$

- 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.

- По определению энергия Гиббса G = H – TS
- Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

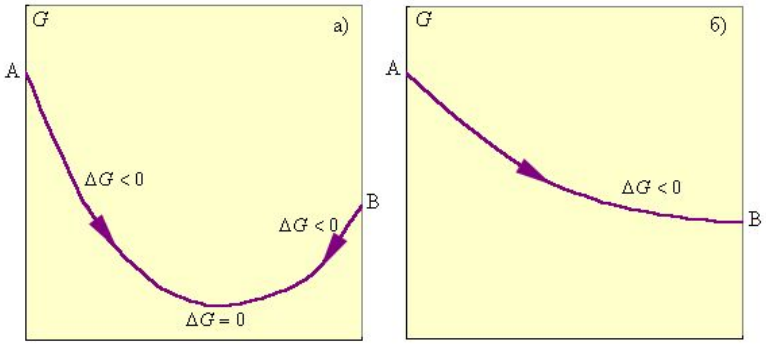
$$\Delta G_T^0 = \sum G(\text{продукты}) - \sum G(\text{реагенты}) = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

- 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 $\Delta G < 0$, 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 ΔG 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

- Стандартная энергия Гиббса (при p=1 бар и T=298K)

$$\Delta G^0 = \sum (n_i \Delta G^0)_{\text{продукты}} - \sum (n_i \Delta G^0)_{\text{исх.вещества}}$$

- Большинство процессов протекает при температурах более высоких, чем стандартная (298K).

- Для пересчета энергии Гиббса на более высокие температуры необходимы справочные данные по зависимости теплоемкостей от температуры.

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 ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$)	Реакция с выделением теплоты и уменьшением энтропии Возможна, если $\lvert T\Delta S\rvert < \lvert\Delta H\rvert$ возможна при низкой температуре
4.	$\Delta H > 0$ (эндотермичная реакция) $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0$, $\Delta G < 0$ (знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$)	Реакция с поглощением теплоты и увеличением энтропии Возможна, если $\lvert T\Delta S\rvert > \lvert\Delta H\rvert$ возможна при высокой температуре