

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций (МТФ, 2-3 курс)  
Тимакова Евгения Владимировна

ЛЕКЦИЯ 5

## ЛЕКЦИЯ 5

- **Характеристические функции.**
- **Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца.**
- **Уравнение Гиббса-Гельмгольца.**
- **Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для различных процессов.**
- **Парциальные мольные свойства (определение).**
- **Химический потенциал.**

# ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

При термодинамических исследованиях, ориентированных на решение различных практических задач, определение направления и пределов течения процессов, может быть применен второй закон термодинамики и использована функция энтропии. Однако положения второго закона термодинамики и поведение функции  $S$  обычно рассматриваются в применении к изолированным системам. На практике приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой и в этом случае для характеристики системы и для выявления характера процессов, протекающих в ней, требуются другие функции. Такие функции и соответствующий метод исследования получены благодаря работам Гиббса, Максвелла, Масье, Гельмгольца и др. Эти функции называются *характеристическими функциями* (у Гиббса они называются *фундаментальными*).

*Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой (и частных производных разных порядков ее по соответствующим ей переменным) могут быть наиболее просто и притом в явном виде выражены все термодинамические свойства системы ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$  и др.).*

# ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

К характеристическим функциям относятся: внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)  $F$ , энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)  $G$  и энтропия  $S$ .

Дифференциалы этих функций являются полными, функции аддитивны. Каждой функции соответствует вполне определенная пара постоянных параметров (если за независимые параметры принимать другие параметры, то данная функция от этих переменных не будет характеристической).

Метод исследования с помощью характеристических функций базируется на применении *объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов*.

Из уравнений первого и второго законов термодинамики:  $\delta Q = dU + \delta W$

$dS = \delta Q/T$  можно получить следующее:  $dS = (dU + \delta W)/T$  или

$$TdS = dU + \delta W$$

$$dU = TdS - \delta W$$

$$\delta W = TdS - dU$$

Если в системе совершается работа

только против сил внешнего

давления, то:  $dS = (dU + pdV)/T$

$$TdS = dU + pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$pdV = TdS - dU$$

Каждое из этих уравнений связывает между собой пять переменных величин характеризующих состояние системы. Если две из величин принять за независимые переменные, то в уравнении останется три неизвестных величины. Для решения вопроса о состоянии системы необходимо к написанному уравнению добавить еще два (уравнение состояния для идеальных газов и какое-либо калорическое).

# ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЕЕ ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

$$U = f(V, S)$$

Так как дифференциал внутренней энергии является полным дифференциалом:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Сравним с

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned}$$



Через первые производные характеристической функции  $U$  (по переменным  $V$  и  $S$ ) определяются недостающие параметры системы:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{и} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V / \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

Продифференцируем вторично по другой переменной

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

Связывает термические и калорические соотношения системы

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

# ЭНТАЛЬПИЯ И ЕЕ ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

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

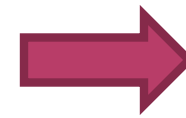
$$TdS = dU + pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

Прибавим к  
обеим частям  
равенства  $Vdp$ :

$$dU + Vdp = TdS - pdV + Vdp$$

$$dU + Vdp + pdV = TdS + Vdp$$



$$d(U + pV) = TdS + Vdp$$

Так как  $H = U + pV$   $dH = TdS + Vdp$

Так как дифференциал энтальпии является полным дифференциалом:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad \text{и} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}$$

$$C_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p / \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p$$

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

Продифференцируем  
вторично по другой  
переменной

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_S$$

или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$$

# ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА (ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ)

$$F = f(V, T)$$

$$TdS = dU + pdV$$

$$dU - TdS = -pdV$$

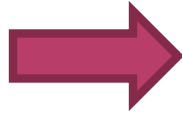
Вычтем из обеих частей равенства  $SdT$ :

$$-SdT + dU - TdS = -pdV + SdT$$

$$d(U - TS) = -pdV - SdT$$



$$F = U - TS$$



$$dF = -pdV - SdT$$

Так как функция обладает свойствами полного дифференциала:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \quad \Rightarrow \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{и} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \Rightarrow \quad C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Продифференцируем вторично по другой переменной

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$



# ЭНЕРГИЯ ГИББСА (ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ)

$$G = f(p, T)$$

$$TdS = dU + pdV$$

$$dU + pdV - TdS = 0$$

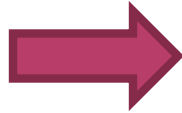
Прибавим к обеим частям равенства  $Vdp - SdT$ :

$$dU + pdV - TdS + Vdp - SdT = Vdp - SdT$$

$$d(U - TS + pV) = Vdp - SdT$$



$$G = H - TS$$



$$dG = Vdp - SdT$$

Так как функция обладает свойствами полного дифференциала:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \quad \Rightarrow \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \text{и} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \Rightarrow \quad C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

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

Продифференцируем вторично по другой переменной

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$



# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

*Термодинамический потенциал* – характеристическая функция, убыль которой в равновесном процессе, протекающем при сохранении постоянства значений соответствующей пары параметров ( $S$  и  $V$ ,  $S$  и  $p$ ,  $T$  и  $V$ ,  $T$  и  $p$ ), равна полной работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления.

$$TdS = dU + \delta W_{max} = dU + \delta W'_{max} + pdV$$

Если независимые переменные  $S$  и  $V$ :  $-dU = \delta W'_{max}$  или  $-\Delta U = \Delta W'_{max}$ , т.е. уменьшение внутренней энергии в обратимом процессе при постоянных  $S$  и  $V$  равно максимальной полезной работе  $\delta W_{max} = \delta W'_{max}$ , следовательно, *внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом*.

Если независимые переменные  $S$  и  $p$ :  $-(dU + pdV) = \delta W'_{max}$  или  $-d(U + pV) = \delta W'_{max}$ , заменив  $(U + pV)$  на  $H$ , после интегрирования  $-\Delta H = \Delta W'_{max}$ , т.е. уменьшение энтальпии в обратимом процессе при постоянных  $S$  и  $p$  равно максимальной полезной работе процесса. Следовательно, *энтальпия также является термодинамическим потенциалом*.

Если независимые переменные  $V$  и  $T$ :  $-(dU - TdS) = \delta W'_{maxV}$  или  $-d(U - TS) = \delta W'_{maxV}$ , заменив  $(U - TS)$  на  $F$ , после интегрирования  $-\Delta F = \Delta W'_{maxV}$ , т.е. уменьшение энергии Гельмгольца в обратимом изохорно-изотермическом процессе равно максимальной работе процесса.

Если независимые переменные  $p$  и  $T$ :  $-(dU + pdV - dS) = \delta W'_{maxP}$  или  $-d(U + pV - TS) = \delta W'_{maxP}$ , заменив  $(U + pV)$  на  $H$ ,  $(H - TS)$  на  $G$  имеем  $-dG = \delta W'_{maxP}$  или  $-\Delta G = \Delta W'_{maxP}$ , т.е. уменьшение энергии Гиббса в обратимом изобарно-изотермическом процессе равно максимальной полезной работе процесса  $\delta W'_{maxP}$ .

# ЭНЕРГИЯ ГИББСА И ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Для характеристики направленности процесса в неизолированных системах вводятся еще две термодинамические функции состояния

Объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики:  $TdS \geq dU + \delta W$

В общем случае:  $\delta W = \delta W' + pdV$ ; в обратимом процессе:  $\delta W_{max} = \delta W'_{max} + pdV$ , где  $\delta W_{max}$  – максимальная (общая) работа процесса;  $\delta W'_{max}$  – максимальная работа.

$$-\delta W' \geq dU - TdS + pdV$$

$$-\delta W' - pdV \geq dU - TdS$$

в обратимом процессе:  $-\delta W'_{max} = dU - TdS + pdV$

$$T, p = \text{const}$$

$$-\delta W'_{max} = d(U - TS + pV)$$

$$G = U - TS + pV \text{ энергия Гиббса}$$

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

$$-\delta W'_{max} = d(U - TS)$$

$$F = U - TS \text{ энергия Гельмгольца}$$

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

$$G = F + pV$$

$-\delta G_{p, T} = \delta W'_{max}$	$-\delta F_{V, T} = \delta W'_{max}$
$-\Delta G_{p, T} = W'_{max}$	$-\Delta F_{V, T} = W'_{max}$



$$T_c < T$$

Система отдает среде только часть своей внутренней энергии – *свободной энергии*  $dF$  ( $T, V = \text{const}$ ) или *свободной энтальпии*  $dG$  ( $T, p = \text{const}$ ).

Оставшаяся часть энергии «заперта» в системе – *связанная энергия*  $TdS$ .

# КРИТЕРИИ РАВНОВЕСНЫХ И САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Дифференцируем, считая все параметры состояния ( $p, V, T$ ) переменными

$$G = U - TS + pV$$

$$F = U - TS$$

$$-\delta W' \geq dU - TdS + pdV$$

$$dG = (dU - TdS + pdV) - SdT + Vdp$$

$$dF = (dU - TdS) - SdT$$

$$dG \leq -\delta W' - SdT + Vdp$$

$$dF \leq -\delta W' - SdT - pdV$$

$p, T = \text{const}$

$V, T = \text{const}$

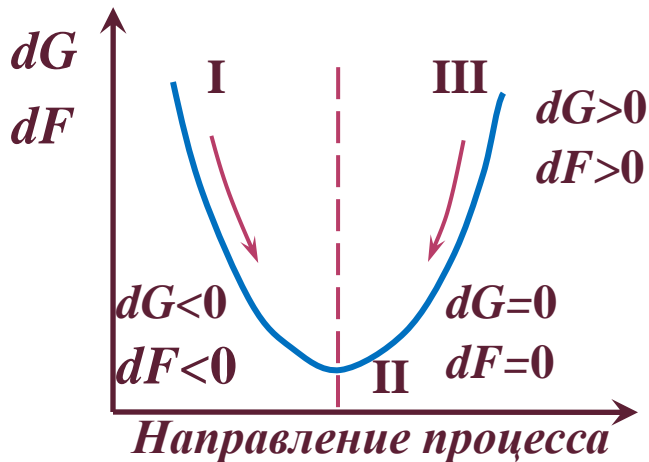
$$dG_{p, T} \leq -\delta W'$$

$$dF_{V, T} \leq -\delta W'$$

$$\delta W' = 0$$

$$dG_{p, T} \leq 0 \quad \Delta G_{p, T} \leq 0$$

$$dF_{V, T} \leq 0 \quad \Delta F_{p, T} \leq 0$$



I – самопроизвольный процесс

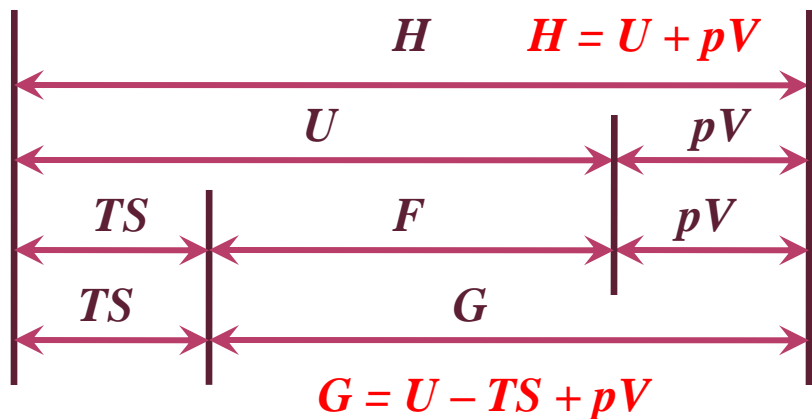
II – равновесный

III – несамопроизвольный

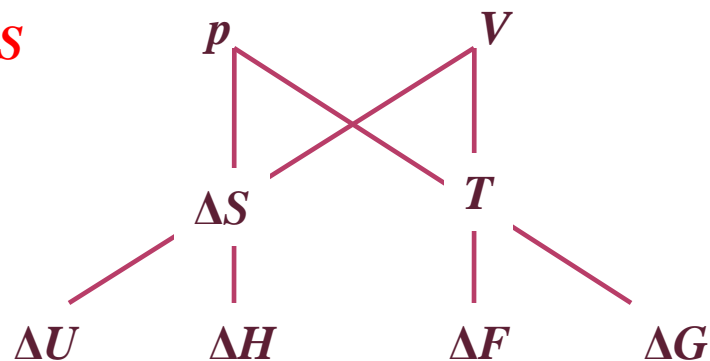
# ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ, ЭНЕРГИЙ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

Система	Термодинамическая функция состояния	Изменение термодинамических функций в процессах		
		Самопроизвольном	Равновесном	Несамопроизвольном
Изолированная	Энтропия $S$	$dS > 0$ ( $\Delta S > 0$ )	$dS = 0$ ( $\Delta S = 0$ ) $d^2S < 0$	$dS < 0$ ( $\Delta S < 0$ )
Неизолированная				
Изобарно-изотермический процесс	Энергия Гиббса $G$	$dG < 0$ ( $\Delta G < 0$ )	$dG = 0$ ( $\Delta G = 0$ ) $d^2G > 0$	$dG > 0$ ( $\Delta G > 0$ )
Изохорно-изотермический процесс	Энергия Гельмгольца $F$	$dF < 0$ ( $\Delta F < 0$ )	$dF = 0$ ( $\Delta F = 0$ ) $d^2F > 0$	$dF > 0$ ( $\Delta F > 0$ )

# СХЕМА СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ



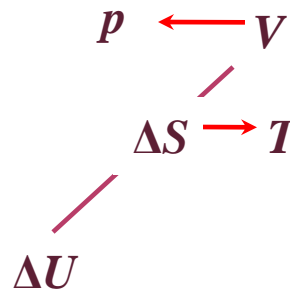
Линии соединяют параметры, которые должны быть выбраны в качестве независимых переменных



При постоянстве двух величин третья определяется условиями самопроизвольного и равновесного процесса

Эта же схема позволяет определить и частные производные соответствующих функций

Постоянные величины	Условия самопроизвольного процесса	Условия равновесного процесса
$U, V$	$\Delta S > 0$	$\Delta S = 0$ (max $S$ )
$S, V$	$\Delta U < 0$	$\Delta U = 0$ (min $U$ )
$H, p$	$\Delta S > 0$	$\Delta S = 0$ (max $S$ )
$S, p$	$\Delta H < 0$	$\Delta H = 0$ (min $H$ )
$T, p$	$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$ (min $G$ )
$T, V$	$\Delta F < 0$	$\Delta F = 0$ (min $F$ )



$$U = U(S, V)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

# УРАВНЕНИЯ ГИББСА-ГЕЛЬМГОЛЬЦА

$$F = U - TS$$

Выразим энтропию через частные производные

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$G = H - TS$$

характеристических функций:

Приращение энергии Гельмгольца и Гиббса для двух различных состояний:

$$\Delta F = \Delta U + T \left[ \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V$$

Уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P$$

Показывают изменение энергии Гиббса и Гельмгольца при изменении температуры, связывают их с тепловыми эффектами процесса, исключая при этом использование в явном виде энтропии.

Заменив  $\Delta F$  и  $\Delta G$  на  $-W'_{maxV}$  и  $-W'_{maxP}$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta H$  на  $Q_V$  и  $Q_P$  и поменяв у всех членов знаки на обратные, уравнения

Гиббса-Гельмгольца можно записать в следующем виде:

$$W'_{maxV} = -Q_V + T \left( \frac{\delta W'_{maxV}}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad W'_{maxP} = -Q_P + T \left( \frac{\delta W'_{maxP}}{\partial T} \right)_P$$

# ВЛИЯНИЕ ЭНТРОПИЙНОГО И ЭНТАЛЬПИЙНОГО ФАКТОРОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

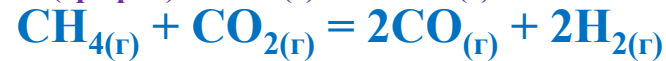
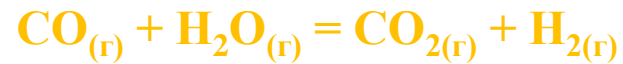
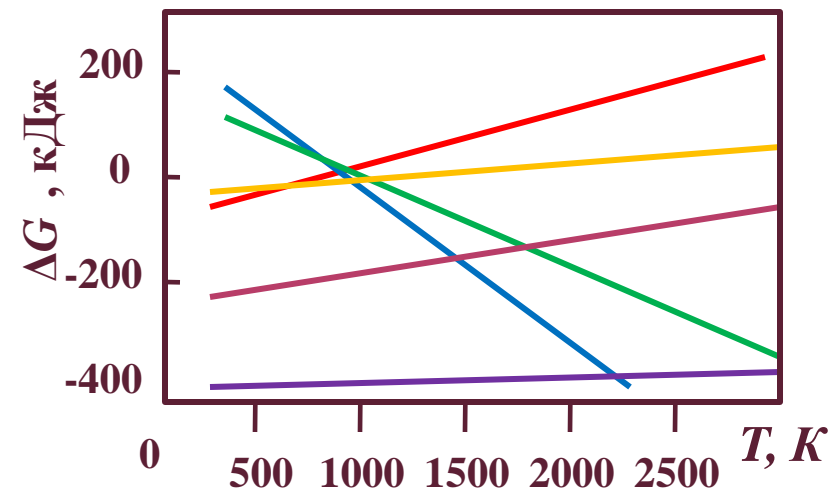
➤ Энтальпия обычно слабо зависит от температуры  $\Delta H \sim \text{const}$

*Энтальпийный фактор* возрастает по мере агрегации частиц, т.е. отражает стремление частиц объединиться (сжатие газа, конденсация пара, затвердевание жидкости, десублимация, ассоциация молекул и др.)

➤ Зависимость  $\Delta G = f(T)$  определяется в основном *энтропийным фактором*. Характеризует противоположную тенденцию – стремление частиц к дезинтеграции (расширение газа, испарение жидкости, сублимация, плавление, диссоциация молекул, смешение газов, растворение, диффузия и т.д.)

$\Delta S \sim \ln(V_2/V_1)$ , поэтому: 1)  $\Delta V \sim 0$ ,  $\Delta S \sim 0$  (твердофазные реакции и некоторые газовые реакции, в которых изменение количества молей газообразных продуктов равно нулю  $\Delta n = 0$ ); 2)  $\Delta V > 0$  ( $\Delta n > 0$ ), *то*  $\Delta S > 0$  и  $\Delta G$  уменьшается с ростом  $T$ ;

3)  $\Delta V < 0$  ( $\Delta n < 0$ ), *то*  $\Delta S < 0$  и  $\Delta G$  возрастает с ростом  $T$ .



$$p_i = 101 \text{ кПа}$$



# РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА И ЭНЕРГИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

## 1. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при нагревании (охлаждении) от  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном объеме выражаются в дифференциальной форме уравнений:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S$$

и в интегральной форме:

$$G_{T_2} - G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -S dT \quad \Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta S dT$$

Аналогично для энергии Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad S(T) = S_{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT = S_{T_1} + C_p \ln T - C_p \ln T_1$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{T_2} - G_{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT = - \int_{T_1}^{T_2} (C_p \ln T - C_p \ln T_1 + S_{T_1}) dT = \\ &= C_p [(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)] - (S_{T_1} - C_p \ln T_1)(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

## 2. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РАСШИРЕНИИ ИЛИ СЖАТИИ

Зависимость энергий Гиббса или Гельмгольца от давления и объема при постоянной температуре может быть определена интегрированием производных:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

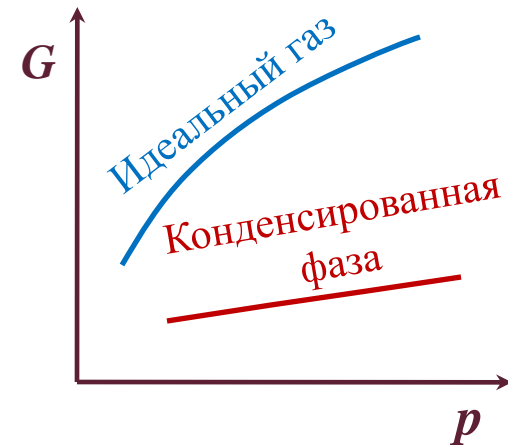
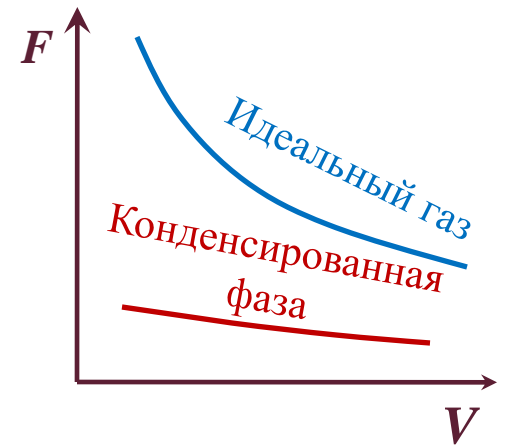
*Для идеального газа:*

$$\begin{aligned} \Delta F = F(V_2) - F(V_1) &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{V} dV = \\ &= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned}$$

$$\Delta G = G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

При изотермическом процессе для идеального газа изменения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса одинаковы, т.е.  $\Delta F = \Delta G$ .

Для конденсированных систем при умеренных давлениях:  $G(p_2) - G(p_1) = V_{\text{к.ф.}}(p_2 - p_1)$



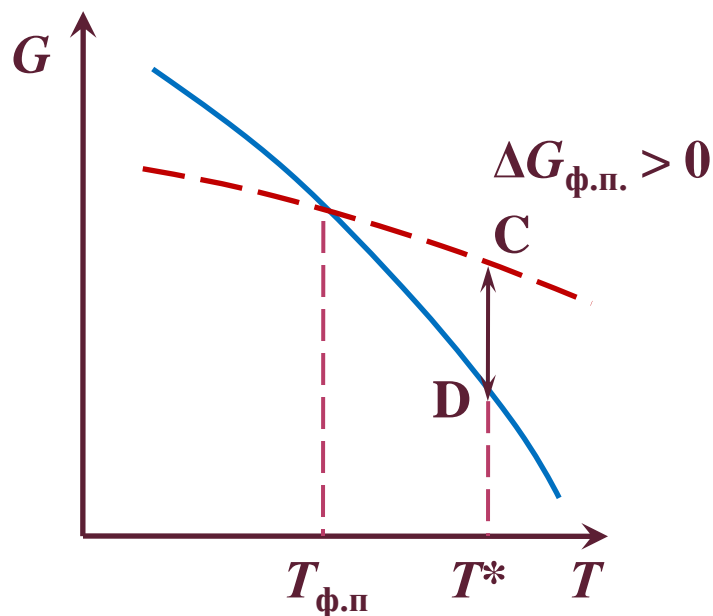
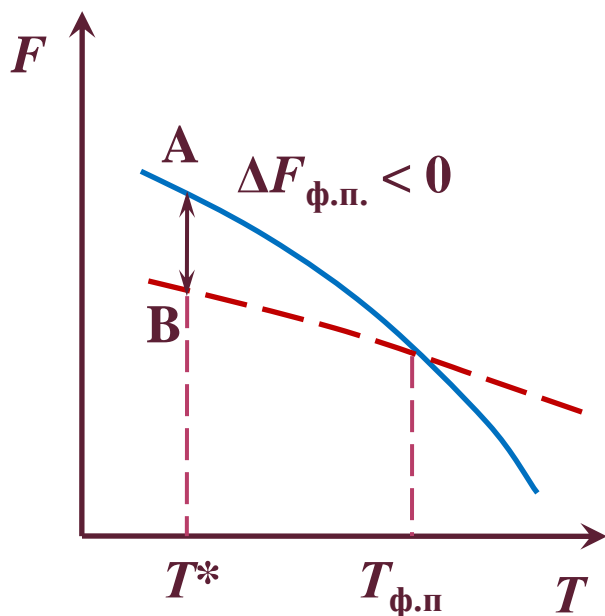
# 3. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

*При обратимом фазовом превращении энергии сосуществующих фаз одинаковы и*

$$\Delta_{\text{ф.п.}} F(T_{\text{ф.п.}}) = 0 \quad (\text{плавление, полиморфные превращения})$$

$$\Delta_{\text{ф.п.}} F(T_{\text{ф.п.}}) = -RT \quad (\text{испарение и возгонка})$$

$$\Delta_{\text{ф.п.}} G(T_{\text{ф.п.}}) = 0$$



# 4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

*Расчет можно проводить разными способами:*

I. По определению,  $G = H - TS$ . Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то:  $\Delta_r G_T = \sum_i \nu_i G_i(T) = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T$ ;

в стандартных условиях:  $\Delta_r G_T = \sum_i \nu_i G_i(T) = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T$ .

II. Используя стандартные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов:

$$\Delta_r G_T = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i(T) \quad \text{или} \quad \Delta_r G_T = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i - T[\sum_i \nu_i S_i]$$

III. Используя *приведенную энергию Гиббса* или  $\Phi$ -потенциал:

$$\Phi^\circ = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(T)}{T} \quad \Phi^{\circ'} = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T} \quad [\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}]$$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(0) - T\Delta_r \Phi \quad \Delta_r G(T) = \Delta_r H(298) - T\Delta_r \Phi'$$

IV. Используя частную производную:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

$$\int_{\Delta G_{T_1}}^{\Delta G_{T_2}} d\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT \quad \longrightarrow \quad \Delta G^\circ(T_2) = \Delta G^\circ(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S^\circ(T) dT$$

$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta \nu RT$ ,  $\Delta \nu$  – изменение количества молей газообразных веществ в ходе реакции.

Для реакций в конденсированной фазе  $\Delta_r G \approx \Delta_r F$

## ПРИМЕР ЗАДАЧИ

*Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$  при температуре 500 К и парциальных давлениях 3 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными. Необходимые данные возьмите из справочника.*

*Решение.* Термодинамические данные при температуре 298 К и стандартном давлении 1 бар сведем в таблицу:

Вещество	Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Энтропия $S_{298}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Теплоемкость $C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
CO	-110,5	197,6	29,14
O <sub>2</sub>	0	205,0	29,40
CO <sub>2</sub>	-393,5	213,7	34,57
Реакция	$\Delta_r H_{298}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_r S_{298}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	-283,0	-86,4	-9,27

*Продолжение.*

## ПРИМЕР ЗАДАЧИ

Примем, что  $C_p = \text{const}$ . Изменения термодинамических функций в результате реакции рассчитаны как разность функций реагентов и продуктов:

$$\Delta f = f(\text{CO}_2) - f(\text{CO}) - 1/2f(\text{O}_2)$$

Стандартный тепловой эффект реакции при 500 К можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta_r H_{500}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = -283000 + (-9,27) \cdot (500 - 298) = -284,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Рассчитываем стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К:

$$\Delta_r S_{500}^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -86,4 + (-9,27) \cdot \ln(500/298) = -91,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К:

$$\Delta_r G_{500} = \Delta_r H_{500} - 500 \Delta_r S_{500} = -284900 - 500 \cdot (-91,2) = -239,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 3 атм необходимо проинтегрировать частную производную по давлению и использовать условие идеальности газов  $\Delta V_{p_2} = \Delta \nu RT/p$ , где  $\Delta \nu$  – изменение числа молей газов в реакции.

$$\begin{aligned} \Delta_r G(p_2) &= \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta \nu RT \ln(p_2/p_1) = \\ &= -239300 + (-0,5) \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot \ln 3 = -241,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

# ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

При рассмотрении взаимосвязи между термодинамическими потенциалами и параметрами системы предполагалось, что масса системы неизменна. И тогда для определения состояния системы достаточно было принять две независимые переменные величины. Если же в системе изменяется состав компонентов или вещество переходит из одной системы в другую (что имеет место при химических реакциях или при изменении агрегатного состояния), то для определения состояния всей системы необходимо рассматривать каждую ее часть в отдельности, а в число независимых переменных включать еще состав смеси.

**В ситуациях с переменным числом частиц термодинамические потенциалы будут зависеть не только от своих стандартных переменных, но и от количеств отдельных веществ – компонентов системы ( $n_i$ ).**

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad dU = TdS - pdV + \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{j \neq k}}$$

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad dH = TdS + Vdp + \sum_k \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, p, n_{j \neq k}}$$

$$F = F(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad dF = -SdT - pdV + \sum_k \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_{j \neq k}}$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_k \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_{j \neq k}}$$

Можно показать, что

$$\sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{j \neq k}} = \sum_k \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, p, n_{j \neq k}} = \sum_k \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_{j \neq k}} = \sum_k \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_{j \neq k}}$$



# ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Переменные независимы друг от друга. Тогда можно положить все изменения  $dn_k$  равными нулю, за исключением некоторого, например  $n_i$ .

Получим

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

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

Химический потенциал  $i$ -го компонента

*Химический потенциал представляет собой частную производную термодинамических потенциалов по количеству  $i$ -го компонента при фиксированных естественных переменных, т.е. он показывает, насколько изменяется соответствующий термодинамический потенциал при добавлении бесконечно малого количества  $i$ -го компонента к 1 молю раствора (смеси).*

## Основные уравнения термодинамики:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Описывают термодинамику обратимых и необратимых процессов в системах любых типов: открытых, закрытых и изолированных.

# ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

## ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

*Идеальный газ характеризуется отсутствием межмолекулярных сил и исчезающе малым объемом молекул по сравнению с объемом, занимаемым газом. Состояние его является предельным гипотетическим состоянием всех тел при достаточно низких давлениях и достаточно высоких температурах.*

Опытным путем доказано, что при расширении воздуха при выпуске его из сосуда, где он содержался под давлением, в пустой сосуд не вызывало изменения температуры воды, в которую были погружены оба сосуда. Тогда  $Q = 0$ ,  $W = 0$  ( $V = \text{const}$ ).

$$\Delta U_T = 0 \quad (U/V)_T = 0 \implies (U/p)_T = 0 \implies (U/T)_V = (U/T)_p = dU/dT$$

**Закон  
Джоуля**

$dU = TdS - pdV$ , разделим на  $dV$ , учтем  $(S/V)_T = (p/T)_V$

$$(p_2/p_1)_V = (T_2/T_1)_V \quad (\text{pressure law})$$

$$(H/p)_T = 0$$

$$(V_2/V_1)_V = (T_2/T_1)_V \quad (\text{Charles' law})$$

$$H = U + pV$$

$$(pV)_T = \text{const} \quad (\text{Boyle's law})$$

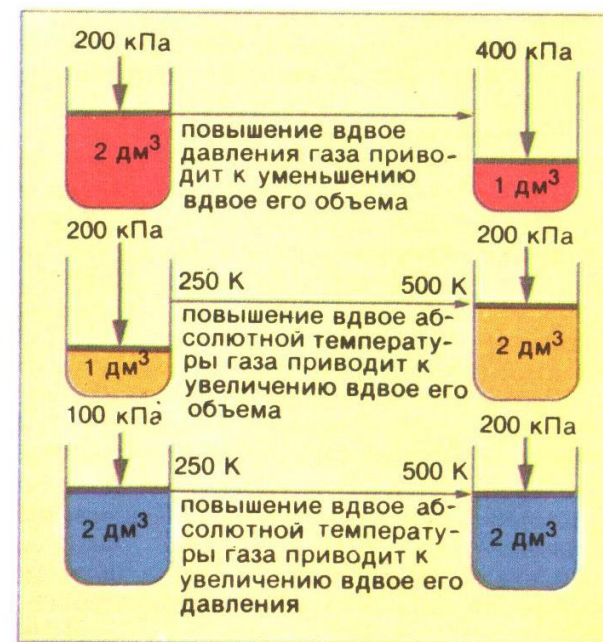
$$pV = \text{const} \cdot T$$

$$pV = RT$$

закон  
Бойля — Мариотта  
постоянная  
температура

закон Гей-Люссака  
постоянное  
давление

закон Шарля  
постоянный  
объем



# СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Смеси газов, находящиеся под столь небольшим давлением, что взаимодействием между молекулами можно пренебречь (исключая химическое взаимодействие), т.е. считать, что компоненты смеси ведут себя независимо друг от друга.

**Характеризуются аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов.**

*Парциальным давлением компонента газовой смеси называется то давление, которое оказывал бы газ, входящий в смесь, если бы из нее были удалены остальные газы при условии сохранения первоначальных объема и температуры.*

*Под парциальным объемом подразумевается объем, который имел бы газ, входящий в смесь, если бы из нее были удалены остальные газы при условии сохранения первоначальных давлений и температуры.*

*Закон Дальтона (1805 г.):  $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$ , где  $p$  – общее давление;  $p_1, p_2, p_3 \dots$  – парциальные давления соответствующих компонентов.*

*Закон Амага (1893 г.):  $V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$ , где  $V$  – общий объем смеси;  $V_1, V_2, V_3, \dots$  – парциальные объемы соответствующих компонентов.*

*Для каждого из компонентов справедливо уравнение Менделеева-Клапейрона:  $p_i = n_i RT/V$*

**Уравнение состояния смеси идеальных газов:**

*$p = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT/V$  или  $p_i = px_i$ , т.е. парциальное давление смеси идеальных газов равно общему давлению, умноженному на мольную долю компонента.*

*Аналогично:  $V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT/p$  или  $V_i = Vx_i$*

*Аддитивность распространяется и на теплоемкость и энтальпию, тогда*

*$dS = (\sum dU_i + \sum p_i dV)/T$ , т.к.  $dS_i = (dU_i + p_i dV)/T$ , то  $dS = \sum dS_i$  или  $S = \sum x_i S_i$*

# ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Образование раствора из компонентов сопровождается изменением термодинамических функций этой системы. Внутренняя энергия, объем, энтропия, энергия Гиббса и другие свойства гетерогенной смеси представляют собой алгебраическую сумму свойств индивидуальных веществ (компонентов). Для того чтобы свойства раствора можно было также представить в виде суммы вкладов свойств компонентов, предложили ввести новый класс функций – *парциальные мольные свойства*. По определению, это частные производные термодинамических функций ( $Z$ ) по количеству  $i$ -го компонента при фиксированных давлении, температуре и количествах остальных компонентов:

$$\bar{Z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Эти величины характеризуют изменение общего свойства фазы при добавлении 1 моля  $i$ -го компонента к бесконечно большому количеству раствора или, что эквивалентно, при добавлении бесконечно малого количества  $i$ -го вещества к 1 молю раствора.

Все парциальные величины определены при постоянных  $p$  и  $T$ . Если воспользоваться определением химического потенциала в виде:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

**Химический потенциал – парциальная мольная энергия Гиббса!**

то энергию Гиббса при  $p, T = \text{const}$  можно представить в виде суммы  $G = \sum_i \mu_i n_i$

Записать аналогичное выражение для  $U, H, F$  нельзя, так как их естественные переменные помимо  $n_i$  включают не только интенсивные, но и еще одну экстенсивную переменную ( $S$  или  $V$ ), поэтому их частные производные, также равные химическому потенциалу, не являются парциальными величинами.

# ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ СМЕСИ

Для того чтобы можно было использовать химический потенциал при решении практических задач, необходимо установить вид его зависимости от измеримых термодинамических переменных – температуры, давления и состава.

В идеальных газовых смесях количество компонента и его парциальное давление прямо пропорциональны друг другу. Для установления зависимости химического потенциала от состава воспользуемся соотношением:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, n_{j \neq i}} = \bar{V}_i$$

Интегрируем уравнение от  $p = 1$  бар до текущего значения парциального давления  $p_i$ , с учетом закона Амага получаем:

$$\mu_i(T, p) - \mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ бар}) = \int_1^{p_i} \bar{V}_i dp = \int_1^{p_i} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1}$$

$\mu_i(T)$  – стандартный химический потенциал  $i$ -го газа, т.е. его потенциал в состоянии чистого вещества при заданной температуре и давлении 1 бар, т.к. давление фиксировано, является функцией только температуры.

Преобразуем выражение с учетом закона Дальтона:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ = 1} + RT \ln x_i$$

$x_i$  – мольная доля  $i$ -го вещества в газовой смеси;  $p$  – общее давление в системе.



# РЕАЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ СМЕСИ

Поведение любого реального газа можно описать с помощью **вириального уравнения состояния** – бесконечного ряда по степеням обратного давления (или объема, или мольной плотности):

$$V = \frac{RT}{p} (1 + B_2 p + B_3 p^2 + \dots) \quad B_i - \text{вириальные коэффициенты, которые зависят от природы газа и температуры. } B_1 = 1.$$

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p) - \mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ бар}) &= \int_1^{p_i} \bar{V}_i dp \approx \\ &\approx RT \int_1^{p_i} \left( \frac{1}{p} + B(T) + C(T)p + \dots \right) dp = RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1} + f(T, p) \end{aligned}$$

Для реальных газов условия аддитивности не выполняются. Чтобы при описании реальных смесей сохранить простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа Г.Н. Льюис предложил вместо парциального давления использовать **летучесть** (или **фугитивность**)  $f_i$ :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ = 1} \quad \text{Стандартные состояния реального и идеального газа совпадают, } \mu_i \text{ одно и то же.}$$

**Летучесть** можно определить как давление, которое должна производить реальная система, чтобы оказывать такое действие, как идеальная система. Зависит от температуры и давления газа, для смеси – и от состава смеси.

$$\text{Коэффициент летучести: } \gamma = \frac{f}{p} \quad \text{Характеризует отклонения от идеального поведения.}$$