НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
Факультет химии и химической технологии
Кафедра физической химии, катализа и нефтехимии

Дисциплина: «Физическая химия 1» (ID 91792)
Образовательная программа: «6B05301 – Химия»

ЛЕКЦИЯ № 5

Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Уравнения Гиббса–Гельмгольца

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: ввести термодинамические потенциалы и научить определять по ним направление процессов, максимальную полезную работу и температурную зависимость ΔG.

РО 1. ИД 1.2 — объясняет понятия: характеристическая функция, естественные переменные, энергии Гельмгольца и Гиббса.

РО 2. ИД 2.1 — вычисляет ΔG, ΔF и максимальную полезную работу; ИД 2.2 — определяет направление и условие равновесия по знакам ΔG и ΔF.

РО 3. ИД 3.2 — применяет уравнения Гиббса–Гельмгольца.

План

1. Характеристические функции
2. Четыре термодинамических потенциала
3. Соотношения Максвелла
4. Максимальная полезная работа
5. Критерии направления и равновесия
6. Уравнения Гиббса–Гельмгольца
7. Пример расчёта

1. Характеристические функции

Энтропийный критерий строгий только для **изолированных** систем, а реальные процессы идут при постоянных T и p (или T и V).

Характеристическая функция — функция состояния, через которую и её частные производные явно выражаются все термодинамические свойства системы. Это возможно только в её **естественных переменных**.

S, V = const	S, p = const	T, V = const	T, p = const
внутренняя энергия U	энтальпия H	энергия Гельмгольца F (A)	энергия Гиббса G

Основа метода — объединённое уравнение I и II законов: $TdS \geq dU + pdV + \delta W'$, где $\delta W'$ — **полезная** (немеханическая) работа: электрическая, поверхностная и др. Для обратимого процесса без полезной работы: $\mathbf{dU = TdS - pdV}$.

2. Термодинамические потенциалы

Потенциал	Определение	Полный дифференциал	Естеств. переменные	Частные производные
U	—	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$	S, V	$T = (\partial U/\partial S)_V;\ p = -(\partial U/\partial V)_S$
H	$U + pV$	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$	S, p	$T = (\partial H/\partial S)_p;\ V = (\partial H/\partial p)_S$
F	$U - TS$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	T, V	$S = -(\partial F/\partial T)_V;\ p = -(\partial F/\partial V)_T$
G	$H - TS$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$	T, p	$S = -(\partial G/\partial T)_p;\ V = (\partial G/\partial p)_T$

- Дифференциалы H, F, G получают из $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$, добавляя $\mathrm{d}(pV)$ и вычитая $\mathrm{d}(TS)$.
- Связи между потенциалами: $G = F + pV = H - TS$.
- Обозначение энергии Гельмгольца по IUPAC — A; в отечественной литературе принято F.

3. Соотношения Максвелла

Смешанные вторые производные полного дифференциала не зависят от порядка дифференцирования. Применяя это к dU, dH, dF, dG, получаем:

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

$$\boldsymbol{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \qquad \boldsymbol{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

- Нижняя пара особенно полезна: изменение энтропии, которое нельзя измерить прямо, выражается через измеримые величины p, V, T.

Пример. Идеальный газ: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$, откуда при $T = \text{const}$ $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$ — тот же результат, что и из $dS = \delta Q_{\text{обр}}/T$ (лекция 4).

4. Максимальная полезная работа

Из $T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + \delta W'$ при постоянных естественных переменных:

Условия	Максимальная работа
T, V = const	$-\Delta F = W_{max}$
T, p = const	$-\Delta G = W'_{max}$ (полезная)

- $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$: в работу может перейти только часть ΔG («свободная энергия»); $T\Delta S$ — «связанная энергия», которая при T = const передаётся как теплота.
- **Пример:** в гальваническом элементе W' — электрическая работа, поэтому $\Delta G = -nFE$.

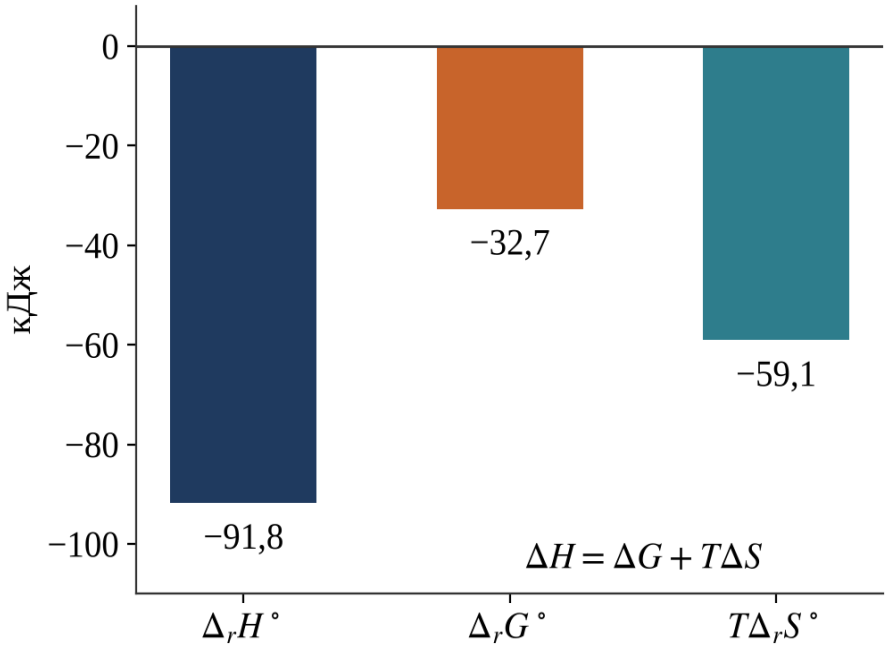

Рис. 1. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, 298 К: из 91,8 кДж в полезную работу может перейти не более 32,7 кДж

5. Критерии направления процесса и равновесия

Постоянные параметры	Самопроизвольный процесс	Равновесие
U, V (изолированная система)	$\mathrm{d}S > 0$	$S = \max$
S, V	$\mathrm{d}U < 0$	$U = \min$
S, p	$\mathrm{d}H < 0$	$H = \min$
T, V	$\mathrm{d}F < 0$	$F = \min$
T, p	**$\mathrm{d}G < 0$**	**$G = \min$**

Критерии записаны при $\delta W' = 0$. Если $\Delta G > 0$, процесс возможен только за счёт внешней полезной работы (например, электролиз).

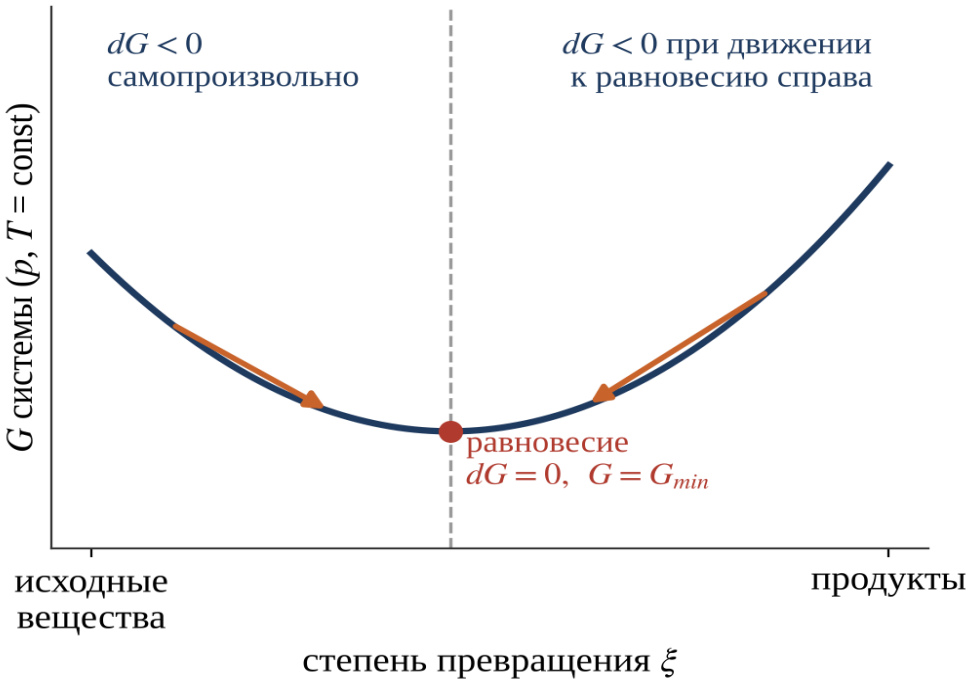

Рис. 2. При p, T = const система самопроизвольно движется к минимуму G

Энтальпийный и энтропийный факторы

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

- $\Delta H < 0$ (экзотермичность) способствует процессу;
- $\Delta S > 0$ (рост беспорядка) способствует процессу, и его вклад растёт с T;
- если знаки ΔH и ΔS одинаковы, направление меняется при температуре инверсии:

$$T_{\text{инв}} \approx \Delta H/\Delta S$$

Оценка приближённая: считается, что ΔH и ΔS не зависят от T.

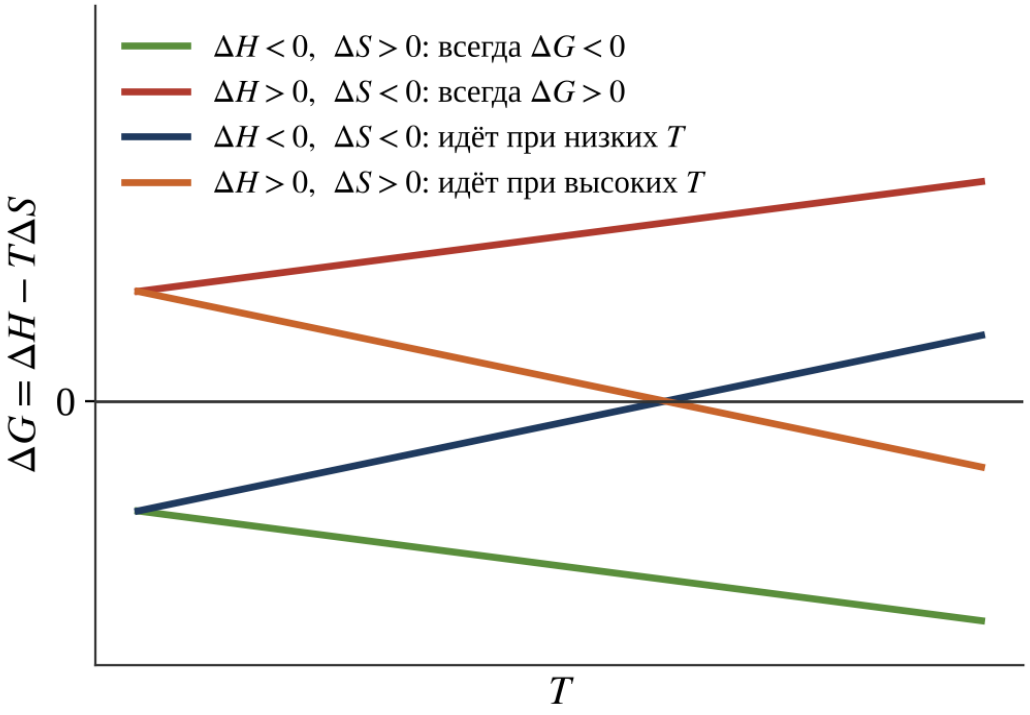

Рис. 3. Влияние температуры на ΔG при разных знаках ΔH и ΔS

6. Уравнения Гиббса–Гельмгольца

Подставим $S = -(\partial G/\partial T)_p$ в $G = H - TS$ (для F — аналогично) и запишем для процесса:

$$\boldsymbol{\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G/\partial T)_p} \qquad \boldsymbol{\Delta F = \Delta U + T(\partial \Delta F/\partial T)_V}$$

Эквивалентная форма: $[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2$

- Связывают ΔG (или ΔF) с тепловым эффектом и позволяют найти ΔH по температурной зависимости ΔG, не определяя энтропию отдельно.
- Через максимальную полезную работу ($\Delta G = -W'_{max}$, $\Delta H = Q_p$ — тепловой эффект): $W'_{max} = -Q_p + T(\partial W'_{max}/\partial T)_p$.
- **Электрохимия:** из $\Delta G = -nFE$ следует $\Delta H = -nF[E - T(\partial E/\partial T)_p]$ — тепловой эффект реакции находят по ЭДС элемента и её температурному коэффициенту.

Пример: синтез аммиака

$N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$ (данные лекций 3 и 4)

298 К: $\Delta G° = -91{,}8 - 298{,}15 \cdot (-0{,}1981) =$ **−32,7 кДж**

$\Delta G < 0$ — синтез самопроизволен (NIST-JANAF: −32,7 кДж).

800 К: $\Delta G° = -107{,}8 - 800 \cdot (-0{,}2314) =$ **+77,3 кДж**

$\Delta G > 0$ — при 800 К самопроизвольно разложение NH_3.

Температура инверсии: $T \approx 91{,}8/0{,}1981 \approx 463$ К (точно ≈ 455 К)

Проверка по Гиббсу–Гельмгольцу: по наклону $\Delta G(T)$ при 800 К ($\partial\Delta G/\partial T \approx 0{,}2306$ кДж/К) $\Delta H = 77{,}3 - 800 \cdot 0{,}2306 = -107{,}1$ кДж

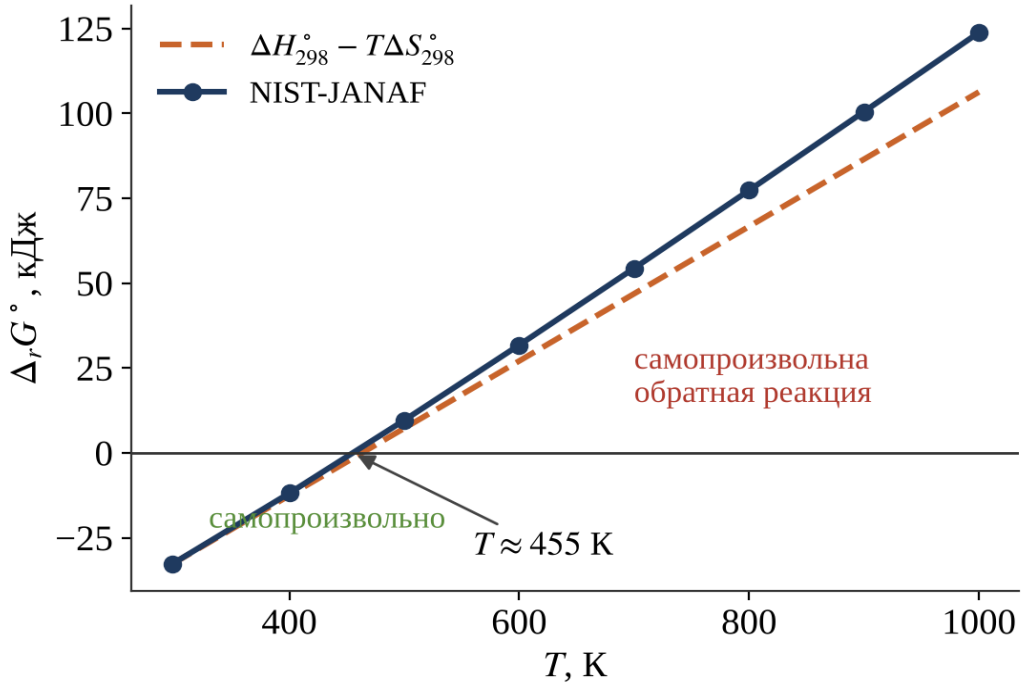

Рис. 4. $\Delta_r G°(T)$: точки — NIST-JANAF; пунктир — расчёт с ΔH и ΔS при 298 К

Заключение

U, H, F, G	Характеристические функции; в своих естественных переменных выражают все свойства системы.
$-\Delta G = W'_{max}$	Убыль потенциала равна максимальной полезной работе обратимого процесса.
$dG_{p,T} \leq 0$	Самопроизвольные процессы идут к минимуму G (при T, V = const — к минимуму F).
Гиббс–Гельмгольц	Связывает ΔG с ΔH; далее — химический потенциал и уравнения изотермы и изобары реакции.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Что такое характеристическая функция? Назовите естественные переменные U, H, F, G.
2. Выведите полные дифференциалы H, F, G из $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$.
3. Как через производные F и G выражаются p, V и S? Выведите одно из соотношений Максвелла.
4. Как связаны $-\Delta F$ и $-\Delta G$ с максимальной работой? Что называют свободной и связанной энергией?
5. Сформулируйте критерии направления процесса и равновесия при T, V = const и T, p = const.
6. Проанализируйте четыре сочетания знаков ΔH и ΔS.
7. **Задача.** Для реакции $\Delta H^\circ = +178$ кДж, $\Delta S^\circ = +161$ Дж/К. Оцените, выше какой температуры она самопроизвольна.
8. **Задача.** ЭДС элемента 1,10 В, $(\partial E/\partial T)_p = -4\cdot10^{-4}$ В/К, $n = 2$, $T = 298$ К. Найдите ΔG и ΔH.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2022. – 960 p.
2. Levine I.N. Physical Chemistry. – 6th ed. – Boston: McGraw-Hill, 2009. – 989 p.
3. Engel T., Reid P. Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics. – 4th ed. – Harlow: Pearson, 2021. – 692 p.
4. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Ч. 1–2: учебное пособие и тесты. – Алматы: Қазақ университеті, 2019. – 148 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.

Дополнительная

7. Callen H.B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. – 2nd ed. – New York: Wiley, 1985. – 493 p.
8. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. – 4th ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. – 1998. – URL: https://janaf.nist.gov
9. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Ч. 1. Теория. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 262 с.
10. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
11. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
12. LibreTexts Chemistry: Physical and Theoretical Chemistry (открытый ресурс, CC BY-NC-SA). – URL: https://chem.libretexts.org