

ДӘРІС №4

САБАҚТЫҢ ТАҚЫРЫБЫ: ГИББС ТЕҢДЕУІ
БОЙЫНША СҰЙЫҚТЫҚ ГАЗ
ШЕКАРАСЫНДАҒЫ АДСОРБЦИОНДЫҚ
ТЕПЕ-ТЕҢДІК. ГЕЛЬМГОЛЬЦ ЖӘНЕ ГИБСС
ЭНЕРГИЯЛАРЫ

Гельмгольц теориясы

Қос электр қабатының шамасын өлшейтін бірінші теорияны 1849 жылы Гельмгольц зерттеп ұсынды. Ол қос электр қабатын сұйық ерітінді ішінде беткі қабаты қарама-қарсы зарядталып, бірінен-бірі молекулалық өлшемде (қашықтықта) орналасқан параллель жазық конденсатор ретінде қарастырды.

ГИББС ЭНЕРГИЯЛАРЫ

$G = H - TS$ шамасы Гиббс энергиясы деп аталады, бұрын изобарлы изотермиялық потенциал деп аталған, ал медицинада еркін энергия деп аталады, негізінде тұрақты қысымдағы еркін энергия деп атау керек. Себебі химиялық термодинамикада еркін энергия болып,

ГЕЛЬМГОЛЬЦ ЭНЕРГИЯЛАРЫ

Гельмгольц энергиясы F немесе изохорлы изотермиялық потенциал есептеледі :

$F = U - TS$. Бұл энергия тұрақты көлемде жүретін процестерді сипаттайды, оның Гиббс энергиясынан pV мөлшеріне айырмашылығы бар :

$$G = F + pV$$

G тұрақты қысымдағы еркін энергия.

F тұрақты көлемдегі еркін энергия.



Температура өзгергенде Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгеруі

Жабық жүйелерде Гиббс және Гельмгольц энергияларының температураға тәуелділігін фундаментал теңдеу көмегімен:

$$dF = -SdT - pdV; \quad dG = -SdT + Vdp$$

немесе Гиббс – Гельмгольц теңдеуінің көмегімен анықтауға болады:

$$\left(\frac{\partial(F(T))}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial(G(T))}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

F және G функциялары күй функциялары болып есептеледі:

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S_P$$

Бұл теңдеулерді интегралдау үшін жүйенің жылу сыйымдылығымен анықталатын энтропияның температуралық тәуелділігін білу қажет.

Изотермиялық ұлғаю немесе сығылу жағдайындағы Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгеруі

Тұрақты температурада Гиббс және Гельмгольц энергияларының қысым мен көлемге тәуелділігін туындыларды интегралдау арқылы анықтауға болады:

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

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

Бұл тәуелділікті қарастыру үшін фазаның күй теңдеуін білу қажет. Идеал газ үшін:

$$F(V_2) - F(V_1) = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$G(P_2) - G(P_1) = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Химиялық реакция кезінде Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгеруі

Химиялық реакцияларда F және G функцияларының өзгеруін есептеуді бірнеше әдістермен жүргізуге болады.

I. Анықтама бойынша . Егер реакция өнімдері мен бастапқы заттар бірдей температурада болса, химиялық реакцияның Гиббс энергиясының өзгеруі

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$$

$$\Delta_r G_T = \sum_j \nu_j G_j(T) - \sum_i \nu_i G_i(T) = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T$$

Стандартты жағдайда
$$\Delta_r G_T^0 = \sum_j \nu_j G_j^0(T) - \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

II. Реакцияның жылу эффектісіне ұқсас, Гиббс энергиясының өзгеруін реагенттер мен өнімдердің түзілуінің стандартты Гиббс энергиясын қолданып, есептеуге болады:

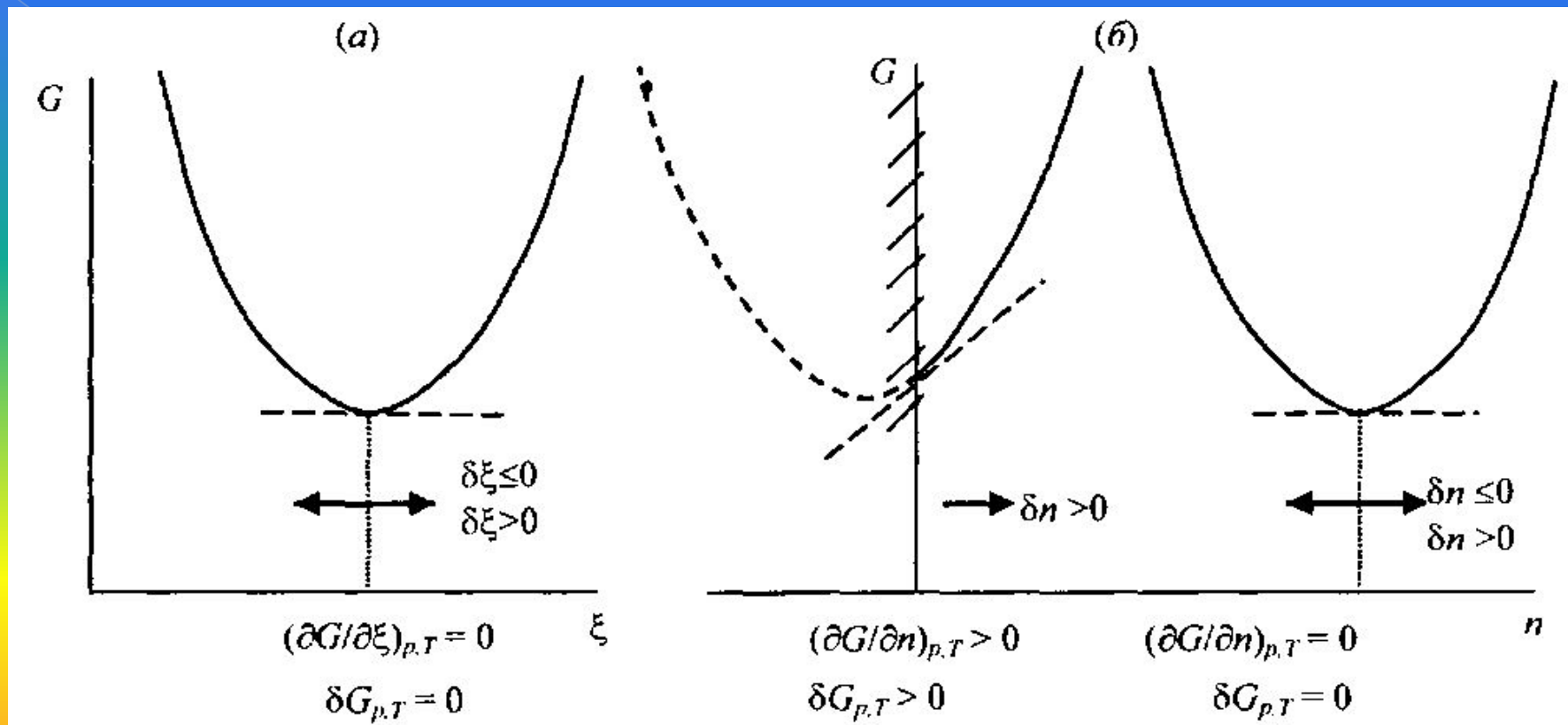
$$\Delta_r G_T^0 = \sum_j V_j \Delta_f G_j^0(T) - \sum_i V_i \Delta_f G_i^0(T)$$

Идеал газдардың арасындағы химиялық реакциялардың Гельмгольц энергиясының өзгеруі Гиббс энергиясымен байланысты:

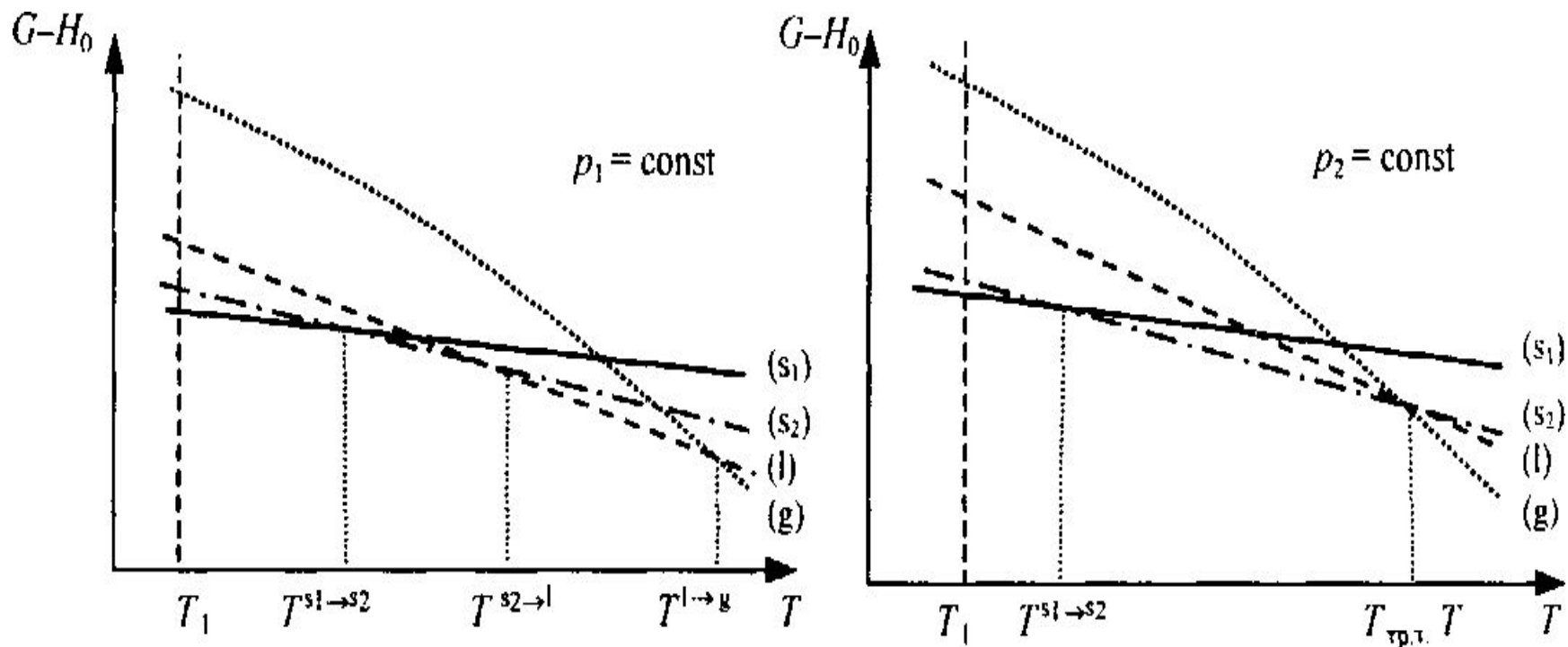
$$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta \nu RT$$

мұндағы – реакция барысында газтәрізді заттардың мольдерінің мөлшерінің өзгеруі. Аз қысымда, конденсацияланған фазадағы реакциялар үшін

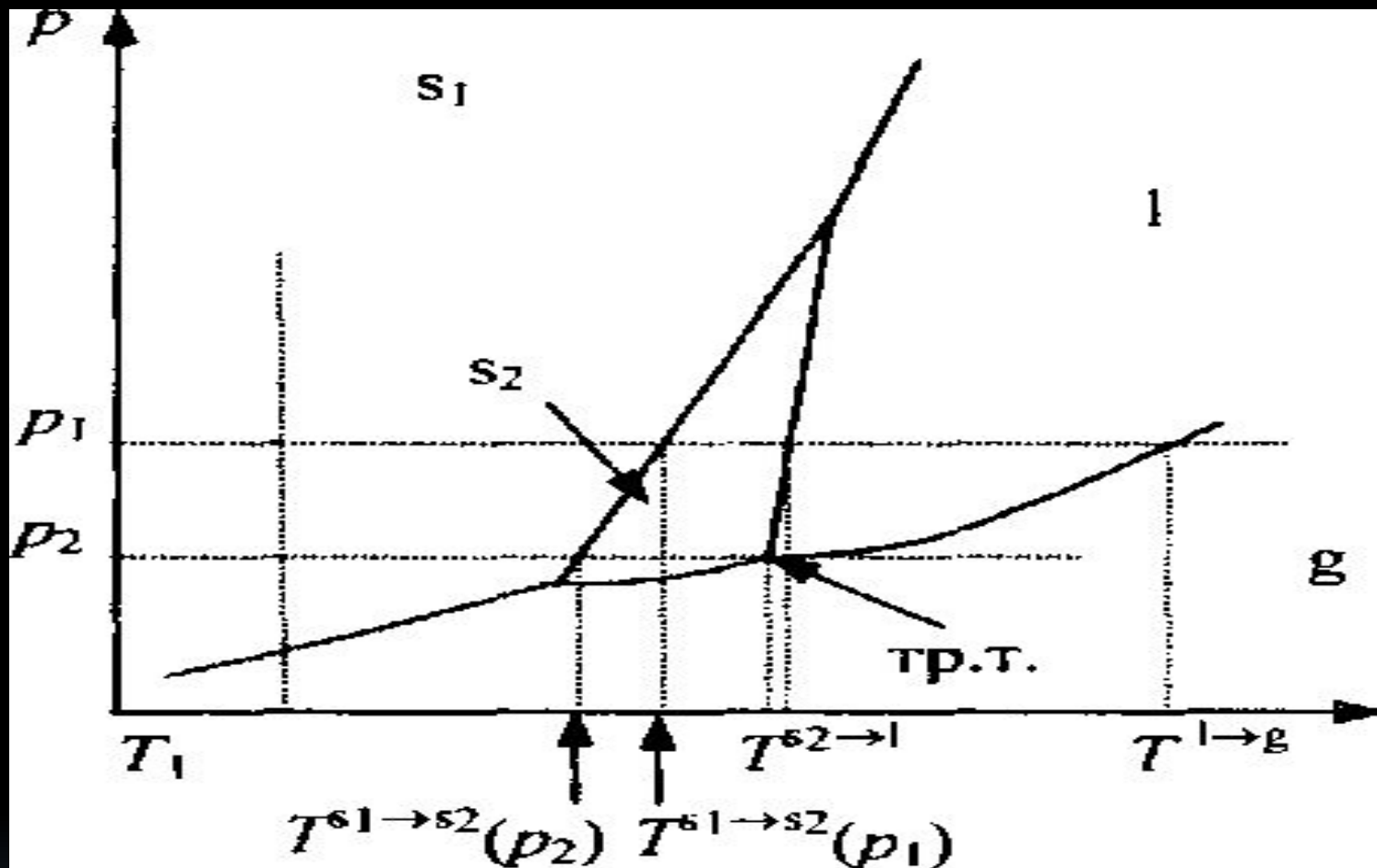
$$\Delta_r G \cong \Delta_r F$$



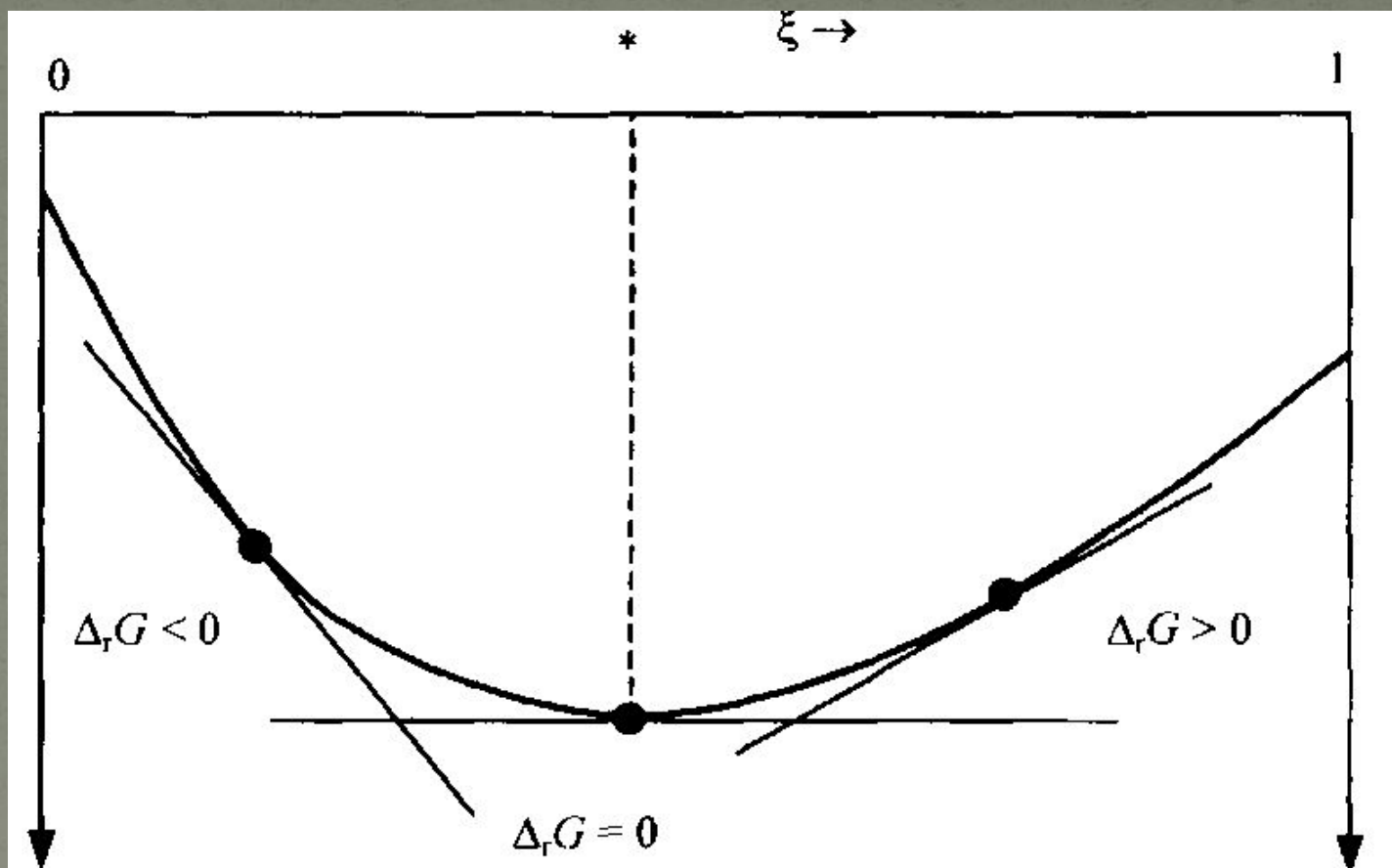
Химиялық (а) және фазалық (б) тепе-теңдікті есептеу кезіндегі Гиббс энергиясының екіжақты (а) және шекаралық (б) экстремумдар



Бір компонентті жүйеде әртүрлі фазалардың
Гиббс энергиясының температуралық
тәуелділігі



Бір компонентті жүйеде әртүрлі
фазалардың Гиббс энергиясының
температуралық тәуелділігі



Жүйенің Гиббс энергиясының химиялық
айнымалылардан тәуелділігі

Гиббс және Гельмгольц энергиялары төмендесе, экзэргоникалық, ал олар жоғарыласа, эндэргоникалық процестер орындалады.

Тұрақты қысым мен температурада жүретін химиялық процестердің еркін энергиясының өзгерісі ΔG бастапқы заттар мен түзілген өнімдердің құрамына және күйіне тәуелді болады, бірақ процестің жүру әдісіне байланысты болмайды және мына теңдеу бойынша есептеледі :

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{т.з.}} - \sum \Delta G_{\text{б.з.}}$$

Термодинамикалық потенциалдың басқа да маңызды мағынасы, оның көмегімен термодинамикалық процестердің бағытын көрсетуге болатындығы. Мысалы, егер процесс тұрақты температура мен қысымда жүрсе, термодинамиканың екінші заңын өрнектейтін теңсіздігі теңсіздігіне эквивалентті, мұндағы теңдік белгісі қайтымды процестерге, ал теңсіздік белгісі – қайтымсыз процестерге қатысты. Сондықтан тұрақты температура мен қысымда жүретін қайтымсыз процестерде Гиббс энергиясы әрқашанда азаяды. Гиббс энергиясының минимумы жүйенің тепе-теңдік күйіне сәйкес келеді. Сондай-ақ, қайтымсыз процестердегі кез-келген термодинамикалық потенциал табиғи айнымалы тұрақтысында азаяды және тепе-теңдікте минимумға жетеді:

Потенциал	Табиғи айнымалылар	Өздігінен жүру жағдайы	Тепе-теңдік жағдайы
U	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$