

## Энергия Гиббса как функция температуры

Потенциал Гиббса при T и P:

$$\Delta G_{T_2, P_2} = \Delta G_{T_1, P_1} - \int_{T_1}^{T_2} S dT + \int_{P_1}^{P_2} V dP,$$

$\Delta G_{T,P}$  - функция состояния,

$\int_{T_1}^{T_2} S dT$  - изобарное нагревание от  $T_1$  до  $T_2$ ,

$\int_{P_1}^{P_2} V dP$  - изотермическое повышение давления.

При  $dP = 0$  мерой убыли  $\Delta G$  с увеличением  $T$  является

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



## Методы расчета $\Delta G_T^\circ$ реакций

1. Если имеются зависимости  $C_p(T)$ , то

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - [\Delta S_{298}^\circ(T-298) + \Delta a A_G + \Delta b B_G + \Delta c C_G],$$

где  $A_G, B_G, C_G$  - коэффициенты, табулированные в справочнике (Карпов и др., 1971).

Приблизительный ускоренный расчет при  $\Delta C_p = \text{const}$  :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - [\Delta S_{298}^\circ(T-298)].$$

2. Расчет  $\Delta G_T^\circ$  по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

1) Если имеются зависимости  $C_p(T)$ , то

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT =$$

$$= \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2) -$$

формула Темкина Шварцмана, коэффициенты  $M_0, M_1, M_2$

табулированы в справочниках.



2) В современных справочниках табулируются функции

$H_T^\circ - H_{298}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ , расчет упрощается:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \sum_i \nu_i (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i - T \sum_i \nu_i (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_i.$$

3. Расчет  $\Delta G_T^\circ$  с помощью табулированных в справочниках

функций энергии Гиббса  $(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ :

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + T \sum_i \nu_i [(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T]_i = \\ &= \Delta H_{298}^\circ + T \Delta (G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T. \end{aligned}$$

В ряде изданий используют величину  $\Phi = (G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ ,

называемую приведенным потенциалом или  $\Phi$ -

потенциалом.

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta \Phi.$$



## Энергия Гиббса как функция давления

Влияние  $P$  на изменение энергии Гиббса определяется

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V_{\text{реак}} = \sum_i \nu_i V_{\text{прод.}} - \sum_j \nu_j V_{\text{реак.}}$$

$\Delta V_{\text{реак}}$  зависит от  $T$  и  $P$ , однако для многих жидкофазных реакций  $\Delta V_{\text{реак}} = \text{const}$ .

1. Для конденсированных фаз при независимости  $V$  от  $P$

$$\Delta G_p = \int_{P_1}^{P_2} V dP = V(P_2 - P_1).$$

Если  $P_1 = 1$  атм, а  $P_2$  велико, то

$$\Delta G_{\text{реак}} = \Delta G^\circ + P\Delta V.$$

2. Для идеального газа используют уравнение Клапейрона-Менделеева

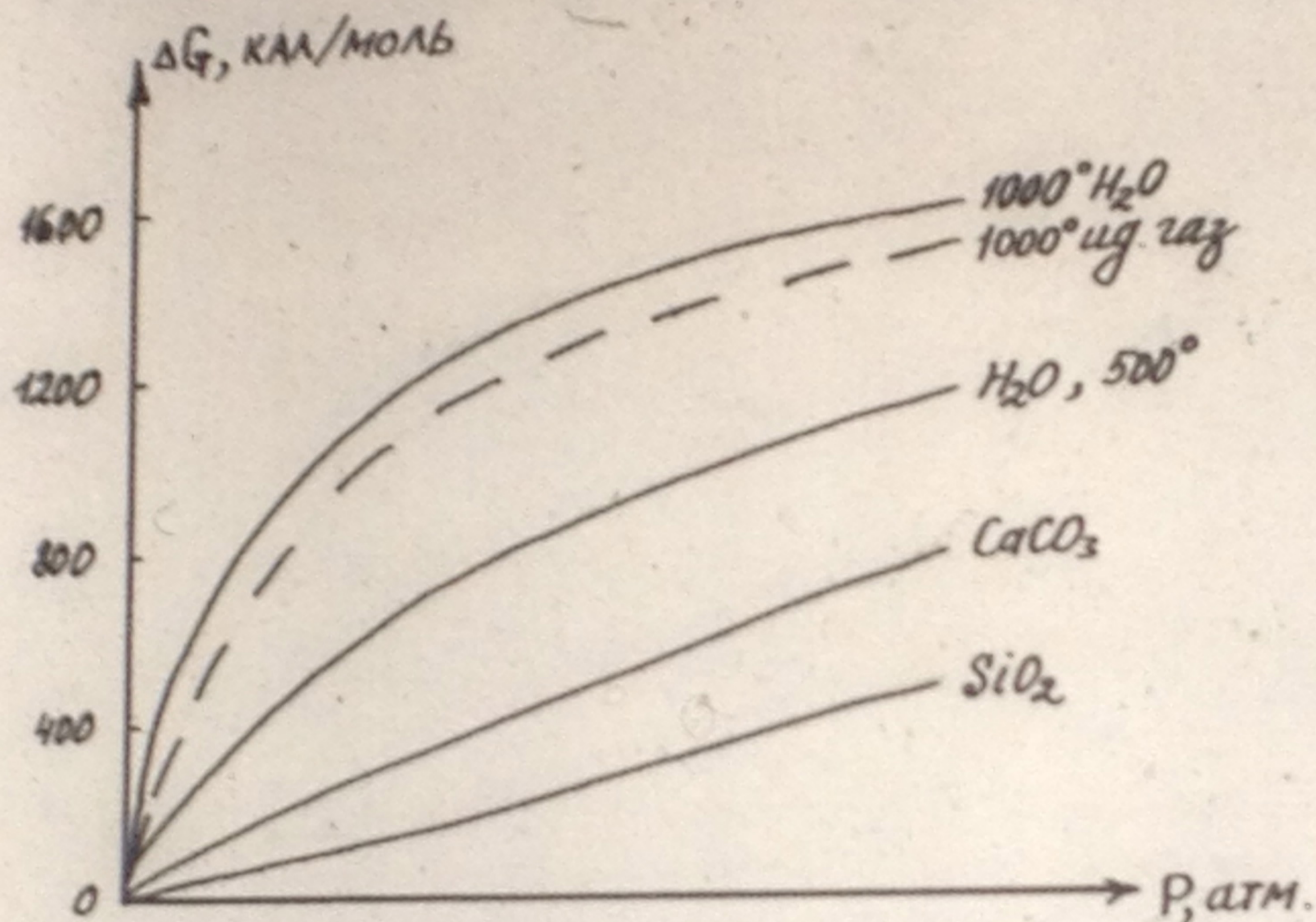
$$\Delta G_p = \int_{P_1}^{P_2} RT dP/P = RT \ln P_2/P_1.$$



3. Для реального газа расчет проводят с использованием специальных номограмм (для  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

В реакциях с участием газовой фазы  $\Delta V_{\text{реак.}} \cong \Delta V_{\text{газ.}}$

$$\Delta G_{\text{реак.}} = \Delta G_{\text{реак.}}^{\circ} + RT \ln P.$$



Общая формула для расчета  $\Delta G$  реакции:

$$\Delta G_{\text{реак.}} = \Delta G_{298}^{\circ} - [\Delta S_{298}^{\circ}(T-298) + \Delta a A_G + \Delta b B_G + \Delta c C_G] + RT \ln P$$

Оценку влияния  $T$  и  $P$  на равновесие реакции проводят по формуле:

$$\Delta G_{\text{реак.}} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} + P \Delta V$$



## Условие равновесия

Свободная энергия Гиббса используется для анализа энергетической выгодности самопроизвольных процессов при данных  $T$  и  $P$ . В момент равновесия:

$$\Delta G_{T_2, P_2} = \Delta G_{T_1, P_1} - \int_{T_1}^{T_2} S dT + \int_{P_1}^{P_2} V dP = 0, \text{ т.е.}$$

$$[\Delta G_{T_1, P_1} - \int_{T_1}^{T_2} S dT] = \int_{P_1}^{P_2} V dP.$$

Если реакция идет непрерывно от  $T_1$  до  $T_2$ , то потенциал Гиббса изменяется  $dG = -SdT + VdP$ , в каждой точке равновесия

$$d\Delta G_{\text{реак.}} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta SdT = \Delta VdP$$

$$\text{или} \quad dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H/T\Delta V$$

уравнение Клаузиуса-Клапейрона



## Приближенные методы расчета равновесий

### 1-ое приближение:

для твердофазовых реакций, где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  невелики, принимается, что  $\Delta C_p = 0$ , т.е.  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от  $T$ , тогда

$$\Delta G_{\text{реак.}}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} \quad \text{и}$$

$$\lg K_p = -\Delta H_{298}^{\circ}/4,576 T + \Delta S_{298}^{\circ}/4,576 .$$

До 500-600 К это приближение дает удовлетворительные результаты.

### 2-е приближение:

принимается, что  $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_p^{\circ}_{298}$ , тогда

$$\Delta G_{\text{реак.}}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} - \Delta C_p^{\circ}_{298} T M_0 \quad \text{и}$$

$$\lg K_p = -\Delta H_{298}^{\circ}/4,576 T + \Delta S_{298}^{\circ}/4,576 + \Delta C_p^{\circ}_{298} M_0/4,576 ,$$

где  $M_0$  - коэффициент в формуле Темкина - Шварцмана ( табл.).

Когда  $\Delta C_p$  сильно изменяется с  $T$ , 2-е приближение может привести к худшим результатам, чем 1-е. Можно использовать средние значения теплоемкости.