

Сәтбаев университеті
Химиялық процестер және өнеркәсіптік экология кафедрасы
Пән: Физикалық және коллоидтық химия

Дәрістің тақырыбы

***Изобарлық, изохорлық потенциалдар, физикалық
мәні, қолданылуы. Химиялық потенциал.***

Лектор: Сейткалиева Н.Ж.

Изобарлық, изохорлық потенциалдар

Изобарлық потенциал G (Гиббстің еркін энергиясы) – тұрақты қысым мен тұрақты температурада системаларда жүретін процестердің бағытын анықтайды.

Изохорлық потенциал F (Гельмгольцтің еркін энергиясы) – тұрақты көлем мен тұрақты температурада системаларда жүретін процестердің бағытын анықтайды.

Химиялық потенциал μ химиялық және физикалық процестердің бағытын анықтаушы интенсивтік шама.

Изобарлық потенциал

Изобарлық потенциал (ИБП) басқа термодинамикалық функциялар арқылы мына қатынаспен анықталады:

$$\begin{aligned}G &= H - TS \\G &= U + PV - TS\end{aligned}$$

Бір күйден екінші күйге көшкенде системаның изобарлық потенциалының өзгерісі:

$$\begin{aligned}G_2 - G_1 &= (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1) \\ \Delta G &= \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) = \Delta H - \Delta(TS) \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

G – күй функциясы.

Изобарлық, изохорлық потенциалдар

Еркін энергия өзгерісінің физикалық мәнін қарастырайық.

Температура мен қысым тұрақты болғанда

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

$\Delta U = q + A$ екенін еске алсақ,

$$\Delta G = q + A + P\Delta V - T\Delta S$$

Толық жұмыс системаның атқаратын пайдалы жұмысы мен қысымға қарсы атқарылатын механикалық жұмысының қосындысына тең:

$$A(\text{қайт}) = -P\Delta V + A'(\text{қайт.пайд..})$$

Изобарлық, изохорлық потенциалдар

Ендеше $\Delta G = A(\text{қайт}) + q(\text{қайт}) + P\Delta V - T\Delta S$

$$\Delta G = -P\Delta V + A'(\text{қайт.пайд..}) + T\Delta S + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\Delta G = A'(\text{қайт.пайд.})$$

Тұрақты температура мен тұрақты қысымда қайтымды жүретін процесте Гиббс еркін энергиясының өзгерісі $P \Delta V$ -ге тең ұлғаю жұмысын алып тастағандағы системаның пайдалы жұмысына тең.

Изобарлық, изохорлық потенциалдар

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ΔH -энергетикалық фактор, $T\Delta S$ -энтропиялық фактор

Процесс жүру үшін қолайлы жағдай болып системаның энергиясының кемуі мен энтропиясының өсуі саналады:

$$\Delta H < 0, \quad \Delta S > 0$$

Демек, химиялық реакция жүруінің принципіалдық мүмкіндігі:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \Delta G < 0, \quad dG < 0$$

Энергетикалық және энтропиялық факторлардың әсерлері теңескенде ($\Delta H = T\Delta S$) химиялық тепе-теңдік орнайды:

$$\Delta G = 0. \quad dG = 0.$$

$\Delta G > 0$ болса процесс кері бағытта өздігінен жүреді.

Изобарлық, изохорлық потенциалдар

$$F = U - TS$$

немесе изохорлық потенциал өзгерісі:

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$$

Температура тұрақты жағдайда және термодинамиканың 1-заңына сәйкес:

$$\Delta F = q(\text{қайт}) + A(\text{қайт}) - T\Delta S = T\Delta S + A(\text{қайт}) - T\Delta S$$

$$\Delta F = A(\text{қайт})$$

Сонымен изохорлық потенциалдың өзгерісі изотермиялық процесте атқаруға болатын максимал жұмысқа тең.

Изобарлық, изохорлық потенциалдар

Изобарлық потенциал мен изохорлық потенциалдың толық дифференциалдарын өрнектейік ($F = U - TS$):

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

бұл теңдеулерге термодинамиканың 1-заңы бойынша dU –дың мәнін қойсақ:

$$(dU = \delta q + \delta A, \delta q = TdS, \delta A = -PdV, dU = TdS - PdV)$$

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dF \leq -SdT - PdV$$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG \leq -SdT + VdP$$

Изобарлық, изохорлық потенциалдар

Теңдік белгісі қайтымды, ал теңсіздік қайтымсыз процестер үшін қолданылады. Осы қатынастардан изохорлық-изотермиялық процестер үшін ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$),

яғни $dV=0$, $dT=0$ болғанда $dF \leq 0$

Ал изобарлық-изотермиялық процестер үшін ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$),

яғни $dP=0$, $dT=0$ болғанда: $dG \leq 0$

Осыдан өте маңызды қорытынды туады: *Температура мен көлем тұрақты болатын системада изохорлық потенциалдың азаюымен ғана жүретін процестер өздігінен жүреді:*

$$dF = 0, \quad d^2F > 0$$

► *Тұрақты температура мен қысымда тұрған системаларда изобарлық потенциалдың азаюымен ғана жүретін процестер өздігінен жүреді.*

Сипаттамалық функциялар. Термодинамикалық потенциалдар

Термодинамикаға *сипаттамалық функциялар* термині 1869-жылы енгізілді. *Сипаттамалық функциялар* деп осы функциялардың және олардың сәйкес айнымалылары бойынша дербес туындыларының көмегімен системаны толық термодинамикалық тұрғыдан сипаттауға болатын функцияларды айтады. Сипаттамалық функциялардың шексіз аз өзгерісі толық дифференциалдар, және оларға жататындар:

U –ішкі энергия; H - энтальпия; G - Гиббс энергиясы; F - Гельмгольц энергиясы.

Бұл функцияларды *термодинамикалық потенциалдар* деп те атайды.

Термодинамикалық потенциалдар

Сипаттамалық функциялардың абсолюттік мәнін өлшеу немесе есептеу мүмкін емес, тек олардың өзгерісін анықтауға болады.

Сипаттамалық термодинамикалық функциялар өзара мынадай қатынастармен байланысқан (есте сақтаңыз):

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

$$F = U - TS,$$

мұндағы P - қысым, V - көлем, S - энтропия.

■ Тапсырма

- 1.Изобарлық-изохорлық потенциалдардың химиялық процестердегі маңызын түсіндіру
2. Термодинамикалық потенциалдарға қай функциялар жатады.