

# Энергия Гиббса

Материал из Википедии — свободной энциклопедии

Текущая версия страницы пока не проверялась опытными участниками и может значительно отличаться от версии, проверенной 28 сентября 2020 года; проверки требуют 27 правок.

**Свобо́дная эне́ргия Ги́ббса** (или просто **эне́ргия Ги́ббса**, или  **потенциа́л Ги́ббса**, или **изобарно-изотермический потенциал**, или **термодинами́ческий потенциа́л** в узком смысле) — это величина, изменение которой в ходе химической реакции равно изменению внутренней энергии системы. Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях. Математически это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U + PV - TS$$

Энергию Гиббса можно понимать как полную потенциальную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т. д.)

Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике и химии.

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы ( $\Delta H$ ), и энтропийным  $T\Delta S$ , обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста её энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса ( $G$ , кДж)

## Содержание

### Определение

### Связь с термодинамической устойчивостью системы

### Применение в химии

Связь с химическим потенциалом

Энергия Гиббса и направление протекания реакции

Изотерма Вант-Гоффа

Связь с электродным потенциалом

### Историческая справка

### См. также

### Примечания

# Определение

---

Классическим определением энергии Гиббса является выражение

$$G = U + PV - TS,$$

где  $U$  — внутренняя энергия,  $P$  — давление среды,  $V$  — объём,  $T$  — абсолютная температура среды,  $S$  — энтропия.

Дифференциал энергии Гиббса для системы с постоянным числом частиц, выраженный в собственных переменных — через давление  $P$  и температуру  $T$ :

$$dG = -S dT + V dP.$$

Для системы с переменным числом частиц этот дифференциал записывается так:

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN.$$

Здесь  $\mu$  — химический потенциал, который можно определить как энергию, которую необходимо затратить, чтобы добавить в систему ещё одну частицу.

# Связь с термодинамической устойчивостью системы

---

Покажем, что минимум потенциала Гиббса соответствует устойчивому равновесию термодинамической системы с фиксированными температурой, давлением и числом частиц.

Запишем обобщённое уравнение первого и второго начал термодинамики:

$$T dS \geq dU + P dV.$$

При  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$

$$d(U + PV - TS) \leq 0.$$

$$d(G) \leq 0.$$

Таким образом в системе при постоянных температуре и давлении энергия Гиббса достигает минимального значения.

# Применение в химии

---

## Связь с химическим потенциалом

Используя свойства экстенсивности термодинамических потенциалов, математическим следствием которых является соотношение Гиббса-Дюгема, можно показать, что химический потенциал для системы с одним типом частиц есть отношение энергии Гиббса к числу молей вещества  $n$  в системе:

$$\mu = \frac{G}{n}.$$

Если система состоит из частиц нескольких сортов  $i$  с числом молей  $n_i$  частиц каждого сорта, то соотношения Гиббса-Дюгема приводят к выражению

$$G(p, T, N_1, \dots) = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots$$

Химический потенциал применяется при анализе систем с переменным числом частиц, а также при изучении фазовых переходов. Так, исходя из соотношений Гиббса — Дюгема и из условий равенства химических потенциалов  $\mu_1 = \mu_2$  находящихся в равновесии друг с другом фаз, можно получить уравнение Клапейрона — Клаузиуса, определяющее линию сосуществования двух фаз в координатах  $(p, T)$  через термодинамические параметры (удельные объёмы) фаз и теплоту перехода между фазами.<sup>[1]</sup>

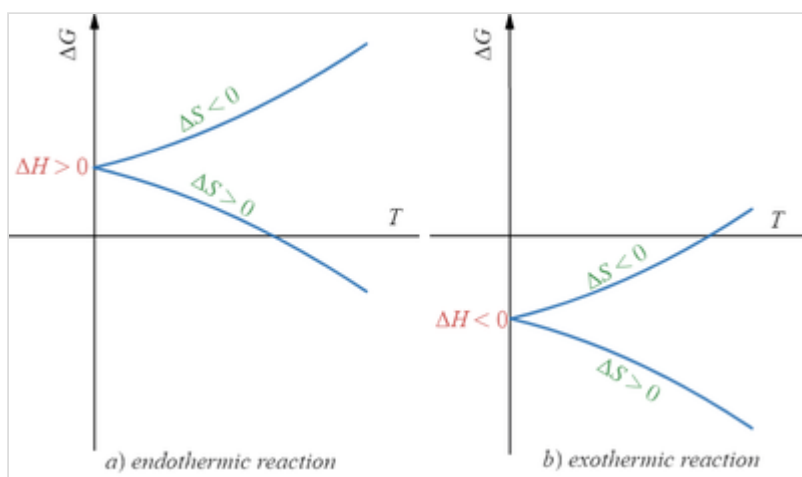
## Энергия Гиббса и направление протекания реакции

В химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора — энтропийный ( $T\Delta S$ ) и энтальпийный ( $\Delta H$ ). Суммарный эффект этих противоположных факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяет изменение **энергии Гиббса** ( $G$ ) согласно **уравнению Гиббса** — **Гельмгольца** :

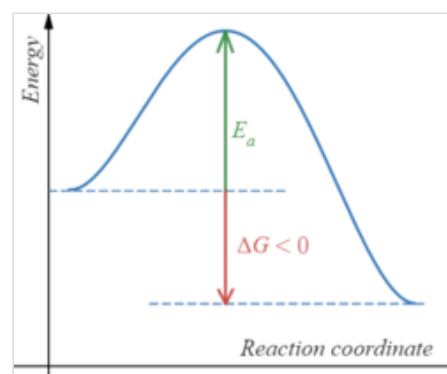
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Из этого выражения следует, что  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ , то есть некоторое количество теплоты расходуется на увеличение энтропии ( $T\Delta S$ ), эта часть энергии потеряна для совершения полезной работы (рассеивается в окружающую среду в виде тепла), её часто называют связанной энергией. Другая часть теплоты ( $\Delta G$ ) может быть использована для совершения работы, поэтому энергию Гиббса часто называют также свободной энергией.

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса.



а) эндотермическая реакция  
б) экзотермическая реакция



Энергетический профиль реакции<sup>[2]</sup>

$\Delta G < 0$	процесс может протекать — <u>самопроизвольный процесс</u> ,
$\Delta G = 0$	система находится в состоянии <u>химического равновесия</u> .
$\Delta G > 0$	процесс протекать не может — <u>несамопроизвольный процесс</u>

Иными словами, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном, то процесс принципиально может протекать, если наоборот — то не может. Речь идёт исключительно о принципиальной возможности протекания реакции. В реальных же условиях реакция может не начинаться и при соблюдении неравенства  $\Delta G < 0$  (по кинетическим причинам).

## Изотерма Вант-Гоффа

Изотерма Вант-Гоффа — соотношение, связывающее изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  в ходе химической реакции с её константой равновесия  $K$ :

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^o &= -RT \cdot \ln K_{eq} \\ \Delta G &= \Delta G^o + RT \cdot \ln Q \end{aligned} \right\} \Delta G = RT \ln \frac{Q}{K_{eq}}$$

где  $K_{eq}$  — равновесная константа (безразмерная величина).

$$Q = \prod_{i=1}^N a_i^{n_i} \text{ — коэффициент реакции}$$

Вообще говоря, любая реакция может быть рассмотрена как обратимая (даже если на практике она таковой не является). При этом константа равновесия определяется как

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}},$$

где  $k_1$  — константа скорости прямой реакции,  $k_{-1}$  — константа скорости обратной реакции.

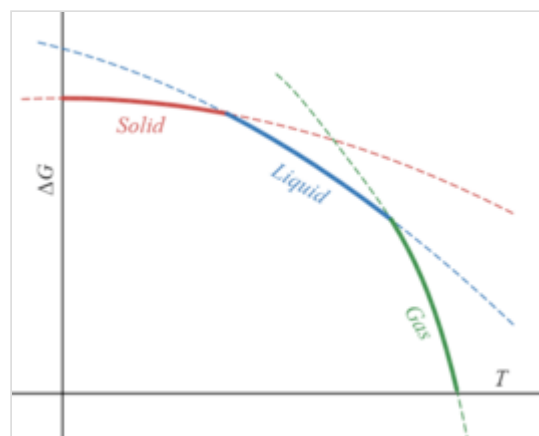
## Связь с электродным потенциалом

$$\Delta G^o = -nFE^o$$

$n$  — количество электронов в ОВР

$F$  — число Фарадея (заряд 1 моля электронов)

$E^o$  — стандартный электродный потенциал



Solid — твердое  
Liquid — жидкое  
Gas — газообразное

## Историческая справка

Энергия Гиббса названа в честь одного из основателей термодинамики, Джозайи Уилларда Гиббса.

## См. также

- Термодинамический потенциал

- Свободная энергия Гельмгольца

## Примечания

---

1. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов. — 6-е изд. — М.: Высшая школа, 2006. — 527 с.
2. *Desmos* (<https://www.desmos.com/calculator/hzqf3vsreo>).

## Литература

---

- *Ахметов Н. С.* Актуальные вопросы курса неорганической химии. — М.: Просвещение, 1991. — 495 с. — ISBN 5-09-002630-0.
- *Базаров И. П.* Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1991. — 376 с. — ISBN 5-06-000626-3.
- *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Часть 1. — Издание 3-е, доп. — М.: Наука, 1976. — 584 с. — («Теоретическая физика», том V).

---

Источник — [https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=Энергия\\_Гиббса&oldid=143630717](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=Энергия_Гиббса&oldid=143630717)

---

**Эта страница в последний раз была отредактирована 24 февраля 2025 в 14:27.**

Текст доступен по лицензии Creative Commons «С указанием авторства — С сохранением условий» (CC BY-SA); в отдельных случаях могут действовать дополнительные условия.

Wikipedia® — зарегистрированный товарный знак некоммерческой организации «Фонд Викимедиа» (Wikimedia Foundation, Inc.)