

# КОРОТКІ ПОВІДОМЛЕННЯ

## НОВАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ, ПОЗВОЛЯЮЩАЯ ЛЕГКО ОПРЕДЕЛИТЬ НАПРАВЛЕНИЕ И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ИССЛЕДУЕМОЙ РЕАКЦИИ

С. А. БОБРОВНИК

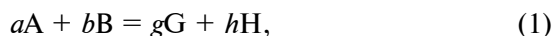
Институт биохимии им. А. В. Палладина НАН Украины, Киев;  
e-mail: sab@biochem.kiev.ua

В статті показано доцільність введення нової термодинамічної функції, а саме, універсальної перемінної  $Q$ , використання якої дозволяє легко визначити напрямок реакції та зміну вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  і  $\Delta G^0$ . На прикладі, взятому з підручника показано, як можна застосовувати дану перемінну для обчислення відповідних функцій та визначення напрямку реакції.

К л ю ч о в і с л о в а: універсальна перемінна, термодинамічна рівновага, напрямок реакції.

Область классической термодинамики уже много лет является образцом законченной и логичной теории, к которой трудно что-то добавить, или от которой вряд ли можно что-то убавить. Тем не менее, в ней имеются определенные участки, которые вызывают иногда раздумия и представляются не совсем ясными для исследователей, а именно, необходимость логарифмирования величин, имеющих размерность. Использование предложенной в настоящей статье новой термодинамической величины, названной нами универсальной переменной и обозначенной  $Q$ , позволит, по мнению автора, упростить и сделать более ясными для понимания некоторые вопросы, касающиеся оценки направления реакции и взаимосвязи между константой равновесия реакции и энергией Гиббса.

Хорошо известно [1–5], что для реакции неких реагентов А и В, превращающихся в продукты реакции G и H по схеме:



где  $a$ ,  $b$ ,  $g$  и  $h$  – количество молекул соответствующих реагентов, константа термодинамического равновесия  $K$  равна:

$$K = \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}, \quad (2)$$

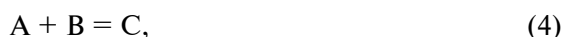
где  $a_i$  представляют собой равновесные значения активности соответствующего вещества.

Показано, что при реакции в газовой фазе значения активности веществ в уравнении (2) можно заменить на соответствующие величины парциального давления, а при реакции в разбавленных растворах – на концентрации соответствующих реагентов. Константа равновесия является чрезвычайно важной характеристикой реак-

ции и, зная ее величину, можно легко вычислить изобарный потенциал реакции по формуле (3) для ее протекания при стандартных условиях, т.е., когда температура равна 25 °С, а концентрации всех реагентов равны 1 М:

$$G^0 = RT \ln K. \quad (3)$$

Вопросы начинают возникать в том случае, когда  $K$  является величиной, обладающей размерностью. В самом простом случае, когда две молекулы или частицы обратимо соединяются в одну молекулу или частицу, или наоборот, одна молекула или частица распадается на две, тогда  $K$  имеет размерность моль/литр или литр/моль соответственно. Например, для реакции, описываемой уравнением:



очевидно, что, если концентрации реагентов А, В и С при равновесии равны соответственно  $a$ ,  $b$  и  $c$ , то константа равновесия имеет размерность литр/моль =  $M^{-1}$ , т.к.:

$$K = \frac{c \text{ моль/л}}{a \text{ моль/л} \times b \text{ моль/л}} = \frac{c}{ab} M^{-1}. \quad (5)$$

Точно также можно показать, что, если не две, а три молекулы или частицы объединяются в одну, то размерность константы равновесия для такой реакции будет  $M^{-2}$ , если же одна частица диссоциирует на три, то размерность константы равновесия будет  $M^2$ , и т.д. Поскольку логарифмировать величины, имеющие размерность, не представляется возможным, возникает вопрос, как, зная величину  $K$ , выраженную в  $M^2$ ,  $M$ ,  $M^{-1}$  или  $M^{-2}$  и т.д., можно определить  $\Delta G^0$  или  $\Delta G$  и, следовательно, направление реакции при данных концентрациях реагентов? Точно такие же про-

блемы возникают, когда  $K$  имеет размерность, выраженную в атмосферах или обратных им величинах и т.д.

Отметим, что этот вопрос стараются “не замечать” авторы как научных статей, так и учебников, хотя некоторые все же упоминают о ней [4], но не дают никакого объяснения, как поступать в подобных случаях. Обычно на размерность просто не обращают внимания, как будто ее не существует. Ситуация значительно упрощается, если мы будем использовать для характеристики реакции новую термодинамическую функцию, названную нами универсальной переменной и обозначенной  $Q$ , которая для реакции, представленной уравнением (1), по определению равна:

$$Q = \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b K}, \quad (6)$$

где  $K$  – константа равновесия реакции.

Тогда для реакции, представленной уравнением (4), получим, что

$$Q = \frac{c}{abK}. \quad (7)$$

Очевидно, что данная функция обладает следующими свойствами.

1) Функция  $Q$  является безразмерной величиной.

2) При состоянии равновесия  $Q = 1$ .

3) Если  $Q < 1$ , то реакция проходит в прямом направлении, если  $Q > 1$ , то она идет в обратном направлении.

4) При стандартных условиях, а именно, когда парциальные давления каждого из реагирующих веществ в газовой фазе или же их концентрации в жидкой фазе равны, соответственно, 1 атмосфере или 1 М, значение  $Q$  численно равно обратной величине константы равновесия, т.е.,  $Q = 1/K$ , но при этом  $Q$  остается безразмерной величиной.

С учетом того, что для любой реакции в неравновесном состоянии справедливо соотношение:

$$G - G^0 = RT \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}, \quad (8)$$

становится очевидным, что универсальная переменная  $Q$  позволяет легко вычислить значение энергии Гиббса:

$$\Delta G = RT \ln Q. \quad (9)$$

Более того, очевидно, что при стандартных условиях формула (9) остается неизменной и изобарно-изотермический потенциал реакции  $\Delta G^0$  равен тому же выражению:

$$\Delta G^0 = RT \ln Q^0, \quad (10)$$

но в этом случае нужно использовать значение  $Q$  при стандартных условиях, которую можно обозначить, как  $Q^0$ .

Как известно, при отрицательных значениях  $\Delta G$  реакция является самопроизвольной, что фактически тождественно утверждению о самопроизвольности реакции при  $Q < 1$ . С другой стороны, при достижении равновесия  $\Delta G = 0$ , что также тождественно утверждению, что равновесие достигается при  $Q = 1$ . И, наконец, при положительных значениях  $\Delta G$  реакция, как известно, протекает в обратном направлении, что равносильно утверждению об обратном течении реакции при  $Q > 1$ .

Таким образом, знание величины  $Q$  позволяет чрезвычайно просто оценить как направление реакции, так и значения  $\Delta G$  или  $\Delta G^0$ , т.е. основные термодинамические характеристики рассматриваемой реакции, но при этом предлагаемый нами подход устраняет некорректные вычисления, связанные с логарифмированием величин, имеющих размерность.

Продемонстрируем, как можно, зная константу равновесия и концентрации реагентов, определить величину  $Q$ , направление реакции и значения  $\Delta G$  или  $\Delta G^0$ . Используем для этого один из примеров, взятых из учебника по термодинамике [5]. Известно, что для реакции превращения глюкозо-1-фосфата (глюкозо-1-Р) в глюкозо-6-фосфат (глюкозо-6-Р) при 311 К константа равновесия равна 19:



Спрашивается, как определить значение  $\Delta G^0$ , а также величины  $\Delta G$  и, следовательно, направление реакции при 311 К и следующих концентрациях реагентов:

1) [глюкозо-1-Р] = 0,01 М, [глюкозо-6-Р] = 0,001 М;

2) [глюкозо-1-Р] = 0,0001, [глюкозо-6-Р] = 0,01 М.

Вначале следует определить величину  $Q$  для обоих случаев. Получим, что в первом случае  $Q_1 = [(0,001 \text{ М}) : (0,01 \text{ М})] / 19 = 0,0053 < 1$  и, следовательно, реакция идет в прямом направлении. Во втором случае  $Q_2 = [(0,01 \text{ М}) : (0,0001 \text{ М})] / 19 = 5,26 > 1$  и, следовательно, реакция идет в обратном направлении. Согласно уравнениям (7), (9) и (10) легко также получить, что для рассматриваемых случаев  $\Delta G_1 = -13,57$  кДж/моль, а  $\Delta G_2 = 4,29$  кДж/моль. И, наконец, чтобы определить  $\Delta G^0$ , нужно концентрации обоих реагентов приравнять 1 М и тогда  $Q = 1/19$  и, следовательно, получим, что  $\Delta G^0 = RT \ln(1/19) = -7,61$  кДж/моль.

Отметим, что найденные значения  $\Delta G$  и  $\Delta G^0$  точно такие же, как и вычисленные традиционным способом при помощи уравнения (8), однако определить их значительно проще и понятнее с помощью предложенной нами новой величины, а именно, универсальной переменной  $Q$ . Однако наиболее важным преимуществом описанного подхода является тот факт, что при вычислении данных величин нет необходимости проводить некорректные вычисления, а именно вычислять логарифмы величин, имеющих размерность.

**A NEW THERMODYNAMIC  
FUNCTION, WHICH ALLOWS EASY  
DETERMINATION OF THE DIRECTION  
OF A REACTION AND ITS ENERGETIC  
CHARACTERISTICS**

*S. A. Bobrovnik*

Palladin Institute of Biochemistry,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv;  
e-mail: sab@biochem.kiev.ua

**S u m m a r y**

A new thermodynamic function, namely a *universal variable*  $Q$ , is suggested for the description of reversible chemical reactions. According to the defi-

nition, if the reaction is represented by the equation  $aA + bB = gG + hH$ , and  $K$  is the equilibrium

constant, the universal variable  $Q$  is:  $Q = \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b K}$ .

Then,  $Q$  is a dimensionless variable, which has the following properties:  $Q = 1$  for the state of equilibrium,  $Q < 1$  for spontaneous reactions, and  $Q > 1$  for the reverse reaction. Knowledge of  $Q$  allows determination of the Gibbs energy and standard Gibbs energy by the same formula:  $\Delta G = RT \ln Q$ .

**K e y w o r d s:** universal variable, thermodynamic equilibrium, direction of a reaction.

1. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Книга 1. 1962. М.: "Иностранная литература". С. 519.
2. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Книга 2. 1962. М.: "Иностранная литература". С. 1148.
3. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. 1967. М.: "Высшая школа". С. 780.
4. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. 1980. М.: "Мир". С. 662.
5. Калоус В., Павличек З. Биофизическая химия. 1985. М.: "Мир". С. 446.

Получено 14.01.2005