

Термодинамические потенциалы

Описание равновесных термодинамических процессов может быть выполнено с помощью *метода термодинамических потенциалов*, разработанного в 1873 - 78 годах американским физиком-теоретиком *Джозайя Уиллардом Гиббсом* (1839 - 1903). Этот метод аналогичен использованию в механике потенциальной энергии для описания консервативных механических систем.

Метод термодинамических потенциалов основывается на возможности введения для равновесных процессов функций состояния, полные дифференциалы которых описывают изменение состояния термодинамической системы.

Основное уравнение термодинамики равновесных процессов [\(4.4\)](#)

$$TdS = dU + PdV, \quad (4.20)$$

совместно с уравнением состояния

$$P = P(V, T) \quad (4.21)$$

и выражением для внутренней энергии

$$U = U(V, T) \quad (4.22)$$

образуют систему из трех уравнений, связывающую между собой пять функций состояния: V , T , P , U и S . Если в качестве независимых параметров выбрать объем V и температуру T , то система уравнений [\(4.20\)](#) - [\(4.22\)](#) оказывается полностью разрешимой и позволяет определить давление P , внутреннюю энергию U и энтропию S .

В зависимости от выбора двух независимых параметров можно ввести *термодинамические потенциалы*, дифференцирование которых дает возможность определить другие, неизвестные параметры состояния. При этом используются формулы, которые по своей структуре аналогичны выражению из механики, связывающему потенциальную энергию и консервативную силу.

В зависимости от того, какие параметры состояния термодинамической системы приняты как независимые переменные, можно ввести следующие термодинамические потенциалы.

1. Возьмем в качестве независимых параметров состояния объем V и энтропию S и запишем через эти переменные выражение для внутренней энергии

$$U = U(V, S). \quad (4.23)$$

Тогда уравнение (4.20) можно представить в виде:

$$dU = TdS - PdV. \quad (4.24)$$

Учитывая правило нахождения полного дифференциала (см. например, формулы (4.6) и (4.7)), имеем

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad (4.25)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (4.26)$$

Как видно эти формулы аналогичны выражениям для нахождения сил в механике через потенциальную энергию консервативной механической системы.

Таким образом, внутренняя энергия, выраженная через параметры состояния V и S , является термодинамическим потенциалом.

Использование в качестве независимых параметров V и S не очень удобно, так как величина энтропии S не может быть определена путем непосредственных измерений. Внутренняя энергия $U(V, S)$ при практических расчетах обычно используется только в случаях, если система является адиабатически изолированной ($S = \text{const}$) или процесс происходит без совершения работы, что имеет место при постоянном объеме системы ($V = \text{const}$).

2. Рассмотрим случай, когда независимыми параметрами состояния являются давление P и энтропия S . Преобразуем уравнение (4.20) к виду

$$d(U + PV) = TdS + VdP. \quad (4.27)$$

Введение функции состояния

$$H(P, S) = U + PV, \quad (4.28)$$

позволяет представить уравнение (4.27) в форме

$$dH = TdS + VdP. \quad (4.29)$$

С учетом правила нахождения полного дифференциала dH имеем

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad (4.30)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (4.31)$$

Функция $H(P, S)$ является термодинамическим потенциалом при независимых параметрах P и S , и называется *энтальпией*.

Если процесс происходит при постоянном давлении ($P = \text{const}$), то, учитывая формулу $TdS = \delta Q$, из выражения (4.29) имеем

$$dH = \delta Q. \quad (4.32)$$

Следовательно, приращение энтальпии при изобарическом процессе равно количеству теплоты, полученной системой. Энтальпию удобно применять для описания адиабатически изолированных систем, находящихся при постоянном давлении, так как для систем, на которые действуют только механические силы, этот термодинамический потенциал не изменяется.

3. Если в качестве независимых параметров выбрать объем V и температуру T , и уравнение (4.20) представить в виде

$$d(U - TS) = -SdT - PdV, \quad (4.33)$$

то функция состояния

$$\Psi(V, T) = U - TS \quad (4.34)$$

будет термодинамическим потенциалом.

Действительно, применяя правило нахождения полного дифференциала для выражения

$$d\Psi = -SdT - PdV, \quad (4.35)$$

имеем

$$S = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_V, \quad (4.36)$$

$$P = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T. \quad (4.37)$$

Термодинамический потенциал $\Psi(V, T)$ называется *свободной энергией* или *термодинамическим потенциалом Гельмгольца*. Он назван в честь немецкого естествоиспытателя *Германа Людвига Фердинанда Гельмгольца* (1821 - 1894).

При изотермическом процессе ($T = \text{const}$) с учетом выражения для работы $PdV = \delta A$, формулы (4.37) дает

$$d\Psi = -\delta A. \quad (4.38)$$

Из этого выражения следует, что при изотермическом процессе свободная энергия является функцией состояния, уменьшение которой равно работе, совершенной системой. При изотермическом процессе свободная энергия изменяется таким же образом, как внутренняя при адиабатическом процессе.

При описании необратимого процесса, для которого вместо выражения (4.20) необходимо применять неравенство

$$TdS > dU + PdV, \quad (4.39)$$

вместо формулы (4.35) имеем

$$d\Psi < -SdT - PdV. \quad (4.40)$$

Если в системе происходит необратимый процесс, при котором температура и давление остаются постоянными, то для такого процесса $d\Psi < 0$, а для

обратимого - соответственно $d\Psi = 0$. Это означает, что при необратимом процессе свободная энергия уменьшается, и достигает своего минимума при достижении термодинамической системой состояния равновесия. Условие минимума свободной энергии для состояний, при которых $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, применяется при определении параметров, характеризующих равновесное состояние термодинамической системы.

4. При выборе в качестве независимых переменных давления P и температуры T и введения функции состояния в форме

$$G(P, T) = U - TS + PV, \quad (4.41)$$

уравнение (4.27) может быть преобразовано к виду

$$dG = -SdT + VdP. \quad (4.42)$$

Так как dG является полным дифференциалом, то имеем:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad (4.43)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \quad (4.44)$$

Функция $G(P, T)$ называется *термодинамическим потенциалом Гиббса (энергией Гиббса)*.

При описании необратимого процесса на основании формулы (4.39) имеем

$$dG < -SdT + VdP. \quad (4.45)$$

Из этого выражения следует, что для необратимого процесса, происходящего при постоянных значениях температуры и давления, потенциал Гиббса уменьшается: $dG < 0$. После достижения системой состояния равновесия потенциал Гиббса принимает минимальное значение и становится постоянной величиной: $dG = 0$ (см. формулу (4.42)). Это позволяет использовать условие минимума потенциала Гиббса для описания равновесных состояний, при которых $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$.

1.4.2. Уравнения Гиббса-Гельмгольца

Как видно из рис. 1.12, $U + pv = G + TS$, откуда

$$G = U - TS + pv.$$

Полный дифференциал функции G по всем переменным имеет вид:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdv + vdp. \quad (1.51)$$

Подставив в (1.51), в соответствии с уравнением (1.45), $dU = TdS - pdv - dA_{\text{хим.}}$, получаем:

$$dG = -SdT + vdp - dA_{\text{хим.}}$$

Первые два члена правой части этого уравнения характеризуют изменение энергии Гиббса вследствие изменения температуры и давления в системе, третий — вследствие изменений при химическом превращении. Если химических превращений в системе не происходит, то

$$dG = -SdT + vdp. \quad (1.52)$$

Аналогично можно получить полные дифференциалы энергии Гельмгольца F , энтальпии H и внутренней энергии U .

Таким образом, в отсутствии химических превращений

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + vdp \quad G = f(T, p); \\ dF &= -SdT - pdv \quad F = f(T, v); \\ dH &= TdS + vdp \quad H = f(S, v); \\ dU &= TdS - pdv \quad U = f(S, v). \end{aligned} \quad (1.53)$$

Каждая из этих функций выражает зависимость данной термодинамической величины от двух переменных.

Полученные соотношения позволяют вывести важные для химической термодинамики уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Из уравнений (1.53) следует, что при $p = \text{const}$ $dG = -SdT$ и при $v = \text{const}$ $dF = -SdT$, откуда

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v. \quad (1.54)$$

Для конечных изменений термодинамических величин

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v. \quad (1.55)$$

При подстановке ΔS из (1.55) в уравнения $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ и $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ получим уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v, \quad (1.56)$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (1.57)$$

Эти уравнения позволяют вычислить тепловые эффекты реакции ΔU и ΔH или температурные коэффициенты энергий Гельмгольца и Гиббса $\frac{\partial \Delta F}{\partial T}$ и $\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$, если известны остальные слагаемые.

Этот термодинамический потенциал называется *химическим потенциалом*. При получении формулы (4.48) сделано предположение, что давление и температура остаются неизменными при изменении числа частиц в термодинамической системе.

Кроме химического потенциала можно так же ввести *удельный термодинамический потенциал*, рассчитанный на единицу массы вещества в системе

$$\varphi(P, T) = \frac{G(P, T)}{M}, \quad (4.49)$$

где M - масса вещества в системе.

Сопоставление формул (4.48) и (4.49) позволяет записать соотношение между химическим и удельным термодинамическим потенциалами

$$\mu(P, T) = m\varphi(P, T), \quad (4.50)$$

где m - масса одной частицы вещества.

Деление выражения (4.42) на массу M позволяет записать его для удельного термодинамического потенциала

$$d\varphi = -s dT + v dP. \quad (4.51)$$

Здесь введены обозначения для удельной энтропии: $s = S/M$ и удельного объема: $v = V/M$.

Выражения для значений удельных энтропии s и объема v через удельный термодинамический потенциал $\varphi(P, T)$ имеют вид, аналогичный формулам (4.43) и (4.44)

$$s = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P, \quad (4.52)$$

$$v = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T. \quad (4.53)$$

Удельный термодинамический потенциал (химический потенциал) применяется для описания термодинамических систем с переменным числом частиц. Примером такой системы является система, в которой происходит фазовый переход вещества из одного агрегатного состояния в другое. В седьмой главе нами проведено описание фазовых переходов, при котором использованы свойства удельного термодинамического потенциала.

Энергия Гиббса и направление протекания реакции

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

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

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 (ΔG) 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. При $\Delta G < 0$ процесс может протекать — **самопроизвольный процесс**, при $\Delta G > 0$ процесс протекать не может — **несамопроизвольный процесс** (иными словами, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном, то процесс принципиально может протекать, если наоборот — то не может). Если же $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии **химического равновесия**.

Обратите внимание, что 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).

Существует полезное соотношение, связывающее изменение свободной энергии Гиббса ΔG в ходе химической реакции с её **константой равновесия** K :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p.$$

где K_p — равновесная константа по давлению (только в барах).

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.