

## Лекция 4

### План

- 1) Метод характеристических функций Массье-Гиббса. Энергии Гиббса и Гельмгольца. Полный потенциал.
- 2) Термодинамические потенциалы как критерии равновесия.
- 3) Изменение энергии Гиббса и Гельмгольца при различных процессах

На предыдущей лекции было введено понятие «энтропия», сформулированы общие критерии самопроизвольности процесса в изолированной системе и получено уравнение, объединяющее первое и второе начала термодинамики для обратимых процессов:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.1)$$

Это уравнение называют *фундаментальным* уравнением, а функцию  $U$ , выражаемую через  $S$ ,  $V$  и  $n$ , называют *характеристической функцией естественных переменных*  $S$ ,  $V$  и  $n$ . Характеристичность функции  $U$  имеет сугубо математический смысл, она связана с определенным набором переменных. Функция называется характеристической, если все термодинамические свойства гомогенной системы могут быть выражены в явном виде через нее и ее частные производные по естественным переменным.

Пример: естественными переменными внутренней энергии закрытой системы являются энтропия и объем. Так как  $U$  – функция состояния, то  $dU$  является полным дифференциалом и, согласно (4.1), температуру и давление можно выразить как

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad -p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S .$$

Для расчета термодинамических свойств, не входящих непосредственно в фундаментальное уравнение, используют условие равенства смешанных производных и некоторые другие математические соотношения.

Та же внутренняя энергия, выраженная через другие переменные, уже не будет являться характеристической. Например, если рассматривать внутреннюю энергию  $U$  как функцию объема и температуры, а не объема и энтропии, то также можно записать выражение для полного дифференциала:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

В отличие от (4.1), из этого уравнения нельзя получить с помощью дифференцирования интенсивные параметры  $p$  и  $\mu_i$ ; его нельзя также использовать для определения условий равновесия.

Если некоторая функция  $F$  является характеристической функцией переменных  $x$ ,  $y$  и  $z$ , то и любой из аргументов этой функции может быть представлен в виде характеристической функции остальных переменных и этой функции:

$$F(x, y, z) \rightarrow y(x, z, F) \rightarrow x(y, z, F) \rightarrow z(x, y, F)$$

В рассмотренном нами случае это эквивалентно тому, что, например, энтропия является характеристической функцией внутренней энергии и объема (а в случае открытой системы – и количества компонентов):

$$U(S, V, n) \rightarrow S(U, V, n).$$

Примечание: представление энтропии как характеристической функции, с одной стороны, и как критерия направления процессов, с другой стороны, дает возможность вплотную подойти к ответу на основной вопрос химии – что будет представлять собой равновесная смесь веществ, взятых в определенных количествах при определенных условиях.

Итак, с помощью характеристической функции можно в явном виде выразить все термодинамические свойства системы. Но, с практической точки зрения, важно не просто иметь характеристические функции, но и иметь их в удобном для применения виде. Так, функции  $U(S, V)$  и  $S(U, V)$  неудобны для практики, так как их независимые переменные невозможно контролировать экспериментально, т.е. нельзя непосредственно, в отличие от  $T$  и  $p$ , измерять или поддерживать на постоянном уровне в ходе какого-то процесса.

*Поэтому встает задача перехода от этих естественных переменных к другим переменным, но с условием сохранения характеристичности самой функции.*

Сохранение характеристичности означает, что из данной характеристической функции с помощью некоторых преобразований мы получаем другую, из которой исходная функция восстанавливается однозначно, т.е. при этом в ней сохраняется вся исходная физическая информация о системе. Подобные преобразования носят название *преобразований Лежандра*. Логическая схема подобных преобразований представлена на рис.4.1.

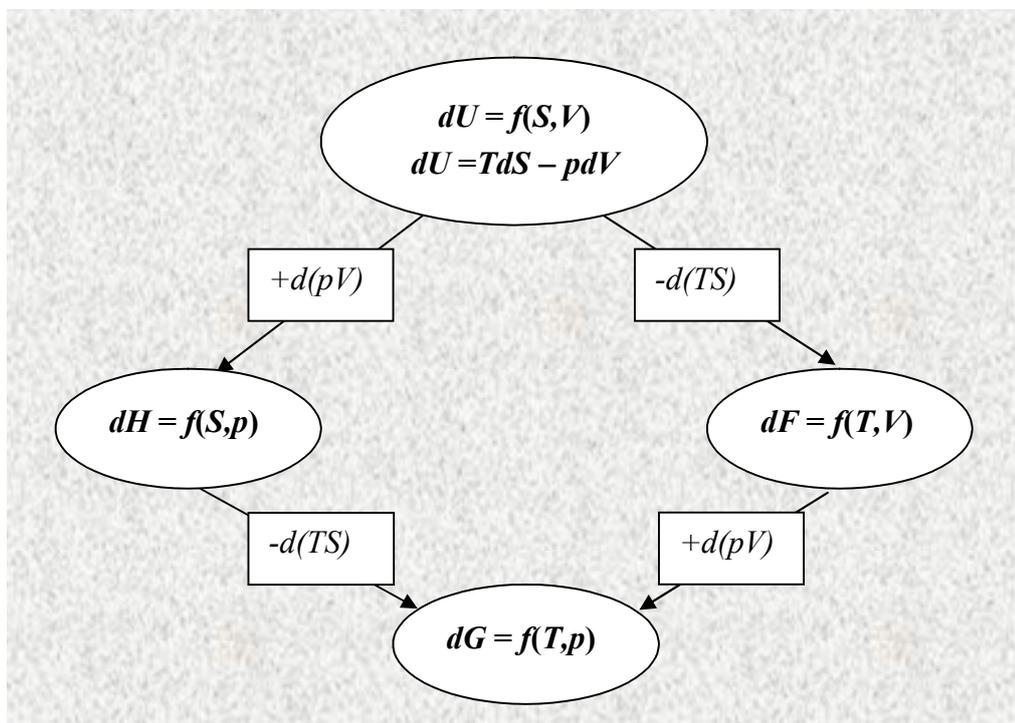


Рис. 4.1 Преобразования Лежандра

Выполним эти преобразования для двух наборов переменных:  $V, T$  и  $p, T$ .

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{S, V} \longrightarrow \mathbf{T, V} \\
 & dU - d(TS) = TdS - pdV - d(TS) \\
 & d(U - TS) = TdS - pdV - SdT - TdS = -pdV - SdT
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Функция состояния

$$F \equiv U - TS$$

получила название «энергия Гельмгольца». По аналогии с уравнением (4.1) можно сделать вывод, что естественными переменными для функции  $F$  будут  $V$  и  $T$ .

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{S, V} \longrightarrow \mathbf{S, p} \longrightarrow \mathbf{T, p} \\
 & dU + d(pV) = TdS - pdV + d(pV) \\
 & d(U + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

Функция  $H \equiv U + pV$ , как уже говорилось на второй лекции, называется *энтальпией*.

$$dU + d(pV) - d(TS) = TdS - pdV + d(pV) - d(TS)$$

$$d(U + pV - TS) = TdS - pdV + pdV + Vdp - SdT - TdS = pdp - SdT \quad (4.4)$$

Функция состояния

$$G \equiv U + pV - TS \equiv H - TS$$

получила название «энергия Гиббса». Естественными переменными для функции  $H$  будут  $S, p$ , а для  $G - p, T$ .

Итак, проводя преобразования Лежандра функции  $U$ , мы ввели три новые функции -  $H, F$  и  $G$ . В соответствии с требованиями, принятыми в физике, после введения новых переменных, необходимо указать способ их измерения или расчета через измеримые величины. Согласно первому закону термодинамики

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Для обратимого изотермического процесса  $\delta Q = TdS$ , а работа, совершаемая системой, максимальна, поэтому можно записать:

$$\delta W^{\max} = dU - TdS = d(U - TS) = dF$$

Так как при совершении системой работы ее энергия уменьшается, при обратимом изотермическом процессе максимальная работа, совершаемая системой, равна убыли энергии Гельмгольца:  $W^{\max} = -\Delta F$ .

Если из всех видов работы выделить работу расширения

$$\delta W = pdV + \delta W_{\text{полез}}$$

то при обратимом изотермическом процессе при  $p = \text{const}$ :

$$\delta W_{\text{полез}}^{\max} = dU + pdV - TdS = d(U + pV - TS) = dG$$

Соответственно, максимальная полезная работа, которую может совершить система при изотермическом процессе, равна убыли энергии Гиббса:  $W_{\text{полез}}^{\max} = -\Delta G$ .

Функции  $H(p, S)$ ,  $F(V, T)$ ,  $G(p, T)$ , выраженные через *естественные переменные*, так же как и  $U(S, V)$ , называют *характеристическими функциями* или *термодинамическими потенциалами*. Если рассматриваются открытые системы или системы, в которых происходят химические реакции, то в качестве дополнительных независимых переменных надо использовать количества составляющих веществ  $n_j$ , которые могут быть выражены через количества компонентов  $n_i$ . Это приведет к появлению в уравнениях (4.2-4.4) дополнительного слагаемого  $\sum_i \mu_i dn_i$ :

$$\begin{array}{ll} S, V & dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ S, p & dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ T, V & dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ T, p & dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \end{array} \quad (4.5)$$

Последние уравнения, также как и (4.1), получили название *фундаментальных уравнений Гиббса* (введение новых переменных было предложено в работах Массье в 1869 г. и независимо от него Гиббсом - в 1875 г.). Фундаментальные уравнения Гиббса позволяют предложить дополнительную интерпретацию понятия «химический потенциал»:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i}$$

Химический потенциал характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества при фиксированных естественных переменных и неизменных количествах остальных веществ.

Если в системе совершаются и другие виды работ, связанные с переносом массы, то для описания равновесных состояний вместо химического потенциала используют понятие «полный потенциал». Так называют частные производные характеристических функций по количеству веществ при фиксированных естественных переменных, если эти производные объединяют в себе несколько взаимосвязанных обобщённых сил. Смысл введения полных потенциалов – исключение зависимых переменных. Например, при изменении электрического заряда системы на  $de$ , её внутренняя энергия изменяется на  $\phi de$ . Но заряд нельзя перемещать без материального носителя, поэтому, используя условие сохранения заряда  $e = F \sum_i z_i n_i$  ( $F$  – число Фарадея), уравнение (4.1) следует

переписать в виде:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \phi de + \sum_i \mu_i dn_i = \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \phi F \sum_i z_i dn_i = TdS - pdV + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i . \end{aligned}$$

В этом случае функция  $\chi_i$

$$\chi_i = \mu_i + z_i F \phi = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i}$$

представляет собой полный (электрохимический) потенциал  $i$ -го вещества системы. Аналогично, если некоторая фаза находится в поле тяготения и имеет большую протяжённость вдоль градиента поля, то полный потенциал любого  $i$ -го компонента этой фазы можно записать как:

$$\mu_i^* = \mu_i + M_i g h$$

где  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го вещества,  $g$  – гравитационная постоянная,  $h$  – высота.

С исключением зависимых переменных мы уже сталкивались при рассмотрении химических равновесий: через химическую переменную  $\xi$  выражаются количества составляющих веществ. Поэтому полным потенциалом для химической реакции является химическое сродство  $A$ .

#### Основной смысл введения характеристических функций:

- получить возможность представлять в аналитическом виде все термодинамические свойства гомогенной системы через измеримые переменные;
- выразить условия протекания самопроизвольных процессов через свойства самой системы.

При расчете термодинамических свойств системы с помощью фундаментальных уравнений используют соотношения Максвелла (условие равенства смешанных производных):

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

На рис.4.2 показано, как с помощью характеристической функции – энергии Гиббса могут быть выражены некоторые другие термодинамические свойства системы:

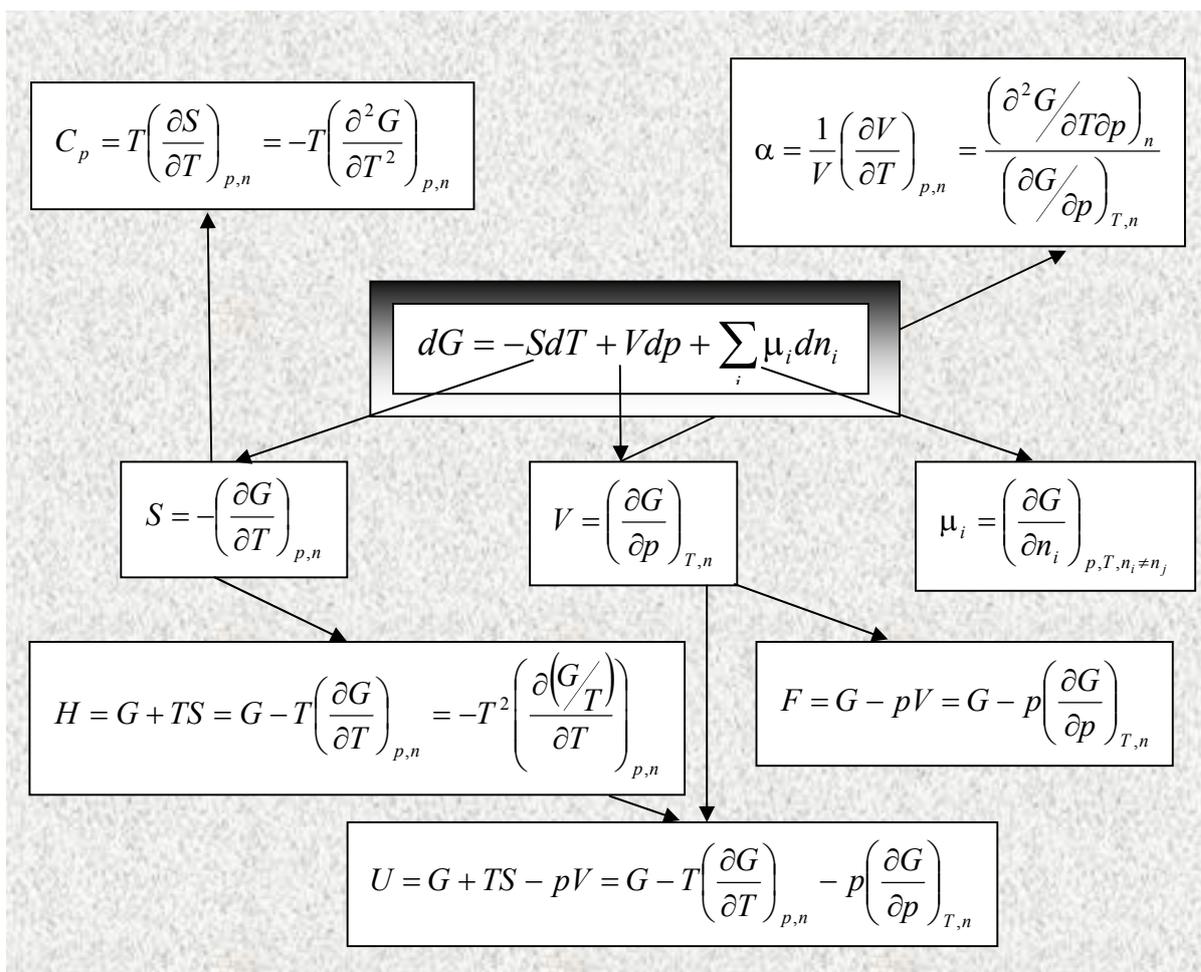


Рис.4.2. Взаимосвязь между характеристическими функциями и термодинамическими свойствами системы

Теперь перейдем к рассмотрению вопроса об использовании характеристических функций как критериев направленности процессов.

### ***Характеристические функции как критерии направленности процессов***

Согласно второму закону термодинамики при протекании самопроизвольных процессов в изолированных системах энтропия системы либо возрастает (необратимый процесс) либо остается неизменной (обратимый). Большинство химических реакций осуществляют в изотермических условиях при постоянстве давления или объема. Поэтому для использования второго начала в повседневной химической практике надо перейти от изолированных к закрытым системам.

Рассмотрим следующий случай: в системе совершается изотермический процесс и при этом ее объем не изменяется. Также отсутствуют все остальные виды работ ( $\delta W_{\text{полез}} = 0$ ), что обеспечивается отсутствием внешних обобщенных сил, действующих на границы нашей системы. Для обеспечения изотермичности система должна находиться в тепловом контакте с источником теплоты. Этот источник можно включить в расширенную изолированную систему. Так как  $V_{\text{сист}} = \text{const}$ , то

$$Q_{\text{сист}} = \Delta U_{\text{сист}} = -Q_{\text{ист.}}$$

Тогда при теплообмене энтропия источника теплоты изменится на

$$\Delta S_{\text{источ.}} = -\frac{\Delta U_{\text{сист.}}}{T}.$$

Общее изменение энтропии всех участников процесса в расширенной изолированной системе составит:

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S_{\text{сист}} - \frac{\Delta U_{\text{сист}}}{T}, \quad dT = 0, \quad dV = 0, \quad W_{\text{полез}} = 0$$

В соответствии со 2-м законом термодинамики

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S_{\text{сист}} - \frac{\Delta U_{\text{сист}}}{T} \geq 0$$

Последнее неравенство равносильно

$$\Delta U_{\text{сист}} - T\Delta S_{\text{сист}} \leq 0 \quad \Delta(U - TS)_{\text{сист}} \leq 0 \quad \Delta F_{\text{сист}} \leq 0$$

Т.е. при протекании самопроизвольных процессов в закрытой системе при постоянстве объема и отсутствии полезной работы энергия Гельмгольца системы убывает в ходе необратимого процесса и остается неизменной при обратимом характере процесса. Обратите внимание, что в последних неравенствах присутствуют только свойства системы. Аналогичные рассуждения можно провести и для системы, в которой реализуется изотермический процесс при постоянном давлении. В этом случае наша расширенная система будет включать собственно рассматриваемую систему, источник теплоты и источник работы (который поддерживает постоянное давление на внешней границе системы). При протекании изобарического изотермического процесса при  $W_{\text{полез}} = 0$  изменение энтропии системы составит  $\Delta S_{\text{источ.}}$ . В ходе процесса система получит (или отдаст) теплоисточнику количество теплоты:

$$Q_{\text{сист}} = \Delta H_{\text{сист}} = -Q_{\text{ист}}$$

$$\Delta S_{\text{источ.}} = -\frac{\Delta H_{\text{сист}}}{T}$$

Общее изменение энтропии всех участников процесса в изолированной системе:

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S_{\text{сист}} - \frac{\Delta H_{\text{сист}}}{T}, \quad dT = 0, \quad dp = 0, \quad W_{\text{полез}} = 0$$

В соответствии со 2-м законом термодинамики

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S_{\text{сист}} - \frac{\Delta H_{\text{сист}}}{T} \geq 0$$

Последнее неравенство равносильно

$$\Delta H_{\text{сист}} - T\Delta S_{\text{сист}} \leq 0 \quad \Delta(H - TS)_{\text{сист}} \leq 0 \quad \Delta G_{\text{сист}} \leq 0$$

Т.е. при протекании самопроизвольных процессов в закрытой системе при постоянстве давления и отсутствии полезной работы энергия Гиббса системы убывает в ходе необратимого процесса и остается неизменной при обратимом процессе.

Таким образом, условие возрастания энтропии в изолированной системе эквивалентно убыванию одного из термодинамических потенциалов ( $U, H, F, G$ ) системы при фиксированных естественных переменных. В состоянии равновесия соответствующие термодинамические потенциалы достигают минимального значения.

Потенциал	Естеств. переменные	Усл. само-произвольного процесса	Усл. равновесия
$U$	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
$H$	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
$F$	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
$G$	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

### **Изменение энергии Гиббса и Гельмгольца при изменении температуры**

Зависимость энергии Гиббса и Гельмгольца от температуры в закрытых системах может быть определена с помощью фундаментальных уравнений:

$$dF = -SdT - pdV \qquad dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S_V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_p$$

Интегрирование этих выражений приводит к следующим соотношениям:

$$\Delta F = F(T) - F(T_0) = -\int_{T_0}^T S_V(T) dT =$$

$$= -\int_{T_0}^T \left( S_V(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT \right) dT = -S_V(T_0) \cdot (T - T_0) - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT$$
(4.6)

$$\Delta G = G(T) - G(T_0) = -\int_{T_0}^T S_p(T) dT =$$

$$= -\int_{T_0}^T \left( S_p(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \right) dT = -S_p(T_0) \cdot (T - T_0) - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

Таким образом, для расчета изменения энергии Гиббса или Гельмгольца в зависимости от температуры надо знать температурную зависимость теплоемкости и значение энтропии при некотором значении  $T_0$ .

### **Изменение энергии Гиббса и Гельмгольца при изотермических процессах.**

Зависимость энергии Гиббса и Гельмгольца от давления и объема при постоянной температуре может быть определена интегрированием следующих выражений:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Т.е. для восстановления аналитического вида этой зависимости необходимо знать уравнение состояния фазы. Так, для идеального газа

$$F(V_2) - F(V_1) = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$
(4.7)

Если  $p_1 = p^0 = 1$  бар (стандартное давление), то говорят о *стандартной энергии Гиббса*,  $G^0$ .

Расчет изменения функций  $F$  и  $G$  в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два из них на примере энергии Гиббса.

- 1) По определению,  $G = H - TS$ . Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то изменение энергии Гиббса в химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

равно  $\Delta_r G_T = \sum \nu_i G_{A_i} = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T$

или при стандартных условиях  $\Delta_r G_T^\circ = \sum \nu_i G_{A_i}^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ$ ,

где стехиометрические коэффициенты положительны для продуктов реакции и отрицательны для реагентов.

- 2) Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение стандартной энергии Гиббса можно рассчитать, используя стандартные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов:

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_{A_i}^\circ$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 бар (стандартное состояние). Для расчета  $\Delta_r G$  и  $\Delta_r F$  при других условиях используют соотношения (4.6 и 4.7).