

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ.

Термодинамические потенциалы.

Исходя из уравнений для первого и второго законов термодинамики, можно записать *объединенное уравнение этих законов*:

$$TdS \geq dU - \delta A, \quad (1)$$

где знак равенства относится к *обратимым процессам*, а неравенства – к *необратимым*.

Рассматривая полную работу процесса как сумму полезной работы A' и работы против сил внешнего давления, получим:

$$TdS \geq dU + pdV - \delta A'. \quad (2)$$

В случае обратимых процессов мы получаем максимальную полезную работу

$$\delta A'_{\max} = dU - TdS + pdV. \quad (3)$$

В зависимости от условий протекания процесса можно выделить несколько случаев:

1) При $V, S = \text{const}$ из уравнения (3) следует, что

$$\delta A'_{\text{max}} = dU \quad \text{или} \quad A'_{\text{max}} = \Delta U. \quad (4)$$

2) При $p, S = \text{const}$ находим, что

$$\delta A'_{\text{max}} = dU + pdV = d(U + pV) = dH \quad \text{или} \quad A'_{\text{max}} = \Delta H. \quad (5)$$

3) При $V, T = \text{const}$ максимальная полезная работа

$$\delta A'_{\text{max}} = dU - TdS = d(U - TS). \quad (6)$$

Величина $(U - TS)$ является свойством системы, функцией ее состояния. Она называется **изохорно-изотермическим** (сокращенно изохорным) потенциалом, или **энергией Гельмгольца**. Обозначим ее F :

$$F \equiv U - TS. \quad (7)$$

Таким образом

$$\delta A'_{\max} = dF \quad \text{или} \quad A'_{\max} = \Delta F, \quad (8)$$

т.е. при $V, T = \text{const}$ убыль изохорного потенциала равна максимальной полезной работе процесса.

Из уравнения (7) следует, что в этих условиях

$$\Delta F_{V,T} = \Delta U_{V,T} - (T\Delta S)_{V,T} \quad \text{или} \quad \Delta U_{V,T} = \Delta F_{V,T} + (T\Delta S)_{V,T} \quad (9)$$

Последнее уравнение показывает, что общую убыль внутренней энергии можно представить как бы состоящей из двух частей – одна часть расходуется на совершение работы (ΔF) – *свободная энергия*, другая же часть ($T\Delta S$) является *связанной энергией*, она рассеивается в виде теплоты. С этой точки зрения *энтропия является мерой рассеивания энергии*.

4) При $p, T = \text{const}$ из уравнения (2) находим

$$A'_{\max} = d(U + pV - TS). \quad (10)$$

Стоящая в скобках величина является функцией состояния, обозначается G и называется *изобарно-изотермическим потенциалом*, или *энергией Гиббса*:

$$G \equiv U + pV - TS. \quad (11)$$

Из уравнений (10) следует, что при $p, T = \text{const}$

$$\delta A'_{\max} = dG \quad \text{и} \quad \Delta G = A'_{\max}. \quad (12)$$

Из уравнения (11) следуют соотношения, аналогичные соотношениям для энергии Гельмгольца:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} - (T\Delta S)_{p,T} \quad \text{или} \quad \Delta H = (A'_{\max})_{p,T} + (T\Delta S)_{p,T} \quad (13)$$

В общем случае в соответствии с уравнениями (11) и (2) изменение изобарного потенциала выражается уравнением

$$dG = -SdT + Vdp - \delta A'_{\max}. \quad (14)$$

Как видно из приведенных выше соотношений, изменения внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса при постоянстве определенной пары параметров (S и V , S и p , V и T , p и T), которые называют *естественными* (или *собственными*) переменными, представляют собой максимальную полезную работу процесса, и объединяются под общим названием *термодинамические потенциалы*.

Изменение термодинамических потенциалов как критерий направления процессов и равновесия

Так как изменения U, H, F, G не зависят от пути процесса, а работа в необратимом процессе меньше, чем в процессе обратимом, то в общем случае

$$\Delta\Phi_{x,y} \leq A', \quad (15)$$

где $\Phi_{x,y}$ обозначает любой термодинамический потенциал, знак равенства относится к обратимым процессам, неравенства – к необратимым, x, y – соответствующие фиксированные параметры.

Если система находится только под действием внешнего давления, т.е. может совершать только механическую работу, то $A' = 0$ и уравнение (15) примет вид

$$\Delta\Phi_{x,y} < 0, \quad (16)$$

т.е. ***в любом самопроизвольном процессе термодинамический потенциал уменьшается.*** Этот вывод следует из смысла потенциала; он справедлив и в тех случаях, когда полезная работа не равна нулю.

Очевидно также, что термодинамический потенциал, убывая по мере прохождения процесса, в момент равновесия достигает минимума. Следовательно, если критерием самопроизвольности (необратимости) процесса является уравнение (16), то *признаком равновесия в системе служит равенство*

$$d\Phi_{x,y} = 0 \quad \text{или} \quad \Delta\Phi_{x,y} = 0, \quad (17)$$

т.е. все возможные процессы описываются соотношением

$$d\Phi_{x,y} \leq 0. \quad (18)$$

Формально все термодинамические потенциалы равнозначны, однако, внутренняя энергия и энтальпия *как потенциалы* в расчетах почти не используются, так условия их применения ($S, V = \text{const}$ и $S, p = \text{const}$) встречаются практически редко.

На практике в большинстве случаев удобнее всего принимать в качестве независимых переменных p и T (а не V и T), потому что многие физические и химические процессы протекают при постоянной температуре и постоянном давлении (обычно $p = 1$ атм).

В случае применения функции G не требуется условие изоляции системы, так как на систему наложено ограничение – действие только одного внешнего давления. Если даже в системе происходит изменение, приводящее к возникновению конечных разностей температур и давлений внутри системы или между системой и внешней средой, то следствием такого процесса неизбежно будет выравнивание температур и давлений. Суммарно оба эти процесса будут эквивалентны самопроизвольному изменению, протекающему при $p, T = \text{const}$; в обоих случаях изменение изобарного потенциала будет одним и тем же.

Очень важным является также то обстоятельство, что в момент равновесия именно p и T становятся равными во всех фазах системы. Поэтому в качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов предпочитают пользоваться изменением изобарного потенциала G .

Характеристические функции

Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой и (или) посредством частных производных (разных порядков) по соответствующим ей переменным могут быть *в явном виде* выражены термодинамические свойства системы (p , T , V , S , c_p и др.).

Наиболее широко применяемыми характеристическими функциями являются термодинамические потенциалы и энтропия.

Рассмотрим, например, внутреннюю энергию, изменение которой в процессе, где единственным видом работы является работа расширения, согласно уравнению (1) равно

$$dU = TdS - pdV. \quad (19)$$

При условии $S = \text{const}$ или $V = \text{const}$ имеем

$$(\partial U/\partial V)_S = -p \quad \text{и} \quad (\partial U/\partial S)_V = T. \quad (20)$$

Энтальпия, по определению, $H = U + pV$, а ее изменения

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (21)$$

Подставив сюда значения dU из уравнения (19), получим

$$dH = TdS + Vdp. \quad (22)$$

Тогда, при постоянных S или p

$$(\partial H/\partial p)_S = V \quad \text{и} \quad (\partial H/\partial S)_p = T. \quad (23)$$

Аналогично, для изохорного потенциала $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT; \quad (24)$$

$$dF = -SdT - pdV. \quad (25)$$

При постоянных T или V

$$(\partial F/\partial V)_T = -p \quad \text{и} \quad (\partial F/\partial T)_V = -S. \quad (26)$$

Для изобарного потенциала $G = U - TS + pV$ изменения

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (27)$$

или после подстановки dU :

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (28)$$

При постоянных T или p

$$(\partial G/\partial p)_T = V \quad \text{и} \quad (\partial G/\partial T)_p = -S. \quad (29)$$

Из определения характеристических функций видна необходимость правильного выбора соответствующих переменных. Например, энтальпия является характеристической функцией только при переменных p и S . Если одной из переменных является температура, то в качестве характеристической следует брать функцию F или G , в зависимости от того, что выбрано вторым параметром – V или p .

Если некоторая переменная z является функцией переменных x и y , то ее полный дифференциал

$$dz = Mdx + Ndy. \quad (30)$$

Первые и вторые производные равны:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = M \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x; \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = N \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (32)$$

Поскольку значение второй производной не зависит от порядка дифференцирования, то

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (33)$$

Применяя это соотношение к уравнениям (19), (22), (25), (28), получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V; \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p; \quad (35)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (37)$$

Приведенные соотношения называются **уравнениями Максвелла**. Эти уравнения устанавливают связь между изменениями различных свойств термодинамической системы и широко используются в физической химии.

Уравнения максимальной работы (уравнения Гиббса – Гельмгольца)

Рассмотренные свойства термодинамических потенциалов F и G позволяют установить связь между максимальной работой *равновесного* процесса и теплотой того же процесса, протекающего *неравновесно*.

Подставив в уравнение $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ значение энтропии, получим:

$$\Delta F = \Delta U + T(\partial\Delta F/\partial T)_V. \quad (38)$$

Так как $\Delta F = A_{\max}$, а $\Delta U = Q_V$, то последнее уравнение можно представить в виде:

$$A_{\max} = Q_V + T(\partial A_{\max}/\partial T)_V \quad (39)$$

Аналогично, для изобарного потенциала

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial\Delta G/\partial T)_p, \quad (40)$$

или

$$A'_{\max} = Q_p + T(\partial A'_{\max}/\partial T)_p \quad (41)$$

Все приведенные уравнения являются вариантами *уравнения Гиббса – Гельмгольца*, или *уравнениями максимальной работы*.

Следует помнить, что $\Delta U = Q_V$ и $\Delta H = Q_p$ при условии, что в первом случае не совершается никакой работы ($A = 0$), а во втором – совершается только работа расширения ($A' = 0$).

Поэтому в уравнениях (38) и (40) теплоты Q_V и Q_p относятся не к процессам, в которых совершаются работы A и A' , а к процессам, протекающим между теми же начальным и конечным состояниями, но без совершения работы или с совершением только работы расширения.

Уравнения полезно привести к виду, пригодному для интегрирования. Сделаем это на примере уравнения (40). После интегрирования получим:

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I, \quad (42)$$

где I – постоянная интегрирования.

Постоянную интегрирования можно определить, если известна величина ΔG при какой-либо одной температуре T , но общее решение уравнения (42) возможно лишь при использовании некоторых дополнительных предположений.

Химический потенциал

Мы рассматривали изменения свойств системы как функции давления, объема, температуры, или других переменных, предполагая состав системы неизменным. В действительности же состав системы может изменяться вследствие протекания в ней химических реакций или перехода вещества из одной фазы в другую. Поэтому любое свойство каждой фазы должно быть представлено как функция не только этих переменных, но и как функция числа молей всех веществ системы. Так, например, для внутренней энергии

$$U = f(V, S, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (43)$$

т.е. общая внутренняя энергия системы определяется ее объемом, энтропией и составом, поэтому изменение внутренней энергии будет зависеть не только от изменения объема и энтропии, но и от количества вещества, введенного в систему или выведенного из нее:

$$\begin{aligned} dU = & (\partial U / \partial V)_{S, n_1, n_2, \dots, n_k} dV + (\partial U / \partial S)_{V, n_1, n_2, \dots, n_k} dS + \\ & + (\partial U / \partial n_1)_{V, S, n_2, \dots, n_k} dn_1 + (\partial U / \partial n_2)_{V, S, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 + \\ & + \dots + (\partial U / \partial n_k)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{k-1}} dn_k \end{aligned} \quad (44)$$

Обозначив для краткости n_j условие постоянства n_1, n_2, n_3, \dots , т.е. числа молей всех веществ, кроме рассматриваемого i -го вещества и учитывая уравнения (4.60), получим:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i. \quad (45)$$

Величина $(\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_j}$ т.е. приращение внутренней энергии данной фазы системы при увеличении массы данного вещества на единицу, если объем, энтропия и массы всех остальных веществ остаются постоянными, получила название **химического потенциала** μ_i i -го компонента. Таким образом, уравнение можно записать в виде

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i. \quad (46)$$

Если по-прежнему считать, что на систему действует лишь внешнее давление, то при выборе соответствующей пары независимых переменных (S и p , T и V , T и p) и n_1, n_2, n_3, \dots получим уравнения

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i; \quad (47)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i; \quad (48)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i. \quad (49)$$

Взяв соответствующие частные производные, из уравнений (47 – 49) можно получить уравнения для различных термодинамических параметров. Из этих уравнений следует также, что

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad (50)$$

т.е. химический потенциал данного вещества равен частной производной от любого термодинамического потенциала системы по числу молей этого вещества.

Так как изменения термодинамических потенциалов при постоянстве естественных переменных равны максимальной полезной работе, то ***химический потенциал можно определить как максимальную полезную работу по внесению моля данного компонента в систему постоянного состава.***

Химический потенциал является фактором **интенсивности**. Подобно тому, как разность температур является движущей силой при теплопередаче, химический потенциал является движущей силой при переходе массы.

Если процесс происходит в гомогенной системе, то он приводит к установлению химического равновесия, если переход массы происходит в гетерогенной системе, т.е. между фазами, то это приводит к установлению также фазового равновесия.

Подобно другим факторам интенсивности, химический потенциал вещества по мере протекания процесса выравнивается и в момент наступления равновесия становится одинаковым во всех сосуществующих фазах, в которых находится данное вещество.

В отличие от других факторов интенсивности (температура, давление, поверхностное натяжение и т.п.), химический потенциал невозможно измерить непосредственно, что делает это понятие менее наглядным, однако использование химического потенциала позволяет установить ряд важных соотношений при описании свойств различных систем и процессов.

Таким образом, *химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии, равны между собой.*

Компонент самопроизвольно переходит из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, в которой его химический потенциал меньше.

Переход будет происходить до тех пор, пока химические потенциалы компонента в обеих фазах не выровняются.

Равновесное сосуществование фаз

Рассмотрим некоторую гетерогенную систему, состоящую из конечного числа фаз. В такой системе в общем случае возможны как переходы вещества из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение, распределение растворенного вещества между двумя растворителями и др.), так и химические реакции, приводящие к исчезновению одних и образованию других веществ.

Каждое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется *составляющим веществом* системы. Например, в водном растворе хлорида калия составляющими веществами являются H_2O и KCl , хотя в растворе последнее вещество существует в форме ионов K^+ и Cl^- , но они не могут быть отдельно выделены из раствора.

Если в системе отсутствуют химические реакции, то количество каждого составляющего вещества не зависит от количества других веществ. В случае же протекания химических реакций количества составляющих веществ, входящих в равновесную систему, зависят друг от друга, и состав фаз равновесной системы можно определить, зная концентрации лишь части составляющих веществ.

Составляющие вещества, концентрации которых определяют состав фаз данной равновесной системы, называются *независимыми составляющими*, или *компонентами* системы. В качестве компонентов могут быть выбраны *любые* составляющие вещества.

Свойства системы определяются не тем, какие именно вещества выбраны в качестве компонентов, а их числом, т.е. числом компонентов. Число компонентов совпадает с числом составляющих при отсутствии химических реакций, и меньше его при протекании реакций.

Число компонентов равно числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе.

Другими словами, *число компонентов равно наименьшему числу составляющих, достаточных для определения состава любой фазы системы.*

Правило фаз Гиббса

Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа компонентов, устанавливаются правилом фаз Гиббса.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из k компонентов, каждый из которых может входить во все f фаз системы. Параметрами, определяющими состояние системы, являются температура, давление, концентрации компонентов в фазах. По условиям термического и механического равновесия

$$T' = T'' = T''' = \dots = T^f, \quad (51)$$

$$p' = p'' = p''' = \dots = p^f, \quad (52)$$

где верхние индексы обозначают номер фазы.

Для определения состава фазы, состоящей из k компонентов, достаточно задать

$$(k-1)$$

концентраций, так как концентрация какого-либо компонента в данной фазе будет определена, если заданы концентрации остальных компонентов, а для всех f фаз это число равно

$$f(k-1)$$

независимых концентраций.

Ряды равенств (51) и (52) представляют ряды тождеств, так как температура и давление являются независимыми переменными, определяющими состояние системы.

Таким образом, мы имеем общее число независимых переменных равное

$$f(k-1) + 2,$$

где число 2 обозначает независимые переменные T и p . В общем случае это число может быть больше, если на систему действуют другие силы (например, система находится в электрическом поле и т.п.), или меньше, если какой-либо из параметров зафиксирован (постоянная температура или давление).

Исходя из условий химического равновесия, можно записать ряд уравнений, связывающих переменные, так как химический потенциал зависит как от температуры и давления, так и от концентрации компонентов (нижние индексы соответствуют номеру компонента):

$$\begin{aligned}
 \mu'_1 &= \mu''_1; & \mu'_1 &= \mu'''_1, \dots; & \mu'_1 &= \mu_1^f; \\
 \mu'_2 &= \mu''_2; & \mu'_2 &= \mu'''_2, \dots; & \mu'_2 &= \mu_2^f; \\
 & \dots & & & & \\
 \mu'_k &= \mu''_k; & \mu'_k &= \mu'''_k, \dots; & \mu'_k &= \mu_k^f;
 \end{aligned}
 \tag{53}$$

Каждый ряд уравнений (53) содержит $(f - 1)$ независимых уравнений для каждого из компонентов, таким образом, для всех k компонентов имеем

$$k(f - 1)$$

независимых уравнений.

Если число независимых переменных равно числу уравнений, их связывающих, т. е.

$$f(k - 1) + 2 = k(f - 1), \quad (54)$$

то каждая независимая переменная принимает некоторое строго определенное значение, а вся система может существовать только при этом сочетании температуры, давления и концентрации компонентов во всех фазах.

Если число независимых переменных больше числа уравнений связи, то их разность

$$s = f(k - 1) + 2 - k(f - 1) \quad (55)$$

показывает, скольким переменным можно придавать произвольные значения при данном числе фаз.

Величина s называется **числом термодинамических степеней свободы** системы, или, сокращенно, числом степеней свободы.

Эту величину называют также **вариантностью системы**. Если система имеет одну степень свободы, говорят, что она моновариантна, две – бивариантна и т.д. При отсутствии степеней свободы ($s = 0$) систему называют нонвариантной, или инвариантной.

Уравнение (55) после преобразования принимает вид:

$$s = k - f + 2. \quad (56)$$

Это уравнение называется **правилом фаз Гиббса**: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу компонентов системы плюс два минус число фаз.

Во многих случаях при изучении равновесий в гетерогенных системах один из параметров (p или T) или оба остаются неизменными, тогда

$$s = k - f + 1 \quad \text{или} \quad s = k - f. (56)$$

Если же на систему, кроме давления и температуры, влияют другие факторы (например, электрическое или магнитное поле), то в уравнении (55) вместо числа 2 нужно брать число 3 или большее.