

$p = p_0$  или  $T = T_0$  и  $\Delta V = 0$  имеют место только в начальном и конечном состояниях системы. Действительно, например, при  $T_{\text{нач}} = T_{\text{кон}} = T_0$  и  $V_{\text{нач}} = V_{\text{кон}}$  имеем

$$-|\Delta W| = (E - T_0 S + p_0 V_{\text{кон}}) - (E - T_0 S + p_0 V_{\text{нач}}) = \Delta F.$$

### § 29. Свойства термодинамических потенциалов

Рассмотрим случай, когда работа ( $-\delta W$ ), производимая системой, находящейся в среде, равна нулю.

Тогда формула (28,5) приобретает вид

$$\delta R = \delta(E - T_0 S + p_0 V) \leq 0. \quad (29,1)$$

Знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства — к необратимым. Величина  $R$  при всех процессах, происходящих в системе, взаимодействующей со средой, не увеличивается.

Для частных случаев выражение (29,1) упрощается.

В случае замкнутой системы  $\delta E = 0$  и  $\delta V = 0$ , так что (29,1) превращается в прежнее соотношение:

$$\delta S \geq 0. \quad (29,2)$$

Другими важными случаями являются изотермо-изохорический и изотермо-изобарический процессы, происходящие в системе, при которых ее температура или давление равны соответствующим величинам для среды. В первом случае  $T = T_0$  и  $\delta V = 0$ , так что имеет место неравенство

$$\delta(E - T_0 S) = \delta F \leq 0. \quad (29,3)$$

Во втором случае  $T = T_0$  и  $p = p_0$ . Тогда

$$\delta(E - T_0 S + p_0 V) = \delta \Phi \leq 0. \quad (29,4)$$

Таким образом, при необратимом изотермо-изохорическом процессе, происходящем в системе, взаимодействующей со средой, ее свободная энергия уменьшается. При обратимом изотермо-изохорическом процессе свободная энергия остается постоянной. Свободная энергия является аналогом энтропии и подобно энтропии служит критерием обратимости и необратимости процесса.

Если, например, некоторое вещество изотермически растворяется в значительном объеме растворителя, то температура и объем системы остаются постоянными. Свободная энергия образовавшегося раствора будет меньше, чем свободная энергия растворителя и растворенного вещества, так что процесс является необратимым.

Аналогичными свойствами обладает термодинамический потенциал, но при изотермо-изобарическом процессе. На практике

изотермо-изобарические процессы встречаются особенно часто, так как с экспериментальной точки зрения всегда легче реализовать условия для поддержания постоянного давления, чем постоянного объема. Например, в случае химических реакций гораздо проще сохранять постоянное давление в реакционном сосуде, чем поддерживать постоянный объем реагирующей смеси.

Свободная энергия и термодинамический потенциал играют весьма существенную роль в термодинамике. Из неравенств (29,3) и (29,4) видно, что они заменяют энтропию в случае незамкнутых систем, тогда как из (28,8) и (28,10) следует, что они одновременно являются аналогами внутренней энергии.

Напишем выражения для изменения свободной энергии и термодинамического потенциала при обратимом процессе. В общем случае формула (26,6) имеет вид

$$\delta E = T\delta S - p\delta V. \quad (29,5)$$

Вычитая из нее  $\delta(TS)$ , по определению свободной энергии, находим

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V. \quad (29,6)$$

Таким образом, свободная энергия является функцией переменных  $T$  и  $V$  (или  $\lambda$ ). Из формулы (29,6) получаем

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad (29,7)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (29,8)$$

Эти формулы аналогичны формулам (24,6).

Поэтому свободная энергия является потенциалом по отношению к переменным  $T$ ,  $V$  и  $\lambda$ . Величины  $S$ ,  $p$  и  $\Lambda$ , получающиеся из  $F$  дифференцированием, играют роль обобщенных сил.

Особенно важной является формула (29,8). Она определяет зависимость давления от объема и температуры, т. е. представляет собой уравнение состояния.

Прибавляя к (29,6) полный дифференциал  $\delta(pV)$  и учитывая определение термодинамического потенциала, имеем

$$\delta\Phi = \delta(E - TS + pV) = -S\delta T + V\delta p. \quad (29,9)$$

Таким образом, термодинамический потенциал Гиббса является потенциалом по отношению к переменным  $T$  и  $p$ . Роль обобщенных сил играют величины  $S$  и  $V$ :

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p, \quad (29,10)$$

$$V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T. \quad (29,11)$$

Поскольку на практике удобнее всего изменять или поддерживать постоянными температуру и давление, термодинамический

потенциал Гиббса особенно часто применяется и иногда называется основным потенциалом.

Потенциалом относительно пары переменных  $p$  и  $S$  служит величина, называемая энтальпией:

$$H = E + pV. \quad (29,12)$$

Для нее легко получить

$$\delta H = T\delta S + V\delta p, \quad (29,13)$$

откуда

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad (29,14)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (29,15)$$

Если, кроме объема, состояние системы зависит от других внешних параметров  $\lambda$ , то формулы (29,6), (29,9) и (29,13) могут быть обобщены и записаны в виде

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V - \Lambda\delta\lambda, \quad (29,16)$$

$$\delta\Phi = S\delta T - V\delta p - \Lambda\delta\lambda, \quad (29,17)$$

$$\delta H = S\delta T + V\delta p - \Lambda\delta\lambda \quad (29,18)$$

и, соответственно,

$$\Lambda = - \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right)_{S, p} = - \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T, p}. \quad (29,19)$$

Как будет видно из дальнейшего, термодинамические потенциалы и их производные полностью определяют термодинамическое поведение произвольной системы. Ниже мы рассмотрим методы теоретического и экспериментального определения термодинамических потенциалов. Однако предварительно необходимо получить ряд термодинамических соотношений, связывающих термодинамические потенциалы и их производные между собой и с непосредственно измеряемыми величинами.

### § 30. Некоторые термодинамические соотношения

Важнейшую роль в термодинамике играют теплоемкости: теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  и постоянном давлении  $C_p$ , которые определяются соотношениями:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (30,1)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (30,2)$$