

ставляет собой работу расширения. Возможны случаи, когда при равновесии системы отдельные подвижные части оболочки находятся при неодинаковом давлении. Поэтому в общем случае работа расширения в процессе

$0 \rightarrow 1$ выразится суммой $\sum_0^1 p_i dv_i$, причем $\sum v_i = v$ есть общий объем системы. Если же система частично активирована, то в величину $A_{\text{факт}}$ наряду с работой расширения входит еще работа тех обобщенных сил, которые уравновешены внешними силами. Обозначим эти обобщенные силы через P_n , а соответствующие координаты через q_n . Тогда

$$A_{\text{факт}} = \sum_0^1 \int_0^1 p_i dv_i + \sum_0^1 \int_0^1 P_n dq_n. \quad (7.8)$$

Подставляя это выражение в (7.7), получаем формулу

$$\Phi - \Phi_0 = U - U_0 - \int_0^1 T dS + \sum_0^1 \int_0^1 p_i dv_i + \sum_0^1 \int_0^1 P_n dq_n, \quad (7.9)$$

определяющую все термодинамические потенциалы равновесного состояния системы. Из этой формулы, как пояснено ниже, легко получаются, в частности, четыре потенциала Гиббса, сыгравшие такую большую роль в развитии термодинамики. Кроме того, формула (7.9) позволяет установить вид потенциала для всех случаев, которые ни Гиббсом, ни другими авторами еще не были рассмотрены.

7.7. Анализ общей формулы, определяющей термодинамические потенциалы. Четыре потенциала Гиббса

Формула (7.9) указывает, как должны быть определены условия опыта, чтобы фактически производимая работа, а также максимально возможная работа не зависели от пути процесса и, следовательно, являлись бы функциями состояния. Мы видим, что условия опыта должны быть оговорены так, чтобы имелась возможность вычислить интегралы, входящие в (7.9). Стало быть, обстановка опытов должна быть такова, чтобы, во-первых, существовала определенная зависимость между температурой и энтропией

$$f_1(T, S) = \alpha = \text{const.} \quad (7.10)$$

В частном случае функция f_1 может сводиться к прямолинейной зависимости такого типа, что для всех значений температуры энтропия остается неизменной или же, наоборот, для всех значений энтропии температура остается неизменной. Эти два случая рассмотрены Гиббсом. В более общем случае зависимость (7.10) может быть дана в виде какой угодно (допускающей интегрирование) функциональной связи между температурой и энтропией. Необходимо только, чтобы условия опыта автоматически обеспечивали эту функциональную связь между T и S .

Во-вторых, обстановка опытов должна быть такова, чтобы существовала определенная зависимость между давлением и объемом. Если при равновесии системы давление на все подвижные части оболочки одинаково

$$\left(\sum \int p_i dv_i = \int p dv \right),$$

то условия опытов должны гарантировать зависимость

$$f_2(p, v) = \beta = \text{const.} \quad (7.10')$$

В более общем случае (когда $p_1 \neq p_2 \neq p_3$ и т. д.) условия опытов должны обеспечивать существование ряда аналогичных зависимостей

$$\begin{aligned} f_{2,1}(p_1, v_1) &= \beta_1 = \text{const}, \\ f_{2,2}(p_2, v_2) &= \beta_r = \text{const} \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Наконец, когда, помимо давления, уравновешены еще одна или несколько обобщенных сил, то обстановка опытов должна быть такова, чтобы существовала определенная зависимость между каждой уравновешенной обобщенной силой P_i и ее обобщенной координатой q_i :

$$\begin{aligned} f_{3,1}(P_1, q_1) &= \gamma_1 = \text{const}, \\ f_{3,2}(P_2, q_2) &= \gamma_2 = \text{const}. \end{aligned} \quad (7.10'')$$

Оставим пока в стороне рассмотрение активированных систем и, ограничившись классическим случаем пассивных систем, рассмотрим последовательно все простейшие, в смысле реализации, условия опыта, обеспечивающие существование термодинамического потенциала. Ограничимся также случаем, когда давление при равновесии на все подвижные части оболочки одинаково. Тогда

$$\varphi - \varphi_0 = U - U_0 - \int_0^1 T dS + \int_0^1 p dv. \quad (7.11)$$

Обращаясь к требованиям (7.10) и (7.10'), мы сразу замечаем, что простейшие в смысле реализации условия опыта, отвечающие этим требованиям, определяются следующими соображениями. Функциональная зависимость f_1 может быть задана в простейшем случае так, что при любой температуре энтропия остается неизменной (адиабатная система) или, же, наоборот, при любой энтропии температура остается неизменной (изотермическая система). С каждой из этих двух возможностей можно согласовать два простейших условия для функции f_2 : при любом давлении сохраняется неизменным объем (условие изохорности) или же при любом объеме поддерживается неизменное давление (условие изобарности). Получаются четыре простейшие категории систем и соответственно четыре потенциала Гиббса.

1. Для адиабатно-изохорной системы всегда $dS = 0$, $dv = 0$, и формула (7.9) предельно упрощается, так как все интегралы в ней отпадают. Мы видим, что для адиабатно-изохорной пассивной системы термодинамическим потенциалом служит *энергия* системы

$$\varphi_{S,v} = U. \quad (7.12)$$

2. В случае адиабатно-изобарной системы в (7.9) отпадает первый интеграл (так как всегда $dS = 0$), а второй интеграл, выражающий работу расширения, оказывается равным благодаря постоянству давления произведению $p(v - v_0)$. Таким образом,

$$\varphi_{S,p} = H = U + pv, \quad (7.13)$$

т. е. термодинамическим потенциалом адиабатно-изобарной пассивной системы служит *энтальпия*.

3. Для изотермически-изохорной системы $dv = 0$ и в (7.9) отпадает второй интеграл, выражающий работу расширения, тогда как первый интеграл благодаря постоянству температуры при равновесных процессах в такой системе оказывается равным произведению $T(S - S_0)$. Мы видим, что термодинамическим потенциалом изотермически-изохорной пассивной

системы является так называемая *свободная энергия F*:

$$\varphi_{T,v} = F = U_1 - TS. \quad (7.14)$$

4. Для изотермически-изобарной системы (7.9) приводит, как легко видеть, к следующему выражению термодинамического потенциала, который в этом случае мы обозначим через *Z*:

$$\varphi_{T,p} = Z = U - TS + pv. \quad (7.15)$$

Функцию *Z* некоторые авторы называют «свободной энергией при постоянном давлении»; другие — изобарно-изотермическим, или, кратко, изобарным потенциалом; применяется термин «полный термодинамический потенциал». Мы будем пользоваться последним, хотя, следуя (как выяснится дальше) физическому смыслу этой функции, ее, может быть, надо было бы назвать полным химическим потенциалом¹.

Гиббс пользовался для обозначения термодинамических потенциалов буквами греческого алфавита $U = \xi$, $H = \chi$, $F = \psi$, $Z = \zeta$.

Принятые нами и применяемые другими авторами названия и обозначения, касающиеся потенциалов, введенных в термодинамику Гиббсом, сведены в табл. 6.

Таблица 6

Термодинамические потенциалы (термины и обозначения)

Наименование системы и параметры α и β , остающиеся постоянными	Функциональный вид потенциала	Принимаемое нами обозначение потенциала	Обозначение по Гиббсу	Название потенциала	Названия, применяемые другими авторами
Изотермически-изобарная $\alpha = T$ $\beta = p$	$U - TS + pv$	Z	ζ	Полный термодинамический потенциал	Свободная энергия при постоянном давлении, изобарно-изотермический потенциал, свободная энтальпия
Изотермически-изохорная $\alpha = T$ $\beta = v$	$U - TS$	F	ψ	Свободная энергия	Изохорный потенциал
Адиабатно-изобарная $\alpha = S$ $\beta = p$	$U + pv$	H	χ	Энтальпия	Теплосодержание, Γ -функция
Адиабатно-изохорная $\alpha = S$ $\beta = v$	U	U	ξ	Энергия	Внутренняя энергия

7.8. Полные термодинамические потенциалы активированных систем

Четыре перечисленных выше потенциала для пассивных систем мы будем называть *гиббсовскими потенциалами*, в отличие от *полных термодинамических потенциалов активированных систем*, где в выражении

¹ Изобарно-изотермический потенциал в последние годы в честь Гиббса чаще стали обозначать буквой *G* и, принимая во внимание аналогию между уравнениями (7.12) и (7.14) и (7.13) и (7.15), пользоваться термином-синонимом «свободная энтальпия». (Прим. ред.)