

системы является так называемая *свободная энергия F*:

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

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, G -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.)

потенциалов появляются дополнительные члены, определяющие наряду с $\sum \int p_i dv_i$ работу, фактически производимую системой.

Из сопоставления формул (7.9) и (7.11) следует, что для активированных систем (термостатных и адиабатных) полный термодинамический потенциал равен

$$\Phi_{\alpha, \beta} = \Phi_{\alpha, \beta}^{\Gamma_{\text{иббс}}} + \sum \int P_{n,i} dq_{n,i}. \quad (7.16)$$

Здесь $\Phi_{\alpha, \beta}^{\Gamma_{\text{иббс}}}$ обозначает один из четырех гиббсовских потенциалов.

Простейшей частично активированной системой является *осмотическая система*, разделенная на две или большее число частей подвижными перегородками, проницаемыми не для всех компонентов; при термодинамическом равновесии системы каждая из этих «полупроницаемых» перегородок испытывает, вообще говоря, неодинаковое давление со стороны двух соприкасающихся с нею фаз, и поэтому перемещение такой перегородки (если разность давлений на нее уравновешена силами, приложенными извне) может служить для производства работы. В данном случае последний член в (7.16) выражает упомянутую осмотическую работу. Очевидно, что полный термодинамический потенциал осмотической системы может быть представлен следующим образом:

$$\Phi_{\alpha, \beta} = \Phi_{\alpha, \beta}^{\Gamma_{\text{иббс}}} + \sum \int p_{n,i} dv_{n,i}. \quad (7.17)$$

Здесь величина $p_{n,i}$ означает давление, оказываемое i -й фазой системы на n -ю полупроницаемую перегородку, а $dv_{n,i}$ означает изменение объема i -й фазы, связанное с перемещением n -й полупроницаемой перегородки. (Каждую фазу мы будем представлять себе расчлененной воображаемыми неподвижными поверхностями на столько частей, сколько различных полупроницаемых перегородок соприкасается с этой фазой; таким образом, $v_{n,i}$ есть та часть объема i -й фазы, которая примыкает к n -й полупроницаемой перегородке; суммарный объем i -фазы обозначим через v_i ; очевидно, что $v_i = v_{1,i} + v_{2,i} + v_{3,i} + \dots$, где число членов в правой части уравнения равно числу различных полупроницаемых перегородок, соприкасающихся с i -й фазой.)

Очевидно, что обстановка опытов должна быть регламентирована так, чтобы все $p_{n,i}$ были функциями соответствующих $v_{n,i}$. В простейшем случае разность давлений, действующих на полупроницаемые перегородки, может быть уравновешена извне постоянными по величине силами. Полный термодинамический потенциал такой осмотической системы будет равен, как легко заключить по формуле (7.17),

$$\Phi_{\alpha, \beta} = \Phi_{\alpha, \beta}^{\Gamma_{\text{иббс}}} + \sum (p_{n,i'} - p_{n,i'}) v_{n,i}, \quad (7.18)$$

где i и i' — индексы сложных фаз, разделенных полупроницаемой перегородкой n (очевидно, что $dv_{n,i} = -dv_{n,i'}$). Например, если осмотическая система состоит всего из двух фаз, имеющих объемы v_1 и v_2 и разделенных одной полупроницаемой перегородкой, то

$$\Phi_{\alpha, \beta} = \Phi_{\alpha, \beta}^{\Gamma_{\text{иббс}}} + (p_2 - p_1) v_2,$$

где p_1 и p_2 — давления на полупроницаемую перегородку со стороны этих фаз.

В еще более частном случае, когда одна из фаз, скажем, первая, представляет собой чистый растворитель, свободно проникающий через полупроницаемую перегородку, а другая фаза представляет собой раствор, то давление $p_1 = 0$, а давление p_2 есть осмотическое давление; поэтому

$$\Phi_{\alpha, \beta} = \Phi_{\alpha, \beta}^{\Gamma_{\text{иббс}}} + p_{\text{осм}} v_{\text{раств}}. \quad (7.19)$$

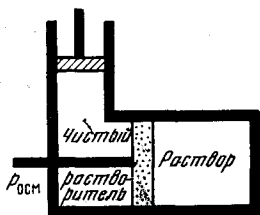


Рис. 19. Схема осмотической системы (первый вариант)

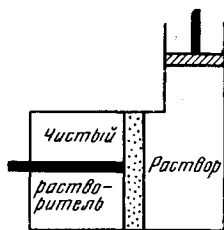


Рис. 20. Схема осмотической системы (второй вариант)

Если же, напротив, под v_2 мы будем подразумевать объем фазы чистого растворителя, то $p_2 = 0$ и p_1 будет осмотическое давление; тогда

$$\Phi_{\alpha, \beta} = \Phi_{\alpha, \beta}^{\text{Гиббс}} - p_{\text{осм}} v_{\text{чист. раств.}} \quad (7.20)$$

В выражение гиббсовских потенциалов Z и H входят общий объем системы v и давление p , оказываемое системой на подвижную часть оболочки.

Для простейшей осмотической системы, схематически представленной на рис. 19, давление p , входящее в функции Z и H , есть давление чистого растворителя. Если отвлечься от влияния силы тяжести и обозначить давление чистого растворителя через p' , а давление раствора через p'' , то $p = p'$ и, так как все развиваемые системой силы должны уравниваться во круг центра массы системы, то

$$p' + p_{\text{осм}} = p'', \text{ т. е. } p_{\text{осм}} = p'' - p'.$$

Согласно формуле (7.19) для осмотической системы, изображенной на рис. 19 и поставленной в изотермически-изобарные условия, полный термодинамический потенциал равен

$$\Phi_{T, p', p''} = U - TS + p(v' + v'') + p_{\text{осм}} v'',$$

или, принимая во внимание, что $p = p'$ и $p_{\text{осм}} = p'' - p'$,

$$\Phi_{T, p', p''} = U - TS + p'v' + p''v''. \quad (7.21)$$

Аналогично для той же осмотической системы, поставленной в адиабатно-изобарные условия, полный термодинамический потенциал равен

$$\Phi_{S, p', p''} = U + p'v' + p''v''. \quad (7.22)$$

Нетрудно убедиться, что формулы (7.21) и (7.22) справедливы и для системы, схематически представленной на рис. 20. Мы придем к этим форму-

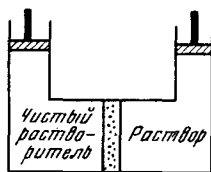


Рис. 21. Схема осмотической системы (третий вариант)

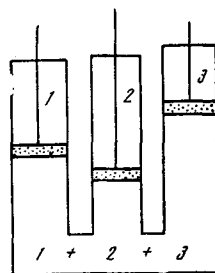


Рис. 22. Схема осмотической системы

лам, если будем исходить из формулы (7.20) и учтем, что $p = p''$. Формулы (7.21) и (7.22) мы вывели здесь только для того, чтобы на простом примере пояснить более общую формулу (7.17). Следует отметить, что на функции (7.21) и (7.22) можно смотреть так же, как на потенциал пассивной системы, схематически представленной на рис. 21. Действительно, в этом случае, вычисляя величину $A_{\text{факт}}$, мы должны принять во внимание, что две подвижные части оболочки находятся под неодинаковым давлением; вследствие этого в формуле (7.11) вместо $\int p dv$ придется поставить сумму $\int p' dv' + \int p'' dv''$. Тогда функция (7.15) заменяется, очевидно, функцией (7.18) и аналогично функция (7.13) заменяется функцией (7.22).

Вернемся к общей формуле (7.17), определяющей полный термодинамический потенциал осмотической системы, и рассмотрим эту формулу в применении к другому частному случаю. А именно, пусть в нашу осмотическую систему входит фаза, представляющая собой *смесь идеальных газов*, и пусть эта фаза приведена к равновесию через полупроницаемые перегородки с чистыми фазами тех же газов. Схематически такая система изображена на рис. 22. Каждый полупроницаемый поршень пусть будет проницаем только для одного компонента газовой смеси и непроницаем для остальных компонентов. Общий объем системы пусть будет неизменен, и допустим, что система помещена в термостат. Тогда в (7.17).

$$\Phi_{\alpha, \beta}^{\Gamma_{\text{иббс}}} = F = U - TS.$$

Объем, занятый газовой смесью, обозначим через v , а объемы чистых фаз компонентов — через v' , v'' , v''' , ... Парциальные давления газов в смеси равны, очевидно, давлениям соответствующих чистых фаз; мы обозначим их через p' , p'' , ... Суммарное давление газовой смеси

$$p = p' + p'' + p''', \dots$$

Так как давление на полупроницаемые поршни со стороны чистых фаз равно нулю, а давление на любой из этих поршней со стороны смеси равно суммарному давлению смеси за вычетом парциального давления газа, проникающего через данный поршень, то, очевидно, что сумму интегралов в (7.17) можно переписать следующим образом:

$$\sum \int p_n dv_n = \int (p - p') dv_1 + \int (p - p'') dv_2 + \dots,$$

где v_1 — часть объема v смеси, смежная с первым полупроницаемым поршнем; v_2 — часть того же объема v , смежная со вторым полупроницаемым поршнем, и т. д.

Очевидно, что

$$dv_1 = -dv', \quad dv_2 = -dv'' \quad \text{и т. д.}$$

Стало быть,

$$\begin{aligned} \sum \int p_n dv_n &= - \left[\int (p - p') dv' + \int (p - p'') dv'' + \dots \right] = \\ &= \int p dv + \int (p' dv' + p'' dv'' + \dots) \end{aligned}$$

(так как $dv' + dv'' + \dots = -dv$).

Обозначим через v_1 число молей первого газообразного компонента во всей системе, т. е. в объеме смеси v и в объеме чистой фазы этого компонента v' . Аналогично для других компонентов введем обозначения v_2 , v_3 и т. д. Очевидно, что числа эти v_1 , v_2 , ... при перемещении поршней остаются неизменными. По уравнению Клапейрона — Менделеева

$$p(v + v') = v_1 RT,$$

откуда

$$dv + dv' = \frac{v_1 RT}{p'^2} dp',$$

аналогично

$$dv + dv'' = -\frac{v_2 RT}{p''^2} dp'' \text{ и т. д.}$$

Следовательно,

$$v' dv' = p' \left(-\frac{v_1 RT}{p'^2} dp' - dv \right) = -\frac{v_1 RT}{p'} dp' - p' dv,$$

$$p'' dv'' = -\frac{v_2 RT}{p''} dp'' - p'' dv \text{ и т. д.}$$

Подставляя эти выражения в вышеприведенное уравнение, получаем

$$\sum \int p_n dv_n = \int p dv - \sum \int \frac{v_1 RT}{p'} dp' - \int (p' + p'' + \dots) dv.$$

Здесь первый и третий интегралы в правой части сокращаются, так как $p' + p'' + \dots = p$. Таким образом, имеем

$$\sum \int p_n dv_n = \sum v_1 RT \ln \frac{p'}{p_0}.$$

Стало быть, полный термодинамический потенциал газовой смеси в равновесии с чистыми фазами, когда эта система активирована посредством полупроницаемых поршней и при неизменном общем объеме заключена в термостат, имеет вид:

$$\varphi = F - RT \ln [(p')^{v_1} (p'')^{v_2} \dots]. \quad (7.23)$$

По смыслу вывода формулы (7.23) очевидно, что в случае, когда требование неизменности общего объема заменено требованием неизменности суммарного давления смеси, полный термодинамический потенциал системы будет определяться аналогичной формулой, только функция F заменяется функцией Z .

В химических приложениях термодинамики часто рассматривают активированные системы типа равновесных гальванических цепей («электрифицированные» реакции). Для таких систем в простейших случаях, когда потенциалы электродов неизменны и когда на состояние системы не влияет действие еще каких-либо уравнивающих извне обобщенных сил (капиллярных, магнитных и т. п.), полный термодинамический потенциал системы складывается из соответствующего гиббсовского потенциала и функции, изменение которой определяет работу переноса электричества от одного электрода к другому. В одной из последующих глав мы обстоятельно рассмотрим системы подобного рода и убедимся, что для гальванической системы в упомянутом простейшем случае

$$\varphi = \varphi_{\text{Гиббс}} + EQ\lambda, \quad (7.24)$$

где E — электродвижущая сила гальванической цепи; λ — отвлеченное число, характеризующее состояние системы в смысле так называемого «пробега электрохимической реакции»; Q — количество электричества, переносимое от одного электрода к другому при определенном значении λ (например, при $\lambda = 1$).

Пользуясь формулой (7.16), нетрудно выявить функциональное строение полных потенциалов для термодинамических систем, помещенных в электростатическое или магнитное поле и активированных в том смысле, что некоторые силы электрического или магнитного происхождения, разбиваемые отдельными частями системы, уравновешены извне, тогда как

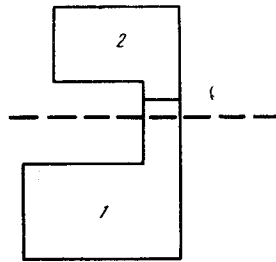
другие силы того же рода или иного происхождения остаются неуравновешенными. Здесь, однако, неуместно анализировать эти примеры, принципиально не более сложные, чем уже рассмотренные нами, но требующие знакомства с многочисленными специальными параметрами, достаточно полно характеризующими термодинамическое состояние подобных систем.

7.9. Примеры термодинамических потенциалов пассивных систем

В предыдущем параграфе речь шла об активированных системах и было показано, что во многих случаях, интересных для приложений термодинамики, полный потенциал активированной системы складывается из гиббсовского потенциала и некоторой дополнительной функции. Конечно, гиббсовский потенциал входит в выражение полного потенциала только тогда, когда условия опытов определены неизменностью T или S , а также неизменностью p или v .

Могут встретиться случаи, даже среди весьма простых в конструктивном отношении систем, когда условия опытов, обеспечивающие применимость одного из потенциалов Гиббса, являются стеснительными и когда оказывается более удобным придать требованиям (7.10) и (7.10') какую-либо иную, негиббсовскую форму. Тогда и для пассивной системы потенциал будет иметь несколько необычный вид.

Рис. 23. Термодинамическая система
 1 — рассматриваемая система ($T = \text{const}$); 2 — «газовая подушка» ($T' = \text{const}$)



Представим себе, например, что изучаемая система помещена в термостат, но ни давление, ни объем ее не поддерживаются неизменными, а связь между давлением и объемом автоматически регулируется и энтальпической «газовой подушкой», как это схематически показано на рис. 23. Под «газовой подушкой» мы подразумеваем здесь некоторый объем v' газа, температура которого может быть отличной от температуры рассматриваемой системы. Легко подвижный поршень, не пропускающий тепло, отделяет «газовую подушку» от интересующей нас системы. В данном случае зависимость (7.10') между давлением p и объемом v интересующей нас системы определяется уравнением

$$p(V - v) = \beta = \nu RT' = \text{const},$$

где V — суммарный объем рассматриваемой системы и газовой подушки, ν — число молей газа в «подушке», $V = v + v' = \text{const}$.

Обращаясь к формуле (7.11) и принимая во внимание, что $dv = -dv'$, а $v' = \nu RT'/p$ и, стало быть,

$$dv' = -\frac{\nu RT'}{p^2} dp,$$

находим

$$\int p dv = \int \frac{\nu RT'}{p} dp = \nu RT' \ln p.$$