

5. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла

Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, которые содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

1) внутренняя энергия $U(S,V)$,

2) энтальпия $H(S,p) = U + pV$,

3) энергия Гельмгольца $F(T,V) = U - TS$,

4) энергия Гиббса $G(T,p) = H - TS = F + pV$.

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным *уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

$$dU = TdS - pdV \quad (5.1)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (5.2)$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (5.3)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (5.4)$$

Эти уравнения записаны в упрощенном виде - только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа.

Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы (см. пример 5-1).

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, если процесс происходит при постоянных температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

эквивалентно неравенству $dG_{p,T} \leq 0$ (мы учли, что при постоянном давлении $\delta Q_p = dH$), где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства - к необратимым. Таким образом, при необратимых процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии.

Аналогично, любой термодинамический потенциал в необратимых процессах *при постоянстве естественных переменных* уменьшается и достигает минимума при равновесии:

Потенциал	Естественные	Условие само-	Условия
-----------	--------------	---------------	---------

	переменные	произвольности	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	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Наибольшее значение в конкретных термодинамических расчетах имеют два последние потенциала - энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G , т.к. их естественные переменные наиболее удобны для химии. Другое (устаревшее) название этих функций - изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы. Они имеют дополнительный физико-химический смысл. Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при $T = \text{const}, V = \text{const}$ равно максимальной механической работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$F_1 - F_2 = A_{\text{max}} (= A_{\text{обр}}).$$

Таким образом, энергия F равна той части внутренней энергии ($U = F + TS$), которая может превратиться в работу.

Аналогично, уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = \text{const}, p = \text{const}$ равно максимальной полезной (т.е., немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_1 - G_2 = A_{\text{пол.}}$$

Зависимость энергии Гельмгольца (Гиббса) от объема (давления) вытекает из основного уравнения термодинамики (5.3), (5.4):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (5.5)$$

Зависимость этих функций от температуры можно описать с помощью основного уравнения термодинамики:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (5.6)$$

или с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (5.7)$$

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 стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G(\text{продукты}) - \sum G(\text{реагенты}) = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0, \quad (5.8)$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования, а стандартное изменение энтропии - по абсолютным энтропиям участников реакции.

2) Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0(\text{продукты}) - \sum \Delta_f G_T^0(\text{реагенты}). \quad (5.9)$$

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 (5.5) - (5.7).

Все термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Это свойство позволяет найти некоторые полезные соотношения между частными производными, которые называют *соотношениями Максвелла*.

Рассмотрим выражение (5.1) для внутренней энергии. Т.к. dU - полный дифференциал, частные производные внутренней энергии по естественным переменным равны:

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

Если продифференцировать первое тождество по объему, а второе - по энтропии, то получатся перекрестные вторые частные производные внутренней энергии, которые равны друг другу:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (5.10)$$

Три другие соотношения получаются при перекрестном дифференцировании уравнений (5.2) - (5.4).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (5.11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (5.13)$$

ПРИМЕРЫ

Пример 5-1. Внутренняя энергия некоторой системы известна как функция энтропии и объема, $U(S, V)$. Найдите температуру и теплоемкость этой системы.

Решение. Из основного уравнения термодинамики (5.1) следует, что температура - это частная производная внутренней энергии по энтропии:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V.$$

Изохорная теплоемкость определяет скорость изменения энтропии с температурой:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Воспользовавшись свойствами частных производных, можно выразить производную энтропии по температуре через вторую производную внутренней энергии:

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V}.$$

Пример 5-2. Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость энтальпии от давления при постоянной температуре: а) для произвольной системы; б) для идеального газа.

Решение. а) Если основное уравнение в форме (5.2) поделить на dp при постоянной температуре, получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V.$$

Производную энтропии по давлению можно выразить с помощью соотношения Максвелла для энергии Гиббса (5.13):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

б) Для идеального газа $V(T) = nRT / p$. Подставляя эту функцию в последнее тождество, получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{nR}{p} \right) + \frac{nRT}{p} = 0.$$

Энтальпия идеального газа не зависит от давления.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

Пример 5-3. Выразите производные $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$ через другие термодинамические параметры.

Решение. Основное уравнение термодинамики (5.1) можно переписать в виде:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV,$$

представив энтропию как функцию внутренней энергии и объема. Коэффициенты при dU и dV равны соответствующим частным производным:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}.$$

Пример 5-4. Два моля гелия (идеальный газ, молярная теплоемкость $C_p = 5/2 R$) нагревают от 100 °С до 200 °С при $p = 1$ атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе, если известно значение энтропии гелия, $S_{373}^0 = 131.7$ Дж/(моль · К). Можно ли считать этот процесс самопроизвольным?

Решение. Изменение энергии Гиббса при нагревании от 373 до 473 К можно найти, проинтегрировав частную производную по температуре (5.6):

$$\Delta G = G_{473} - G_{373} = - \int_{373}^{473} S(T) dT.$$

Зависимость энтропии от температуры при постоянном давлении определяется изобарной теплоемкостью:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Интегрирование этого выражения от 373 К до T дает:

$$S(T) = n \left(S_{373}^0 + \int_{373}^T \frac{C_p}{T} dT \right) = n \left(S_{373}^0 + C_p \ln T - C_p \ln 373 \right)$$

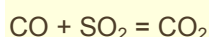
Подставляя это выражение в интеграл от энтропии, находим:

$$\begin{aligned} \Delta G &= - \int_{373}^{473} S(T) dT = -n \left[(S_{373}^0 - C_p \ln 373)T + C_p T \ln T - C_p T \right]_{373}^{473} = \\ &= -26850 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Процесс нагревания не обязан быть самопроизвольным, т.к. уменьшение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания процесса только при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

Ответ. $\Delta G = -26850$ Дж.

Пример 5-5. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при температуре 500 К и парциальных давлениях 3 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными. Необходимые данные возьмите из справочника.

Решение. Термодинамические данные при температуре 298 К и стандартном давлении 1 бар сведем в таблицу:

Вещество	Энтальпия	Энтропия	Теплоемкость
----------	-----------	----------	--------------

	образования $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	C_p , Дж/(моль · К)
CO	-110.5	197.6	29.14
O ₂	0	205.0	29.40
CO ₂	-393.5	213.7	34.57
Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж/(моль · К)	$\Delta_r C_p$, Дж/(моль · К)
CO + SO ₂ = = CO ₂	-283.0	-86.4	-9.27

Примем, что $\Delta C_p = \text{const}$. Изменения термодинамических функций в результате реакции рассчитаны как разность функций реагентов и продуктов:

$$\Delta f = f(\text{CO}_2) - f(\text{CO}) - S f(\text{O}_2).$$

Стандартный тепловой эффект реакции при 500 К можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме (3.8):

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{500}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = \\ &= -283000 + (-9.27) \times (500 - 298) = -284.9 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К можно рассчитать по формуле (4.9):

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{500}^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ &= -86.4 + (-9.27) \times \ln(500/298) = -89.4 \text{ Дж/(моль · К)}\end{aligned}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К:

$$\Delta_r G_{500}^0 = \Delta_r H_{500}^0 - 500 \Delta_r S_{500}^0 = -284900 - 500 \times (-89.4) = -240.2 \text{ кДж/моль}.$$

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 3 атм необходимо проинтегрировать формулу (5.5) и использовать условие идеальности газов ($\Delta V = \Delta n RT / p$, Δn - изменение числа молей газов в реакции):

$$\begin{aligned}\Delta_r G(p_2) &= \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta n RT \ln(p_2/p_1) = \\ &= -240200 + (-0.5) \times 8.31 \times 500 \times \ln(3) = -242.5 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

Ответ. $\Delta G = -242.5$ кДж/моль.

ЗАДАЧИ

5-1. Выразите внутреннюю энергию как функцию переменных G, T, p .

5-2. Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость внутренней энергии от объема при постоянной температуре: а) для произвольной системы; б) для идеального газа.

5-3. Известно, что внутренняя энергия некоторого вещества не зависит от его объема. Как зависит давление вещества от температуры? Ответ обоснуйте.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial G}\right)_T \text{ и } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_G$$

5-4. Выразите производные $\left(\frac{\partial P}{\partial G}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_G$ через другие термодинамические параметры и функции.

5-5. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции внутренней энергии и объема. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-6. Для некоторого вещества известно уравнение состояния $p(V, T)$. Как изменяется теплоемкость C_V с изменением объема? Решите задачу: а) в общем виде; б) для какого-либо конкретного уравнения состояния (кроме идеального газа).

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

5-7. Докажите тождество:

5-8. Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества записывается следующим образом:

$$F = a + T(b - c - b \ln T - d \ln V),$$

где a, b, c, d - константы. Найдите давление, энтропию и теплоемкость C_V этого тела. Дайте физическую интерпретацию константам a, b, d .

5-9. Нарисуйте график зависимости энергии Гиббса индивидуального вещества от температуры в интервале от 0 до $T > T_{\text{кип}}$.

5-10. Для некоторой системы известна энергия Гиббса:

$$G(T, p) = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0,$$

где a, R, S_0, U_0 - постоянные. Найдите уравнение состояния $p(V, T)$ и зависимость $U(V, T)$ для этой системы.

5-11. Зависимость мольной энергии Гельмгольца некоторой системы от температуры и объема имеет вид:

$$F = -cT \ln T + dT - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + F_0,$$

где a, b, c, d - константы. Выведите уравнение состояния $p(V, T)$ для этой системы. Найдите зависимость внутренней энергии от объема и температуры $U(V, T)$. Каков физический смысл постоянных a, b, c ?

5-12. Найдите зависимость мольной внутренней энергии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля)

$$p = \frac{RT}{V} \cdot \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right),$$

где $B(T)$ - известная функция температуры.

5-13. Для некоторого вещества зависимость теплоемкости от температуры имеет вид: $C_V = aT^3$ при температуре 0 - 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и внутренней энергии от температуры в этом диапазоне.

5-14. Для некоторого вещества зависимость внутренней энергии от температуры имеет вид: $U = aT^4 + U_0$ при температуре 0 - 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и теплоемкости C_V от температуры в этом диапазоне.

5-15. Выведите соотношение между теплоемкостями:

$$C_p - C_V = -T \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \right].$$

5-16. Исходя из тождества $C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, докажите тождество:

$$C_p - C_V = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}.$$

5-17. Один моль газа Ван-дер-Ваальса изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2 при температуре T . Найдите ΔU , ΔH , ΔS , ΔF и ΔG для этого процесса.

5-18. Вычислите изменение H , U , F , G , S при одновременном охлаждении от 2000 К до 200 К и расширении от 0.5 м^3 до 1.35 м^3 0.7 молей азота ($C_V = 5/2 R$). Энтропия газа в исходном состоянии равна $150 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, газ можно считать идеальным.

5-19. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии от 1 атм до 3 атм при 298 К: а) одного моля жидкой воды; б) одного моля водяного пара (идеальный газ).

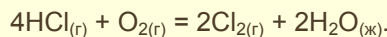
5-20. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95°C и 1 атм равно 546 Дж/моль . Рассчитайте энтропию паров воды при 100°C , если энтропия жидкой воды равна $87.0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 95°C ?

5-21*. Давление над одним молем твердой меди при температуре 25°C увеличили от 1 до 1000 атм. Найдите ΔU , ΔH , ΔS , ΔF . Медь считать несжимаемой, плотность 8.96 г/см^3 , изобарический

коэффициент теплового расширения $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 5.01 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

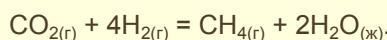
5-22. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования ($\Delta_f G_{298}^0$) жидкой и газообразной воды, если известны следующие данные: $\Delta_f H_{298}^0$ ($\text{H}_2\text{O}_{(г)}$) = -241.8 кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^0$ ($\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$) = -285.6 кДж/моль, S_{298}^0 (H_2) = 130.6 Дж/(моль · К), S_{298}^0 (O_2) = 205.0 Дж/(моль · К), S_{298}^0 ($\text{H}_2\text{O}_{(г)}$) = 188.5 Дж/(моль · К), S_{298}^0 ($\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$) = 69.8 Дж/(моль · К).

5-23. Рассчитайте ΔG^0 при 25 °С для химической реакции:



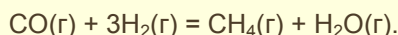
Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °С равны: $\Delta_f H^0$ (HCl) = -22.1 ккал/моль, $\Delta_f H^0$ ($\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$) = -68.3 ккал/моль; S^0 (HCl) = 44.6 кал/(моль · К), S^0 (O_2) = 49.0 кал/(моль · К), S^0 (Cl_2) = 53.3 кал/(моль · К), S^0 ($\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$) = 16.7 кал/(моль · К).

5-24. Рассчитайте ΔG^0 при 25 °С для химической реакции:



Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °С равны: $\Delta_f H^0$ (CO_2) = -94.1 ккал/моль, $\Delta_f H^0$ (CH_4) = -17.9 ккал/моль, $\Delta_f H^0$ ($\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$) = -68.3 ккал/моль; S^0 (CO_2) = 51.1 кал/(моль · К), S^0 (H_2) = 31.2 кал/(моль · К), S^0 (CH_4) = 44.5 кал/(моль · К), S^0 ($\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$) = 16.7 кал/(моль · К).

5-25. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG^0 и ΔF^0 при 300 °С для химической реакции:



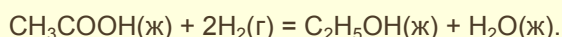
Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

5-26. Найдите энергию Гиббса образования NH_3 при температурах 298 и 400 К, если известны следующие данные: $\Delta_f H_{298}^0$ (NH_3) = -46.2 кДж/моль,

Вещество	N_2	H_2	NH_3
$C_{p,298}$, Дж/(моль · К)	29.1	28.8	35.7
S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	191.5	130.6	192.5

Считать, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

5-27. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG^0 и ΔF^0 при 60 °С для химической реакции:



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

5-28. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG^0 и ΔF^0 при 700 °С для химической реакции:



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.