

Основные обозначения

- A – 1) общий символ любой формы работы, 2) средство химической реакции, 3) площадь поверхности раздела фаз
- A_i – одна из нескольких форм работы
- A^0 – стандартное средство химической реакции
- AR – отношение активностей двух разных ионов
- a_i – активность (относительная) компонента i смеси (раствора)
- a_i^* – реальная активность иона
- $a_{i,j}$ – парная активность (относительная) ионов i и j в растворах электролитов
- \tilde{a}_i – абсолютная активность компонента i смеси (раствора)
- $(a_{\pm})_{i,j}$ – среднеионная активность ионов i и j
- C – 1) теплоемкость системы в произвольном процессе, 2) электрическая емкость конденсатора
- C_v – теплоемкость системы в процессе, идущем при постоянном объеме (изохорная)
- C_p – теплоемкость системы в процессе, идущем при постоянном давлении (изобарическая).
- \bar{C}_{p_i} – парциальная молярная теплоемкость при постоянном давлении
- C_i – молярная объемная концентрация компонента i
- C^0 – суммарная объемная молярная концентрация всех компонентов системы
- D – 1) электрическая индукция, 2) коэффициент диффузии
- D^* – коэффициент самодиффузии
- $D_{i,j}$ – 1) один из коэффициентов диффузии (прямых и перекрестных) в обобщенном законе Фика, 2) коэффициент селективности межфазного распределения по отношению к компонентам i и j , 3) коэффициент взаимодиффузии ионов с индексами i и j
- E – 1) общее обозначение экстенсивных величин (экстенсивов), 2) напряженность электрического поля, 3) ЭДС электрохимического элемента
- E_i – парциальный вклад всего компонента смеси в экстенсивную величину
- $E_{i,H}$ – потенциал электрохимический ячейки, составленной из электродов i и H (водородного), соединенных через солевой мостик
- $E_{i,H}^0$ – стандартный электродный потенциал электрода, обратимого относительно иона i
- e – общий символ любой экстенсивной характеристики чистого вещества, отнесенной к молю вещества (молярная величина)
- \bar{e}_i – общее обозначение для всех парциальных молярных экстенсивных величин
- F – 1) сила в механике, 2) свободная энергия Гельмгольца (изобарно-изохорный потенциал) – один из термодинамических потенциалов, 3) число Фарадея
- $f_{s,1}$ – символ обобщенной локальной характеристической функции системы
- f_i – часто используемый символ коэффициента активности компонента раствора
- $(f_{\pm})_{i,j}$ – среднеионный коэффициент активности ионов i и j
- f_i^* – реальный коэффициент активности иона
- G – свободная энтальпия (свободная энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал)
- g – свободная энтальпия моля чистого вещества
- \bar{g}_i – парциальная молярная свободная энтальпия (химический потенциал) компонента i смеси
- H – энтальпия («теплосодержание») – один из термодинамических потенциалов
- h – постоянная Планка
- h – энтальпия моля чистого вещества
- \bar{h} – парциальная молярная энтальпия компонента смеси
- I – 1) ионное отношение (число симметрии), 2) плотность электрического тока
- J_i – поток вещества i
- K – константа химической реакции.

K_{d_i} – коэффициент межфазного распределения компонента i
 \bar{k} и \bar{k} – константы скорости прямой и обратной реакций
 L – «связанная энергия» (термодинамический потенциал)
 $L_{i,j}$ – кинетический коэффициент, характеризующий воздействие j -й силы на поток вещества i
 L_P, L_{Ca} – фосфатный, кальциевый и др. почвенные потенциалы Скофильда.
 L_1 – относительный избыток релятива (1-го порядка).
 M_i – разность двух обычных химических потенциалов компонентов i и 1, используемая вместо обычного химического потенциала компонента i
 m_i – общая масса компонента i в системе
 N – общее число частиц всех веществ в системе
 N_i – общее число частиц компонента i в термодинамической системе
 n^0 – суммарное число молей всех компонентов в системе
 n_i – число молей компонента i в системе
 P – 1) давление (реальное) в термодинамической системе, 2) плотность вероятности в каноническом распределении Гиббса
 P_{ext} – внешнее давление на границах термодинамической системы
 P_{int} – «внутреннее давление», термодинамический параметр, характеризующий силы когезии в системе (см. также π).
 P_i – парциальное давление компонента газовой смеси, введенное в законе Дальтона
 P^* – фугативность реального газа
 p – дипольный момент диэлектрика
 \mathbf{p} – поляризация диэлектрика
 P_i^* – фугативность компонента i смеси реальных газов
 p_i – общий символ потенциала (термодинамической силы, потенциала векторного поля) термодинамической системы
 Q – теплота, величина заряда (в электростатике)
 q_i – парциальная теплота изменения состава, связанного с компонентом i
 R – газовая постоянная
 $r_{i,1}$ – общий символ относительной величины, релятива – отношения двух экстенсивов, E_i и E_1
 S – энтропия системы
 s – мольная энтропия чистого вещества
 \bar{s}_i – парциальная мольная энтропия компонента i смеси
 T – температура системы
 t_i – число переноса иона системы
 U – внутренняя энергия системы
 U_{elst} – электрическая энергия системы зарядов
 u_{elst} – объемная плотность электрической энергии
 u – мольная внутренняя энергия чистого вещества
 \bar{u}_i – парциальная мольная внутренняя энергия компонента i смеси
 V – объем системы
 V_0 – объем ненагруженной системы или системы при стандартной нагрузке
 v – 1) мольный объем чистого вещества, 2) скорость химической реакции
 \bar{v}_i – парциальный мольный объем компонента смеси
 W – работа компрессии («другой вид работы»).
 X_j – символ одной из сил (j -й), воздействующей на поток вещества
 x_i – мольная доля компонента i смеси
 Z – сумма состояний статистической системы
 z_i – число зарядов иона i

α – поляризуемость диэлектрика
 α_i – реальный химический потенциал иона i
 Γ – символ пространства статистического распределения системы по фазам (фазового пространства)
 Γ_i – абсолютная адсорбция компонента i системы на поверхности раздела фаз (содержание компонента в межфазном поверхностном слое)
 $\Gamma_{i,1}$ – относительная адсорбция компонента i
 γ – коэффициент фугативности реального газа
 γ_i – коэффициент фугативности компонента i смеси реальных газов
 $\gamma_{i,j}$ – парный коэффициент активности ионов i и j в растворах электролитов
 $(\gamma_{\pm})_{ij}$ – средний коэффициент активности ионов i и j в растворах электролитов
 $\Delta f_{s,1}$ – избыток обобщенной характеристической функции
 $\Delta g_{i,1}$ – обобщенный избыток относительной величины (релятива)
 δ – символ «элементарных» (бесконечно малых) взаимодействий системы с внешним окружением в форме элементарных теплоты или работы
 δ_i – число зарядов иона, взятое со знаком заряда
 ϵ – 1) плотность энергии систем, содержащихся в элементе фазового объема
 2) диэлектрическая постоянная среды
 ξ – степень завершения реакции по Де Донде
 η – средний логарифм плотности вероятности канонического распределения Гиббса (статистический аналог энтропии)
 Θ – общая скорость возникновения энтропии в системе
 θ – модуль канонического распределения Гиббса (статистический аналог температуры)
 θ_i – степень заполнения емкости поглощения ионита ионом i
 Λ_1 – относительный избыток (1-го порядка) обобщенной характеристической функции
 μ_i – химический потенциал компонента смеси
 $\mu_{i,j}$ – парный химический потенциал ионов i и j в растворах электролитов
 μ_i^0 – химический потенциал компонента смеси в состоянии чистого вещества
 μ_i^{\otimes} – стандартный химический потенциал компонента смеси i , т.е. химический потенциал компонента в стандартном состоянии (реальном или гипотетическом).
 μ^* – химический потенциал газа при давлении $P=1$
 $\bar{\mu}_i$ – электрохимический потенциал иона i в заряженной и электронейтральной системе
 V_i – стехиометрический коэффициент i -го участника реакции
 π – 1) внутреннее давление (см. P_{int}),
 2) виртуальное осмотическое давление в растворе (также $\Delta\pi$)
 3) реальный перепад давления между отсеками осмотической ячейки
 ρ – 1) объемная плотность вещества
 2) объемная плотность электрического заряда
 σ – 1) локальная скорость возникновения (производство) энтропии в системе
 2) поверхностное натяжение
 Φ – осмотический коэффициент растворителя в растворе
 Φ^0 – приведенный химический потенциал (термический)
 Φ^{*0} – приведенный полный химический потенциал
 φ – электрический Вольта-потенциал, потенциал электростатического поля
 Ψ – 1) один из термодинамических потенциалов системы, (TS-PV),
 2) водный потенциал, 3) гипотетический межфазный электрический
 Гальвани– потенциал, 4) диссипативная функция неравновесной системы
 ψ – коэффициент канонического распределения Гиббса, определяющий статистическую сумму системы.

- χ – 1) гипотетический поверхностный скачок потенциала на границе фаз
2) удельная электропроводность растворов
- Ω – 1) «омега – потенциал» ($-PV$), один из термодинамических потенциалов
2) коэффициент большого статистического ансамбля Гиббса.
- ω – характеристическая скорость всей системы диффундирующих частиц в теории диффузии

Введение

Термодинамика имеет дело с предельно общими и сложными по смыслу величинами. На первых этапах ее развития в ней использовались возникшие из повседневного опыта понятия -такие как теплота, механическая работа, температура и давление. После работ Майерса в нее было введено предельно общее и широко используемое почти во всех науках понятие «энергия». Позднее Клаузиус ввел в термодинамику еще одно общее понятие- «энтропия» (известное неспециалистам как некий общий символ беспорядка). Эти величины имеют глубокое теоретическое, эмпирическое и философское содержание и обоснование. Их значение в науке и практике чрезвычайно велико и их обсуждению посвящено много статей и книг.

В 1875 году Дж. В. Гиббс [1] ввел в термодинамику ряд весьма полезных термодинамических функций, обладающих свойствами потенциала. По своей форме они являются некоторыми простыми комбинациями из перечисленных выше величин. Их использование настолько упростило ее аппарат, что метод термодинамических потенциалов стал в ней основным.

Еще одним важнейшим достижением Гиббса оказалось введение и определение через термодинамические потенциалы принципиально новых величин – **химических потенциалов**, являющихся основным предметом этой книги. Так были введены и строго определены ранее неизвестные макроскопические силы, играющие важнейшую роль как в собственно термодинамике, так и во многих естественных науках и имеющие важнейшие практические применения. Необходимость в выявлении и определении подобных сил смутно ощущалась задолго до Гиббса, по существу с глубокой древности. Заметим, что эпитет «химический» в применении к использовавшемуся самим Гиббсом термину «потенциал» принадлежит, скорее всего, Банкрофту [2] – представителю известной научной школы Оствальда.

Постепенно химические потенциалы стали широко использоваться в современной науке при рассмотрении различных, в том числе и самых сложных проблем «мертвой и живой материи», при описании поведения вещества во всех его состояниях и формах - от обычных до самых экзотических и экстремальных. Они являются важнейшим инструментом макроскопического описания множества природных и технических процессов. Даже работа таких широко используемых в быту и внешне очень «простых» устройств как электрические (гальванические) элементы и аккумуляторы лучше всего описывается через химические потенциалы. В практике широко используются имеющие прямое отношение к химическому потенциалу характеристики технических сред и среды обитания (рН, окислительный потенциал и т.п.).

При освоении чего-то нового мы быстро к нему привыкаем. Научившись использовать, «нажимая на нужные кнопки», мы считаем новый предмет достаточно понятным и освоенным. Но реальная степень глубины понимания существа предмета зачастую совсем недостаточна. Это же верно и по отношению к широко используемому аппарату химических потенциалов. О желании и необходимости глубже понять суть самих химических потенциалов часто говорят специалисты в различных областях науки, студенты и преподаватели. Обычные же «объяснения» их смысла чаще всего сводятся лишь к описанию того, как и для чего они используются.

Химические потенциалы действительно весьма сложные по способу определения и по смыслу величины. Они впервые возникли в работе Гиббса при выводе условий равновесия фаз в **гетерогенной** (многофазной) системе. При этом последняя как целое рассматривалась именно как **закрытая система**, хотя предполагалось, что образующие ее части (фазы) **обмениваются друг с другом веществом**. К такой системе были применены общие критерии термодинамического равновесия (предварительно сформулированные Гиббсом). Однако, еще **перед этим** химические потенциалы были введены Гиббсом в уравнения, самостоятельно описывающие отдельные фазы системы как **гомогенные смеси переменного состава**. При этом каждая из **самостоятельных** фаз по существу рассматривалась как **открытая система***. Эта особенность способа введения и определения химических потенциалов недостаточно осознана.

Химические потенциалы - это характеристики отдельных компонентов термодинамических систем - открытых и закрытых, но, прежде всего, **открытых- с переменными** составом и массой. Поэтому они определяются как относящиеся к отдельным компонентам фаз **«парциальные»** величины, специфические для таких систем. Величина, кратко названная «химический потенциал» - это весьма сложная по своему содержанию и очень общая термодинамическая функция. Ее наиболее

* Понятия о таких системах тогда еще не существовало. Оно было введено в термодинамику значительно позднее.

полное название- «парциальная молярная свободная энтальпия». «Свободная энтальпия»- современное название одного из введенных Гиббсом термодинамических потенциалов. Смысл сказанного выяснится далее.

Заметим, что сам Гиббс разделял сугубо минималистскую точку зрения, утверждая, что «задача теоретического исследования состоит в выработке **форм выражения** результатов экспериментов» (письмо Американской Академии наук и искусств в связи с присуждением премии Румфорда, 1881 г.). Далее он пишет: «Мы приходим к некоторым функциям, играющим основную роль в поведении вещества по отношению к химическому равновесию. Но форма этих функций должна быть определена экспериментами, и тут мы встречаемся с величайшими трудностями и находим необъятное поле работы».

Сказанное, конечно, прежде всего, относится к введенным Гиббсом термодинамическим потенциалам и к определяемым через них химическим потенциалам. Действительно, это некие удобные термодинамические «формы», используемые для установления и описания общих свойств всех термодинамических систем. Их конкретные значения определяются экспериментально, либо рассчитываются из более простых, определяемых экспериментально величин.

Таким формальным подходом можно было бы и удовлетвориться. Но при этом как дальнейшие работы самого Гиббса так и многих других ученых постепенно углубляли понимание содержания этих величин.

Несмотря на всеобщее применение аппарата химических потенциалов до сих пор существуют определенные неясности при некоторых конкретных его применениях, например, при применении к ионным (электронейтральным и заряженным) системам. Нуждаются в разъяснении и развитии и некоторые аспекты применения химических потенциалов к более сложным термодинамическим объектам.

В обычной учебной и специальной термодинамической литературе существу химических потенциалов уделяется недостаточно внимания. В определенном смысле они остаются некоей широко используемой, «вещью в себе»*. Именно поэтому сущность химического потенциала периодически до сих пор обсуждается в специальной физической и химической литературе и в интернете.

Существуют книги, специально посвященные обсуждению таких величин как теплота, энергия, энтропия и температура. Но не было обобщающей книги о химическом потенциале - важнейшей термодинамической величине, сложным образом связанной и со всеми этими понятиями. Здесь действительно (как отмечалось в интернете) существует некий «интеллектуальный пробел».

Целью этой книги является достижение лучшего понимания смысла, свойств и особенностей этой крайне важной величины, проявляющихся в различных ситуациях.

Для решения поставленной задачи нам пришлось предварительно рассмотреть и изложить нужные сведения из аппарата современной химической термодинамики. Некоторые места в книге достаточно сложны, некоторые разделы изложены очень кратко и потребуют от читателя дальнейшего обращения к специальной литературе. В целом для чтения книги необходимы определенные общенаучные и термодинамические знания. Заинтересованному читателю понадобятся подходящие книги по термодинамике. Таких книг много, и прежде всего это те, которые послужили для читателей входом в термодинамику. Для автора это была классическая «Термодинамика» Гуггенгейма [3]. Но существуют и десятки других прекрасных книг, в том числе написанных и крупнейшими учеными. Мы можем назвать лишь некоторые из них (на разных языках) [4–15]. Обращение ни к одной из серьезных книг по термодинамике никогда не окажется лишним. Ведь если наряду с философией и существует наука наук, то в наибольшей степени к ней приближается именно термодинамика.

И все же, наверное, одной из самых сложных книг такого рода (при этом очень нужной и полезной) является несколько не устаревшая книга со статьями самого Гиббса, к которой до сих пор приходится часто обращаться. Ее содержание постигается постепенно, по мере углубления знаний и роста кругозора читателя. И лишь немногие могут сказать, что они поняли в этой книге практически все.

Нашу же книгу следует рассматривать, как попытку разносторонне и на разных уровнях обсудить химический потенциал как термодинамическое и общенаучное понятие, и собрать в единое целое сведения об его особенностях и важнейших применениях с целью приблизиться к лучшему по-

* В связи с этим можно вспомнить «провокационную» заметку в одном из старых номеров Chemical Education. - Некто заметил, что, собравшись вместе, «термодинамики» постоянно повторяют слово «мью». Наконец, он с досадой произнес: «Мью, мью... и еще раз мью!. Вам лучше бы поговорить об этом с моим котом».

ниманию этой величины. При этом мы изложили и прокомментировали то небольшое, что сказано самим Гиббсом о химическом потенциале.

Некоторые традиционные проблемы рассмотрены в книге нестандартно. Автор имеет право внести в книгу свои мысли и разработки, если они продуманы и взвешены. Книга написана так, чтобы ее отдельные разделы можно было читать самостоятельно. Отсюда, повторения некоторых тезисов и формул в разных местах книги, а также вынужденные отсылки к материалу, который будет изложен в дальнейшем. Отметим также, что в книге также приводится ряд термодинамических выражений, содержащих интегралы, которые следует понимать в обобщенном смысле, как учитывающие при интегрировании и фазовые переходы вещества.

Многие иллюстрации в этой книге взяты из литературы. Автор приносит извинения за частое отсутствие ссылок на источник заимствования.

Автор не считает эту книгу исчерпывающей. Некоторые из проблем он физически не смог охватить, а некоторые просто лежат вне его компетенции.

Литература к Введению

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
2. 1) Guggenheim E. A. Thermodynamics. An advanced treatment for Chemist and Physicists. North Holland Publ. Amsterdam. 1986. 390 p.; 2) Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. ГНТИ хим. литературы, 1941. 188 с. (Modern Thermodynamics by methods Willard Gibbs. Methuen and Co. Ltd. London, 1933).
3. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, С.О., 1966. 509 с.
4. 1) Lewis G. N., Randall M. Thermodynamics. 2 ed., rev. by Pitzer K. S, Brewer L. McGraw Hill. 2) Льюис Дж. Н., Рэндэл М. Химическая термодинамика. Л.: ОНТИ–Химтеорет, 1936. 532 с. 1961. 723 p.;
5. Эверетт Д. Введение в химическую термодинамику. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 300 с.
6. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 295 с.
7. Додж Б. Ф. Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. М.: Издательство иностранной литературы, 1950. 785 с.
8. Schottki W., Ulich H., Wagner C. Thermodynamic. Berlin: Springer, 1926.
9. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 502 с.
10. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Госхимиздат, 1953. 611 с.
11. Леонтович М. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
12. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. 2-е изд. М.: Химия, 1978. 139 с.
13. Базаров И. Р. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983. 344 с.
14. Киреев В. А. Курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1955. 832 с.
15. Курс физической химии / ред. Я. И. Герасимов. Т. 1. М.: Химия, 1964. 624 с.

Глава 1. Общие понятия термодинамики и химические потенциалы

1.1. Классификация термодинамических систем и описание их состояния. Понятие о фазах

Термодинамической системой называют некоторую специально интересующую нас часть пространства, обычно как-то реально отделенную от остального пространства – внешней среды и содержащую материю и энергию. На первых этапах развития термодинамики рассматривались лишь **закрытые** термодинамические системы, отделенные от окружающей среды оболочкой, непроницаемой для вещества, но проницаемой для энергии. Такая система, содержащая постоянное количество вещества, может обмениваться с внешней средой энергией через теплоту и работу. Закрытая система, энергию которой нельзя изменить путем подвода и отвода тепла, является **изолированной** (теплоизолированной). При этом она может совершать работу, которая также может совершаться и над ней. Процессы, идущие в такой системе, называются **адиабатическими**.

Открытые системы могут обмениваться с внешней средой не только энергией, но и веществом. Открытая система отличается от закрытой способностью изменять свою массу

и вещественный состав за счет переноса веществ между нею и внешней средой, или другими системами. Часто рассматривают ее обмен веществом с неким «резервуаром», обычно гораздо большим самой системы. Естественно, что при этом она может совершать механическую работу и поглощать и выделять энергию в форме тепла.

Рассмотрение открытых систем началось фактически с работ Гиббса. Описанная им гомогенная смесь веществ (раствор) с переменной массой и составом по существу уже должна рассматриваться как открытая система, а ее фундаментальные уравнения – это уже уравнения термодинамики открытых систем. Именно с их помощью Гиббс смог рассмотреть равновесие в гетерогенных системах. Разработанный же Гиббсом аппарат оказался крайне полезным не только в равновесной термодинамике, но и при рассмотрении открытых систем в термодинамике неравновесных процессов. Однако, само понятие «открытая система» и ее определение впервые дано лишь в работе Дефея [1] в 1929 году.

Обычно считается, что это система, отделенная от внешней среды собственной поверхностью или какой-либо растяжимой и теплопроводной оболочкой, проницаемой для всех или для некоторых веществ (мембраной). Но термин «открытая система» иногда используется и в применении к некой условно выделенной интересующей нас части среды [2], через которую проходят потоки массы и энергии.

Роль оболочки состоит в регулировании характера обмена системы энергией и веществом с внешней средой. В случае гетерофазных систем ту же роль может играть и поверхность раздела фаз. Оболочка (или мембрана) позволяет открытой системе вести себя в термодинамическом смысле и во многих других отношениях самостоятельно. Термодинамические параметры и состав такой системы могут в определенной степени регулироваться и изменяться независимо от окружающей среды. Возможность обособления открытой системы от внешней среды и образование ею **отдельного компартамента или совокупности компартиментов** имеет многочисленные важные последствия. Открытая система может быть частично закрыта и материально изолирована от внешней среды, сообщаясь с внешней средой лишь по специальным каналам, входам и выходам для вещества и энергии, регулируемым мембранами и вентилями.

Системы могут быть и **частично открытыми**. Их оболочка или поверхность, мембраны и вентили проницаемы не для всех веществ системы.

Существует мнение, что равновесная термодинамика – это только термодинамика закрытых систем. Тогда открытые системы должны рассматриваться лишь как некие части закрытой системы, между которыми происходит обмен веществом. Этот подход удобен для вывода условий равновесия, но его не следует абсолютизировать. Да и закрытые системы не возникают сами по себе, а создаются, и «до закрытия» являются открытыми системами.

Конечно, для закрытых систем легче записать законы сохранения массы и энергии. Но их формулируют и для открытых систем – в технической термодинамике, в гидравлике и гидродинамике, при рассмотрении термодинамики потока [3].

В целом же этот вопрос не имеет решения и напоминает спор о курице и яйце. Здесь следует вспомнить историю знаменитого тезиса Клаузиуса: «Энергия Мира постоянна. Энтропия Мира стремится к максимуму». Тем самым, вся Вселенная фактически рассматривается как закрытая система, стремящаяся к «тепловой смерти». «Борьба с тепловой смертью» не покидала страницы учебников по термодинамике. В свете современных представлений физики и астрофизики и эти утверждения, и способы их опровержения кажутся наивными. Мы не знаем, какой системой является мир – открытой, закрытой, или вообще ни тем и ни другим. Такого рода «наивные» утверждения и обобщения не могут быть ни доказаны, ни опровергнуты. Сформулируем важный для дальнейшего тезис:

Закрытая система может рассматриваться как частный вариант открытой системы. Термодинамическое описание закрытой системы является частным случаем более общего описания открытой системы. Но это не мешает рассматривать и рассмотренный Гиббсом случай, когда закрытая система состоит из открытых систем, обменивающихся веществом и энергией.

Любая система или ее часть, содержащая достаточно большое число элементарных частиц и находящаяся в состоянии внутреннего равновесия, характеризуется макроскопическими переменными **-параметрами состояния** – специальными термодинамическими характеристиками, через которые описывается состояние системы. В закрытых системах такими переменными состоянием являются внутренняя энергия, энтропия, объем, температура, давление. В открытых же системах также необходимы переменные состава и химические потенциалы компонентов.

Переменные состояния обычно связаны друг с другом и при описании системы надо учитывать эту взаимосвязь. Поэтому состояние системы полностью определяется **минимальным набором**

некоторых из них – «независимых» переменных, выбранных с определенной степенью произвола. Остальные переменные могут быть найдены из **уравнений состояния**, устанавливающих взаимосвязи между переменными, или из дополнительных уравнений термодинамического описания. При этом считается, что уравнения состояния всех веществ имеют общую форму, но их параметры индивидуальны для каждого вещества и для каждой фазы системы.

Термодинамические системы могут быть как *гомофазными* – состоящими лишь из одной фазы (монокристаллической или состоящей из многих частей, обладающих одними и теми же интенсивными свойствами), так и *гетерофазными* – состоящими из двух или более двух внутренне однородных, но различающихся по свойствам фаз.

Можно также сказать, что фаза – это совокупность макроскопических частей системы, описываемых общим уравнением состояния с одними и теми же параметрами.

И закрытая и открытая системы характеризуются материальными термодинамическими коэффициентами, характеризующими индивидуальные свойства вещества. К ним относятся теплоемкости, коэффициенты сжимаемости, коэффициенты термического расширения и многие другие. Эти величины по существу могут рассматриваться как фундамент термодинамики.

В термодинамике необратимых процессов рассматриваются неравновесные и неоднородные системы – с неоднородным распределением в пространстве вещества, энергии и локальных значений термодинамических параметров. В ней описываются:

1) самопроизвольные термодинамические процессы, идущие в направлении приближения к равновесию; 2) «вынужденные», не самопроизвольные процессы, удаляющие систему от состояния равновесия, вследствие воздействия извне; 3) стационарные процессы, в которых одно и то же неравновесное «стационарное» состояние системы поддерживается и сохраняется при установившемся «стационарном» прохождении через систему потоков энергии и вещества; 4) квазистационарные процессы, в которых практически установившееся стационарное состояние медленно смещается, вследствие медленного изменения втекающих в систему и вытекающих из нее потоков.

1.2. О понятиях энергия, сила, работа и теплота в термодинамике

По существу термодинамика – это обобщенная энергетика. Энергия во всех ее формах, процессы ее превращения и перераспределения – основной объект термодинамики. Как самое общее и исходное понятие физики ее невозможно содержательно определить через другие понятия*. Оно познается лишь через частные проявления.

Философы с древних времен утверждали, что наука описывает и объясняет «более понятное частное» через «неясное общее». Именно *неопределяемые понятия – основа создания определяемых*. «Мы знаем, что такое час и метр, но не знаем, что такое время и пространство» (Ф. Энгельс).

С другой стороны известно кажущееся парадоксальным высказывание Гиббса: «Общее проще частного». Его можно проиллюстрировать, сравнивая внешнюю формальную простоту и компактность исходных дифференциальных уравнений физики, использующих общие понятия, с громоздкостью и сложностью их конкретных решений. Сходную мысль еще раньше высказал Лейбниц: «Природа проста в своих законах, но неизмеримо богата и разнообразна в их приложениях».

Иногда считают, что реально полезные определения сущностей природы вообще даются лишь методами их измерения [4], иначе говоря – «они – это то, что мы измеряем». Однако существуют и не измеряемые непосредственно, а лишь рассчитываемые величины, являющиеся самостоятельными физическими сущностями.

Самым общим и фактически не определяемым понятием является сама энергия. С философской точки зрения это некая общая и единая мера неуничтожимого движения материи в любых ее формах. Она распространяется как на вселенную и природу в целом, так и на любую ее изолированную часть (изолированную термодинамическую систему). Важнейшей ее особенностью является свойство сохранения в ходе обычных физических и термодинамических процессов (при которых сохраняется масса). Это позволяет построить общую для всех процессов теорию – термодинамику, рассматривающую суммарный баланс энергии при совокупном действии сил.

Обычно же говорят, что энергия – это мера способности системы совершать работу через действие тех или иных сил. Грубо говоря – это «запас работы».

* Наиболее ясное из возможных определение энергии дается теоретической механикой в рамках чисто механических моделей сложных систем.

Энергия существует в двух переходящих друг в друга формах – кинетической (энергия движения масс) и потенциальной (энергия разных видов взаимодействия тел и частиц на расстоянии). В совокупности они проявляются в виде разных форм энергии движения микроскопических частиц и образуемых ими тел – поступательного, вращательного и колебательного.

Связанные с процессами превращения энергии понятия – сила, работа, теплота – величины, через которые описываются почти все физические процессы и явления.

И все же «наиболее понятной» из перечисленных сущностей на основании опыта является сила, как причина перемещения объекта ее действия. Механика и физика первоначально строились на языке сил, более всего соответствующем непосредственным ощущениям человека. Язык сил используется во всей физике от уровня элементарных частиц до макроскопического уровня.

Исходное определение силы содержится в механике Ньютона. Механическая сила – это причина ускорения масс:

$$F = ma = m \frac{d\vec{v}}{dt}.$$

Первичным исходным определением является и введенное в механике понятие «работа силы», приложенной к материальной точке и обуславливающей перемещение последней. Из аналогии с ним исходят при дальнейшем обобщении этого понятия.

Элементарная механическая работа силы (в отсутствии силы трения) определяется как скалярное произведение двух векторов – вектора силы и вектора элемента пути:

$$\delta A = \vec{F} d\vec{l} = F \cos \alpha dl. \quad (1)$$

Скалярное произведение векторов – число, знак которого определяется знаком косинуса. В случае, когда направление механической силы не совпадает с направлением пути, она фактически разлагается на две силы: 1) направленную вдоль вектора пути и 2) «тангенциальную» силу, направленную перпендикулярно этому вектору. Работа производится только первой силой, тангенциальная же сила ее не производит и проявляется через трение. Символ δ означает, что работа силы зависит от длины пути между конкретными точками пути – его началом и концом – путь может оказаться более прямым и коротким и более длинным и извилистым. Работа, совершенная силой (работа силы) на конечном отрезке пути l между точками 1 и 2 дается криволинейным интегралом:

$$A = \int_1^2 F \cos \alpha dl \quad (2),$$

величина которого определяется длиной и формой криволинейного пути.

Поэтому с математической точки зрения элементарная работа не является полным дифференциалом. Это верно не только по отношению к механической, но и ко всем другим видам работы.

Механическая работа может быть либо положительной, либо отрицательной в зависимости от взаимного направления коллинеарных векторов пути и действующей составляющей силы.

Существенно, что все величины, входящие в это определение, относятся к объекту действия силы – материальной точке. Происхождение (источник) и характер силы не конкретизируется, и существование воздействующего объекта лишь подразумевается. Все величины, входящие в формулу (1) являются характеристиками самого субъекта перемещения – и масса, и ускорение, и путь. При этом работа силы является работой перемещения *массы* – субъекта приложения силы.

В результате действия силы материальная точка изменяет свою кинетическую энергию на величину, равную работе силы, увеличивая ее, если работа положительна и уменьшая, если работа отрицательна. При этом сама природа силы не важна – важна лишь ее величина и направление ее коллинеарной составляющей. Откуда пришла энергия несущественно, существенно лишь само соотношение «работы силы» и энергии материальной точки. Приложенные к точке силы любого происхождения являются причиной произведенной работы и результирующего изменения энергии материальной точки.

Работа механической силы является и мерой сообщенной точке (объекту) через данную силу кинетической энергии. Это позволяет перейти от «действия силы» как причины изменения энергии точки к самой ее кинетической энергии.

Таким образом, действие силы в механике выступает как причина изменения энергии материальной точки, переданной ей извне, а работа – как количественная мера переданной объектом энергии.

В неидеальной системе некоторая часть передаваемой энергии «по дороге» затрачивается на трение и не переходит в кинетическую энергию. Она подвергается «ухудшению качества» – диссипации.

В глубинной основе всей физики лежат немеханические силы элементарных взаимодействий. Их известно всего четыре: гравитационное, электромагнитное и внутриядерные – сильное и слабое взаимодействия.

В основе же всех «неядерных» сил на микроскопическом уровне лежит электромагнитное взаимодействие. Это же относится и к специфическим силам различных видов химической связи и межмолекулярного взаимодействия.

На макроскопическом уровне в макроскопической физике и в термодинамике рассматриваются и используются коллективные макроскопические силы. Они являются специфическими суммарными проявлениями действия элементарных сил на макроскопическом уровне организации материи.

В элементарной форме в макроскопических проявлениях выступает лишь сила гравитации, воздействующая как на отдельные микрочастицы так и на их совокупности – физические тела (в соответствии с их массами).

Электромагнитное взаимодействие в элементарной форме проявляется лишь в вакууме. В реальных средах и телах оно макроскопически усреднено по «локальному объему» среды, содержащему и вакуум и собственно вещество. В термодинамике оно обычно рассматривается в двух статических формах – электро- и магнитостатической. Их напряженности E и H – еще два вида макроскопических сил.

Итак, макроскопические силы являются суммарным проявлением действия одного макроскопического объекта, как коллектива движущихся и взаимодействующих частиц, на другие макроскопические объекты или действия внешних полей на макроскопический объект, как коллектив частиц.

Макроскопическими являются и все силы, обычно используемые в термодинамике: давление, P ; температура, T ; поверхностное натяжение, σ ; напряженность электрического поля и ряд других. К таким же макроскопическим силам относятся и интересующие нас химические потенциалы, μ_i .

Любая выделенная макроскопическая термодинамическая система, являющаяся ограниченным ансамблем из очень большого числа частиц, характеризуется внутренней энергией, определяемой движением и взаимодействием ее частиц. Внутренняя энергия термодинамической системы – это полная энергия всех ее частей, распределенная по разным ее микроскопическим и макроскопическим формам. (Если, как обычно в термодинамике, рассматривается именно внутренняя энергия, то кинетическая энергия перемещения самой системы как целого объекта не учитывается).

Исходя из других и часто разных принципов, мы можем разделить внутреннюю энергию системы на макроскопические же составляющие: термическую (термомеханическую), механическую (упругую), энергию покоя (нулевую или холодную), внутриядерную и гравитационную. Здесь можно выделить и внутреннюю энергию поверхностного слоя системы, и её аналогичные составляющие.

Общепринято мнение, что в системе как таковой есть лишь внутренняя энергия, состоящая из энергетических вкладов различных видов движения и взаимодействия частиц. (Напомним читателю, что теплоты как таковой в системе нет). Но в совокупности именно эти вклады и есть энергия теплового движения частиц. Его характер меняется под влиянием внешнего давления, сближающего и деформирующего частицы и влияющего на все формы их взаимодействия и движения. Это изменение под влиянием давления и есть упругая составляющая внутренней энергии. Если вводить в систему теплоту, начиная с абсолютного нуля температуры, при некотором минимальном давлении, то практически вся внутренняя энергия окажется суммой термической энергии (если не считать ее теплотой) и сугубо квантовой энергии покоя.

Если же в системе с заданным уровнем термической энергии увеличивать давление, то к термической энергии добавляется упругая энергия системы.

Возможен и иной вариант внесения в систему внутренней энергии – сначала введение упругой составляющей, путем приложения к холодной системе (вблизи абсолютного нуля) внешнего давления, а затем ее нагрев под постоянным давлением – введение термической составляющей.

Снимая с системы давление (в адиабатических условиях) мы оставляем в ней термическую составляющую. Охлаждая систему, находящуюся под постоянным давлением мы оставляем в ней упругую составляющую.

Внешне эти составляющие проявляются в разных макроскопических формах изменения их вкладов – теплоты и механической работы. В общем же случае энергия передается от системы к системе в виде работы разных макроскопических сил и в форме теплоты.

Работа макроскопической силы это энергия, передаваемая от объекта к субъекту (при прямом взаимодействии или с помощью механизмов) в конкретной макроскопической форме и потерянная объектом. Одновременно под работой понимают и сам процесс действия макроскопической силы, и процесс передачи энергии.

Разные системы взаимодействуют между собой посредством различных макроскопических сил, производящих разные виды работы. Термодинамическая работа силы конкретного вида – это передача энергии системе (как отдаленному аналогу материальной точки) или от системы путем воздействия данной макроскопической силы со стороны воздействующей системы. Это конкретная макроскопическая *форма взаимодействия систем*. Она описывается через разные макроскопические аналоги механической силы и пути, характерные для данного способа внешнего воздействия на систему и передачи ей энергии.

В обобщенной записи элементарная работа «внешней» термодинамической силы – это произведение значения любой из макроскопических сил p_i , на изменение сопряженной с ней экстенсивной характеристики системы, E – субъекта действия, dE_i

$$\delta A_i = p_i dE_i. \quad (3)$$

Полная работа силы на пути между двумя конкретными состояниями системы объекта определяется как

$$A_i = \int_{E_1}^{E_2} p_i dE_i. \quad (4)$$

Можно перечислить различные макроскопические виды работы, рассматриваемые в физике и термодинамике: механическая работа упругих сил, вызывающих разные варианты работы деформации (расширение – сжатие любых тел под действием давления, работа изгиба и кручения твердых тел), работа поверхностного натяжения, работа сил гравитации, электрическая работа (переноса заряда или поляризации диэлектрика), работа намагничивания.

Особое место в списке занимает «химическая» работа химического потенциала как специфической силы.

Основные макроскопические формы работы характеризуются величинами, приведенными в нижеследующей таблице:

Вид работы	Сила (потенциал интенсивности)	Экстенсив	
Работа расширения	Давление, P	Объем, V	$\delta A = PdV$
Химическая работа	Химический потенциал, μ	Число молей, n	$\delta A = \mu dn$
Работа поверхностного натяжения	Поверхностное натяжение σ	Площадь поверхности, A	$\delta A = \sigma dA$
Работа изменения заряда (заряжения)	Напряженность поля, E	Заряд, q	$\delta A = Edq$
Работа поляризации диэлектрика	Напряженность поля, E	Диэлектрическая постоянная, D	$\delta A = dD/4\pi$
Работа намагничивания магнетика	Напряженность магнитного поля, H	Магнитная проницаемость, B	$\delta A = HdB/4\pi$

Потеря энергии системой и передача ее вовне (работа, произведенная системой) или приобретение системой энергии (работа, произведенная над системой) формально равносильна эффекту уменьшения или увеличения энергии движения точки в механике.

Обычно в физике и в термодинамике как работа рассматривается именно процесс переноса энергии между системами под действием сил различной природы (аналог механического перемещения точки). При этом экстенсивная величина рассматривается как изменяемая переменная. Именно такие прямые аналоги механической работы и считаются в термодинамике собственно работой. Работа всегда совершается за счет изменения энергии и не содержится в системе как таковая.

Реальная работа может совершаться лишь при наличии градиента или перепада (скачка) термодинамической силы на границе между объектом и субъектом действия. Процесс прекращается при исчезновении градиента. В идеальной ситуации – в обратимом процессе – он происходит при крайне малом перепаде. В этом случае силы, воздействующие на объект со стороны субъекта и на субъект со стороны объекта «практически» одинаковы.

Иногда в физике (см., например, [5]), в термодинамике и в термодинамической электрохимии (часто без каких-либо пояснений) рассматриваются как «работа» и иные величины, записываемые в общей форме как

$$\partial W_i = E_i dp_i \quad (5)$$

$$W_i = \int_1^2 E_i dp_i \quad (6)$$

Здесь изменяемой «управляющей» переменной является сама действующая сила. Такие величины отражают процесс изменения внутреннего состояния, «напряженности» системы, вследствие изменения интенсивных характеристик T, P, σ, μ_i и т.п.

Едва ли следует считать рассматриваемые величины какой-то специальной разновидностью работы. Фактически они являются лишь суммарным результатом выполнения разных других видов работы в нескольких процессах.

Мы будем встречаться с такими величинами в связи с проблемами термодинамических потенциалов и химического потенциала.

Далее мы **условно** называем их заимствованным из технической термодинамики термином «работа компрессии» (такой величине равна работа идеального компрессора в компрессионном цикле), но конечно при этом используем его в самом обобщенном смысле. Тогда мы можем говорить о разных видах таких величин по отношению к каждой из термодинамических сил, определяющих состояние системы.

Уравнение (4) в общем случае можно представить, как

$$\delta A_i = d(p_i E_i) - E_i dp_i, \quad (7)$$

и при переходе системы из состояния (1) в состояние (2), как

$$A_i = p_i E_i(2) - p_i E_i(1) - \int_1^2 E_i dp_i. \quad (8)$$

В этих выражениях появляются и другие важные величины вида $p_i E_i$. Все они являются характеристиками именно конкретного состояния системы. Назовем их простыми термодинамическими потенциалами. Далее будут рассматриваться и применяться сложные термодинамические потенциалы-комбинации простых.

Интеграл в выражении (8) (также как и работа A_i) зависит от пути процесса перехода между двумя состояниями. Таким образом, совершение положительной работы эквивалентно изменению соответствующего термодинамического потенциала за вычетом величины W_i – работы компрессии. Последняя величина отсутствует, если обобщенная работа производится при постоянном значении силы (потенциала интенсивности) p_i .

Макроскопические термодинамические силы далеко не всегда проявляются при взаимодействии с другими системами или со средой. Они могут быть и до поры «заторможенными» скрытыми силами, отражающими некие внутренние свойства, присущие собственно самому веществу системы, но не проявляющиеся в рассматриваемых условиях и не учтенные в термодинамическом описании.

Еще со времен алхимии люди понимали, что с конкретными веществами связаны некие скрытые «химические силы», заключенные в каждом веществе и по-своему проявляющиеся лишь в определенных условиях. Далее будет кратко сказано об истории развития понятия «химическое сродство» и его индивидуальных составляющих для каждого вещества. Таковы же и гораздо более мощные скрытые ядерные силы, иногда проявляющие себя лишь в форме радиоактивного распада.

Но оказалось, что Гиббс «на кончике пера» сумел дать общее макроскопическое определение таких сил на макроскопическом языке термодинамики, а через нее и всей физики и химии, как потенциалов, μ_i (позднее названных химическими потенциалами), а также и специфической элементарной макроскопической работы этих сил ($\mu_i dn_i$).

Тем самым фактически были введены и соответствующие этим величинам термодинамические потенциалы ($\mu_i n_i$) и работы компрессии, $n_i d\mu_i$. Таким образом, неопределенные ощущения алхимиков и химиков получили количественное макроскопическое выражение, описанное на строгом математическом языке.

Теперь перенос конкретного вещества между открытой системой и внешней средой (а также и внутри системы – между ее частями) и превращение одних веществ в другие может рассматриваться на общем языке макроскопических сил, связанных именно с конкретными веществами и работы каждой из этих сил, соответствующей природе этих веществ.

Химические потенциалы, это специфические макроскопические силы, осуществляющие специфический вид работы – химическую работу. Химической работой назовем:

1) Работу изменения состава системы в процессах смешения (образования и изменения состава гомогенной смеси – раствора). В неоднородной системе химическая работа совершается в процессе диффузии или взаимодиффузии ее компонентов. При этом смешение должно осуществляться только за счет работы химического потенциала (диффузионным путем). Работа смешения с участием механических процессов (конвективная диффузия) уже не является чисто химической.

Однако, в термодинамике чаще всего рассматривается **химическая работа смешения** рассматриваемого как обратимый (квазистатический) процесс, в котором при изменении состава система считается совершенно однородной. Именно при рассмотрении таких процессов и вводятся химические потенциалы.

2) Работу изменения состава системы в ходе химических (а шире и ядерных) реакций.

Каждая из таких сил непосредственно связана и с конкретным компонентом смеси, и с составом и свойствами всей смеси. О мощности этих сил мы узнаем только по последствиям их проявления, не всегда полезным и часто разрушительным.

Химическая работа является **особым видом** работы, поскольку она часто совершается только внутри гомогенной системы и не обязательно связана с взаимодействием с внешней средой. Тогда она обусловлена обменом энергией между распределенными по этой системе **субсистемами, субкомпонентами** которых являются исходные и конечные продукты химической реакции, в то же время являющиеся компонентами системы в целом. Действующей термодинамической силой такого процесса является **перепад химического потенциала** между подсистемами, существующий внутри системы.

Наряду с работой в термодинамике важнейшую роль играет понятие «теплота», Q . Теплота – это энергия, передаваемая от одной системы к другой в процессе теплопередачи – под действием **разности температур** как **макроскопической действующей силы**. Эта сила является макроскопическим отражением сугубо микроскопического процесса передачи энергии при прямом столкновении атомов и молекул, обладающих разной кинетической энергией. При прямом контакте системы с более горячим телом («нагревателем») или более холодным («холодильником») энергия передается в основном по механизму теплопроводности (температуропроводности). Если объем системы при этом не меняется, то теплопередача идет без одновременного совершения механической работы. В закрытых системах этот процесс происходит без переноса вещества от системы к системе*. Именно описанию таких процессов посвящена классическая теория теплопроводности, рассматривающая только контактную форму передачи энергии как «теплоту».

Однако к теплоте относится и передача энергии от системы к системе (при наличии разности температур) и бесконтактным путем через электромагнитное поле – в форме **более горячего** излучения. Конечно, эта же форма передачи осуществляется и при прямом контакте тел. Ее роль резко возрастает и становится даже основной при переходе к все более высоким температурам. Теория передачи тепла бесконтактным путем существенно более сложна.

При квазистатическом (обратимом) процессе количество тепла, переданное системе или отданное ею, эквивалентно величине, рассматриваемой как **теплота процесса** «в системе» и описываемой исключительно через последовательные изменения в ходе конкретного рабочего процесса собственного свойства системы – ее экстенсивной функции состояния – энтропии, S :

$$\delta Q = T dS, \quad (9)$$

* В открытых системах теплота (при ее обобщенной трактовке) может поступать в систему или уходить из нее посредством обычно наблюдаемого и используемого на практике конвективного теплопереноса (переноса тепла всей массой «теплоносителя») и посредством диффузии при наличии разности температур (термической диффузии).

$$Q = \int_1^2 T dS. \quad (10)$$

Теплота процесса совершаемого системой (или над системой) – величина, существенно зависящая от пути процесса в системе между его начальным и конечным состояниями 1 и 2. Это характеристика конкретного процесса в конкретной системе.

Стараются не говорить (что, к сожалению, далеко не всегда удается), что в системе «содержится теплота». Говорят лишь, что в систему поступило или из системы ушло «столько-то тепла» (передано в форме тепла).

Дело обстоит сложнее в случае химических реакций, идущих в системе и сопровождающихся нагревом или охлаждением и одновременно изменением объема системы. Здесь химическое взаимодействие **подсистем** проявляется как внутренний источник (или сток) энергии в форме теплоты или работы в системе в целом. Здесь уже говорят о «теплоте реакции или теплоте смешения» как теплоте конкретного процесса в системе», а не о теплоте, поступающей извне.

Конечно, теплоту, переданную обратимым путем – величины δQ и Q – можно было бы считать и некой термической работой системы (соответственно, элементарной и полной), поскольку формально эти величины аналогичны всем другим видам работы – есть действующая сила и есть экстенсивная величина – энтропия. Она может быть сопоставлена с любым другим видом работы, например, с механической работой, через механический эквивалент тепла.

Как и у других видов работы, её совершение обусловлено наличием градиента или перепада действующей силы и приводит к ухудшению качества энергии (диссипации) при необратимых процессах.

Различие состоит лишь в том, что любая макроскопическая работа может быть полностью (практически на 100%) использована только для нагрева тела (в условиях, когда система не может совершать каких-либо других видов макроскопической работы). Но не существует механизма полного использования тепла для совершения макроскопической работы с 100% коэффициентом полезного действия.

Выражения (10) для квазиравновесного процесса также могут быть представлены в форме

$$\delta Q = T dS = d(TS) - SdT \quad (11)$$

$$Q = \Delta(TS) - \int_{T_1}^{T_2} SdT \quad (12)$$

Здесь величина SdT является термическим аналогом работы компрессии (как некая «работа изменения температуры»), а TS – «простым» термодинамическим потенциалом.

Хотя все эти величины связаны с теплотой, как формой передачи энергии, но по существу они отражают уже внутренние свойства системы.

При совершении над системой всех макроскопических видов работы необратимым путем передаваемая энергия подвергается частичной диссипации, ухудшению качества, переходя в энергию хаотического движения частиц – в «термическую» форму. Передача самой энергии микроскопического хаоса в форме тепла может происходить лишь неполно – до выравнивания температур взаимодействующих тел.

Энергия термодинамической системы тесно связана с самими частицами вещества. Она может переноситься **вместе с ними** в неоднородной системе, а в открытой системе вместе с ними вноситься в систему и выноситься из нее. Но в общем случае она не может быть отнесена к отдельному веществу, вследствие того, что энергия взаимодействия различных видов частиц является общей.

Таким образом, индивидуальное вещество как набор одинаковых частиц в системе является индивидуальным носителем связанной с ними энергии различных форм движения частиц, энергии образования частиц из субчастиц и энергии взаимодействия. При этом энергия взаимодействия частиц друг с другом является общей принадлежностью всего коллектива частиц.

Тем не менее, оказалось, что при определенном способе описания системы, внутренняя энергия, так же как и энтропия, объем и термодинамические потенциалы, являющиеся характеристиками системы в целом – всей совокупности содержащихся в ней веществ, могут быть разделены на **парциальные** вклады. Последние относятся именно к отдельным видам вещества в системе и к единичному количеству отдельного вещества (обычно к одному молу). Эта возможность обусловлена особыми

математическими (и физическими свойствами) экстенсивных термодинамических величин, являющихся однородными функциями Эйлера 1-го рода.

Из всех парциальных величин нас особенно интересуют **химические потенциалы (парциальные свободные энтальпии)**., характеризующие индивидуально конкретное химическое вещество компонент или субкомпонент системы, связанную с ним специфическую термодинамическую силу, осуществляющие специфическую «химическую» работу (эпитет «химический» не принадлежит Гиббсу).

Еще раз следует отметить особый характер этой силы. В отличие от других сил она относится не ко всей совокупности частиц, а лишь к совокупности частиц определенного вида как подсистемы в термодинамической системе. Это по существу единственная термодинамическая сила, являющаяся парциальной величиной.

Также как температура и давление, химический потенциал является макроскопической силой, отражающей сугубо микроскопические процессы. Однако он относится лишь к конкретным видам частиц в системе и характеризует свойства совокупности таких частиц.

В неоднородных системах он оказывается мерой стремления частиц конкретного вещества к однородному распределению в системе путем диффузии, мерой их стремления покинуть данную область системы и равномерно распространиться по всем ее частям в процессе хаотического термического (броуновского) движения (*escaping tendency* по Льюису).

До сих пор мы говорили об энергии и термодинамических силах, рассматриваемых на уровне атомов, молекул, ядер и электронов. Это привычный для химии уровень, на котором существование энергии на других уровнях организации вещества не ощущается и игнорируется.

Но существует и другой – более глубокий уровень энергии – внутриядерный, не ощущаемый в обычных термодинамических процессах.

Перегруппировка и превращение нуклонов в результате ядерных реакций приводит к распаду и образованию различных сортов атомов. И огромная энергия таких реакций также может рассматриваться как некая «ядерно-химическая» энергия. Здесь выявляется роль субкомпонентов более глубокого уровня – нуклонов, и связывающих их в ядра ядерных сил. При сверхвысоких астрономических «звездных» температурах и давлениях «плавятся» и полностью распадаются на нуклоны и сами ядра атомов. Нуклоны взаимодействуют друг с другом на еще более глубоком уровне с помощью еще более мощных сил. Тем не менее, и к совокупности субъядерных частиц применима химическая термодинамика и весьма полезно применение химического потенциала.

1.3. Экстенсивные и интенсивные величины. Термодинамические силы как потенциалы векторного поля. Термодинамические функции как термодинамические потенциалы

Понятия термодинамики во многом являются обобщением понятий механики на термодинамические объекты. Как и в механике рассматриваются такие разделы термодинамики как термостатика (обычная традиционная термодинамика), аналог статики в механике, так и более общая термодинамика необратимых процессов (термокинетика), аналог механической динамики.

Термостатика рассматривает законы термодинамического равновесия и его сдвига при постепенном изменении термодинамических сил, рассматриваемых как «статические силы». В ней рассматриваются законы изменения внутреннего состояния системы при изменении количества и качества энергии путем теплообмена и выполнения работы. При этом используются свои специфические характеристики и величины, характеризующие это состояние – термодинамические параметры состояния. Некоторые из них могут меняться количественно при сохранении качественных свойств, другие характеризуют само качество, «напряженность» системы в данном ее состоянии.

В закрытых системах обычные величины, характеризующие систему количественно, это энергия, объем и энтропия, а характеристики качества – температура и давление. Состав закрытой системы учитывается лишь косвенно – через определяемые им индивидуальные термодинамические свойства системы.

В открытых системах к количественным характеристикам добавляются массы (или количества) веществ в системе. Энергия, энтропия и объем (при постоянстве качественных характеристик) – пропорциональны массе системы. Эти и другие **пропорциональные массе** величины называют экстенсивными. При изменении же качественных характеристик экстенсивные величины могут изменяться и при постоянной массе.

Для экстенсивных величин в термодинамике нет унифицированного общего названия. Оно становится необходимым при рассмотрении их изменения во времени и пространстве, где они выступают как объекты переноса. Их называют и «обобщенными массами», и «обобщенными зарядами», и, более того, – «обобщенными координатами» (термин, заимствованный из механики). Семантически нам трудно согласиться с передачей и переносом «обобщенных координат». Поэтому полезно дать этим величинам общее нейтральное название «экстенсивы»^{*}.

Все термодинамические характеристики качества не зависят от массы и называются интенсивными величинами. Назовем их кратко – интенсивы.

Среди интенсивных величин могут быть выделены такие характеристики как «удельные» экстенсивные величины: плотности, концентрации и другие отношения экстенсивных величин друг к другу. Эти «обобщенные плотности» экстенсивных величин полезно назвать релятивами, поскольку они всегда являются отношением двух экстенсивных величин. Они, так или иначе, характеризуют распределение экстенсивов в системе. Поскольку экстенсивные величины меняются с температурой и давлением, то их плотности также могут качественно характеризовать состояние системы.

Другой вид интенсивных величин – это сами термодинамические силы, характеризующие состояние системы и являющиеся причиной идущих в ней процессов. Это температура, давление, поверхностное натяжение, напряженности гравитационного, электрического и магнитного полей и, наконец, химические потенциалы.

Конкретная термодинамическая сила рассматривается именно как причина конкретного вида работы – работы изменения конкретного экстенсива. (В неравновесных процессах проявляется и определенное косвенное действие специфической для данного экстенсива силы и на другие экстенсивы).

В общем случае термодинамические силы можно рассматривать как потенциалы, p_i , сопряженные с соответствующими им экстенсивами, E_i . Действительно сами термодинамические силы являются скалярами, а их градиенты являются векторами. Поэтому они должны рассматриваться как **потенциалы векторного поля** [6].

Именно к таким величинам относится и химический потенциал, как термодинамическая сила, сопряженная с количеством и плотностью конкретного вещества в системе. Химические потенциалы, являющиеся специальным предметом нашего рассмотрения, обладают всеми свойствами сил и в статическом и в динамическом аспекте и поэтому обоснованно названы Гиббсом потенциалами. Это часто вызывает непонимание (по-видимому, в силу резкого физического отличия от привычного потенциала электрического поля, также являющегося силой). Однако, все экстенсивы и все их потенциалы (силы) физически резко отличны друг от друга, хотя и обладают общими свойствами.

Иногда Гиббс добавлял к слову потенциал эпитет «внутренний» – для потенциалов обычных систем, не находящихся во внешних полях. Название «химический» было дано позднее.

В неравновесной термодинамике фактически рассматриваются поля термодинамических сил. Здесь в качестве действующих сил, осуществляющих перенос массы и энергии и изменение других экстенсивных величин в пространстве, рассматриваются не сами термодинамические величины, а их градиенты (взятые со знаком минус) – градиенты температуры, давления, химических потенциалов и т.п. Именно градиенты термодинамических величин являются векторами и образуют векторные поля.

Хотя в традиционной равновесной термодинамике (термостатике) само понятие векторного поля и его потенциала непосредственно не используется, но очевидно, что Гиббс вполне осознавал его отношение к химическому потенциалу.

Итак, интенсивные величины (интенсивы) – делятся на релятивы – отношения экстенсивных величин – и потенциалы векторного поля (потенциалы интенсивности)- термодинамические силы.

В физике и в термодинамике необратимых процессов рассматриваются неравномерно распределенные в пространстве массы и соответствующих этому распределению поля экстенсивных величин. Характеристиками точки такого поля являются «плотности» экстенсивных величин – релятивы (r, r_i) , которые, вообще говоря, изменяются во времени и в пространстве в ходе процесса. Изменение плотности распределения («перенос») экстенсива r_i в пространстве происходит под действием спе-

^{*} Термины «экстенсив» (extensitet) и «интенсив» (немецкое «intensitet») давно предложены в книге [7], но были почти забыты [8], хотя и сейчас иногда встречаются в термодинамической литературе. Термин «релятив» предлагается здесь впервые. На наш взгляд очевидна полезность введения такого рода нейтральных терминов, и в том числе разделения интенсивных величин на две группы.

цифической для него силы $grad p_i$. При этом сам потенциал силы часто определяется как «единичная» работа - работа переноса единичного количества некоторого экстенсива из области, в которой данная сила равна нулю (в случае далекодействующих сил - бесконечно удаленной) в данную точку поля. Каждая точка поля характеризуется своим значением соответствующего потенциала.

Все возможные равновесные состояния статической системы образуют **пространство состояний** (пространство значений ее независимых переменных). При внешних воздействиях через теплоту и работу система смещается в пространстве состояний по разным траекториям.

Если при переходе между двумя произвольными состояниями системы изменение значения какой-либо термодинамической функции системы не зависит от траектории (пути) перехода между ними в пространстве состояний, то эта функция является **функцией состояния системы**, ее дифференциал является полным дифференциалом, а сама функция рассматривается как **термодинамический потенциал**. Таким образом, понятия функция состояния и термодинамический потенциал тождественны.

В методе термодинамических потенциалов вводятся и используются различные **экстенсивные** термодинамические функции состояния. Они также (каждая по своему) характеризуют конкретное состояние системы а их изменения при переходе от одного состояния к другому не зависят от пути процесса. Таким образом они являются **термодинамическими потенциалами**.

Рассматриваемым далее термодинамическим потенциалам присвоены специальные названия: энтальпия, H («теплосодержание»), функция Гельмгольца, F («свободная энергия Гельмгольца»), функция Гиббса, G («свободная энтальпия» или «свободная энергия Гиббса»), Ω (омега-потенциал), $L = TS$ («связанная энергия»).

Все названия, взятые в кавычки, являются неточными и отчасти дезориентирующими. Эти названия – след попыток придания этим термодинамическим функциям относительно простого физического смысла. Они удаются лишь иногда, но в общем случае следует признать их неудачу.

В термодинамике иногда используют еще и другие термодинамические функции, более удобные в определенных обстоятельствах (например, потенциалы Массье и Планка). Все эти термодинамические потенциалы произведены от перечисленных выше обычных экстенсивов и интенсивов и так или иначе связаны друг с другом.

Не следует удивляться неясности физического смысла этих величин.

Их можно рассматривать и просто как специальные функции, удобные для рассмотрения конкретных термодинамических процессов. (Использование специальных функций, сложных по смыслу, обычно для математики и математической физики).

Поиск их конкретного «физического смысла» как весьма общих и абстрактных величин как правило не приводит к достаточной ясности.

При рассмотрении этих термодинамических функций в определенных координатах их изменения становятся мерой способности системы совершать один или несколько видов работы и становятся **рабочими** функциями. По существу в этом и состоит основной смысл их введения.

Отметим, что все это прекрасно понимал Гиббс. Он и не пытался придать этим функциям «физический смысл» (см. его высказывание, приведенное во введении). Недаром Гиббс говорил, что «математика – это язык». Поэтому и перевод с этого языка на другие, менее формальные, всегда связан с определенными потерями. Почти все «вульгарные» названия функций появились после Гиббса.

1.4. Первый закон термодинамики для закрытой системы. Некоторые термодинамические потенциалы

Внутренняя энергия системы, U , важная из ее термодинамических функций. Она подчиняется общеизвестному закону сохранения: «Энергия, существующая в различных формах, может

* Потенциал в математике и в термодинамике является обобщением понятия «потенциал» в механике и относится к скалярным функциям нескольких переменных специфического вида, конечное изменение которых не зависит от пути изменения. Изменение этой функции происходит под действием нескольких обобщенных сил, под которыми понимаются все частные производные обобщенного потенциала. Объем является лишь одной из переменных функции, давление – лишь одной из обобщенных сил и механическая работа системы связана лишь с изменением этой переменной. Химический потенциал в этом смысле также является одной из обобщенных сил, совершающей свой специфический вид работы. Понятие градиента в математическом смысле также является более общим, чем в механике.

переходить из одной части пространства в другую, от одного тела к другому и из одной формы существования в другую, но при этом общее ее количество сохраняется неизменным». Поэтому ее изменение в закрытой системе, целиком определяется балансом между приходом извне и уходом вовне. Никаких внутренних источников и стоков энергии в закрытой системе нет. Ее изменение при переходе от одного состояния системы к другому не зависит от пути перехода. Поэтому она должна рассматриваться как один из термодинамических потенциалов.

Первый закон термодинамики это закон сохранения энергии, представленный в специфической для термодинамики форме. Он использует понятия «теплота» и «работа», существовавшие и в обиходе и в науке задолго до возникновения понятия «энергия».

Закрытая система может отдавать и получать теплоту, совершать и служить объектом совершения работы. В результате в закрытой системе изменяется нечто, называемое энергией. Теперь мы знаем, что и работа, и теплота – это разные способы отвода и подвода энергии к системе

При этом изменяются и параметры состояния системы – температура, давление, объем, энтропия. Эти параметры взаимосвязаны. Можно показать, что закрытая система вполне характеризуется любыми двумя из них (имеет две степени свободы). Позднее мы увидим, что и закрытая система характеризуется химическими потенциалами.

В общей форме 1-й закон для закрытой системы может быть представлен в виде уравнения баланса энергии, U , теплоты, Q , и разных видов работы, A_i :

$$\Delta U = Q + \sum_i A_i \quad (1)$$

В дифференциальной форме это уравнение наиболее точно записывается как

$$dU = \delta Q + \sum_i \delta A_i \quad (2)$$

Символ δ означает, что элементарные теплота и работа сами по себе никак не характеризуют систему и изменение ее состояния. Они характеризуют лишь малые **внешние воздействия** (тепловое и рабочее) на систему (или самой системы на ее окружение). Эти совместные воздействия по-разному смещают состояние системы в пространстве состояний- по разным траекториям. – в соответствии с конкретным характером и величиной всех воздействий. Они характеризуют лишь величину воздействия, которое по-разному отражается на свойствах системы в зависимости от характера осуществляемого процесса («функция процесса»).

Это и отражено заменой обычного символа дифференциала d , характеризующего изменение собственного свойства системы, на символ δ , характеризующего воздействие (иногда вместо δ используется перечеркнутый сверху символ дифференциала).

Отдаваемая или получаемая системой теплота и затрачиваемая или получаемая работа на разных стадиях процесса определяют конкретный путь системы в пространстве ее состояний.

Сама величина малого изменения внутренней энергии в результате этих воздействий характеризуется символом d , характеризующему полный дифференциал.

Любое изменение внутренней энергии определяется только конечным и начальным состояниями системы (до и после воздействия) при любом пути перехода между ними.

Таким образом, суммарный баланс всех видов работы и теплоты (величин, определяющих путь процесса), сводится к изменению внутренней энергии, не зависящему от пути и определяемому только начальным и конечным состоянием системы.

Изначально в термодинамике рассматривалась и чаще всего рассматривается самая простая термомеханическая система, получающая или отдающая тепло и производящая только механическую работу изменения объема системы*.

$$dU = \delta Q - PdV \quad (3)$$

Существенно, что теплота и работа здесь по-прежнему выступают как некие не связанные с состоянием системы – не экстенсивные и не интенсивные – величины.

* Здесь и далее рассматривается только простейший случай всесторонней деформации, характерной для флюидных систем. В случае твердых тел механическая работа деформации описывается значительно сложнее – через величины, используемые в теории упругости, как это описано в книге Гиббса.

В этой записи неудобно то, что знак δ в выражении для механической работы исчез и о нем следует помнить. Впрочем, это относится и ко всем другим возможным конкретным вариантам записи 1-го закона, конкретизирующим разные виды работы.

По традиции механическая работа обычно записывается в уравнении со знаком плюс, когда система выполняет работу, *увеличивая свой объем* (при этом энергия системы убывает). Все же остальные величины A_i – работы различных других конкретных физических сил и теплота, Q – считаются положительными, когда теплота доставляется в систему и когда работа выполняется над системой. Поэтому в уравнении (3) теплота и механическая работа имеют разные знаки. Эта установившаяся традиция не согласуется с однажды уже принятыми международными рекомендациями [9]. Величина dV в уравнении (3) положительна, когда система увеличивает объем и совершает работу, и отрицательна, когда объем системы уменьшается и над ней совершается работа.

Важно, что в этом уравнении под давлением P (записываемом без индекса) всегда понимается давление вне системы, P_{ext} :

$$\delta A_{\text{mech}} = -P_{\text{ext}} dV, \quad (4)$$

При отсутствии внешнего давления система не производит никакой механической работы. Лишь в случае механического равновесия между внешней и внутренней средой и его очень медленного обратимого (квазиравновесного) сдвига давление, P , понимают как статическую силу т.е. одновременно как давление вне системы и в системе*. Поэтому, в записи уравнения 1-го закона в форме уравнения (3) фактически объединены два варианта уравнения

$$dU = \delta Q - P_{\text{ext}} dV \quad (5)$$

при отсутствии механического равновесия системы и внешней среды (необратимый процесс), и

$$dU = \delta Q - PdV \quad (6)$$

для обратимого процесса расширения – сжатия системы.

Элементарная теплота связана с относительно легко измеримой экстенсивной характеристикой самой системы – теплоемкостью, C , характеризующей способность системы изменять свою температуру при подводе или отводе теплоты в произвольном процессе, смещающем в пространстве состояний

$$C = \frac{\delta Q}{dT}; \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (7)$$

При этом теплоемкость, хотя она и зависит от конкретного способа проведения процесса, является индивидуальным свойством системы.

Естественно, что в общем случае и сама теплоемкость системы в любом ее конкретном состоянии, как и затраченная на изменение температуры теплота, не является определенной характеристикой состояния и существенно зависит от характера процесса, т.е. пути в пространстве состояний, проходящего через конкретное состояние системы. Так, теплоемкость системы в изотермическом процессе бесконечно велика, а в адиабатическом процессе, естественно, – равна нулю. Обычно рассматриваются теплоемкости для двух видов процессов теплообмена – при постоянном объеме (C_V) и при постоянном давлении (C_P) в системе. Эти варианты теплоемкости, по-разному зависящие от температуры и рассматриваемые как материальные коэффициенты системы, обычно используются в термодинамике.

Механическая работа сжатия – расширения связана с давлением в системе и с объемом, как аргументом

$$\delta A = -P(V, T) dV, \quad A = - \int_{V_1}^{V_2} P(V, T) dV. \quad (8)$$

Оба приведенных интеграла – теплота и работа – в существенной степени зависят от вида процесса, т.е. от формы пути системы при переходе от состояния 1 к состоянию 2.

* Не следует путать давление в системе с другой термодинамической величиной p , называемой «внутренним давлением», имеющей совсем иной смысл.

Итак, в обычной (простейшей) форме 1-й закон термодинамики рассматривает баланс энергии в закрытой нагруженной (находящейся под внешним давлением) системе, когда она получает и отдает энергию «через тепло» и через механическую работу расширения–сжатия системы.

В случае обратимого процесса выражение для механической работы может быть преобразовано и представлено в форме

$$PdV = d(PV) - VdP. \quad (9)$$

Тогда 1-й закон может быть представлен как

$$dU = \delta Q + d(-PV) + VdP, \quad (10)$$

Здесь механическая работа уже представлена двумя членами $d(-PV)$ и VdP *.

Все механические величины в этих уравнениях относятся к самой системе – это ее внутренние параметры. Очевидно, что сжатие или расширение системы, особенно в обратимых процессах, связано с макроскопическими упругими свойствами системы и с вкладом упругих сил в общую энергию системы.

Таким образом, механический процесс сжатия – расширения в равновесной термодинамической системе одновременно проявляется в трех формах:

1) Механическая работа изменения объема (PdV), где сила P – основная причина механического процесса.

2) Изменение $d(-PV)$ некоторой новой функции – произведения ($-PV$). (Вследствие существования уравнения состояния, связывающего давление с температурой и объемом эта величина также как и энергия оказывается функцией состояния системы, т.е. одним из ее термодинамических потенциалов).

3) В форме работы компрессии, W

$$\delta W = (VdP), \text{ где } V = V(P, T). \quad (11)$$

Потенциал ($-PV$) не имеет определенного названия. В статистической физике его называют Ω (*омега*)-потенциалом, в физике близкую, но «нормированную» величину (PV/RT) называют функцией сжимаемости. Исходя из существа дела, его можно назвать и механическим (пневмомеханическим) или упругим потенциалом. По существу это потенциал упругих сил системы, определяющих реакцию системы на внешнее механическое воздействие. Эта величина может изменяться при одновременном изменении объема и давления, только при изменении объема, если процесс идет при постоянном давлении, и только при изменении давления, если процесс идет при постоянном объеме.

В Разделе 1.8 будет обсуждена традиционная рабочая ($P-V$) диаграмма термодинамической системы, отражающая все рассмотренные характеристики процесса изменения объема и производимой при этом работы.

Для газов произведение (PV) – положительная переменная величина, сохраняющая смысл и в условиях, когда $P \rightarrow 0$, а $V \rightarrow \infty$ (при сильном разрежении). По мере разрежения оно асимптотически стремится к величине nRT (к значению произведения PV для идеального газа). Слабо сжимаемые твердые тела и жидкости (по крайней мере *нелетучие*) могут существовать и при $P = 0$ (ненагруженное извне тело сохраняет определенный объем за счет сил когезии). При этом они лишь несколько «расширены». Но произведение PV при этом становится равным нулю (независимо от температуры). Более того, в растянутых внешними силами жидкостях или твердых телах (по-прежнему сохраняющих свой объем за счет не преодоленных сил когезии) эта величина меняет знак.

Попутно заметим, что в технической термодинамике разность значений величин (PV) для некоторой массы движущейся жидкости или газа, характеризующих ее до и после входа в некоторое сужение потока, называется «работой проталкивания». Такая же трактовка может быть сохранена и в общей термодинамике. Так для произвольного обратимого процесса в системе с начальными значениями параметров P_1, T_1 и конечными P_2, T_2 значение разности

* Здесь проведено преобразование, распространяющее известную формулу дифференциала произведения двух переменных u и v : $d(uv) = vdu + udv$ на функцию многих переменных. Оно может быть применено к одному или к нескольким членам суммы произведений вида udv , образующей уравнение 1-го закона и может быть применено к составляющим рассматриваемых далее фундаментальных уравнений. Его общий смысл (преобразование Лежандра) определяется в дифференциальной геометрии.

$$\Delta PV = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (12)$$

может формально рассматриваться как работа выталкивания всей массы системы постоянным давлением P_1 из всего объема V_1 в другой объем V_2 , находящийся под постоянным давлением P_2 . Переход системы от одного значения этого потенциала к другому при изменении ее состояния фактически эквивалентен «проталкиванию» некой массы m из одного участка потока в другой.

Работа компрессии W может осуществляться и без совершения механической работы (работы переноса) в процессах при постоянном объеме – при теплообмене (нагрев или охлаждение системы), химической реакции или при введении вещества в систему (уже в открытой системе). Оба вида работы всегда сопровождаются и изменением потенциала ($-PV$) системы.

В термодинамике результаты формального преобразования Лежандра приводят к важным величинам, имеющим самостоятельное значение и в разных ситуациях более или менее удобным для описания системы.

Уравнение (11) полезно записать в форме

$$dH = \delta Q + VdP, \quad (13)$$

где
$$H = U - (-PV) = U + PV. \quad (14)$$

Так вводится другая важная термодинамическая функция – **энтальпия**. Как разность двух термодинамических потенциалов она также является термодинамическим потенциалом. Для закрытой системы, имеющей две степени свободы, она также является функцией от двух переменных состояния. Эта функция широко используется для описания процессов при постоянном давлении, в которых не производится механическая работа компрессии. В этом случае, как это следует из 1-го закона, изменение энтальпии связано только с теплотой

$$dH = \delta Q \quad \text{и} \quad \Delta H = Q. \quad (15)$$

Тогда энтальпия однозначно сопоставляется с теплотой и тепловыми эффектами процессов при постоянном давлении. В этих условиях ее изменение в закрытой системе однозначно связано с поступлением энергии или потерей энергии системой только в форме теплоты. Ее часто, хотя и не точно, называют «теплосодержанием». Гиббс же более осторожно назвал энтальпию тепловой функцией при постоянном давлении.

Таким образом, только в связи с 1-м законом термодинамики помимо внутренней энергии, U , вводятся еще два термодинамических потенциала – омега-потенциал ($-PV$) и энтальпия, $H = U + PV$.

В приведенном здесь общем определении понятия «энтальпия» не просто найти «физический смысл». Она обычно рассматривается лишь как некий удобный для определенных задач термодинамический потенциал.

Второе из уравнений (15) должно рассматриваться как форма записи 1-го закона для частного случая изобарического процесса:

$$\Delta U = Q - P\Delta V. \quad (16)$$

Здесь система, приобретая энергию в форме тепла, одновременно теряет ее, совершая работу в изобарических условиях.

Очевидно, что в более сложных случаях, когда система может совершать и другие виды работы, обозначенные ранее как A_i , в уравнение 1-го закона вводятся «дополнительные» члены – формальные аналоги механической работы, записываемые как произведения соответствующей обобщенной силы (обобщенного потенциала) p_i на приращение соответствующего ей экстенсива E_i : $p_i dE_i$.

И здесь всегда может быть использовано преобразование

$$p_i dE = d(p_i E_i) - E_i dp_i, \quad (17)$$

после которого производимая силой работа выражается через приращение соответствующего термодинамического потенциала и через работу изменения этой физической силы (некую «работу компрессии»). Интегрируя общее выражение для работы, представленной в форме уравнения (15) находим

$$\int_A^B p_i dE_i = \int_A^B d(p_i E_i) - \int_A^B E_i dp_i = [p_i(B)E_i(B) - p_i(A)E_i(A)] - \int_A^B E_i dp_i \quad (18)$$

Если оба вида работы в вышеприведенных формулах существенно зависят от пути процесса перехода от A к B , то разность величин в квадратных скобках от этого пути не зависит.

Это объясняет причину того, что все произведения вида $p_i E_i$ и любые линейные комбинации таких величин также являются термодинамическими потенциалами.

Конечно, эти величины должны иметь размерность энергии, как и оба вида работы.

Тогда 1-й закон термодинамики в обобщенной интегральной форме может быть записан как

$$\Delta U = Q - \int_A^B P dV + \sum_A^B \int p_i dE_i \quad (19)$$

или после преобразования как

$$\Delta U = Q + \Delta(-PV) + \int_A^B V dP + \sum \Delta(p_i E_i) - \sum_A^B \int E_i dp_i \quad (20)$$

Очевидно, что в сложных ситуациях, когда используется общее уравнение (19), могут быть введены многочисленные аналоги обычной энтальпии – варианты «обобщенной энтальпии». Однако, в отличие от «механической» энтальпии, все остальные потенциалы в «обобщенную энтальпию» входят с естественным знаком минус.

1.5. Некоторые замечания по поводу стандартного представления первого закона и энтальпии

В общую запись уравнения (1) теплота входит со знаком плюс – также как и все формы работы. Однако в дальнейшем одна из таких форм – механическая работа записывается со знаком минус. Эту особенность записи исторически связана с теорией устройств, выполняющих механическую работу за счет нагрева рабочего тела (паровых машин). Поэтому термодинамическая запись первого закона, как уравнения баланса энергии, изначально дается для случая, когда энергия в форме тепла поступает в систему, а через механическую работу уходит из нее. Поэтому в стандартной записи этого закона механическая работа выделена из общей суммы и ей присвоен отрицательный знак. В традиционной записи 1-го закона все члены правой части рассматриваются как «прибыль», и лишь механическая работа – как «убыль».

Отсюда возникает ряд неудобств, которые мы здесь сразу перечислим и на которые далее уже не будем обращать внимания:

1) Во всех фундаментальных уравнениях термодинамики, описывающих внутреннее состояние системы, те члены, которые относятся к механической работе и соответствующей ей работе компрессии, всегда отличаются по знаку от других членов.

2) Во всех приводимых далее определениях давления (через характеристические функции) перед давлением стоит знак минус.

3) В приведенном выше определении механического или омега-потенциала стоит знак минус перед PV , а в определениях энтальпии, а далее и свободной энтальпии (свободной энергии Гиббса), перед членом PV стоит знак плюс. Далее мы увидим, что знак плюс перед сходным членом появляется и в определении химического потенциала.

4) Знак минус у Ω -потенциала сохраняется и далее в «интегральном» представлении внутренней энергии через сумму отдельных потенциалов (см **Раздел 1.14**) (у единственного из членов суммы).

Все эти особенности – следствие выбора знака минус только для механической работы. Введенный по традиции, этот знак постоянно преследует нас в термодинамических формулах. К сожалению, все это не облегчает понимание термодинамики*.

* Заметим, что в статистической работе Гиббса все виды работы, производимые системой над внешней средой (в том числе и механическая), введены в уравнение баланса энергии со знаком минус. Тогда знак минус в термодинамических определениях должен присутствовать у всех потенциалов системы кроме температуры

Если бы уравнения баланса были составлены однотипно для всех составляющих энергетического баланса, включая теплоту, то знаки всех потенциалов в их термодинамических определениях были бы одинаковы. В этом случае и их знак в определении всех видов энтальпии – обычной и обобщенных – был бы одинаков.

Полезно обсудить и иную возможность описания механической работы и учета роли давления в законах термодинамики – по крайней мере, для тел в конденсированных состояниях. Это вариант описания работы деформации для всесторонне деформируемых упругих тел, кратко упоминаемый в книге [9]. По существу он является простейшим вариантом описания, используемого в термодинамике упруго деформируемых тел, основы которой также заложены Гиббсом.

Традиционное описание существенно изменится, если мы введем в формулу для работы и в уравнения 1-го закона и других законов термодинамики вместо объема, V , другую переменную $(V - V_0)$, где V_0 – объем ненагруженной системы, т.е. системы, **не находящейся** под давлением, и запишем работу как $Pd(V - V_0)$ (со знаком плюс). Очевидно, что сама величина работы от этого не изменится. Понять смысл этой замены можно из механической аналогии с изначально свободной ненапряженной пружиной длиной l_0 . Над пружиной может совершаться механическая работа разных знаков – работа сжатия и растяжения. При этом пружина накапливает потенциальную упругую энергию сжатия и растяжения разных знаков относительно нулевого уровня несжатой пружины. И твердые тела, и жидкости сжимаемы, хотя и с большим трудом. Эти тела могут быть сжаты (при положительном давлении) и растянуты (отрицательное давление), а также могут находиться и в ненагруженном состоянии. Для них вполне справедлива аналогия с пружиной. Для твердых или жидких тел V_0 – это вполне определенная величина, которая может быть найдена из эксперимента или рассчитана.

Здесь неудобно лишь то, что для газов $V_0 = +\infty$, хотя величина $PV_0 = 0 \cdot \infty$ имеет определенное значение, равное nRT . Поэтому удобнее принять за V_0 для всех тел их объем при стандартной нагрузке на систему – при стандартном наружном давлении, например, при 1 атм. (Такой подход обычен для описания всех потенциальных сил, например, для описания силы тяжести, которая отсчитывается от ее значения на уровне моря). Тогда система под давлением в 1 атм. может условно считаться «ненагруженной» или стандартно нагруженной. Каждый, кто имел дело с велосипедным насосом, знает, что такое сжатое и разреженное состояния газа, усилия какого направления надо прилагать при их создании в полости насоса при обычном давлении.

При выборе переменной $(V - V_0)$ вместо V устраняются рассмотренные выше неудобства. При сжатии (приложении нагрузки и совершении работы) первоначально ненагруженной системы переменная $(V - V_0)$ отрицательна и увеличивается по абсолютной величине. При расширении уже нагруженной системы эта величина увеличивается, оставаясь отрицательной, приближаясь к нулю.

При расширении (растяжении) ненагруженной системы разность $(V - V_0)$ становится положительной. Тогда и работа сжатия – растяжения в уравнении 1-го закона принимает тот же знак, что и у других видов работы. Все эти виды работы также отсчитываются от условного или реального нуля и в общем смысле оказываются аналогами растяжения пружины. При новом выборе переменной потенциал $(-PV)$ переходит в потенциал $-P(V - V_0)$ и для давлений выше стандартного оказывается положительной величиной. Смысл этого потенциала, заменяющего обычный Ω -потенциал, также становится более определенным. Эта величина работы, произведенной постоянной нагрузкой приложенной к системе, находившейся ранее под стандартным давлением, до достижения равновесия с вызванными ею силами упругой деформации системы. Сказанное относится ко всем состояниям вещества, в том числе и к газам, и даже к идеальным газам. (Напомним читателю, что в физике упругость приписывается даже идеальному газу – например, при изучении скорости звука).

Теперь энтальпию можно было бы определить, например, как

$$H(T, P) = U(T, P) + \left\{ P \left[V(T, P) - V(T, P_0) \right] \right\} \quad (1)$$

При давлениях выше стандартного второе слагаемое энтальпии становится отрицательным, в растянутой же системе оно становится положительным. Такая трактовка не вносит принципиальных изменений в термодинамику, вполне согласуется с термодинамикой упругих систем и может распространяться на все термодинамические функции, включающие энтальпию, и в том числе на химические потенциалы.

Заметим, что М. А. Леонтовичем [11] предлагалась трактовка обычным образом определенной энтальпии как суммарной энергии некой «расширенной» системы, т.е. суммарной энергии сжа-

той системы и потенциальной энергии «гири, давящей на поршень» – формальный эквивалент внешней нагрузки.

Совершенно очевидно, что замена V на $V - V_0$ в принципе может быть распространена и на все характеристические функции, включающие величину PV , и, прежде всего, на свободную энтальпию Гиббса, а также на химический потенциал.

В дальнейшем мы приводим и используем традиционные термодинамические формулы, которые всегда можно переосмыслить, переходя к переменной $(V - V_0)$.

1.6. Второй закон термодинамики. Энтропия. Объединение двух законов термодинамики

1.6.1 Общие формулировки

Второй закон термодинамики имеет много различных по форме, но по существу эквивалентных формулировок, так или иначе характеризующих возможность превращения тепла в работу. Приведем важнейшие из них:

1. Превращение теплоты в работу возможно лишь при переходе тепла от более горячего (нагревателя) к более холодному (холодильнику). Без перепада температур получение работы за счет тепла невозможно («неосуществимость вечного двигателя 2-го рода»).

2. Невозможен самопроизвольный (т.е. без выполнения над системой каким-либо устройством работы) переход тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой».

3. При переносе тепла от более горячего тела (нагревателя) к более холодному (холодильнику) через любое устройство для получения работы (двигатель и его «рабочее тело») лишь только некоторая его часть, не большая некоторой максимальной величины, может быть использована для совершения работы («превращена в работу»). Эта максимальная величина (предельный коэффициент полезного действия тепла, η_{\max}) полностью определяется различием температур нагревателя и холодильника и не зависит от природы рабочего тела (двигателя), используемого для этого превращения (теорема Карно). Численное выражение теоремы Карно в современной форме дается формулой:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{Q_{\text{гор}}}{Q_{\text{хол}}} = 1 - \frac{T_{\text{гор}}}{T_{\text{хол}}}, \quad (1)$$

где $Q_{\text{гор}}$ – теплота, переданная наиболее горячим телом (нагревателем) рабочему телу двигателя, производящего работу; $Q_{\text{хол}}$ – теплота, переданная от рабочего тела наиболее холодному телу (холодильнику); $T_{\text{гор}}$ – абсолютная температура нагревателя; $T_{\text{хол}}$ – абсолютная температура холодильника. Из уравнения (1) следуют важнейшие предельные соотношения:

$$\frac{Q_{\text{гор}}}{T_{\text{гор}}} = \frac{Q_{\text{хол}}}{T_{\text{хол}}} \quad (2)$$

и в общем случае

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \dots = \frac{Q_T}{T} \quad (\text{для любых различающихся температур}). \quad (3)$$

В этих выражениях все теплоты относятся к изотермическим процессам, протекающим при значениях температуры T_1, T_2, \dots, T , поскольку считается, что теплота от нагревателя к холодильнику передается очень медленно и температура каждого из них при этом практически постоянна. Существуют и другие формулировки 2-го закона, использующие результаты и опыт применения вышеприведенных «первоначальных» формулировок.

1.6.2. Энтропия и ее свойства

Одним из важнейших следствий 2-го закона является доказательство того, что при поступлении в систему, находящуюся в произвольном термодинамическом состоянии, или при потере ею малой порции энергии в форме тепла происходит изменение некоей (ранее неизвестной) функции состояния системы – энтропии, S . Это установил Клаузиус, анализируя и развивая работу Карно. Энтропия – экстенсивная величина, сопряженная с соответствующим ей потенциалом – «термодинамической силой» – абсолютной температурой, T .

Состояние равновесия однородной закрытой термодинамической системы (в которой совершается лишь один вид работы – механическая работа) характеризуется, кроме внутренней энергии U и объема V (сопряженного с давлением), еще одним экстенсивом S (сопряженным с температурой).

Эта же величина как глобальная характеристика системы характеризует и неравновесную систему, во всех точках которой идут некие внутренние процессы – химические реакции, переход вещества из одной модификации в другую, процессы релаксации напряженного состояния. Тогда перечисленные параметры характеризуют систему на данной стадии приближения к равновесию.

Таким образом, энтропия как глобальная характеристика системы в целом относится и к термически и механически однородным неравновесным системам.

С другой стороны состояние и однородной и неоднородной систем характеризуется локальными характеристиками – интенсивами, являющимися характеристиками отдельных «физических точек» – достаточно малых областей неоднородных систем. Одним из них является плотность энтропии. Поэтому понятие «энтропия» может быть применено и к любой неоднородной неравновесной системе как целому.

Классическая термодинамика (термостатика) рассматривает и количественно описывает лишь обратимые процессы, высказывая лишь крайне общие суждения о необратимых процессах.

Обратимыми или квазистатическими процессами (фактически это одно и то же) в термодинамике, считаются макроскопические процессы перехода между любыми равновесными состояниями системы путем постепенного смещения состояния равновесия – под действием очень малых внешних воздействий, практически не выводящих ее из состояния равновесия. Это процессы, осуществляемые очень медленно («бесконечно медленно») при ничтожно малых перепадах потенциалов между системой и внешней средой (практически «безградиентно»). Такие процессы, конечно, реально не осуществимы и должны рассматриваться лишь как некий предел, к которому стремятся реальные процессы, проводимые при конечных отклонениях системы от равновесия и конечных перепадах потенциалов,

Энтропия, как экстенсивная величина обладает свойством аддитивности – энтропия системы является суммой энтропии ее отдельных частей.

В обратимом процессе (и только в нем) между бесконечно малой теплотой, как внешним воздействием на систему, и бесконечно малым приращением энтропии, как функцией состояния системы, существует соответствие, определяемое температурой системы:

$$dS_e = \frac{1}{T} \delta Q_e. \quad (4)$$

Индексом «e» здесь отмечен равновесный характер процесса, точно определяющего изменение энтропии при передаче тепла. (В других разделах книги этот индекс опускается).

Коэффициент $(1/T)$ в этом равенстве фактически оказывается интегрирующим множителем, переводящим дифференциальное выражение, описывающее бесконечно малую теплоту, δQ , обратимого рабочего процесса, не являющееся полным дифференциалом, в полный (точный) дифференциал некоторой функции состояния-энтропии, dS (см. далее подробнее). С его помощью, подведенная или отведенная от системы в обратимом процессе теплота соотносится с изменением функции состояния системы-энтропии.

Итак, дифференциал энтропии, dS , является полным дифференциалом, а сама энтропия – функцией состояния.

Энтропия играет важнейшую роль в современной науке как универсальная термодинамическая характеристика всех макроскопических систем. Она может быть использована для описания простых закрытых систем как одна из двух независимых переменных вместо любой другой из перечисленных выше характеристик, что часто оказывается более удобным. Лишь с помощью энтропии в термодинамику вводятся важнейшие термодинамические потенциалы и фундаментальные уравнения закрытых и открытых систем. На свойствах энтропии основывается термодинамика неравновесных процессов.

В любом обратимом процессе, переводящем систему из состояния (1) в состояние (2), приращение энтропии определяется как интеграл

$$\Delta S_e = S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{(\delta Q)_e}{T} \quad (5)$$

При поступлении в систему или при потере ею конечной порции тепла, Q , происходит конечное изменение энтропии, определяемое выражением (5). При этом интеграл в уравнении (5) не зависит от пути интегрирования. Если состояния (1) и (2) в некотором конечном обратимом процессе совпадают (термодинамический цикл), то изменения энтропии системы не происходит.

В любом обратимом квазистатическом процессе подвода или отвода тепла величина ΔS в выражении (5) не зависит от пути перехода между состояниями 2 и 1, тогда как собственно теплота процесса

$$Q = \int_1^2 \delta Q \quad (6)$$

в разных процессах (проходящих через разные промежуточные состояния равновесия) различна (зависит от пути процесса). Таким образом, однозначной связи между изменением энтропии и введенным в систему (или отданным ею) теплом в общем случае нет. (Еще более неоднозначность связи энтропии и тепла проявляется в неравновесных переходах между состояниями системы).

Важным исключением является изотермический обратимый процесс, в котором

$$(\Delta S = Q_{изом}/T)_{T=const} \quad \text{и} \quad (Q_{изом} = T\Delta S)_T \quad (7)$$

Это лишь некий идеальный процесс постепенного сдвига равновесия в системе, находящейся в термостате, происходящий с выделением или поглощением теплоты при совершении работы. Реальные процессы в термостате могут быть лишь приближены к этому процессу. Здесь работа, выполняется системой (или над системой) при настолько интенсивном («мгновенном») отводе тепла в термостат (или его подводе из термостата), что температура системы в ходе процесса остается неизменной. При этом, в случае идеального газа, внутренняя энергия которого зависит только от температуры, вся совершаемая им работа «переводится в отдаваемую термостату теплоту» и сопровождается эквивалентным изменением энтропии системы при данной температуре T (интегрирующий множитель!), $\Delta S = Q/T$. В неидеальных системах часть работы затрачивается также и на преодоление сил когезии, характеризующихся «внутренним давлением» в системе.

В природе существуют изотермические процессы, не требующие искусственного термостатирования. Это фазовые переходы в гетерогенных (обычно двухфазных) системах, идущие при постоянной температуре обеих фаз за счет поступления тепла из внешней среды или выделения тепла во внешнюю среду до полного исчезновения одной из фаз. В них вся теплота затрачивается на изменение сил когезии в термодинамической системе и лишь совсем отчасти на совершение механической работы изменения объема

В адиабатном квазистатическом процессе (в *теплоизолированной* термодинамической системе!) при сдвиге равновесия в результате совершения работы энтропия системы остается неизменной, несмотря на то, что при этом изменяются внутренняя энергия, температура и объем системы:

$$\Delta S_{адиаб} = 0, S_{адиаб} = const. \quad (8)$$

Таким образом, обратимый адиабатный процесс является изоэнтропным, а адиабата является изоэнтропой.

Свойства адиабатических и изотермических систем оказываются ключом к наилучшему пониманию энтропии, как термодинамической величины (см. далее **Раздел 1.8**).

Понятие «энтропия» распространяется и на **необратимые** (реальные) процессы. Но об ее изменении в них в термостатике могут быть сделаны лишь самые общие выводы.

Клаузиус показал, что в исходно неравновесной изолированной системе (при полной изоляции от обмена энергией через работу и теплоту и от обмена массой с внешней средой) по мере приближения к состоянию равновесия энтропия системы увеличивается и достигает максимума* в этом состоянии. Отсюда возникла знаменитая, но считающаяся «чрезмерной», формулировка Клаузиуса: «Энтропия Вселенной стремится к максимуму».

Энтропия системы в необратимом адиабатном процессе (в котором тепло не поступает в систему, а работа, совершается не квазистатически) всегда увеличивается: ($dS > 0, \Delta S_{адиаб} > 0$)

* Это утверждение использовано Гиббсом как основа для вывода других, более удобных условий равновесия (см. раздел 1.7) и, в частности, для эквивалентного утверждения, которое может быть выражено столь же кратко: «Энергия системы с **постоянной энтропией** при приближении к состоянию равновесия уменьшается и в этом состоянии достигает минимума».

В любом необратимом процессе приращение энтропии больше, чем в обратимом процессе :

$$dS_{ne} > dS_e = \frac{(\delta Q)}{T} \quad (9)$$

(для одной и той же величины δQ).

Отсюда следует обычная краткая запись уравнения для энтропии в форме комбинации равенства (для квазистатических) и неравенства (для необратимых процессов):

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (10)$$

Для *необратимого* конечного перехода между различающимися состояниями 1 и 2

$$\Delta S_{ne} > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (11)$$

В случае необратимых процессов считается, что:

1) при введении в систему собственно тепла извне энтропия меняется лишь на величину

$$dS_{ext} = \delta Q_{ne} / T. \quad (12)$$

2) одновременно в системе дополнительно возникает энтропия dS_{int} и, следовательно,

$$dS = dS_{ext} + dS_{int}. \quad (13)$$

Таким образом, в ходе любого необратимого процесса в системе возникает не связанная с общим количеством переданного тепла энтропия S_{int} . При этом именно необратимость процесса оказывается причиной «возникновения энтропии» – тем большего, чем больше реальный необратимый процесс отличается от обратимого. В необратимых процессах диссипация энергии (как результат «обобщенного внутреннего трения»), в том числе и энергии, поступающей в форме тепла, отсутствующая в обратимых процессах, является внутренней причиной (источником) возникновения энтропии. Чисто формально можно считать, что при любом необратимом процессе в системе функционирует «распределенный по системе источник» энтропии, закрытый при равновесном процессе. Отсюда возникли термины, характеризующие свойства источника: «производство энтропии», «скорость возникновения энтропии», имеющие несколько условный характер.

Таким образом, 2-й закон термодинамики

1) Устанавливает существование энтропии – функции состояния системы, сопряженной с абсолютной температурой.

При одном и том же изменении внутренней энергии за счет работы и тепла в обратимом рабочем процессе энтропия неоднозначно связана с теплотой процесса. Переход от теплоты, как величины, связанной со способом осуществления процесса, к энтропии, как функции состояния системы осуществляется умножением выражения для элементарной теплоты, описывающего сдвиг равновесия в системе, на интегрирующий множитель ($1/T$), где T – абсолютная температура.

2) Устанавливает для обратимого процесса (осуществляемого и при наличии конечной разности температур среды и системы) неоднозначную связь энтропии с теплотой – энергией, передаваемой системе тепловым путем и меняющейся в ходе процесса, и с абсолютной температурой как характеристикой «качества тепла».

3) Устанавливает для обратимого изотермического процесса однозначное соответствие конечного приращения энтропии и тепла, отдаваемого термостату или получаемого от термостата. Это является следствием неизменности «качества тепла» в таком процессе.

4) Для необратимых процессов устанавливает «возникновение» дополнительного изменения энтропии, которое оценивается термодинамикой необратимых процессов. Это обусловлено диссипацией («рассеянием») – неким ухудшением качества энергии, передаваемой системе в форме теплоты, и ее способности совершать работу, в том числе и при самопроизвольном переходе ее от более нагретого к менее нагретому телу контактными (теплопроводность) или бесконтактными (через излучение) тепловым путем.

5) Самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к более горячему (и тем самым самопроизвольное «улучшение качества тепла») невозможен. Это осуществимо лишь при выполнении над системой макрофизической работы, в какой либо из ее форм, за счет этой работы.

б) В исходно неравновесной изолированной системе (в которую не поступают ни теплота, ни вещество, и которая не совершает никакой работы) в процессе самопроизвольного приближения к равновесию энтропия всегда увеличивается (возникновение энтропии!) и достигает максимума в конечном равновесном состоянии.

1.6.3. Объединение 1-го и 2-го законов (объединенный закон)

Оба закона термодинамики могут быть объединены путем подстановки в 1-й закон выражения, связывающего элементарную теплоту δQ и энтропию, и представлены в форме «объединенного закона» для любых (равновесных и неравновесных) процессов. Объединенный закон (с учетом выполнения разных видов работы) может быть представлен в основной форме:

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i^k p_i dE_i \quad (14)$$

и в ряде других форм, одну из которых можно записать сразу:

$$dH \leq TdS + VdP + \sum_i^k p_i dE_i \quad (15)$$

Остальные варианты мы запишем позже.

В этих формулах знак равенства относится только к обратимым процессам, а знак «меньше» – к необратимым процессам. Появление знака неравенства связано исключительно с энтропийным членом и вызвано «возникновением энтропии» в таких процессах. Существенно, что в общем случае для необратимых процессов в эти формулы входят значения температуры, давления и других потенциалов во внешней среде, т.е. фактически лишь на границе системы, поскольку при этом в системе отсутствует термическое и другие виды равновесия.

Важно, что внутренняя энергия системы, U – в уравнении (14) рассматривается исключительно как функция экстенсивных величин: энтропии, объема и других экстенсивов системы.

Энтальпия закрытой системы рассматривается как функция энтропии, давления и экстенсивных величин. В отличие от внутренней энергии среди независимых переменных энтальпии появилось давление – интенсивная величина и термодинамическая сила.

Для обратимых процессов произведение TdS может быть также преобразовано и представлено как

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (16)$$

Этим вводится новый термодинамический потенциал TS , также являющийся функцией состояния системы. В химической термодинамике его обычно называют «связанной энергией системы». Он редко рассматривается в классической термодинамике как самостоятельная величина, но с его участием образуются другие важнейшие и практически удобные термодинамические потенциалы системы (см. далее).

Заметим, что произведения TdS и SdT в равновесной системе можно рассматривать как некие аналоги понятий обычной работы и работы компрессии, связанных с потенциалом TS . При поступлении в закрытую систему энергии тепловым путем происходит взаимосвязанное изменение всех трех величин (наряду с изменением механического потенциала, механической работы и механической работы компрессии). Некоторые авторы идут на прямое применение к величине TdS термина «термическая или тепловая работа».

Считается, что термин работа здесь не совсем правомерен. «Термическая работа» как микрофизический процесс никогда не может быть полностью преобразована в другие виды работы, тогда как обратный процесс полного преобразования макрофизических форм в термическую как микрофизическую может быть осуществлен.

1.6.4. Энтропия как функция состояния (термодинамический потенциал) и теплота как функция процесса.

Возникновение большинства термодинамических потенциалов, как важнейшего аппарата термодинамики, стало возможным лишь после введения в термодинамику понятия «энтропия», как функции состояния или даже как самостоятельного термодинамического потенциала.

Мы уже знаем, что

1. Энтропия является функцией состояния и не зависит от пути перехода системы в данное состояние.

2. Энтропия определяется через элементарную теплоту процесса и температуру.

3. Температура оказывается интегрирующим множителем (точнее, делителем), «отображающим» теплоту в энтропию.

Остановимся здесь подробнее на смысле и обосновании этих утверждений.

Понятие об интегрирующем множителе происходит из математической теории дифференциальных уравнений 1-го порядка. В ней доказывается, что умножение дифференциального выражения (формы) вида

$$f_1(x, y)dx + f_2(x, y)dy, \quad (1)$$

не являющегося дифференциалом какой-либо функции, на некую функцию, $\mu(x, y)$, (интегрирующий множитель) переводит его в выражение, оказывающееся полным (точным) дифференциалом $d\varphi$ некоторой другой функции, $\varphi(x, y)$:

$$d\varphi(x, y) = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy. \quad (2)$$

Обобщение этой теории на функции трех и более переменных основано на теории дифференциальных форм Пфаффа [12], краткое изложение сути которой можно найти, например, в книге [13]. Интегрирующий множитель всегда существует в случае функций двух переменных, но может и не существовать для аналогичных выражений у функций трех и более переменных.

Проиллюстрируем сказанное на простейшем примере термодинамического описания идеального газа с постоянной теплоемкостью, для которого характерны следующие простые уравнения состояния:

$$\begin{aligned} dU &= C_v dT \quad (1\text{-е калорическое}); \\ u PV &= RT \quad (\text{термическое}). \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \delta A_{\text{мех}} = C_v dT + PdV = C_v (PdV + VdP)/R + PdV = \\ &= \frac{C_v + R}{R} PdV + \frac{C_v}{R} dP = \frac{C_p PdV + C_v VdP}{R} = T \left(C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Это выражение еще не является полным дифференциалом функции двух переменных, поскольку в нем содержится лишняя характеристика состояния – переменная $T = PV/R$. Очевидно, что (4) сводится к полному дифференциалу некоторой функции двух переменных – энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} = \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial P} dP \quad (5)$$

откуда следует, что

$$S = C_p \ln V + C_v \ln P + \text{Const}, \quad (6)$$

(Здесь это уравнение записано через переменные рабочей диаграммы идеального газа P и V . Оно легко сводится к уравнениям для энтропии идеального газа в переменных V и T , приводимым далее в этой главе).

Даже в этом простом случае теплота перехода между двумя состояниями 1 и 2 оказывается зависящей от пути перехода:

$$Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C(V, T) dT = \int_{S_1}^{S_2} T dS(V, T) = \int_{V_1}^{V_2} C_p T \frac{dV}{V} + \int_{P_1}^{P_2} C_v T \frac{dP}{P}. \quad (7)$$

Результат интегрирования исходного выражения для элементарной теплоты здесь зависит от формы рабочей диаграммы (рабочий процесс) и от взаимосвязи переменных T , P и V , определяемой термическим уравнением состояния системы.

Напомним, что отношение элементарного приращения теплоты к приращению температуры

$$C(V, T) = \frac{\delta Q}{dT}; \quad dS = \frac{C(V, T)dT}{T}$$

является определением теплоемкости системы для произвольного процесса.

Но даже для идеальных газов в более общем случае, когда $C_v = f(T)$ и $U = U(T)$, дело обстоит сложнее. Еще сложнее ситуация в реальных системах, где

$$\delta Q = dU - \delta A_{\text{мех}} = dU(V, T) + P(V, T)dV. \quad (8)$$

Входящие в уравнение (8) (1-й закон термодинамики) величины определяются далеко не всегда известными уравнениями состояния, а само выражение не является полным дифференциалом.

Однако, второй закон термодинамики утверждает, что и в общем случае – в реальных системах именно температура всегда оказывается интегрирующим множителем для элементарной теплоты (в том числе и в любых сложных системах, в которых совершаются разные виды работ) сводящим выражение (8) к дифференциалу энтропии. Энтропия является универсальным свойством всех термодинамических систем.

В связи со сказанным следует упомянуть о еще одной, принадлежащей Каратеодори, абстрактно-математической формулировке 2-го закона термодинамики: «В окрестности любого произвольно выбранного состояния равновесной термодинамической системы существуют состояния, недостижимые адиабатическим путем» (принцип адиабатической недостижимости). Она получена на основании общих математических свойств теплоты, работы и уравнения 1-го закона, как дифференциальной формы Пфаффа.

Считают, что эта формулировка реально означает, что адиабаты, проходящие через любые, даже самые близкие точки пространства состояний равновесной термодинамической системы не пересекаются [13]. На наш взгляд это утверждение естественно следует из факта неизменности энтропии системы в адиабатическом процессе.

Прямым следствием введения энтропии, как термодинамической функции состояния системы, является само уравнение «объединенного закона», объединяющего оба начала термодинамики, и возникновение из этого уравнения важнейших термодинамических потенциалов системы, включающих величины U и S . Как мы уже видели ранее, при постоянстве объема или давления в системе обе эти термодинамические функции определяются связью теплоемкости и температуры.

Таким образом, теоретическое описание теплоемкости и других первичных материальных коэффициентов может рассматриваться как исходный материал для построения термодинамических функций системы. Поэтому так и важна теория теплоемкости. Термодинамические потенциалы в «свернутой» форме содержат первичную информацию, заключенную в калорических и термических свойствах системы.

В случае открытой системы с переменной массой в результате обобщения термодинамических функций закрытой системы и установления связи этих обобщенных функции с изменяющимся составом системы (см. **Раздел 1.23**) возникает химический потенциал, как характеристика системы, определяющая ее реакцию на изменение состава, как «термодинамическая сила» определяющая максимальную работу изменения состава – химическую работу. Специально отметим, что химические потенциалы (как аддитивные вклады в свободную энтальпию) являются характеристиками состояния любой материальной системы, независимо от того, является ли она открытой или закрытой. В равновесной закрытой системе без химических реакций они вообще не проявляются, в системе же, состоящей из химически взаимодействующих веществ, они проявляют себя лишь при смещении состояния равновесия вследствие изменения температуры и давления. Они начинают работать при открытии системы и изменении ее состава (при вводе и выводе вещества), или при нарушении в ней химического равновесия.

Уравнения (7) и (8) описывают теплоту процесса в системе исключительно с точки зрения изменения внутренних свойств системы в обратимом процессе (формально отвлекаясь от ее взаимодействия с окружением). Далее мы увидим, что фундаментальные уравнения Гиббса описывают систему именно через внутренние свойства.

В соответствии с уравнением (8) элементарная теплота, δQ , процесса в закрытой системе рассматривается как разность бесконечно малых приращений двух термодинамических величин – внутренней энергии и механической работы, описываемых через две независимые переменные состояния, например, через величины V и T : $U = U(V, T)$ и $P = P(V, T)$. Обе эти величины определяются для любой конкретной точки в плоскости координат V и T как функции этой точки (функции состояния) и в том числе – для всех точек линии конкретного термодинамического процесса в (V, T) – плоскости. Таким

образом, это разность приращений двух величин – внутренней энергии и механической работы, различающаяся для любых пар бесконечно близких точек плоскости и специально рассматриваемая для пар точек, находящихся на линии термодинамического процесса.

При этом мы знаем, что приращение энергии – это величина, являющаяся полным дифференциалом, тогда как элементарная механическая работа PdV полным дифференциалом не является, и, более того, функция $P(V,T)$ не является частной производной какой-либо функции переменных V и T .

Поэтому и элементарная теплота как разность этих приращений не является полным дифференциалом какой-то функции. Применение интегрирующего множителя (температура) позволяет преобразовать выражение для элементарной теплоты – в приращение $dS(V,T)$ некоторой «новой», ранее неизвестной характеристики пространства состояний – энтропии $S(V,T)$, которое является *полным дифференциалом*. Так вводится энтропия как функция состояния, а, следовательно, и как некоторый термодинамический потенциал

Таким образом, мы имеем три эквивалентных выражения для теплоты конкретного обратимого термодинамического процесса, определяющего путь между двумя состояниями 1 и 2:

$$Q = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 (dU + PdV) = \int_1^2 C(V,T)dT = \int_1^2 TdS.$$

Далее будет показано, что все сказанное здесь о теплоте вполне может быть распространено и на открытую систему, пространство состояний которой является более сложным и включает координаты состава системы. Здесь в число независимых переменных кроме величин V и T добавляются и числа молей компонентов. Теплота и здесь определяется для конкретного пути системы в этом – более сложном пространстве.

1.7. Диаграммы состояния газов в закрытых системах

Из уравнения объединенного закона и других фундаментальных уравнений следует, что термодинамическое состояние закрытой системы вполне характеризуется двумя независимыми переменными состояния – двумя степенями свободы. (С наибольшей очевидностью это видно из локального описания системы, рассматриваемого в последних разделах **Главы 1**). Выбор этих переменных в принципе произволен. Так или иначе, через любые две из этих переменных могут быть более или менее сложным образом найдены и другие параметры системы.

Важнейшими и наиболее часто употребляемыми диаграммами состояния являются рабочая и тепловая (энтропийная) диаграммы.

Для понимания и сопоставления этих диаграмм можно исходить из уравнений объединенного закона в двух формах:

$$dU = TdS - PdV; \quad dF = -SdT - PdV \quad (1)$$

Очевидно, что существует необходимость в уравнениях состояния: $P = P(T, V)$ и $T = T(S, V)$ или, по крайней мере, в одном из них.

Графические описания этих уравнений требуют трехмерных диаграмм. Соответствующие им двумерные диаграммы должны рассматриваться как проекции «пути процесса» в трехмерном пространстве на соответствующую координатную плоскость.

В термодинамике издавна рассматриваются именно двумерные диаграммы:

$$P = P(V) \quad (2) \quad \text{и} \quad T = T(S) \quad (3)$$

С их помощью описываются важнейшие термодинамические характеристики процессов передачи энергии – работа и теплота, и рассматриваются принципы работы различных двигателей и компрессоров. Переменные этих уравнений сопряжены. Переменные уравнения (2) – это переменные механической работы, переменные уравнения (3) – это тепловые или энтропийные переменные.

Параметры V в уравнении (2) и S в уравнении (3) рассматриваются как независимые переменные и их задание или изменение в ходе процесса определяет характер кривых, описывающих рабочий процесс.

Рабочая диаграмма газа графически описывает зависимость (2), характеризующую одновременное изменение сопряженных координат механической работы P и V в ходе рабочего процесса, осуществляемого в том или ином рабочем устройстве (двигателе или компрессоре).

Полезно сначала рассмотреть некоторые общие локальные свойства таких диаграмм. Их общая теория для устойчивых, неустойчивых и безразличных состояний дана Гиббсом в его работе: «Графические методы в термодинамике флюидных систем».

Через любую точку O поля рабочей диаграммы (рис. 1.7.1), отражающую произвольное состояние газа в системе, могут быть проведены линии конкретных процессов, образующие «веер кривых» в окрестности точки O . Они и характеризуют важнейшие локальные особенности рабочей диаграммы.

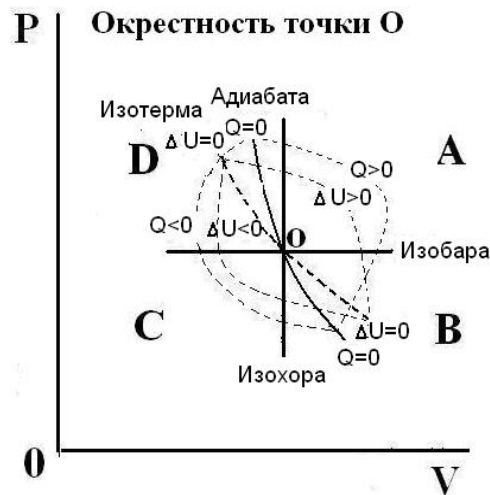


Рис. 1.7.1. Расположение кривых типичных термодинамических процессов (веер кривых) в окрестности произвольной точки O рабочей (P - V) диаграммы для газа

Взаимно перпендикулярные прямые линии: 1) изобара, $P = \text{const}$ (линия, параллельная оси абсцисс) и 2) изохора, $V = \text{const}$ (линия параллельная оси ординат) делят окрестность точки O на четыре сектора: А, В, С и D.

Взаимное расположение линий определяется свойствами рабочего тела, а именно тем, увеличивается ли давление в системе, заключенной в постоянный объем при нагревании (обычный случай) или уменьшается (более редкий случай). В обычном, всегда наблюдаемом для газов, секторы А и С – характеризуют неустойчивые или даже неосуществимые состояния газа (увеличение давления при расширении газа и уменьшение давления при уменьшении объема газа). Секторы В и D характеризуют устойчивые осуществимые состояния газа.

В них расположены 3) изотерма (линия постоянства «свободного» параметра, $T = \text{const}$), и 4) адиабата (линия постоянства параметра S) – кривые, различающиеся по относительному расположению.

Адиабата – более крутая линия, чем изотерма. В секторе D она проходит выше изотермы, а в секторе В – ниже изотермы.

Изотерма – пограничная кривая. Все процессы, характеризуемые участками кривых, проходящими через O выше изотермы, характеризуются возрастанием температуры и внутренней энергии газа при увеличении давления.

Участки кривых, проходящие под изотермой – характеризуют процессы с уменьшением температуры и внутренней энергии газа, процессы под изотермой – уменьшением температуры и внутренней энергии газа с давлением.

Остальные кривые, проходящие через O – это политропы. Свойства политропных процессов зависят от расположения кривых относительно изобар и изотерм.

Площадь снизу, заключенная между небольшим участком кривой процесса и осью ординат (объемов) – характеризует работу процесса: $\delta A = -PdV$ и Площадь слева, между участком кривой и осью абсцисс, отражает элементарную работу компрессии $\delta W = VdP$. (Разность этих площадей равна величине $d(PV)$).

На рис. 1.7.2 представлена характерная рабочая диаграмма процесса перехода между двумя состояниями 1 и 2. По разному пронумерованные части ограничиваемой ей площади имеют различный термодинамический смысл. Так механическая работа процесса сжатия газа

$$A_{1,2, мех} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -(1 + 2) \text{ определяется площадью, ограниченной конечным участком кривой процесса и осью абсцисс (давлений).}$$

Работа процесса расширения – та же площадь, но с положительным знаком.

Аналогично – площадь слева от кривой процесса характеризует работу компрессии

$$W_{1,2, мех} = \int_{P_1}^{P_2} V dP = - \int_{P_2}^{P_1} V dP = (2 + 4) \cdot \text{Очевидна зависимость этих площадей от формы пути процесса.}$$

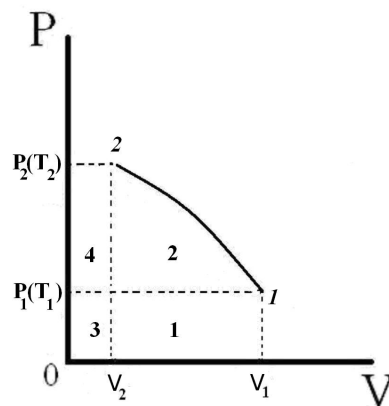


Рис. 1.7.2. Кривая произвольного процесса на рабочей (P–V) диаграмме

Наиболее просты уравнения механической работы изобарного процесса сжатия – расширения $A_{мех} = \pm P_1(V_2 - V_1)$, $W = 0$ и изохорного процесса компрессии $A = 0$ и $W = V_2(P_2 - P_1)$, происходящего при изменении температуры системы, замкнутой в ячейке постоянного объема V_2 .

Рассмотренная выше диаграмма описывает процессы в закрытой системе, содержащей определенное число молей компонента, n .

Можно представить, что закрытая сейчас система, ранее была открытой и образовалась, путем введения газа через вентиль. Очевидно, что «работа, совершаемая при создании» рассматриваемой закрытой изобарической системы (работа введения n молей газа в систему под поршень с постоянной нагрузкой P) равна просто PV . Работа же вытеснения газа из системы равна $-PV$. Это позволяет понять смысл одного из потенциалов системы, потенциала ($-PV$).

При увеличении или уменьшении в ходе создания системы числа молей газа на dn молей, совершается элементарная работа ($Pv \cdot dn$) или ($-Pv \cdot dn$), где v – мольный объем газа при давлении P . (Именно величина Pv является одной из составляющих химического потенциала чистого вещества).

$$\text{Работа ввода-вывода } n \text{ молей вещества равна } \pm \int_0^n Pv dn = \pm PV \cdot$$

Тепловая (энтропийная) диаграмма Бельцера – Гиббса рассматривает взаимосвязь термических координат системы T и S . Локальные свойства этой диаграммы характеризуются своим веером кривых (рис. 1.7.3). Здесь уже взаимно перпендикулярные изотерма и адиабата (изоэнтропа) делят окрестность точки 0 на четыре сектора. В том же обычном случае устойчивые состояния системы размещаются в секторах А и С. В них же проходят изохора и изобара, причем изохора идет круче изобары. Произвольные кривые, проходящие через точку 0 в этих же секторах – это политропы. Площади под каждой из этих кривых соответствуют элементарной теплоте обратимого процесса $\delta Q = TdS$. Площади слева от каждой из этих кривых отображают величину $\delta Q' = SdT$ (элементарную «теплоту компрессии»). Знак теплоты определяется направлением изменения энтропии – ее увеличением (+) или уменьшением (–) в ходе процесса.

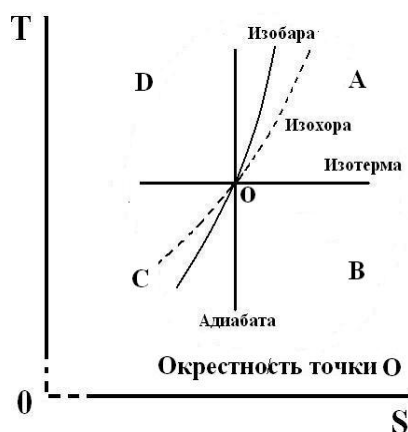


Рис. 1.7.3. Расположение кривых типичных термодинамических процессов (вектор кривых) в окрестности произвольной точки O на тепловой (энтропийной) диаграмме для газа.

Сама энтропийная диаграмма произвольного конечного процесса перехода от состояния 1 к состоянию 2 представлена на рис. 1.8.4. Теплота такого обратимого процесса (площадь под кривой) равна $Q = \int_1^2 T ds$. «Теплота компрессии» того же процесса (площадь слева от кривой) равна $Q' = -\int_1^2 s dT$. Теплота изоэнтропного процесса, естественно, равна нулю. Очевидно, что теплота изотермического процесса равна разности $(TS_2 - TS_1) = T(S_2 - S_1)$. Все это относится к процессам в закрытой системе.

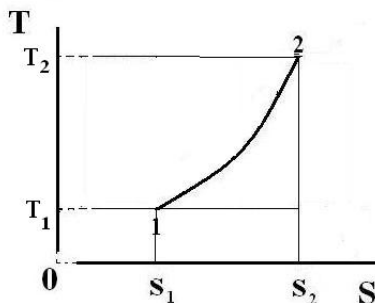


Рис. 1.7.4. Кривая произвольного термодинамического процесса на тепловой (энтропийной) диаграмме Бельцера – Гиббса и тепловые характеристики процесса.

В открытой системе в ходе ее создания в изотермических условиях, путем введения n молей вещества в систему, создаются и ее энтропия S и потенциал TS («связанная энергия»). При изменении в ходе такого процесса числа молей системы на величину dn потенциал TS меняется на величину $Ts \cdot dn$ (s – энтропия одного моля вещества).

1.8. О термодинамической («макрофизической») интерпретации энтропии

Энтропия как функция состояния вводится в термодинамику через теплоту и температуру.

Приведенное ранее обычное ее «математическое» определение как интеграла от некоего неполного дифференциала, умноженного на интегрирующий множитель, недостаточно прозрачно. Существует и более простое и ясное определение, от которого фактически приходят к традиционному.

Пространство состояний системы может быть представлено как совокупность изолиний, не пересекающихся друг с другом – через совокупности изотерм, изобар, изохор, адиабат и т.п.

Каждая изолиния – это совокупность точек пространства, обладающих неким одинаковым свойством, каждая точка пространства – это пересечение изолиний разного вида.

Адиабата по определению – изолиния состояний системы, переход между которыми осуществляется без подвода или отвода тепла. Это совокупность всех возможных состояний, достижимых из произвольно выбранного состояния закрытой системы, после ее теплоизоляции. До появления 2-го закона термодинамики не была известна характеристика собственно состояния системы, характеризующая эту изолинию и остающаяся неизменной во всех точках адиабаты. Не было понятно, существует ли такое свойство вообще.

В результате анализа знаменитого цикла Карно, состоящего из двух изотерм и двух адиабат, проходящих через две разные точки рабочей ($P-V$) диаграммы системы, было строго доказано, что параметром адиабаты является ранее неизвестная величина – энтропия.

Напомним, что переход между двумя любыми состояниями системы, лежащими на одной изотерме, характеризуется изотермической теплотой. Для осуществления такого перехода система должна быть помещена в термостат, работающий как холодильник при нагреве и как нагреватель при охлаждении системы. Изотермическая теплота – это «скрытая» теплота, отдаваемая системой термостату (как холодильнику) или получаемая им от термостата (как нагревателя) в процессе обратимого изотермического перехода («вдоль изотермы») от одного состояния к другому. Этот переход осуществляется в результате совершения системой или над системой работы. Переход между разными состояниями, лежащими на общей изотерме, но на разных адиабатах характеризуется разными значениями изотермических теплот.

Переходы по разным изотермам между состояниями, лежащими на одних и тех же адиабатах, характеризуются большей теплотой при больших температурах.

Путем анализа цикла Карно было строго доказано, что для всех изотерм, пересекающих две конкретные адиабаты, отношение изотермической теплоты перехода к абсолютной температуре одинаково.

«Приведенная изотермическая теплота», т.е. теплота перехода между адиабатами 1 и 2 по произвольной изотерме, разделенная на абсолютную температуру перехода, не зависит от температуры («температуры изотермы») и определяется лишь выбором самих адиабат 1 и 2. Из этого следует, что она является разностью значений общей характеристики каждой из адиабат, которая и была названа Клаузиусом энтропией.

$$\frac{(Q_{1,2})_T}{T} = \Delta S_{1,2} \neq f(T). \quad (1)$$

Все состояния, принадлежащие одной адиабате и характеризующиеся разными значениями внутренней энергии, температуры, давления и объема системы, обладают одинаковой энтропией. Введение в систему или отвод от нее (при выполнении над системой работы) изотермической теплоты (при заданной температуре термостата) смещает состояние системы вдоль изотермы от одной адиабаты к другой и изменяет энтропию системы. (Отсюда же следует важный вывод, не следующий с очевидностью из исходного определения адиабаты: адиабаты системы не пересекаются).

Энтропия – это термодинамическая характеристика состояния системы, не изменяющаяся в квазистатических рабочих процессах в теплоизолированной системе. Адиабата оказывается изоэнтропой, а уравнение (1) является наиболее простым определением энтропии.

Если энтропию для какого-либо состояния, лежащего на одной из адиабат системы, пусть на адиабате 1, принять за условный ноль, то выражение (1) окажется определением энтропии в произвольном состоянии 2 через изотермическую теплоту перехода и абсолютную температуру для любой изотермы, пересекающей адиабаты 1 и 2. Очевидно, что реальные значения энтропии в состоянии, выбранном за условный ноль различны для разных систем. При отсчете от условного нуля энтропия может иметь и разные знаки.

Энтропия, отсчитанная от условного стандартного состояния, это «частное от деления изотермической теплоты перехода по произвольной изотерме между адиабатой, на которой лежит стандартное состояние системы, и адиабатой рассматриваемого состояния на абсолютную температуру изотермы перехода (т.е. теплота перехода между адиабатами, приходящаяся на 1 градус температуры изотермы).

Абсолютная же энтропия – характеристика состояния системы, отсчитанная от состояния системы с нулевой энтропией (при абсолютном нуле температуры) может быть только положительной величиной (конечно определяемой с некоторой неточностью). Она рассчитывается из экспериментальных данных при температурах, достаточно близких к абсолютному нулю.

Абсолютная температура как «потенциал интенсивности» – характеристика энергии системы, и в том числе- энергии передаваемой в изотермическом процессе системе из термостата или системой термостату в *форме тепла*. Здесь она оказывается и интенсивной характеристикой тепла. Деление на температуру масштабирует изотермическую теплоту, приводя ее к общей характеристике адиабаты – энтропии.

Из сравнения приведенного определения энтропии (1) с традиционным определением энтропии следует, что

$$S_2 - S_1 = \frac{(Q_{1,2})_T}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (2)$$

Продемонстрируем справедливость этого утверждения.

Для двух очень близких адиабат уравнение (1) может быть записано как

$$\frac{\delta(Q_{1,2})_T}{T} = dS. \quad (3)$$

Рассмотрим квазистатический (обратимый) переход между двумя различными состояниями системы 1 и 2 по любому произвольному пути между ними. Для описания этого перехода в принципе могут использоваться рассмотренные выше обычная рабочая, $P-V$, тепловая, $T-S$, так же как и другие варианты диаграмм состояния закрытых систем. Между всеми диаграммами существует однозначное соответствие.

Для понимания энтропии наиболее удобна $T-S$ диаграмма Бельцера – Гиббса, рассматривающую температуру как функцию энтропии. На ней адиабаты всех точек пространства состояний отражены параллельными вертикальными прямыми, а изотермы – параллельными горизонтальными прямыми.

Представим (рис. 1.8.1) в этих координатах переход между двумя произвольно выбранными состояниями 1 и 2 по некоторому произвольному пути 1–2, для которого обычным образом – в форме интеграла $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ определена энтропия. При этом переходе система проходит множество последовательных состояний принадлежащих этому пути. Каждое из них принадлежит конкретной адиабате и конкретной изотерме системы, характеризуется всеми переменными состояния, а на $T-S$ диаграмме – температурой и энтропией.

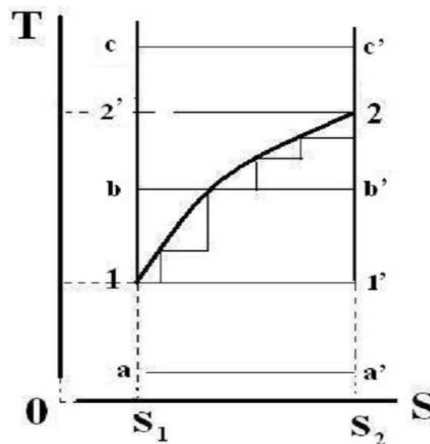


Рис. 1.8.1. Эквиэнтропийные варианты термодинамических процессов перехода между состояниями 1 и 2 на диаграмме Бельцера – Гиббса.

Рассмотрим теперь другие варианты перехода между состояниями 1 и 2. Заменяем рассматриваемый путь одним из двух «полуциклов» 1–2'–2 или 1–1'–2, состоящих из отрезков адиабат 1–2' или 1'–2, и отрезков изотерм 1–1' или 2'–2. Оба полуцикла в совокупности образуют цикл Карно.

На адиабатических участках такого пути величины энтропии, S_1 и S_2 , постоянны и неизменны. Изменение же энтропии на участках разных изотерм однозначно связано с величинами изотермических теплот процессов перехода по отрезкам изотерм $Q_{2',2}$ и $Q_{1,1'}$ и с температурой изотермы:

$$1) (Q_{2,2})_{T_2} = T_2(S_2 - S_1); \quad 2) (Q_{1,1'})_{T_1} = T_1(S_2 - S_1).$$

Изотермическая теплота каждого из процессов, а, следовательно, и теплота перехода для каждого полуцикла равна «площади соответствующего полуцикла», т.е. площади прямоугольника под отрезком изотермы, ограниченной этим отрезком, адиабатами его концов и осью абсцисс (осью энтропии).

Нетрудно понять, что аналогичное равенство может быть записано и для отрезка изотермы любого другого пути между состояниями 1 и 2, состоящего из двух отрезков адиабат, принадлежащих адиабатам 1 и 2 и одного отрезка изотермы, лежащего между этими адиабатами. Это могут быть ломаные $1-b'-2$, $1-c'-2$, $1-a'-2$. и т.п. с отрезком изотермы для любой абсолютной температуры T в интервале от 0 до ∞ .

Переход между состояниями 1 и 2 может быть усложнен. Например, он может быть ломаной кривой, состоящей из ряда изотермических участков, соединяющих различные адиабаты, расположенные между адиабатами 1 и 2, также изображенной на рис. 1.7.1. (Естественно, что для осуществления перехода по каждому из ее изотермических участков мысленно подразумевается свой индивидуальный термостат).

Интеграл по произвольному пути между состояниями 1 и 2 в традиционном определении приращения энтропии (а по существу и собственно энтропии) в уравнении (3) может рассматриваться как предел суммы всех соотнесенных с абсолютной температурой элементарных теплот изотермических участков ломаной кривой, состоящей из множества малых звеньев – *элементарных полуциклов*.

Каждому элементарному полуциклу соответствует своя элементарная теплота изотермического перехода между адиабатами и своя температура этого перехода. Это вполне соответствует традиционному определению элементарного приращения энтропии: $dS = \frac{\delta Q}{T}$. При этом различие между

элементарными теплотами δQ произвольного и изотермического процессов считается не существенным. (По существу все это отражает известную возможность описания любого термодинамического цикла через совокупность множества элементарных циклов Карно).

Выражение энтропии через теплоту перехода между адиабатами является с точки зрения термодинамики наиболее простым и полностью универсальным.

Конечно, и это, более простое по смыслу определение энтропии через теплоту является косвенным. Таким же было бы, например, и косвенное определение приращения объема, через работу изобарного процесса:

$$\Delta V = \frac{-A_{isob}}{P} = \frac{P\Delta V}{P},$$

если бы мы могли измерять только работу, а не объем.

Действительно, энтропия всегда рассчитывается по другим термодинамическим свойствам, а не измеряется непосредственно и считается исключительно расчетной величиной, что часто вызывает непонимание.

В физике существует много других, непосредственно не определяемых в эксперименте, «чисто расчетных» макроскопических величин, характеризующих различные виды и свойства термодинамических систем. Все они связаны с конкретными физическими моделями систем и с конкретными особенностями поведения их веществ, характеризуют их *специальные* свойства. Энтропия же, как термодинамическая величина универсальна и относится ко всем макроскопическим системам. Она почти столь же универсальна и поэтому столь же абстрактна, как и энергия.

Частными вариантами пути интегрирования элементарной теплоты являются интегрирование по изохоре или изобаре (если состояния 1 и 2 лежат на какой-либо из этих изолиний) или поочередное интегрирование по участкам этих изолиний. Для каждого из таких участков существуют выражения, определяющие элементарную теплоту через измеримые материальные коэффициенты – теплоемкости при постоянном объеме или при постоянном давлении. Так для изобары справедливо

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = C_p dT; \quad (4)$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \quad (5)$$

Для изохоры

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT; \quad (6)$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}. \quad (7)$$

Для перехода по любой изотерме теплоемкость системы $C_T = \infty$. Поэтому здесь определение энтропии через теплоемкость становится не только неопределенным, но и бессмысленным.

Однако элементарная теплота изотермического перехода, а, следовательно, и энтропия могут быть описаны и рассчитаны через другие материальные коэффициенты. Так уравнение 1-го закона для изотермического процесса

$$(dU = \delta Q - PdV)_{T=const}$$

можно записать как

$$\delta Q_{T=const} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = (P_{int} + P)dV = l dV; \quad l = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T; \quad Q_{1,2} = \int_1^2 l dV; \quad (8)$$

где l – материальный коэффициент – теплота изотермического расширения системы. Одна из его составляющих, P_{int} или π – внутреннее давление системы, через которое описывается изменение внутренней энергии в изотермическом процессе. Это непосредственно измеримая (хотя и весьма трудно) или рассчитываемая из совокупности измеримых материальных коэффициентов величина. Для конденсированных тел она намного превосходит другую составляющую, P (при обычных давлениях). Для газов при обычных давлениях эта составляющая мала и равна нулю для идеального газа.

Отсюда следует, что

$$dS(V)_{T=const} = \frac{l}{T} dV = \frac{\pi + P}{T} dV; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{l}{T} = \frac{\pi + P}{T} \quad (9)$$

$$[S(V_2) - S(V_1)]_T = \frac{1}{T} (\Delta U_{1,2} - A) = \frac{1}{T} \int_1^2 [(\pi + P) dV]_T \quad (10)$$

На наш взгляд, именно это выражение яснее всего отражает непосредственную связь энтропии с физически «ощутимыми» («более ощутимыми», чем изотермическая теплота) измеримыми макрофизическими свойствами системы.

Из уравнения (10) очевидно, что ни изотермическая теплота, ни энтропия **реальной** системы не могут быть выражены только через механическую работу $\int_1^2 P(V) dV$, изотермического процесса (с

помощью того или иного уравнения состояния). Это возможно лишь для идеального газа с не взаимодействующими молекулами. В реальной системе производимая над изотермической системой механическая работа расходуется не только на изотермическую теплоту (и, соответственно, на изменение энтропии), но и на изменение потенциальной энергии взаимодействия частиц системы (энергии когезии). Последнее выражено в удобной форме некой скрытой, «внутренней работы» изотермического процесса, связанной с величиной внутреннего давления $\pi(V)_T$. Так в известной модели уравнения состояния реального газа Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

где a и b – коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса и $\pi = a/V^2$, работа изотермического процесса определяется выражением

$$A = \int_{V_1}^{V_2} (PdV)_T = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = Q_{1,2} - \Delta U_{1,2}; \quad (T = const). \quad (11)$$

Его члены отдельно-отдельности описывают оба вклада в реальную работу системы.

Изменение энтропии изотермического перехода здесь описывается выражением

$$S_2(V_2, T) - S_1(V_1, T) = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}. \quad (12)$$

От выражения энтропии через внутреннее давление можно перейти к выражениям для энтропии и через другие материальные коэффициенты системы, например, через изохорический коэффициент изменения давления, β_V :

$$S_2(V_2, T) - S_1(V_1, T) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\beta_V}{P} dV \quad (13)$$

Энтропия может быть выражена также и через теплоту изотермического возрастания давления, h (отрицательная величина)

$$\delta Q(T, P) = h dP; \quad dS = \frac{h}{T} dP; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{h}{T}; \quad (14)$$

или через коэффициент термического расширения при постоянном давлении:

$$S_2(P_2, T) - S_1(P_1, T) = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = - \int_1^2 V \alpha_P dP = \frac{Q_{1,2}}{T}. \quad (15)$$

Приведем также важные уравнения для всех адиабат реальных систем:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + C_V dT = 0. \quad (16)$$

Отсюда следует определение материального коэффициента α_s – изоэнтропического коэффициента объемного расширения:

$$\alpha_s = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \frac{C_V}{V(\pi + P)} \quad (17)$$

Существуют и более общие выражения, связывающие энтропию с теплотой, разной для процессов, в которых контролируются две разные переменные состояния закрытой системы – т.е. обе ее степени свободы.

Так при описании через переменные состояния T и V

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + C_V dT \right\} \quad (18)$$

Сходное выражение, использующее иные термодинамические коэффициенты, может быть записано и при описании системы через переменные T и P .

Крайне интересен вопрос об абсолютных значениях термодинамических функций и, прежде всего, энтропии. Этот вопрос связан с третьим законом термодинамики, к которому мы обратимся позднее. Тем не менее уместно рассмотреть возникающие проблемы именно в связи с тепловой диаграммой. Заметим, что на ней отсутствует третья ось координат – ось давлений, о существовании которой следует помнить. Абсолютная температура отсчитывается от принципиально недостижимого состояния «абсолютного нуля» температуры, к которому можно лишь приблизиться на малое расстояние. Таким образом, на энтропийной диаграмме существует «основное состояние» системы, характеризующее нулевыми значениями абсолютной температуры, энтропии, давления и некоторым конкретным, положительным «нулевым» объемом, которое в принципе недостижимо и к которому можно лишь приблизиться. Третий закон термодинамики утверждает, что в основном состоянии энтропия вещества, находящегося **в равновесной форме идеального кристалла**, равна нулю. От этого нуля и отсчитывается абсолютная энтропия S при ее обычном определении через интегрирующий множитель.

Как и все состояния системы, основное состояние расположено на пересечении собственных (основных) адиабаты ($S = 0$) и изотермы ($T = 0$). На T – S диаграмме основное состояние – это начало координат. Считается, что это **основное квантовое состояние** вещества. При этом вещества в со-

стоянии термодинамического равновесия должны существовать **в форме идеального кристалла** (при нулевом давлении). Тем не менее известно исключение-гелий переходит из жидкого состояния в твердое лишь при давлении существенно отличном от нуля (энергия его нулевых колебаний в основном состоянии слишком велика для перехода в кристаллическое состояние). Таким образом его энтропия в основном состоянии не должна быть равной нулю.

С другой стороны энтропия может отсчитываться и от нулевой адиабаты (ось ординат) на которой должны лежать все гипотетические безэнтропийные состояния системы. О реальном существовании таких состояний практически ничего не известно. Однако, в астрофизике рассматриваются именно безэнтропийные состояния звездного вещества, существующие при очень высоких температурах и при огромных давлениях.

Тогда энтропия для ненулевой температуры T должна определяться и через гипотетическую теплоту перехода $Q_{(0,X)_T} = TS$ по изотерме от нулевой адиабаты к адиабате рассматриваемого состояния X :

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{(0,X)_T}}{T}.$$

Тогда и входящая в термодинамические уравнения величина вводимого далее потенциала $L = TS$ («связанной энергии») также приобретает смысл абсолютной характеристики состояния системы. Это «абсолютная теплота изотермического перехода» от нулевой адиабаты к адиабате рассматриваемого состояния при температуре T . Мы увидим, что функция L входит в той или иной форме в выражения для важнейших термодинамических потенциалов, и в выражения для химических потенциалов.

Конечно, метод стандартизации – выбор удобного состояния системы за условный нуль – позволяет (с существенными издержками) отойти от проблем, связанных с физикой недостижимого абсолютного нуля (или от проблемы неопределенных констант интегрирования термодинамических функций по Гиббсу). Однако, это не может ослабить нашего интереса к этим фундаментальным проблемам.

1.9. Свободная энергия и свободная энтальпия – некоторые другие важнейшие потенциалы закрытой системы

И внутренняя энергия, и энтропия являются функциями состояния закрытой системы и могут рассматриваться как функции ее интенсивных параметров состояния – температуры и давления.

Объединенное уравнение двух законов для простейшего случая только механической работы может быть записано для квазистатического обратимого процесса, как

$$dU(T, P) = TdS(T, P) - PdV(T, P). \quad (1)$$

Один или оба члена правой части могут быть преобразованы. Тогда уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} dU &= d(TS) - SdT - PdV, \\ dU &= d(TS) - SdT - d(PV) + VdP. \end{aligned} \quad (2)$$

Очевидно, что U , TS и PV в закрытой системе являются функциями состояния системы, т.е. термодинамическими потенциалами. Сбрав термодинамические потенциалы в левой части уравнений, приходим к выражениям

$$\begin{aligned} dF &= d(U - TS) = -SdT - PdV, \\ dG &= d(U - TS + PV) = -SdT + VdP. \end{aligned} \quad (3)$$

Очевидно, что и левые и правые части уравнений – полные дифференциалы некоторых новых функций состояния, F и G , также являющихся термодинамическими потенциалами. Функцию

$$F = U - TS \quad (4)$$

называют изохорным (изотермическим изохорным) потенциалом. Однако, её наиболее широко используемое название – «свободная энергия Гельмгольца» или просто «свободная энергия».

Функция

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - TS \quad (5)$$

получила названия изобарного (изотермического изобарного) потенциала. Но гораздо шире используются названия «свободная энергия (Гиббса)» или «свободная энтальпия».*

В общем случае (и для обратимых и для необратимых процессов) уравнения (3) должны быть записаны как

$$\begin{aligned} dF &\leq -SdT - PdV, \\ dG &\leq -SdT + VdP. \end{aligned} \quad (6)$$

Для изотермического процесса

$$dF \leq -PdV, \quad dG \leq VdP. \quad (7)$$

Для изотермического процесса ($T = \text{const}$)

$$(dF \leq 0)_T \quad (8)$$

и для изотермического и одновременно изобарического процесса (T и $P = \text{const}$)

$$(dG \leq 0)_{T,P}. \quad (9)$$

Это означает, что в условиях наложенных ограничений функции F и G в состоянии равновесия по отношению к ближайшим к ней неравновесным состояниям принимают наименьшее (минимальное) значение.

Далее эти уравнения будут записаны для более общего случая, когда, кроме механической работы, совершаются другие виды работы, и будет введено понятие полезной работы.

Очевидно, что уравнения (6) и (7), записанные для обратимого квазистатического процесса, могут быть проинтегрированы между двумя состояниями системы с разными температурой и давлением

$$\begin{aligned} \Delta F &= F(V_2, T_2) - F(V_1, T_1) = -\int_1^2 SdT - \int_1^2 PdV, \\ \Delta G &= G(P_2, T_2) - G(P_1, T_1) = -\int_1^2 SdT + \int_1^2 VdP. \end{aligned} \quad (10)$$

Очевидно, что интегралы в этих уравнениях могут быть вычислены, если известны уравнения состояния: 1) $P = P(T, V)$ или $V = V(T, P)$ и 2) $S = S(T, V)$ или $S = S(T, P)$. Очевидно, что

$$\Delta F \leq -\int_1^2 SdT \text{ для изохорического, и } \Delta G \leq -\int_1^2 SdT \text{ для изобарического процессов.} \quad (11)$$

Из сказанного следует, что свободная энтальпия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца для закрытой системы (в том числе, и для системы, состоящей из одного моля чистого вещества) – функции, позволяющие применить объединенный закон и описать закрытую систему в удобных для практики переменных (T, V) , и еще более удобных (T, P) .

Мы еще неоднократно будем рассматривать эти важные функции.

Далее для открытых систем будет показано, что для системы, состоящей из чистого вещества, свободная энтальпия Гиббса одного моля чистого вещества рассматривается как его химический потенциал, а рассмотренная выше величина ΔG , рассчитанная на 1 моль вещества для двух разных состояний 1 и 2, является разностью химических потенциалов чистого вещества

$$\Delta G_m = G_m(2) - G_m(1) = \mu(2) - \mu(1) \quad (12)$$

в этих состояниях. Обо всем этом следует вспомнить при рассмотрении описания модели идеального газа по Гиббсу (как наглядной иллюстрации применения термодинамики Гиббса), для которой выбраны (как известные) простейшие уравнения состояния вещества.

* Ни одно из названий этих термодинамических функций не принадлежит Гиббсу. Все они являются результатом трудного освоения термодинамики Гиббса последующими поколениями ученых.

Введение этих потенциалов по существу является основным зерном метода термодинамических потенциалов Массье – Гиббса. Очевидно, что оно не было бы возможным без предварительного введения в термодинамику энтропии.

1.10. Понятие характеристической функции. Характеристические функции закрытой системы. Две силовые и тепловая функции по Гиббсу

Для полного термодинамического описания равновесной системы и описания ее изменений при сдвиге равновесия вполне достаточно объединенного закона, рассматривающего внутреннюю энергию как функцию энтропии и объема как независимых переменных состояния: $U = U(S, V)$. Остальные (зависимые) переменные состояния (T и P) могут быть определены из этого закона с помощью операции дифференцирования:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (1)$$

Можно показать, что и остальные термодинамические свойства системы также могут быть определены через производные этой же функции более высокого порядка. Таким образом, внутренняя энергия, U , как функция независимых переменных S и V , полностью описывает и характеризует термодинамическую систему только через ее производные, и, следовательно, является характеристической функцией термодинамической системы при ее описании в характеристических переменных внутренней энергии S и V .

Однако, энтропия, как переменная описания внутренней энергии, неудобна для практики. Другие же уравнения (также по своему полезные), описывающие U в других независимых переменных, например, $U = f(T, V)$ или $U = f(T, P)$, не позволяют описать систему через имеющие простой термодинамический смысл производные.

Массье [14] первым понял, что для того, чтобы охарактеризовать систему в других независимых переменных, требуется преобразовать объединенный закон и перейти к другим термодинамическим потенциалам. Именно как характеристические функции, полностью описывающие систему в их собственных – характеристических (естественных) независимых переменных и возникли многочисленные термодинамические потенциалы, играющие важнейшую роль в термодинамике и статистической механике. По существу именно в этом и состоит их реальное значение. Отсюда и возник метод термодинамических потенциалов, блестяще развитый Гиббсом, и по существу ставший основным методом термодинамики. Таким образом, проблема наиболее полного и наиболее простого и удобного описания системы решается путем использования термодинамических потенциалов как характеристических функций.

Термодинамический потенциал (как функция состояния), через который и через производные которого по естественным для него независимым переменным полностью описываются все термодинамические свойства системы, является характеристической функцией. Любой из термодинамических потенциалов при его описании через естественный для него минимальный набор переменных состояния становится характеристической функцией. Таким образом, характеристичность – это свойство конкретной совокупности потенциала и переменных его описания.

Дифференцирование характеристической функции по ее независимым переменным позволяет найти все характеристики состояния системы и тем самым полностью описать термодинамическую систему.

Ранее для закрытой термодинамической системы были получены четыре важнейшие фундаментальные уравнения, использующие четыре наиболее удобные потенциала именно как характеристические функции. Таким образом, объединенное уравнение двух законов термодинамики

$$dU = TdS - PdV \quad (2)$$

(основное фундаментальное уравнение) было преобразовано и представлено в следующих конкретных формах:

$$dH = TdS + VdP ; \quad (3)$$

$$dF = -SdT - PdV ; \quad (4)$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (5)$$

Внутренняя энергия, $U = U(S, V)$ – характеристическая функция двух экстенсивных переменных S и V . Энтальпия, $H = H(S, P)$ – функция естественных для нее переменных S и P , свободная энергия Гельмгольца, $F = F(T, V)$ – естественных переменных T и V , свободная энтальпия Гиббса, $G = G(T, P)$ – характеристическая функция в переменных T и P . Существенно, что при переходе от внутренней энергии к свободной энтальпии мы перешли от описания системы исключительно через экстенсивные переменные к описанию исключительно через интенсивные величины. Формальная связь четырех характеристических функций друг с другом отражена известной схемой рис. 1.10. 1

Связь же самих характеристических функций с их естественными переменными отражается мнемонической схемой (рис. 1.10.2)

H			
U		PV	
TS	F	PV	
TS	G		

Рис. 1.10.1. Соотношения между основными термодинамическими потенциалами (формальная диаграмма).

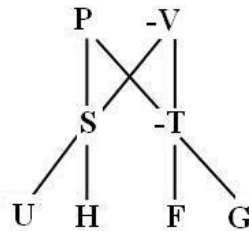


Рис. 1.10.2. Термодинамические потенциалы закрытых систем и их естественные переменные (мнемоническая диаграмма)

Заметим, что описание систем через выше приведенные характеристические функции не является единственно возможным. На самом деле любая из экстенсивных переменных величин системы (находящихся на одной общей линии последней схемы) может рассматриваться как независимая переменная и характеристическая функция от остальных переменных триады.

Далее мы увидим, что в термодинамике необратимых процессов предпочитают использовать как характеристическую функцию энтропию, S , и записывают основное фундаментальное уравнение как функцию внутренней энергии и объема:

$$dS = (1 / T)dU + (P / T)dV. \quad (6)$$

При таком подходе изменяются и коэффициенты характеристической функции, при этом по-прежнему оказывающиеся потенциалами интенсивности. При необходимости можно рассмотреть и уравнение

$$dS = (1 / T)dH - (V / T)dP. \quad (7)$$

Обратимся теперь к важным свойствам некоторых из рассмотренных характеристических функций закрытых систем, не связанных со свойством характеристичности.

Ранее отмечалось, что энтальпия это тепловая функция при постоянном давлении. Вновь обращаясь к записи 1-го закона для закрытой системы в форме

$$\Delta U = Q + \sum_i A_i,$$

замечаем, что в обратимом адиабатическом процессе изменение внутренней энергии обусловлено только производимой над системой (или самой системой) работой в любых ее формах:

$$(\Delta U = A_{mech})_S \text{ и в общем случае } (\Delta U = \sum_i A_i)_S \quad (8)$$

Поскольку в обратимом адиабатическом процессе энтропия системы не изменяется, Гиббс назвал внутреннюю энергию силовой функцией при постоянной энтропии.

С другой стороны, уравнение 1-го закона можно записать и как

$$\Delta U - Q = \sum_i A_i.$$

Для обратимого процесса в изотермических условиях $Q = T\Delta S$ и, следовательно, в этом случае

$$(\Delta F = \sum_i A_i)_T. \quad (9)$$

Поэтому Гиббс назвал свободную энергию (Гельмгольца) силовой функцией при постоянной температуре.

1.11. Фундаментальные уравнения, термодинамические потенциалы и характеристические функции для открытых систем. Введение и определение химических потенциалов. Гибридные термодинамические потенциалы

Обратившись к описанию однородных систем с переменным количеством вещества, и, особенно, многокомпонентных систем («гомогенных масс», т.е. гомогенных смесей), Гиббс фактически перешел к описанию открытых систем, обменивающихся веществом с внешней средой. Здесь Гиббс сделал смелый шаг и ввел в уравнение объединенного закона для равновесных закрытых систем «химическую сумму» – сумму дополнительных членов вида $\mu_i dn_i$, соответствующих каждому из веществ системы:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1)$$

Гиббс не привел вывода уравнения (1). Понимание этого уравнения и смысла входящих в него величин возникает по мере дальнейшего чтения его работы, особенно разделов, относящихся к уравнению (1) для чистого вещества и к фундаментальным уравнениям идеальных газов. Более подробный анализ уравнения (1) см. в **Разделе 1.23**.

Становится очевидным, что, записав уравнение (1), Гиббс придал новый и более общий смысл величинам U , S и даже объему, V .

Гиббс ввел важнейшую термодинамическую величину, μ_i – химический потенциал вещества i системы – фактически как новую и прежде неизвестную силу, производящую новый вид работы – работу изменения состава гомогенной смеси (при внесении в нее или удалении из нее вещества i).

Уравнение (1) называют основным фундаментальным уравнением Гиббса для однородной многокомпонентной системы, т.е. для смеси (раствора). Его следует рассматривать как обобщение объединенного закона на открытые системы.

При этом:

1) Через объединенный закон в форме ур.(1) оба закона термодинамики распространяются на все равновесные **открытые** системы, в которых происходит перенос конкретного вещества из внешней среды в систему или из системы во внешнюю среду.

2) Если в закрытой системе изменение внутренней энергии происходит за счет теплоты и традиционных видов работы различных физических сил, то в открытой системе оно происходит также и за счет работы изменения состава системы.

3) При изменении состава системы путем смешения вещества с веществами исходной смеси происходит изменение не только внутренней энергии, но также и других экстенсивных свойств системы – энтропии и объема, рассматриваемых как переменные уравнения (1). Ясно, что энтропия и объем открытой системы, с одной стороны, и числа молей компонентов – с другой, не являются взаимно независимыми переменными состояниями, определяющими внутреннюю энергию как функцию состояния системы. $U = U(S, V, n_1, \dots, n_m)$. Внесение или вынос вещества влияет на величины S и V .

Однако введение вещества при S и $V = \text{const}$ возможно. В таком процессе меняются интенсивные свойства системы T и P .

4) Введенные таким образом члены вида $\mu_i dn_i$ соответствуют некоторой элементарной химической работе системы. Это специфическая (впрочем, как и все другие виды работ) работа, совершаемая системой при изменении в ней содержания компонента i при его переносе из внешней среды (или из соседней фазы системы) или в обратном направлении. Она производится также и при изменении состава в ходе химической реакции (при возникновении или исчезновении компонента i в системе за счет химического превращения). Все это в совокупности описывается через работу *специализированной макроскопической силы* – химического потенциала μ_i , индивидуальной для каждого вещества или компонента системы.

Преобразуя основное фундаментальное уравнение (применяя преобразование Лежандра к отдельным его членам) Гиббс получил ряд формально эквивалентных фундаментальных уравнений, в которых те же термодинамические потенциалы выступают в роли характеристических функций гомогенных смесей, как открытых систем.

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i; \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i; \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (2)$$

Знак равенства во всех этих уравнениях означает, что рассматривается квазистатический обратимый процесс. При описании этими уравнениями и необратимых процессов в их записи знак равенства заменяется символом « \leq ».

«Химическая сумма» в каждом из вышеприведенных уравнений одна и та же, и состоит из отдельных индивидуальных членов – индивидуальных химических работ для каждого компонента. Она является суммарной «химической» работой системы.

Могут быть введены и другие фундаментальные уравнения, о существовании которых Гиббс упомянул лишь вскользь. При этом преобразованию Лежандра подвергается уже «химическая сумма», не затрагивавшаяся в предыдущих уравнениях.

Тогда мы приходим к следующим фундаментальным уравнениям, в которых иные термодинамические потенциалы оказываются характеристическими функциями совокупности переменных состояния, включающей вместо переменных состава химические потенциалы.

$$\begin{aligned} d\Omega &= d(-PV) = -SdT - PdV - \sum_1^m n_i d\mu_i ; \\ dL &= d(TS) = TdS + VdP - \sum_1^m n_i d\mu_i ; \\ d\Psi &= d(TS - PV) = TdS - PdV - \sum_1^m n_i d\mu_i \end{aligned} \quad (3)$$

Итак, помимо четырех уже известных нам и часто употребляемых в термодинамике характеристических функций, приведенных ранее, возникли еще три: L , Ω и Ψ .

Из них пока реально используется в качестве характеристической функции лишь большой термодинамический потенциал $\Omega(T, V, \mu_i)$ (в статистической термодинамике, где он впервые был использован самим Гиббсом, в термодинамике поверхностных явлений).

Еще два потенциала L и Ψ также оказываются характеристическими функциями, одной из переменных которых, однако, является «неудобная» энтропия.

В этих уравнениях химические члены описывают уже не собственно «химическую работу», а «химическую работу компрессии» отдельных составляющих системы.

Из всего вышесказанного следует, что гомогенная смесь может быть описана семью характеристическими функциями:

$$\begin{aligned}
 &1) U = U(S, V, n_i); \quad 2) H = H(S, P, n_i); \quad 3) F = F(V, P, n_i); \\
 &4) G = G(T, P, n_i); \quad 5) L = L(S, P, \mu_i); \quad 6) \Omega = \Omega(T, V, \mu_i); \\
 &7) \Psi = \Psi(S, V, \mu_i).
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Важно, что ни одна из характеристических функций 1 – 7 не содержит одновременно в качестве независимых переменных сопряженные характеристики системы T и S , P и V , μ_i и n_i . При вполне возможном рассмотрении термодинамических потенциалов в таких сопряженных переменных они теряют свойство характеристичности.

К этим семи уравнениям, описывающим гомогенную смесь, следует добавить восьмое – уравнение Гиббса – Дюгема – важнейшее уравнение, также получаемое из основного фундаментального уравнения. На нем мы далее остановимся специально.

Для потенциалов открытых систем, как характеристических функций, могут быть построены нижеследующие мнемонические схемы (рис. 1.11.1) ,более общие, чем приведенная ранее для закрытых систем.

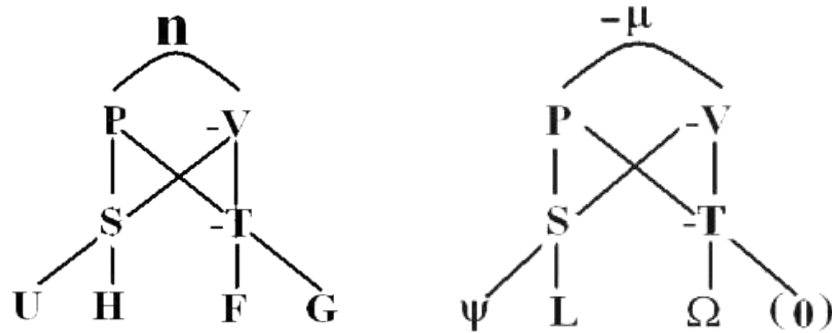


Рис. 1.11.1. Важнейшие термодинамические потенциалы открытых систем и их естественные переменные (две мнемонические диаграммы).

Нетрудно заметить, что первая из них просто расширяет и обобщает приведенную ранее схему. В совокупности обе схемы эквивалентны некой общей «пространственной геометрической фигуре – «термодинамическому кубооктаэдру» [15], на грани которого нанесены термодинамические потенциалы и их естественные переменные.

Вышеприведенные уравнения позволяют определить потенциалы интенсивности и экстенсивные характеристики открытой системы (в произвольном состоянии, характеризуемом величинами $S, V, T, P, n_1 \dots n_m, \mu_1 \dots \mu_m$) как частные производные тех или иных характеристических функций. Так, температура T определяется как производная любой из четырех функций:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_i} = \left(\frac{\partial L}{\partial S} \right)_{P, \mu_i} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial S} \right)_{V, \mu_i}
 \tag{5}$$

Давление P также определяется через производные четырех функций:

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{S, \mu_i} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu_i}
 \tag{6}$$

Особенно интересующие нас определения химического потенциала произвольно выбранного компонента i системы также определяются через производные четырех важнейших потенциалов:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}
 \tag{7}$$

Нетрудно понять, почему через эти разные характеристические функции определен один и тот же химический потенциал. При преобразовании Лежандра исходного основного фундаменталь-

ного уравнения Гиббса в соответствующее фундаментальное уравнение химическая сумма не затрагивалась и оставалась неизменной.

То же самое относится и к определениям T и P – при преобразованиях основного фундаментального уравнения в этих случаях члены TdS или $-PdV$ не затрагивались.

В свою очередь объем V , энтропия S и число молей любого из компонентов, n_i определяются через три потенциала:

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial L}{\partial P} \right)_{S, \mu_i} ; \quad (8)$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu_i} ; \quad (9)$$

$$-n_i = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_j} = \left(\frac{\partial L}{\partial \mu_i} \right)_{S, P, \mu_j} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu_i} \right)_{S, V, \mu_j} . \quad (10)$$

Эти экстенсивные величины определяются через ту или те характеристические функции, в которых соответствующие члены в основном фундаментальном уравнении (в последнем случае – химическая сумма) подверглась преобразованию Лежандра.

При обобщении термодинамических потенциалов на системы, производящие и другие неучтенные выше виды работы, число возможных характеристических функций и их производных существенно увеличивается.

Следует помнить, что термодинамические величины, определяемые ур.(5)-(10) через разные характеристические функции и их фундаментальные уравнения как частные производные характеристической функции, в свою являются функциями от переменных соответствующего фундаментального уравнения и меняются при изменении этих переменных.

Помимо приведенных выше семи «обычных» термодинамических потенциалов может быть образовано большое число «смешанных» или «гибридных» потенциалов. Так выше мы рассматривали «химическую» сумму $\sum \mu_i n_i$ в любом из фундаментальных уравнений как единое целое. Однако, она может быть по желанию разделена на две суммы, включающие совокупности разных членов вида $\mu_i dn_i$ для разных компонентов системы. К одной из них, как ранее к некоторым членам исходного основного фундаментального уравнения, может быть применено преобразование Лежандра. Таким образом, из каждого фундаментального уравнения Гиббса может быть получена целая серия «гибридных» характеристических функций. Они имеют смешанный набор экстенсивных и интенсивных «химических» аргументов, пусть с предельными индексами l и k . Например, от изобарного потенциала Гиббса, G , могут быть образованы характеристические функции вида:

$$G^l = G - \sum_l \mu_l n_l = \sum_k \mu_k n_k = G^*(T, P, \dots, n_k, \dots, \mu_l) \quad (11)$$

Одна из них, например, характеристическая функция G_1^l – «хемотермодинамический» потенциал компонента 1 смеси – определяется, как

$$G_1^l = \mu_1 n_1 = (G - \sum_{i=2}^m \mu_i n_i) = f(T, P, n_1, \mu_2, \dots, \mu_m) \quad (12)$$

Подобные гибридные потенциалы, являющиеся характеристическими функциями в своем варианте выбора «смешанных» переменных, могут быть образованы и от других «основных» характеристических функций. Интенсивные и экстенсивные химические аргументы этих функций могут быть по разному «смешаны» в этих фундаментальных уравнениях.

Преимущество таких потенциалов, как характеристических функций, состоит в том, что химические потенциалы как переменные описания могут «диктоваться» внешней средой и даже исключаться из рассмотрения (при постоянстве химического потенциала во внешнем «резервуаре»). Примеры применения таких функций встречаются в работах по теории поверхностных явлений [16], геохимии [17], в физике почв [18], в статистической физике.