

## ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ. ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА

*Характеристичні функції. Термодинамічні потенціали. Ізохорно-ізотермний потенціал Гельмгольца. Ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса. Утворення термодинамічних потенціалів Гельмгольца і Гіббса за допомогою термодинамічних функцій. Співвідношення між термодинамічними параметрами і характеристичними функціями.*

*Умови термодинамічної рівноваги. Критерії рівноваги і оборотності. Рівняння Гельмгольца. Рівняння Гіббса. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.*

### 7.1. ОЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ФУНКЦІЙ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ

1. У хемічній термодинаміці для визначення характеристик процесів застосовують різні термодинамічні функції, які отримали назву характеристичних функцій.

Термодинамічними характеристичними функціями називають функції термодинамічного стану, за величинами яких або їх похідних можна визначити термодинамічний стан у явній формі і розрахувати будь-які термодинамічні величини. До таких функцій відносять: ентропію  $S$ , внутрішню енергію  $U$ , ентальпію  $H$ , «енергію» Гельмгольца  $F$ , «енергію» Гіббса  $G$  тощо.

Ці функції набувають ознак характеристичних, якщо:

$$S=S(U, V) \quad (7.1)$$

$$U=U(V, S) \quad (7.2)$$

$$H=H(p, S) \quad (7.3)$$

$$F=F(V, T) \quad (7.4)$$

$$G=G(p, T) \quad (7.5)$$

2. Поруч з ентропією  $S$ , зміною якої  $\Delta S$  найбільше зручно характеризувати процеси в ізольованій системі, внутрішньою енергією та ентальпією, використовують термодинамічні потенціали, які дозволяють отримувати характеристики процесів при різних умовах їх проведення.  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  називають термодинамічними потенціалами.

### 7.2. ЕНТРОПІЯ, ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ І ЕНТАЛЬПІЯ ЯК ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ

1. **Ентропія.** Для ізольованої системи і протікання оборотних (знак рівності) або необоротних (знак нерівності) згідно другого начала термодинаміки:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (7.6)$$

звідки

$$TdS \geq \delta Q. \quad (7.7)$$

Для (7.6) із врахуванням першої форми запису першого начала термодинаміки для оборотніх процесів отримаємо диференціальне визначення ентропії  $S=S(U, V)$ :

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) \quad (7.8)$$

де  $pdV=\delta L$  – термодинамічна робота.

З (7.8) витікає:

- при  $U=\text{const}$   $dS = \frac{pdV}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_u = \frac{p}{T};$  (7.9)

- при  $V=\text{const}$   $dS = \frac{dU}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T};$  (7.10)

- при  $U, V=\text{const}$   $dS = 0.$  (7.11)

Для нерівновагових процесів в ізольованих системах:

$$dS \geq \frac{1}{T}(dU + pdV). \quad (7.12)$$

При умовах протікання процесів  $U, V=\text{const}$   $dS \geq 0$ , при цьому граничний стан (рівновага при  $x_0$ ) досягається при  $dS=0, d^2S < 0$  (максимум  $S_{\text{max}}$ ). Тобто в ізольованих системах при  $U, V=\text{const}$  самочинно відбуваються процеси, які супроводжуються зростанням ентропії (рис.7.1).

У таких системах при умовах  $U, V=\text{const}$  можливі процеси при  $dS < 0$ , але вони протікають несамоchinно і вимагають витрат енергії.

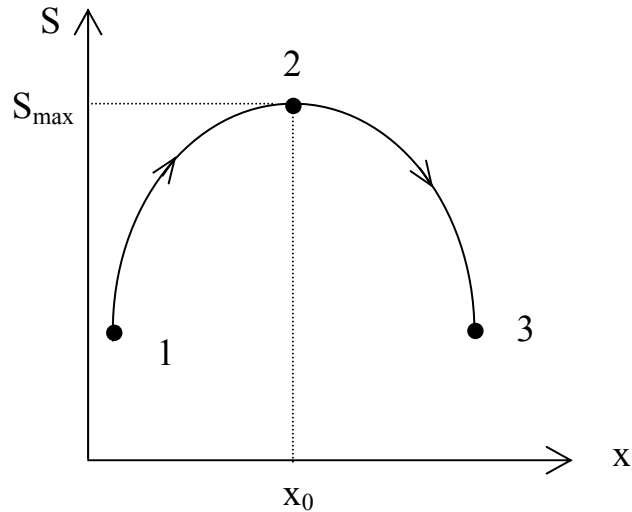


Рис.7.1. Самочинні (1→2) і несамоchinні (2→3) процеси в ізольованих системах при  $U, V=\text{const}$  (тут  $x$  – хід процесу)

До числа термодинамічних потенціалів, що характеризують стан термодинамічної системи, відносять зокрема такі характеристичні функції:

**2. Внутрішню енергію** при виборі в якості основних незалежних змінних  $S$  і  $V$ :

$$U = U(S, V). \quad (7.13)$$

Повний диференціал при цьому для  $U$ :

$$dU = TdS - pdV, \quad (7.14)$$

- при  $S=\text{const}$   $dU = -pdV$ , звідки  $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ , (7.15)

- при  $V=\text{const}$   $dU = TdS$ , звідки  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ . (7.16)

Для необоротного процесу:

$$dU \leq TdS - pdV. \quad (7.17)$$

**3. Ентальпію** при виборі в якості незалежних змінних  $S$  і  $p$ :

$$H = H(S, p).$$

Повний диференціал при цьому для  $H$ :

$$dH = TdS + Vdp, \quad (7.18)$$

- при  $S=\text{const}$   $dH = Vdp$ , звідки  $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ , (7.19)

- при  $p=\text{const}$   $dH = TdS$ , звідки  $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ . (7.20)

Для необоротного процесу:

$$dH \leq TdS + Vdp. \quad (7.21)$$

### 7.3. ІЗОХОРНО-ІЗОТЕРМНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Із врахуванням другого начала термодинаміки, першої форми запису першого начала термодинаміки та лише термодинамічної роботи рівняння для нерівновагових процесів запишемо так:

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (7.22)$$

Враховуючи, що  $TdS = d(TS) - SdT$ ,

рівняння (7.22) запишемо так:

$$d(TS) - SdT \geq dU + pdV, \quad (7.23)$$

звідки  $-SdT - pdV \geq dU - d(TS)$ . (7.24)

Зрозуміло, що

$$dU - d(TS) = d(U - TS). \quad (7.25)$$

Тоді вираз (7.24) набуде вигляду:

$$-SdT - pdV \geq d(U - TS).$$

**Термодинамічну функцію**  $F = (U - TS)$  називають ізохорно-ізотермним потенціалом (ізохорним потенціалом, потенціалом Гельмгольца, гельмгольцівським потенціалом, «вільною енергією»\*, «енергією Гельмгольца»\*, гельмгольцівською «енергією»\*, «вільною енергією» при сталому об'ємі\* тощо):

$$F = U - TS, \quad (7.26)$$

---

\*Терміни «вільна енергія», «енергія Гельмгольца», «гельмгольцівська енергія», «вільна енергія при сталому об'ємі» є некоректними і можуть викликати помилкове уявлення про існування особливої форми енергії. В дійсності це данина історії науки і ніякої особливої форми енергії, що відповідає термодинамічному ізохорно-ізотермному потенціалу  $F$ , в тілі не існує.

де  $(TS)$  – зв'язана частина внутрішньої енергії, яка в ізохорно-ізотермній системі при ізохорно-ізотермних процесах не може бути перетворена в роботу.

**Повним диференціалом функції  $F$  є**

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (7.27)$$

Записавши (7.26) так

$$U = F + (TS), \quad (7.28)$$

враховуючи, що в ізохорно-ізотермній системі робота може бути звершена тільки за рахунок зменшення  $F$ , можна стверджувати, що в такій системі в роботу може бути перетворена не вся внутрішня енергія, а тільки її «вільна» частина  $F$ .

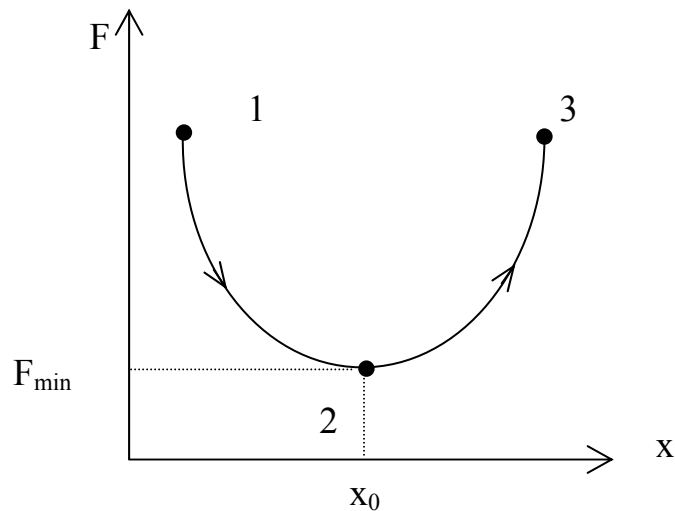


Рис. 7.2. Самочинні (1→2) і несамочинні (2→3) процеси в системах при  $V, T = \text{const}$  (тут  $x$  – хід процесу)

Таким чином, рівняння (7.24) для нерівновагових процесів запишемо так:

$$- SdT - pdV \geq dF. \quad (7.29)$$

Звідки витікає, що критерієм рівноваги системи, для якої  $V, T = \text{const}$  (ізохорно-ізотермна система), є умови:

$$dF \leq 0, \quad (7.30)$$

тобто, з наближенням до стану рівноваги ізохорно-ізотермний потенціал зменшується, досягаючи мінімуму у стані рівноваги. Таким чином, у стані рівноваги:

$$F = F_{\min}; dF = 0; d^2F > 0 \text{ (мінімум } F). \quad (7.31)$$

**Таким чином,** самочинні процеси, які відбуваються при умовах  $V, T = \text{const}$ , можливі лише у напрямку зменшення  $F$  і їх границею, тобто умовою рівноваги, є досягнення мінімального значення  $F$  (рис. 7.2). При цих же умовах можливі процеси при  $dF > 0$ , але вони є несамочинними і вимагають витрат енергії.

На підставі (7.26) запишемо при  $T = \text{const}$ :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \text{ тобто } \Delta U = \Delta F + T\Delta S, \quad (7.32)$$

де  $\Delta U$  – ізохорний тепловий ефект;

$T\Delta S$  – ентропійний фактор.

На підставі рівняння (7.29) для рівновагових процесів запишемо:

$$-SdT - pdV = dF, \quad (7.33)$$

звідки

- при  $V=\text{const}$   $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ ; (7.34)

- при  $T=\text{const}$   $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ . (7.35)

#### 7.4. ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГІББСА

Із визначення ентальпії:

$$H = U + pV, \quad (7.36)$$

після диференціювання (7.36)

$$dH = dU + pdV + Vdp; \quad (7.37)$$

знаходимо, що

$$dU = dH - pdV - Vdp. \quad (7.38)$$

Підставимо (7.38) у (7.24), отримаємо:

$$-SdT + Vdp \geq dH - d(TS). \quad (7.39)$$

Зрозуміло, що

$$dH - d(TS) = d(H - TS). \quad (7.40)$$

Тоді (7.39) набере вигляду:

$$-SdT + Vdp \geq d(H - TS). \quad (7.41)$$

**Термодинамічну функцію**  $G=(H-TS)$  називають ізобарно-ізотермним потенціалом (ізобарним потенціалом, потенціалом Гіббса, гіббсівським потенціалом, «вільною ентальпією»\*, «енергією» Гіббса\*, гіббсівською «енергією»\*, «вільною енергією» при сталому тиску\*):

$$G = H - TS, \quad (7.42)$$

де  $(TS)$  – зв'язана енергія (частина ентальпії), яка в ізобарно-ізотермній системі при ізобарно-ізотермних процесах не може бути перетворена в роботу.

**Повним диференціалом потенціалу**  $G$  є

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (7.43)$$

Запишемо (7.42) так

$$H = G + (TS), \quad (7.44)$$

враховуючи, що в ізобарно-ізотермній системі робота може бути звершена тільки за рахунок зменшення  $G$ , можна стверджувати, що в такій системі в роботу може бути перетворена не вся ентальпія, а тільки її «вільна» частина  $G$ .

Таким чином, рівняння (7.39) для нерівновагових процесів запишемо так:

$$-SdT + Vdp \geq dG. \quad (7.45)$$

---

\*Терміни «вільна ентальпія», «енергія Гіббса», «гіббсівська енергія», «вільна енергія при сталому тиску» є некоректними і можуть викликати помилкове уявлення про існування особливої форми енергії. В дійсності це данина історії науки і ніякої особливої форми енергії, що відповідає термодинамічному ізобарно-ізотермному потенціалу  $G$ , в тілі не існує.

Звідки витікає, що критерієм рівноваги системи, для якої  $p, T = \text{const}$  (ізобарно-ізотермна система), є умови:

$$dG \leq 0, \quad (7.46)$$

тобто, з наближенням до стану рівноваги, ізобарно-ізотермний потенціал зменшується, досягаючи мінімуму у стані рівноваги. Таким чином, у стані рівноваги:

$$G = G_{\min}; dG = 0; d^2G > 0 \text{ (мінімум)}. \quad (7.47)$$

Таким чином, **самочинні процеси**, які відбуваються при умовах  $p, T = \text{const}$ , можливі лише у напрямку зменшення  $G$  і їх границею, тобто умовою рівноваги, є досягнення мінімального значення  $G$  (рис.7.3).

При цих же умовах можливі процеси при  $dG > 0$ , але вони є **несамочинними** і вимагають витрат енергії.

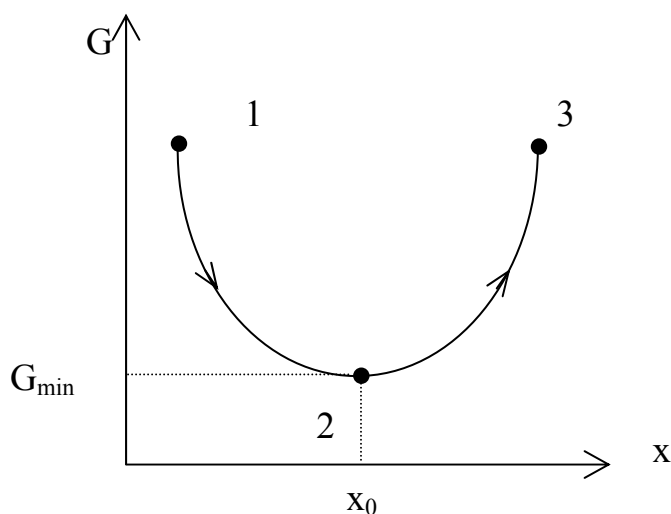


Рис. 7.3. Самочинні (1→2) і несамоочинні (2→3) процеси в системах при  $p, T = \text{const}$  (тут  $x$  – хід процесу)

На підставі (7.42) запишемо при  $T = \text{const}$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (7.48)$$

де  $\Delta H$  – ізобарний тепловий ефект;

$T\Delta S$  – ентропійний фактор.

На підставі рівняння (7.45) для рівновагових процесів запишемо:

$$-SdT + Vdp = dG, \quad (7.49)$$

звідки

- при  $p = \text{const}$   $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ ; (7.50)

- при  $T = \text{const}$   $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ . (7.51)

Знаки і величини  $\Delta F$  і  $\Delta G$  визначаються відповідними співвідношеннями між членами рівнянь (7.26), (7.32), (7.42) та (7.48): тепловими ефектами  $\Delta U$  та  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  і  $\Delta G$  та ентропійним фактором ( $T\Delta S$ ).

## 7.5.ДЕСЯТЬ ВИСЛІДІВ З ПОПЕРЕДНЬОЇ ЧАСТИНИ ЛЕКЦІЇ

1. *Величини F і G утворені за допомогою термодинамічних функцій і параметрів U, H, S, T і тому теж є функціями термодинамічного стану, за величинами яких або їх похідних можна визначити термодинамічний стан у явній формі і розрахувати будь-які інші термодинамічні величини.*

2. *Функції S, U, H, F, G набувають ознак характеристичних функцій, якщо  $S=S(U,V)$ ,  $U=U(V,S)$ ;  $H=H(p,S)$ ;  $F=F(V,T)$ ;  $G=G(p,T)$ , при цьому U, H, F, G є термодинамічними потенціалами.*

3. *Співвідношення між U, H, F, G, TS, pV показано на рис. 7.4, який побудований за:*

$$H=U+pV; U=F+TS; H=G+TS.$$

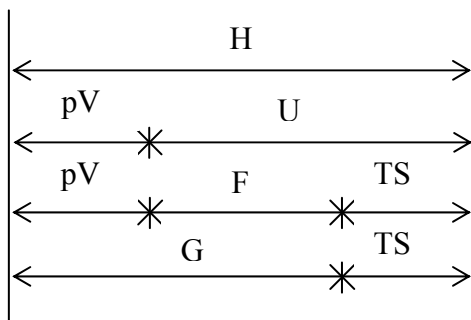


Рис. 7.4. Співвідношення між термодинамічними параметрами і характеристичними функціями

4. *Функції U, H, S, F, G характеризують умови термодинамічної рівноваги системи при різних умовах взаємодії термодинамічної системи із зовнішнім середовищем.*

5. *В ізольованих системах  $Q=0$ ;  $U,V=const$  довільно (самочинно, спонтанно) можуть протікати лише ті процеси, які супроводжуються зростанням ентропії  $dS \geq 0$ , при цьому границею їх протікання (необхідною, але недостатньою умовою їх рівноваги) є досягнення деякого максимального для даних умов значення ентропії:  $S=S_{max}$ ,  $dS=0$ ,  $d^2S < 0$ .*

6. *У системах, що знаходяться при  $V,T=const$ , довільно (самочинно, спонтанно) можуть протікати лише ті процеси, які супроводжуються зменшенням ізохорно-ізотермного потенціалу  $F \leq 0$ , при цьому границею їх протікання (необхідною, але недостатньою умовою їх рівноваги) є досягнення деякого мінімального для даних умов значення цього потенціалу:  $F=F_{min}$ ,  $dF=0$ ,  $d^2F > 0$ .*

7. *У системах, що знаходяться при  $p,T=const$ , довільно (самочинно, спонтанно) можуть протікати лише ті процеси, які супроводжуються зменшенням ізобарно-ізотермного потенціалу  $G \leq 0$ , при цьому границею їх протікання (необхідною, але недостатньою умовою їх рівноваги) є досягнення деякого мінімального для даних умов значення цього потенціалу:  $G=G_{min}$ ,  $dG=0$ ,  $d^2G > 0$ .*

8. *Все це (п. 5, 6, 7) не означає, що процеси, які супроводжуються зменшенням ентропії  $dS < 0$ , не можуть відбуватися при  $U,V=const$ , або процеси, які супроводжуються зростанням ізохорно-ізотермного*

потенціалу  $dF > 0$ , не можуть відбуватися при  $V, T = \text{const}$ , або процеси, які супроводжуються зростанням ізобарно-ізотермного потенціалу  $dG > 0$ , не можуть відбуватися при  $p, T = \text{const}$ , але такі процеси несамочинні і можливі в системі при отриманні нею енергії ззовні, наприклад, роботи, або витрат електричної енергії (шляхом електролізу, або за допомогою електричного розряду), або під дією світла у фотохімічних реакціях тощо.

**9.** Це не заперечує можливість спонтанного (самочинного, довільного) протікання процесів і умов рівноваги в системах, які знаходяться при інших умовах (сталих параметрах), які визначаються зміною інших термодинамічних величин.

**10.** Критеріїв рівноваги не виявлено і не запропоновано. За такі приймаються критерії оборотності термодинамічних процесів. Вірно те, що рівновагові стани в хемічних і фізико-хемічних процесах, що визначає хемічна термодинаміка, дійсно існують. Але правдиво і те, що існують рівновагові стани, які хемічною термодинамікою передбачити неможливо. І справа тут полягає у тому, що рівновага необхідна, але недостатня умова термодинамічної оборотності процесів, тобто не у всіх рівновагових станах можливий оборотний процес.

Таким чином, критерії оборотності будуть співпадати з критеріями рівноваги тільки тих рівновагових станів, в яких можливі оборотні термодинамічні процеси.

Не маючи критеріїв рівноваги і користуючись критеріями оборотності термодинамічного процесу для визначення термодинамічного рівновагового стану, визначають лише частину рівновагових станів.

## 7.6. РІВНЯННЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

З рівняння (7.33)

$$-SdT - pdV = dF$$

при  $V = \text{const}$  витікає рівняння (7.34)

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

Звідки приріст ентропії

$$\Delta S = - \left[ \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V, \quad (7.52)$$

де  $\Delta F$  – приріст ізохорно-ізотермного потенціалу.

Підставляючи (7.34) у рівняння (7.26)

$$F = U - TS,$$

отримаємо при  $V = \text{const}$ :

$$F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (7.53)$$

Підставляючи у рівняння (7.31)

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

вираз (7.52) для  $\Delta S$ , отримаємо при  $T = \text{const}$  рівняння:



$$\Delta F = \Delta U + T \left[ \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V. \quad (7.54)$$

Звідки ізохорний тепловий ефект хемічної реакції при  $V, T = \text{const}$  дорівнює:

$$\Delta U = \Delta F - T \left[ \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V, \quad (7.55)$$

де  $\Delta F = L_{\text{max}, T, V}^{\circ}$  – максимальна робота системи при хемічній реакції, коли вона здійснюється оборотнім ізотермічним шляхом при  $V = \text{const}$ ;

$$T \left[ \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V = Q_V - \text{тепло хемічної реакції при } V, T = \text{const}.$$

Вираз (7.55) носить назву **рівняння Гельмгольца**, яке використовується для розрахунку ізохорного теплового ефекту хемічної реакції для  $V, T = \text{const}$ , коли вона здійснюється гранично необоротно.

Корисна робота при оборотньому процесі при  $V = \text{const}$  здійснюється за рахунок зменшення ізохорно-ізотермного потенціалу:

$$L_{\text{кор.}, V}^{\circ} = -\Delta F. \quad (7.56)$$

Тоді з (7.54) знаходимо:

$$L_{\text{кор.}, V}^{\circ} = -\Delta U + T \left[ \frac{\partial(\Delta L_{\text{кор.}, V}^{\circ})}{\partial T} \right]_V. \quad (7.57)$$

## 7.7. РІВНЯННЯ ГІББСА

З рівняння (7.49)

$$-SdT + Vdp = dG$$

витікає при  $p = \text{const}$  рівняння (7.50)

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

Звідки приріст ентропії

$$\Delta S = - \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p. \quad (7.58)$$

Підставляючи (7.50) у рівняння (7.42)

$$G = H - TS,$$

отримаємо при  $p = \text{const}$

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (7.59)$$

Підставляючи у рівняння (7.48)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

вираз (7.58) для  $\Delta S$ , отримаємо при  $T = \text{const}$  рівняння:

$$\Delta G = \Delta H + T \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p. \quad (7.60)$$

Звідки ізобарний тепловий ефект хемічної реакції при  $p, T = \text{const}$  дорівнює:

$$\Delta H = \Delta G - T \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p, \quad (7.61)$$

де  $\Delta G = L_{\text{max}, T, p}^0$  – максимальна робота системи при хемічній реакції, коли вона здійснюється оборотнім ізотермним шляхом при  $p = \text{const}$ ;

$$T \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = Q_p - \text{тепло хемічної реакції при } p, T = \text{const}.$$

Вираз (7.61) носить назву **рівняння Гіббса**, яке використовується для розрахунку ізобарного теплового ефекту хемічної реакції для  $p, T = \text{const}$ , коли вона здійснюється гранично необоротньо.

Корисна робота при оборотньому процесі при  $p = \text{const}$  здійснюється за рахунок зменшення ізобарно-ізотермного потенціалу:

$$L_{\text{кор.}, p}^0 = -\Delta G. \quad (7.62)$$

Тоді з (7.60) знаходимо:

$$L_{\text{кор.}, p}^0 = -\Delta H + T \left[ \frac{\partial(\Delta L_{\text{кор.}, p}^0)}{\partial T} \right]_p. \quad (7.63)$$

### 7.8. РІВНЯННЯ ГІББСА-ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Вирази (7.53), (7.54), (7.55), (7.59), (7.60), (7.61) отримали назву рівнянь Гіббса-Гельмгольца.