ИЗВѢСТІЯ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМІИ НАУКЪ. 1894. № 4 (ДЕКАБРЬ).

(Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg. 1894. Décembre. № 4.)

О свободной энергіи.

Кн. **Б. Голицына.**

(Доложено въ засѣданіи физико-математическаго Отдѣленія 17 ноября 1894 г.).

№ 2369

Въ засѣданіи физико-математическаго Отдѣленія 23 марта текущаго года я имѣлъ честь сдѣлать небольшое сообщеніе по вопросу о свободной энергіи матеріальной системы. Указавъ на то, насколько понятіе о свободной энергіи, введенное Гельмгольтцемъ въ его знаменитомъ мемуарѣ «Die Thermodynamik chemischer Vorgänge», оказалось плодотворнымъ, я обратилъ однако вниманіе Отдѣленія на то обстоятельство, что формулы, предложенныя Гельмгольтцемъ, относятся только къ тому случаю, когда основные параметры, характеризующіе состояніе системы, подобраны съ такимъ разсчетомъ, чтобы при безконечно-маломъ измѣненіи состоянія послѣдней, работа силъ системы была независима отъ приращенія температуры. Хотя на практикѣ этотъ случай и имѣетъ чаще всего мѣсто, существуютъ однако вопросы, напр. при явленіяхъ электрическихъ, когда болѣе простыя формулы мемуара Гельмгольтца оказываются недостаточными. Моя цѣль состояла въ томъ, чтобы нѣсколько расширить и обобщить анализъ Гельмгольтца; полученныя такимъ образомъ формулы свободны уже отъ вышеуказанныхъ ограниченій и оставляютъ слѣдовательно выборъ основныхъ параметровъ, характеризующихъ состояніе системы, совершенно произвольнымъ.

Я обѣщалъ тогда представить Отдѣленію краткую замѣтку о вышеуказанномъ вопросѣ для напечатанія ея въ Извѣстіяхъ Академіи. Это обѣщаніе я теперь и исполняю.

Въ послѣдующемъ изложеніи будемъ придерживаться вышеуказанному мемуару Гельмгольтца[1]).

Если мы имѣемъ какую-нибудь матеріальную систему, состояніе которой характеризуется абсолютной температурой T, одинаковой для всѣхъ точекъ системы, и совокупностью параметровъ $p_1, p_2, \ldots p_n$, то, обозначивъ чрезъ dQ безконечно-малое количество теплоты, получаемой систе-

1) Wissenschaftliche Abhandlungen. Bd. II, p. 958. 1883.

мой при безконечно-маломъ измѣненіи ея состоянія, а чрезъ U ея внутреннюю энергію, причемъ всѣ термическія данныя предполагаются выраженными въ механическихъ единицахъ, то мы на основаніи перваго принципа термодинамики будемъ имѣть между всѣми вышеуказанными элементами слѣдующее основное соотношеніе:

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial U}{\partial p_i} dp_i + dA, \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

гдѣ dA есть работа силъ системы.

Обыкновенно параметры p_i выбираются такъ, чтобы въ выраженіи внѣшней работы не входилъ дифференціалъ температуры; тогда dA можно представить суммой вида

$$\sum_{i=1}^{i=n} P_i dp_i,$$

гдѣ $P_i\, dp_i$ выражаетъ собою работу, производимую силами системы, при измѣненіи одного только параметра p_i на безконечно-малую величину dp_i.

Этотъ случай разобранъ во всей подробности Гельмгольтцемъ, который и установилъ понятіе о свободной энергіи матеріальной системы и показалъ, какъ различные характерные элементы послѣдней, какъ напр. внутренняя энергія, энтропія, теплоемкость (въ обширномъ смыслѣ этого слова) могутъ просто выражаться чрезъ свободную энергію и ея частныя производныя по абсолютной температурѣ.

Но насъ интересуетъ тотъ именно случай, когда выраженіе работы силъ системы заключаетъ въ себѣ членъ, зависящій отъ приращенія абсолютной температуры.

Тогда

$$dA = \sum_{i=1}^{i=n} P_i dp_i + KdT$$

и формула (1) принимаетъ слѣдующій, нѣсколько болѣе осложненный видъ:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} + K\right) dT + \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i\right) dp_i \ \ldots\ldots\ldots (2)$$

Второй принципъ термодинамики, требующій, чтобы при обратимыхъ круговыхъ процессахъ $\int \frac{dQ}{T} = 0$, показываетъ намъ, что $\frac{dQ}{T}$ есть полный дифференціалъ нѣкоторой функціи S, которая и называетя энтропіей системы и которая опредѣляется вполнѣ абсолютной температурой и величи-

нами параметровъ p^i. Иначе говоря, S есть функція T и совокупности параметровъ p_i.

Отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial S}{\partial p_i} dp_i \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Изъ сравненія формулъ (2) и (3) получаются слѣдующія соотношенія:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + K\right) \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_i} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i\right) \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

Формула (4), напримѣръ, представляетъ собою дифференціальное уравненіе, которое устанавливаетъ зависимость между внутренней энергіей и энтропіей данной матеріальной системы.

Это выраженіе замѣняетъ болѣе простую формулу $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}$ мемуара Гельмгольтца.

Обозначивъ свободную энергію системы $U - TS$ чрезъ F:

$$F = U - TS, \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

изъ формулы (5) находимъ непосредственно:

$$P_i = -\frac{\partial F}{\partial p_i},$$

т. е., при постоянной температурѣ, F выражаетъ собою потенціальную энергію системы, совершенно независимо отъ того, входитъ-ли въ выраженіе работы силъ системы приращеніе температуры или нѣтъ. Послѣднее обстоятельство впрочемъ почти очевидно само собою. Что-же касается выраженій внутренней энергіи и энтропіи системы чрезъ посредство свободной энергіи, то они въ разсматриваемомъ нами случаѣ будутъ уже нѣсколько иными.

Дѣйствительно, изъ уравненія (6) слѣдуетъ:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - S - T\frac{\partial S}{\partial T}.$$

Сопоставляя эту формулу съ формулой (4), находимъ:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -(S + K), \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

изъ которой и формулы (6) выводится непосредственно:

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T} - TK \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

Формулы (7) и (8) замѣняютъ болѣе простыя формулы (1_g) и (1_h) мемуара Гельмгольтца [1]).

Если мы обозначимъ теплоемкость нашей системы при постоянныхъ параметрахъ p_i чрезъ Γ, гдѣ Γ слѣдовательно представляетъ собою то количество теплоты, которое надо при данныхъ условіяхъ сообщить системѣ, чтобы поднять ея температуру на 1° $C.$, то изъ уравненія (2) слѣдуетъ непосредственно, что

$$\Gamma = \frac{\partial U}{\partial T} + K,$$

или въ силу уравненія (8)

$$\Gamma = -T\left[\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} + \frac{\partial K}{\partial T}\right], \ldots \ldots \ldots \ldots (9)$$

или еще, на основаніи уравненія (4),

$$\Gamma = T\frac{\partial S}{\partial T} \ldots \ldots \ldots \ldots (10)$$

Формула (10) не содержитъ болѣе explicite K.

Найдемъ въ заключеніе выраженіе связанной энергіи G.

Согласно своему опредѣленію $G = U - F$, а потому изъ уравненія (8) слѣдуетъ непосредственно, что

$$G = -T\left(\frac{\partial F}{\partial T} + K\right),$$

или еще, на основаніи уравненія (7),

$$G = TS \ldots \ldots \ldots \ldots (11)$$

Формула (11) и основное уравненіе $dQ = TdS$, опредѣляющее собою энтропію, показываютъ намъ, что, совершенно не взирая на то, зависитъ ли работа силъ отъ приращенія температуры или нѣтъ, связанная энергія выражаетъ собою физически то количество теплоты, которое надо сообщить системѣ, чтобы при данной постоянной температурѣ T довести энтропію системы до ея настоящей величины.

Какъ примѣръ приложенія вышеприведенныхъ формулъ обратимся къ случаю плоскаго конденсатора съ весьма широкимъ основаніемъ, ограниченнаго съ боковъ какимъ-нибудь непроводникомъ, и все пространство между обкладками котораго заполнено какимъ-нибудь однороднымъ веществомъ, діэлектрическую постоянную котораго мы обозначимъ чрезъ k.

Обозначивъ объемъ конденсатора, который по предположенію можетъ измѣняться только вслѣдствіе измѣненія разстоянія между обкладками,

1) См. также Natanson: «Über thermodynamische Potentiale». Zeitschrift für phys. Chemie, X, p. 746, 1892.

чрезъ v, разность потенціаловъ обкладокъ чрезъ V, силу однороднаго электрическаго поля чрезъ R, массу электричества на одной изъ обкладокъ чрезъ M, емкость конденсатора, когда между обкладками находится пустота, чрезъ C, электростатическую же энергію всей системы чрезъ W, получимъ на основаніи извѣстныхъ соотношеній электростатики:

$$M = kC.V.$$

$$W = \frac{1}{2}MV = \frac{1}{2}kC.V^2 = \frac{1}{2}\frac{1}{kC}.M^2 \ldots \ldots \ldots (12)$$

$$W = \frac{1}{8\pi}.kvR^2 \ldots \ldots \ldots \ldots (13)$$

Изъ сравненія формулъ (12) и (13) имѣемъ:

$$R^2 = 4.\frac{\pi}{vC}.\frac{M^2}{k^2},$$

или, условившись предварительно относительно знаковъ,

$$R = 2\sqrt{\frac{\pi}{vC}}.\frac{M}{k} \ldots \ldots \ldots \ldots (14)$$

Обозначивъ свободную энергію нашей системы въ томъ случаѣ, когда конденсаторъ находится въ нейтральномъ состояніи, чрезъ F_0, когда же онъ заряженъ чрезъ F, и обративъ вниманіе на то обстоятельство, что добавочная электрическая энергія W обладаетъ всегда тѣмъ свойствомъ, что можетъ непосредственно быть превращаема въ работу, что составляетъ характерную особенность свободной энергіи, будемъ имѣть:

$$F = F_0 + W \ldots \ldots \ldots \ldots (15)$$

Предположимъ, что состояніе нашей системы характеризуется тремя основными параметрами, за которые мы можемъ выбрать, напримѣръ, объемъ діэлектрика v, его абсолютную температуру T и какой-нибудь третій параметръ электрическаго характера, напр. M или R.

Чтобы на основаніи извѣстнаго выраженія свободной энергіи F найти выраженіе полной внутренней энергіи U, надо воспользоваться формулой (8), которая устанавливаетъ совершенно общую зависимость между этими величинами, причемъ выборъ основныхъ перемѣнныхъ остается совершенно произвольнымъ.

Найдемъ выраженіе работы *внѣшнихъ* силъ при измѣненіи объема конденсатора на dv и его электрическаго заряда на dM.

Обозначивъ ту внѣшнюю силу, которую надо приложить къ единицѣ поверхности обкладки конденсатора, чтобы удержать эту обкладку въ равновѣсіи, чрезъ P, будемъ имѣть

$$-dA = Pdv + VdM \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (16)$$

Если мы за третью перемѣнную выберемъ электрическій зарядъ M, то работа силъ системы окажется независящей отъ приращенія температуры, иначе говоря, K будетъ равно нулю. Это именно тотъ случай, который чаще всего встрѣчается на практикѣ и который соотвѣтствуетъ формулѣ (1_h) мемуара Гельмгольтца.

Формулы (15) и (8) даютъ тогда непосредственно:

$$U = F_0 + W - T\frac{\partial F_0}{\partial T} - T\frac{\partial W}{\partial T},$$

или, обозначая внутреннюю энергію системы въ томъ случаѣ, когда конденсаторъ не заряженъ, чрезъ U_0 и замѣчая, что на основаніи вышесказаннаго U_0 должно быть равно

$$F_0 - T\frac{\partial F_0}{\partial T},$$

будемъ имѣть:

$$U = U_0 + W - T\frac{\partial W}{\partial T},$$

или, на основаніи формулы (12),

$$U = U_0 + \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{kC}\cdot M^2 + \frac{1}{2}\frac{T}{C}\cdot\frac{M^2}{k^2}\cdot\frac{\partial k}{\partial T}.$$

Замѣняя здѣсь M изъ формулы (14) чрезъ R, находимъ окончательно:

$$U = U_0 + \frac{1}{8\pi}\cdot kvR^2 + \frac{1}{8\pi}\cdot T\cdot v\frac{\partial k}{\partial T}\cdot R^2 \ldots \ldots (17)$$

Если-бы мы за третью основную перемѣнную, а именно перемѣнную электрическаго характера, выбрали-бы не электрическій зарядъ, а силу электрическаго поля R, то формула (1_h) Гельмгольтца уже не могла-бы намъ болѣе служить для опредѣленія внутренней энергіи U. Для этой цѣли пришлось-бы воспользоваться болѣе общей формулой (8).

Дѣйствительно, въ этомъ случаѣ работа внѣшнихъ силъ представляется въ слѣдующемъ видѣ:

$$-dA = Pdv + V\frac{\partial M}{\partial v}dv + V\frac{\partial M}{\partial T}dT + V\frac{\partial M}{\partial R}dR.$$

То есть

$$K = -V\frac{\partial M}{\partial T},$$

или, на основаніи формулы (14),

$$K = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{vC}{\pi}}\cdot V\frac{\partial k}{\partial T}\cdot R.$$

Но, такъ какъ съ другой стороны,

$$V = \frac{M}{kC} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{v}{\pi C}}\cdot R,$$

то, подставляя это въ предыдущее уравненіе, получимъ:

$$K = -\frac{1}{4\pi}\cdot v\frac{\partial k}{\partial T}R^2 \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (18)$$

Внося это выраженіе въ формулу (8) и замѣчая, что

$$F = F_0 + \frac{1}{8\pi}\cdot kvR^2, \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (19)$$

будемъ имѣть

$$U = U_0 + \frac{1}{8\pi}kvR^2 - \frac{1}{8\pi}\cdot T\cdot v\frac{\partial k}{\partial T}R^2 + \frac{1}{4\pi}\cdot Tv\frac{\partial k}{\partial T}R^2,$$

или окончательно:

$$U = U_0 + \frac{1}{8\pi}kvR^2 + \frac{1}{8\pi}\cdot Tv\frac{\partial k}{\partial T}R^2.$$

Мы приходимъ такимъ образомъ опять таки къ формулѣ (17), какъ это и должно было быть, но для этого намъ пришлось, какъ мы видѣли, воспользоваться обобщенной формулой (8), устанавливающей связь между внутренней и свободной энергіей системы при совершенно произвольномъ выборѣ основныхъ параметровъ.

Обозначая энтропію системы, когда конденсаторъ находится въ нейтральномъ состояніи, чрезъ S_0, находимъ совершенно подобнымъ-же образомъ изъ формулъ (18), (19) и (7), что

$$S = S_0 + \frac{1}{8\pi}\cdot v\frac{\partial k}{\partial T}R^2.$$

Имѣя выраженіе энтропіи системы, можно тотчасъ-же найти изъ формулъ (10) и (11), какъ теплоемкость Γ при условіи постоянства v и R, такъ и связанную энергію G.

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{1}{8\pi} . Tv \frac{\partial^2 k}{\partial T^2} . R^2,$$

$$G = G_0 + \frac{1}{8\pi} . Tv \frac{\partial k}{\partial T} R^2,$$

гдѣ Γ_0 и G_0 представляютъ собою тѣ-же самыя величины въ томъ случаѣ, когда разсматриваемый діэлектрикъ не подверженъ дѣйствію электрическихъ силъ.

7-го ноября 1894 г.