



Лекция №12 и №13

***ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ
ФУНКЦИИ. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ
РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ***

1. Структура аппарата термодинамического анализа свойств веществ. Методы потенциалов и циклов

Процедура приложения математического аппарата к двум фундаментальным уравнениям для получения важных соотношений между свойствами веществ называется *методом потенциалов* или *характеристических функций*.

Существует и другой метод установления соотношений между свойствами веществ — *метод циклов*. С его помощью необходимые соотношения получают на основе применения закономерностей термодинамики к воображаемым циклам и использования свойства функций состояния — независимости изменения их от характера процесса.

Принципы термодинамики



<i>Состояние</i>	<i>Процесс</i>
U	$dU = dQ - dL - \dots$
S, V, \dots	$dQ = TdS, dL = pdV, \dots$
T, p, \dots	
$U = U(S, V, \dots)$	$dU = TdS - pdV - \dots$



Аппарат термодинамики = $\begin{matrix} U = U(S, V, \dots) \\ dU = TdS - pdV - \dots \end{matrix}$ + **Аппарат математики**



Фундаментальные уравнения термодинамики

2. Характеристические функции

Проведем возможные преобразования основного уравнения термодинамики и получим вид характеристических функций. Прибавляя к левой и правой частям основного уравнения дифференциал произведения

$$d(pV) = p dV + Vdp,$$

получим основное уравнение. Функция $H = U + pV$ является характеристической, будучи функцией независимых переменных S и p , т.е.

$$h = h(s, p). \quad (1)$$

Вычитая из левой и правой частей уравнения дифференциал произведения

$$d(TS) = TdS + SdT, \text{ получаем}$$

$$dF = - SdT - PdV. \quad (2)$$

Функция $F = U - TS$ называется *энергией Гельмгольца* или *свободной энергией*. Она является характеристической, будучи функцией независимых переменных T и V , т.е. $F = F(T, V)$.

Наконец, вычитая из левой и правой частей основного уравнения (3.8) дифференциал произведения $d(TS)$ и одновременно прибавляя к обеим частям дифференциал произведения $d(pV)$, получаем уравнение вида

$$dG = - SdT + Vdp. \quad (3)$$

Функция $g = u - Ts + pv$ называется *энергией Гиббса* или *свободной энтальпией*. Она является характеристической, будучи функцией независимых переменных T и p , т.е. $G = G(T, p)$.

Таким образом, для термомеханической системы имеются четыре связанные между собой функции U, H, F, G (рис. 2). Эти функции являются характеристическими, только будучи функциями соответствующих независимых переменных,

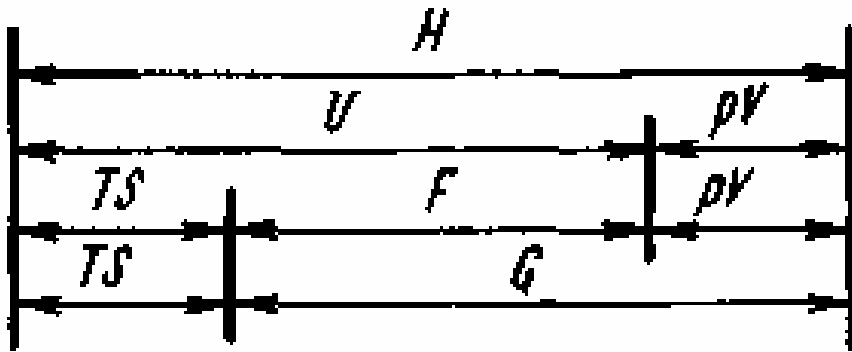


Рис. 2. Связь между характеристическими функциями термодинамической системы.

одна из которых является тепловым потенциалом T или тепловой координатой состояния S , а другая - механическим потенциалом p или механической координатой состояния V . В сложной термомеханической системе каждая характеристическая функция, как и любая функция состояния, является функцией не только двух термомеханических параметров, но и параметров, выражающих состав такой системы, например чисел молей составляющих.

Соответственно в основное уравнение термодинамики вида $dU = TdS - pdV$ или (1) — (3) для сложной системы входит дополнительный член $\sum \mu_i dn_i$ или $-\delta A$, отражающий изменение химической энергии системы.

3. Выражение термодинамических величин через характеристические функции.

Независимые переменные S , V и числа молей составляющих n_i . При этих независимых переменных характеристической функцией является внутренняя энергия

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots).$$

Сравним основное уравнение термодинамики $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$ с выражением для полного дифференциала характеристической функции U :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_j} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_j} dn_1 + \dots$$

Здесь индекс « n_j » указывает, что все числа молей должны быть постоянными, за исключением одного, присутствующего в знаменателе частной производной. Выражения для термодинамических величин будут иметь вид

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_j} = T(S, V, n_1, n_2, \dots);$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_j} = p(S, V, n_1, n_2, \dots);$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_j} = \mu(S, V, n_1, n_2, \dots);$$

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j} = \mu(S, V, n_1, n_2, \dots).$$

Для единицы массы простой термомеханической системы $u = u(s, v)$ и, следовательно,

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T(s, v); \quad p = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = p(s, v)$$

С помощью этой функции теплоемкость может быть выражена так:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_V = \frac{T}{(\partial T / \partial S)_V}$$

Имея в виду, что $T = (\partial U / \partial S)_V$, можно записать

$$C_V = \frac{(\partial U / \partial S)_V}{(\partial^2 U / \partial S^2)_V} = C_V(S, V)$$

Независимые переменные S , p и числа молей составляющих. При этих независимых переменных характеристической функцией является энтальпия

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots).$$

Сравнивая основное уравнение термодинамики, записанное через энтальпию

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

с выражением для полного дифференциала функции $H = H(S, p, n_1, n_2, \dots)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_j} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_j} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S, p, n_j} dn_1 + \dots,$$

получаем выражения для термодинамических величин в виде

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_j} = T(S, p, n_1, n_2, \dots);$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_j} = V(S, p, n_1, n_2, \dots);$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S, p, n_j} = \mu(S, p, n_1, n_2, \dots);$$

$$\mu_k = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, p, n_j} = \mu(S, p, n_1, n_2, \dots).$$

Для единицы массы простой термомеханической системы $h = h(s, p)$ и, следовательно,

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T(s, p); v = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s = v(s, p);$$

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{T}{(\partial T / \partial S)_p} = \frac{(\partial h / \partial s)_p}{(\partial^2 h / \partial s^2)_p} = c_p(s, p)$$

Независимые переменные T , V и числа молей составляющих. При этих независимых переменных характеристической функцией является свободная энергия $F = F(T, V, n_1, n_2, \dots)$.

Сравнивая основное уравнение термодинамики, записанное через энергию

Гельмгольца
$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

с выражением для полного дифференциала функции $F = F(T, V, n_1, n_2, \dots)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_j} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_j} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, V, n_j} dn_1 + \dots,$$

находим выражения для термодинамических величин получаем выражения для термодинамических величин

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_j} = S(T, V, n_1, n_2, \dots);$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_j} = p(T, V, n_1, n_2, \dots);$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} = \mu(S, V, n_1, n_2, \dots);$$

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_j} = \mu(T, V, n_1, n_2, \dots).$$

Для единицы массы простой термомеханической системы $f = f(T, v)$ и, следовательно,

$$s = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = s(T, v); p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = p(T, v);$$
$$c_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_v = c_V(T, v)$$

Независимые переменные T, p и числа молей составляющих. При этих независимых переменных характеристической функцией является свободная энтальпия $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$. Сравнивая основное уравнение термодинамики, записанное через свободную энтальпию

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (4)$$

с выражением для полного дифференциала функции $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} dn_1 + \dots,$$

получаем выражения для термодинамических величин

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j} = S(T, p, n_1, n_2, \dots);$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j} = V(T, p, n_1, n_2, \dots);$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_j} = \mu(T, p, n_1, n_2, \dots);$$

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T, p, n_j} = \mu(T, p, n_1, n_2, \dots).$$

Для единицы массы простой термомеханической системы $g = g(T, p)$ и, следовательно,

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = s(T, p); v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v(T, p);$$

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = c_p(T, p)$$

Основные термодинамические величины T , s , p , v могут быть также выражены через характеристические функции с помощью диаграммы (рис.3).

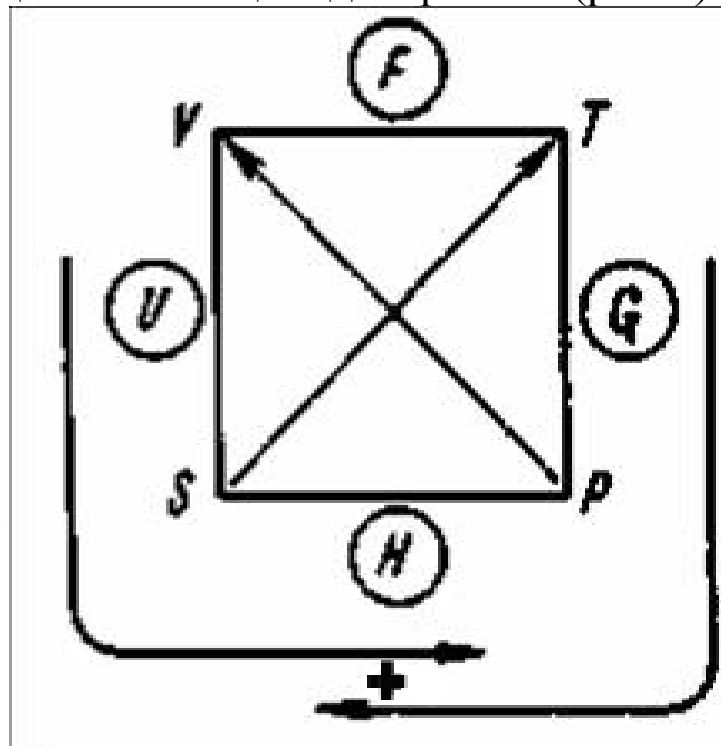


Рис. 3. Диаграмма для получения дифференциальных уравнений Максвелла.

Вводя общее обозначение Ψ для всех характеристических функций: $U = \Psi(S, V)$, $H = \Psi(S, p)$, $F = \Psi(T, V)$, $G = \Psi(T, p)$, можно записать выражение для химического потенциала:

$$\mu_i = \frac{d\Psi}{dn_i}$$

Параметры состояния простой термодинамической системы

	p	v	T	s
u	$-\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s$		$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v$	
h		$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s$	$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p$	
f	$-\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v$			$-\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$
g		$-\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$		$-\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$

4. Соотношения Максвелла. Уравнения Гиббса— Гельмгольца.

Соотношения между свойствами простой термомеханической системы называют уравнениями Максвелла. Их находят из основного уравнения термодинамики, представленного через разные характеристические функции. Получение уравнений Максвелла основано на использовании свойства полного дифференциала функции. Это свойство состоит в том, что если имеется выражение

$$dz = Mdx + Ndy,$$

в котором dz является полным дифференциалом функции $z = z(x, y)$, то M и N должны удовлетворять условию

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

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

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

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

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

Эти соотношения могут быть найдены и методом циклов. Установление необходимых

зависимостей методом циклов основано на рассмотрении искусственно созданы для этих целей циклов, к которым применяется первый закон термодинамики в виде

$$\oint \delta Q = \oint \delta L$$

и принцип существования энтропии в виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Этот метод более громоздок, чем метод потенциалов, и менее логически и математически строен.

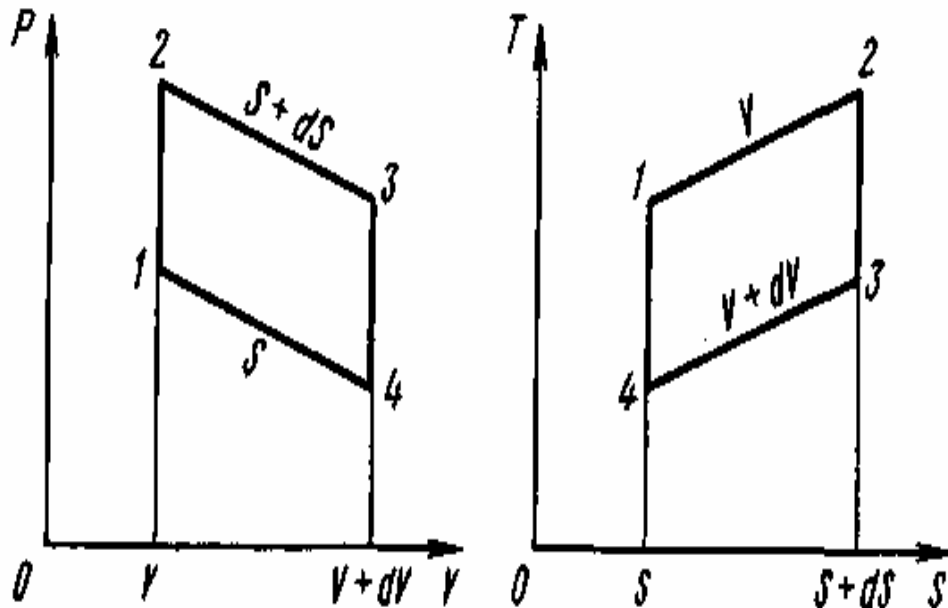


Рис. 4. К выводу дифференциального уравнения Максвелла методом циклов.

В качестве примера получим первое соотношение Максвелла методом циклов. Для этого рассмотрим элементарный цикл 12341 , состоящий из двух процессов $V = \text{const}$, отличающихся по объему на dV , и двух процессов $S = \text{const}$, отличающихся по энтропии на dS (рис.4). В соответствии с первым законом термодинамики в круговом процессе количество теплоты равно количеству работы по величине и знаку:

$$\oint \delta Q = \oint \delta L$$

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

Подставив в выражения $U = F + TS$ и $H = G + TS$ энтропию в виде

и $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$ имеем соответственно $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

5. Выражение работы через изменение характеристических функций

С использованием преобразования Лежандра основное уравнение термодинамики может быть представлено так:

$$dH = TdS + Vdp - \delta A^{\max};$$

$$dF = -Sdt + pdV - \delta A^{\max};$$

$$dG = -Sdt + Vdp - \delta A^{\max}$$

при постоянных S и V

$$\delta A_{SV}^{\max} = -dU; \quad A_{SV}^{\max} = -\Delta U;$$

при постоянных S и p

$$\delta A_{Sp}^{\max} = -dH; \quad A_{Sp}^{\max} = -\Delta H;$$

при постоянных T и V

$$\delta A_{TV}^{\max} = -dF; \quad A_{TV}^{\max} = -\Delta F;$$

при постоянных T и p

$$\delta A_{Tp}^{\max} = -dG; \quad A_{Tp}^{\max} = -\Delta G.$$

Используя общее обозначение для характеристических функций, можно записать

$$\delta A^{\max} = -d\Psi; \quad A^{\max} = -\Delta\Psi \quad (7)$$

В простой термомеханической системе ($A = 0$) через изменение функций при соответствующих условиях может быть выражена работа расширения в закрытой системе $\delta L = pdV$ и располагаемая работа в системе со стационарным потоком массы $dL_0 = -Vdp$, $S = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \delta L_S^{\max} &= -dU; & \delta L_{0S}^{\max} &= -dH, \\ \delta L_T^{\max} &= -dF; & \delta L_{0T}^{\max} &= -dG \end{aligned}$$

Используя основное неравенство термодинамики $dU \leq TdS - pdV - \sum \delta A$ и преобразование Лежандра, получаем :

$$\begin{aligned} dH &\leq TdS + Vdp - \delta A \\ dF &\leq -SdT - pdV - \delta A \\ dG &\leq -SdT + Vdp - \delta A. \end{aligned} \quad (8)$$

Используя общее обозначение для характеристических функций, можно записать

$$\delta A \leq d\Psi \quad \text{или} \quad A \leq \Delta\Psi. \quad (9)$$

Так как изменение характеристической функции при соответствующих условиях равно изменению химической энергии (максимальное количество немеханической работы), то выражение (9) можно представить в виде

$$\delta A \leq -dU$$

При необратимых процессах в простой термомеханической системе при $S = \text{const}$ и $T = \text{const}$ соответственно имеем

$$\begin{aligned} \delta L &\leq -dU; & \delta L_0 &< -dH; \\ \delta L &\leq -dF; & \delta L_0 &\leq -dG. \end{aligned}$$

6. Общие условия равновесия и устойчивости термодинамических систем. Уравнение равновесия сложной системы

Система при постоянных S и V . При отсутствии немеханической работы выражение имеет вид

$$dU < TdS - pdV. \quad (10)$$

Условие равновесия сложной системы при постоянстве ее энтропии и объема имеет вид

$$dU = 0, \quad U = U_{\min}$$

Система при постоянных S и p . Из основного неравенства $dU \leq TdS - pdV - \sum \delta A$, записанного в виде

$$dH < TdS + Vdp,$$

следует, что в этом случае переход системы из неравновесного состояния в равновесное сопровождается уменьшением энтальпии: $dH < 0$.

При равновесии изменение энтальпии равно нулю, а ее значение минимально, т.е.

$$dH = 0; \quad H = H_{\min}.$$

Система при постоянных T и V . Записав основное неравенство термодинамики

$$dF < -SdT - pdV,$$

При равновесии изменение энергии Гельмгольца равно нулю, а значение ее минимально:

$$dF = 0; \quad F = F_{\min}$$

Система при постоянных T и p . Записав основное неравенство термодинамики

$$dG < -SdT + Vdp, \quad dG < 0.$$

При равновесии изменение энергии Гиббса равно нулю, а значение ее минимально:

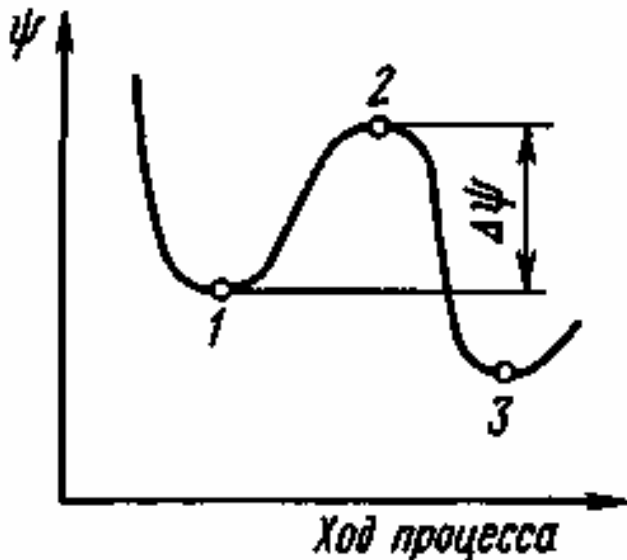
$$dG = 0; \quad G = G_{\min}$$

Используя общее обозначение Ψ для характеристических функций, можно представить условия перехода системы из неравновесного состояния в равновесное в виде

$$d\Psi < 0;$$

общие условия равновесия системы

$$d\Psi = 0; \quad \Psi = \Psi_{\min}. \quad (11)$$



Равновесное состояние, в которое система не возвращается самопроизвольно при незначительных отклонениях от него, называется *неустойчивым*.

$$\Delta\Psi > 0 \quad \text{или} \quad \delta\Psi = 0, \quad \delta^2\Psi > 0.$$

Рис. 5. Виды равновесных состояний

$$d\Psi = dU_x = \sum \mu_i dn_i.$$

В процессе перехода сложной системы из неравновесного состояния в равновесное функция уменьшается ($d\Psi < 0$). Следовательно, в этом процессе имеют место также неравенства

$$dU_x < 0; \quad \sum \mu_i dn_i < 0.$$

При равновесии сложной системы ($d\Psi = 0$) будет удовлетворяться условие, которое часто называют *уравнением равновесия*:

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (12)$$

Изолированность системы определяется постоянством внутренней энергии и объема.

Следовательно, переход изолированной системы из неравновесного состояния в равновесное при постоянных U и V сопровождается увеличением энтропии: $dS > 0$.

При равновесии изменение энтропии равно нулю, а ее значение будет максимальным:

$$S = S_{\max}.$$

7. Критерии стабильности

$$\Delta G_{1-2} = U_2 - U_1 - T_1(S_2 - S_1) + p_1(V_2 - V_1) > 0. \quad (13)$$

$$\Delta G_{2-1} = U_1 - U_2 - T_2(S_1 - S_2) + p_2(V_1 - V_2) > 0. \quad (14)$$

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0. \quad (15)$$

Разделив неравенство (15) на ΔV^2 при постоянной температуре T , получим критерий устойчивости равновесного состояния системы по отношению к механическому взаимодействию (работе), называемый **механическим критерием стабильности**:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V} \right)_T < 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (16)$$

выражающий отношение между изменениями механического потенциала взаимодействия p и координаты состояния V .

Разделив неравенство (15) на ΔS^2 при постоянном p , получим критерий устойчивости равновесного состояния системы по отношению к тепловому взаимодействию (теплообмену), называемый **тепловым критерием стабильности**:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta S} \right)_p > 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p > 0$$

Аналогичным образом можно из неравенства (15) получить критерии в виде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0$$

Контрольные вопросы

- ▶ Методы потенциалов и циклов
- ▶ Энергия Гельмгольца
- ▶ Характеристические функции
- ▶ Выражение термодинамических величин через характеристические функции
- ▶ Соотношения Максвелла. Уравнения Гиббса—Гельмгольца
- ▶ Выражение работы через изменение характеристических функций
- ▶ Общие условия равновесия и устойчивости термодинамических систем. Уравнение равновесия сложной системы
- ▶ Критерии стабильности