



Лекция №14 и №15
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ
УРАВНЕНИЯ
ТЕРМОДИНАМИКИ.
ВЫЧИСЛЕНИЕ
НЕИЗМЕРЯЕМЫХ ФУНКЦИЙ
СОСТОЯНИЯ

1. Значение дифференциальных уравнений термодинамики

Свойства веществ (функции состояния) в термодинамике определяют на основе использования двух уравнений состояния, которые содержат измеряемые величины. Этими двумя уравнениями, отражающими свойства термомеханической системы и необходимыми для определения всех других свойств, являются уравнение состояния $f(p, V, T) = 0$ (нередко называемое термическим) и так называемое калорическое уравнение состояния, связывающее теплоемкость C_p или C_v с независимыми переменными. Следовательно, совокупность этих двух уравнений состояния по содержащейся в них информации о свойствах вещества эквивалентна одной из характеристических функций. Выражения для определения других не измеряемых функций состояния с помощью приведенных выше уравнений могут быть получены в дифференциальном виде и называются *дифференциальными уравнениями термодинамики*. Записаны они могут быть через измеряемые независимые переменные, определяющие состояние простой термомеханической системы $(T$ и $V)$, $(T$ и $p)$ или $(p$ и $V)$.

2. Уравнения в независимых переменных T и V

Внутренняя энергия. Полный дифференциал внутренней энергии как функции данных независимых переменных $U = U(T, V)$ может быть записан в виде

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1)$$

Выразим частные производные этого уравнения через величины, которые могут быть найдены с помощью эксперимента. Сопоставляя уравнение (1) с уравнением первого закона термодинамики в виде

$$dU = \delta Q - p dV = C_V dT - p dV,$$

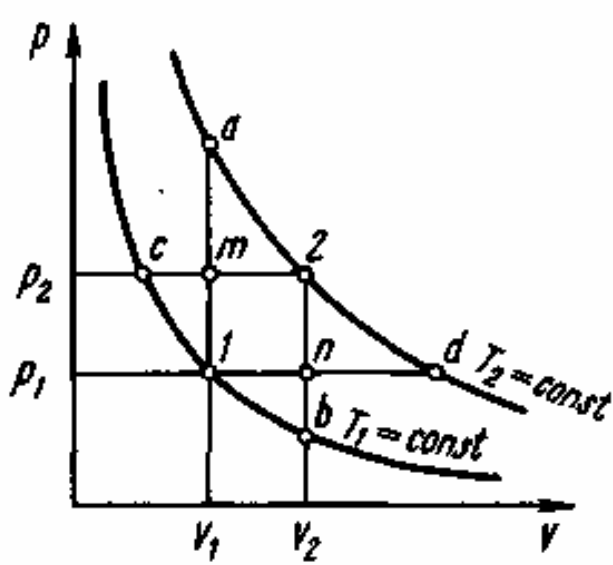
получаем

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

Из уравнения $dU = T dS - p dV$:

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

С учетом соотношения Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ находим $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$



$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (3)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (4)$$

Рис. 1. К интегрированию дифференциальных уравнений термодинамики.

Энтропия. Выражение для дифференциала энтропии получаем с помощью уравнений $dU = TdS - pdV$ и (3). Приравнивая их, имеем

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (5)$$

Сравнивая полученное уравнение с выражением для полного дифференциала функции $S = S(T, V)$, получаем соотношения

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

Интегрирование полного дифференциала (5) описанным выше способом дает

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

Энтальпия. Выражение для дифференциала энтальпии находим с помощью уравнения $dH = TdS + Vdp$. Дифференциал dp может быть записан через независимые переменные T и V в виде

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dH = \left[C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (6)$$

Сравнение (6) с выражением для полного дифференциала функции $H = H(T, V)$ дает

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (7)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left[C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_V \right] dV$$

Энергия Гельмгольца. Выражение для дифференциала энергии Гельмгольца находим с помощью уравнения $dF = -SdT - pdV$. С учетом (5) зависимость энтропии от температуры при $V = \text{const}$ можно записать в виде

$$S(T, V_1) = S_1(T_1, V_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT \quad (8)$$

$$dF = - \left[S_1(T_1, V_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT \right] dT - p dV \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S_1(T_1, V_1) - \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

$$\Delta F = -S_1(T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \right) dT - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (10)$$

Энергия Гиббса. Подставляя выражение для энтропии (8) и дифференциал dp , записанный через независимые переменные T и V :

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dG = \left[V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - S_1 - \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT \right] dT + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - S_1 - \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

$$\Delta G = \int_{T_1}^{T_2} \left[V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT \right] dT + \int_{V_1}^{V_2} V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV - S_1(T_2 - T_1) \quad (12) \quad 6$$

Эксергия. Подставляя уравнения (5) и (6) в $d\mathcal{E}=dH-T_0dS$, получаем дифференциальное уравнение эксергии в виде

$$d\mathcal{E} = \left[\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \right] dV \quad (13)$$

Сравнивая (13) с выражением для полного дифференциала функции $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T, V)$,

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ; \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

Функция работоспособности Е. Подставив уравнения (3) и (5) в $dE=dU-T_0dS+p_0dV$ получаем дифференциальное уравнение функции E в виде

$$dE = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_V dT + \left[T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right) \right] dV \quad (14)$$

Сравнивая (14) с выражением для полного дифференциала функции $E = E(T, V)$,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_V ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right)$$

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right) \right] dV \quad 7$$

3. Уравнения в независимых переменных T и p

Энтальпия. Полный дифференциал энтальпии как функции независимых переменных

T и p представим в виде

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (15)$$

Из уравнения $dH = C_p dT + V dp$ имеем

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

Из уравнения $dH = T dS + V dp$ получаем

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

Имея в виду соотношение Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ получаем

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

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (16)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (17)$$

Энтропия.

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (18)$$

Сравнивая (18) с выражением для полного дифференциала функции $S = S(T, p)$,

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

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (19)$$

Внутренняя энергия.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

Подставляя dS из уравнения (18) и dV в выражение для dU , получаем

$$dU = \left[C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (20)$$

Отсюда $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$;

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \left[C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT - \int_{p_1}^{p_2} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (21)$$

Энергия Гельмгольца. Используя уравнение (18), можно записать зависимость энтропии от температуры при $p = \text{const}$ в виде $S(T, p_1) = S_1(T_1, p_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT$ (22)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dF = - \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + S_1 + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT \right] dT - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (23)$$

Сравнивая уравнение (23) с выражением для полного дифференциала функции $F = F(T, p)$, можно записать соотношения

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_p = - \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + S_1 + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT \right]; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_T = - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

$$\Delta F = -S_1(T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT \right] dT - \int_{p_1}^{p_2} p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (24)$$

Энергия Гиббса. Подставляя в уравнение зависимость энтропии от температуры при $p = \text{const}$ (22), получаем выражение для дифференциала энергии Гиббса в виде

$$dG = - \left[S_1(T_1, p_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT \right] dT + V dp \quad 10(25)$$

Сравнивая уравнение (25) с выражением для полного дифференциала функции $G=G(T,p)$,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\left[S_1 + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT\right]; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Интегрируя уравнение (25), имеем

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp - \int_{T_1}^{T_2} \left(\int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT\right) dT - S_1(T_2 - T_1) \quad (26)$$

Эксергия. Подставляя уравнения (16) и (18) в уравнение $d\mathcal{E}=dH-T_0dS$, получаем дифференциальное уравнение эксергии в виде

$$d\mathcal{E} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_p dT + \left[V - T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \quad (27)$$

Сравнивая это уравнение с выражением для полного дифференциала функции $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T, p)$, определяем дифференциальные соотношения

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_p; \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p}\right)_T = V - T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Интегрируя уравнение (27):

$$\Delta \mathcal{E} = \int_{T_1}^{T_2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

Функция работоспособности Е. Подставляя уравнение (18) и (20) в выражение $E=(U-U_0)-T_0(S-S_0)+p_0(V-V_0)$, можно получить дифференциальное уравнение функции Е в виде

$$dE = \left[\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_p - p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT - \left[T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right) \right] dp \quad (28)$$

Сравнивая (28) с выражением для полного дифференциала функции $E = E(T, p)$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_p - p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ;$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right).$$

Интегрируя уравнение (28)

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_p - p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT - \int_{p_1}^{p_2} \left[T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(1 - \frac{p_0}{p}\right) \right]_{T_2} dp.$$

4. Уравнения в независимых переменных p и V

Внутренняя энергия. Полный дифференциал внутренней энергии как функции независимых переменных p и V может быть записан в виде

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV$$

Частная производная с учетом уравнения (2) $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V$ равна

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$$

Частная производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p$ с учетом (20) имеет вид

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

Подставляя полученные выражения в уравнение для dU , имеем

$$dU = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left[C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \right] dV \quad (29)$$

Интегрируя уравнение (29)

по пути $ln2$

$$\Delta U = \int_{p_1}^{p_2} C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \int_{V_1}^{V_2} \left[C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \right] dV \quad (30)$$

Энтропия. Используя основное уравнение термодинамики и уравнение (29), можно записать

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (31)$$

Сравнивая полученное уравнение с выражением для полного дифференциала функции

$$S=S(p, V), \text{ получаем } \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

Интегрирование уравнения (31) дает

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \int_{V_1}^{V_2} \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (32)$$

Энтальпия. Подставив в уравнение выражение (31), получим

$$dH = \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V + V \right] dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (33)$$

Сравнивая уравнение (33) с выражением для полного дифференциала функции $H=H(p, V)$,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V + V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

Интегрирование

уравнения (33) дает:

$$\Delta H = \int_{p_1}^{p_2} \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V + V \right] dp + \int_{V_1}^{V_2} C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad 14 \quad (34)$$

Энергия Гельмгольца. Дифференциал dT может быть записан через независимые переменные p и V в виде

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

Подставив это выражение в уравнение $dF = -SdT - pdV$ для dF , имеем

$$dF = -S \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp - \left[p + S \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right] dV .$$

$$S(p, V_1) = S_1(p_1, V_1) + \int_{p_1}^p \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp ;$$

$$S(V, p_1) = S_1(p_1, V_1) + \int_{V_1}^V \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (35)$$

Подставив эти уравнения для энтропии в выражение для dF , получим

$$dF = - \left\{ S_1 + \int_{p_1}^p \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \right\} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp - \left\{ p + \left[S_1 + \int_{V_1}^V \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right\} dV. \quad (36)$$

Сравнивая уравнение (36) с выражением для полного дифференциала функции $F = F(p, V)$,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_V = - \left[S_1 + \int_{p_1}^p \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \right] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_p = - \left\{ p + \left[S_1 + \int_{V_1}^V \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right\} \quad 15$$

Интегрируя уравнение (36), имеем

$$\Delta F = - \int_{p_1}^{p_2} \left[S_1 + \int_{p_1}^p \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \right] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp - \int_{V_1}^{V_2} \left\{ p + \left[S_1 + \int_{V_1}^V \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right\} dV. \quad (37)$$

Энергия Гиббса. Используя выражение для дифференциала dT в независимых переменных p и V , запишем уравнение $dG = -SdT + Vdp$ в виде

$$dG = \left[V - S \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \right] dp - S \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV.$$

С учетом зависимостей энтропии от давления и объема (35) выражение (9.3) принимает вид

$$dG = \left\{ V - \left[S_1 + \int_{p_1}^p \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \right] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \right\} dp - \left\{ \left[S_1 + \int_{V_1}^V \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right\} dV. \quad (38)$$

Сравнивая уравнение (38) с выражением для полного дифференциала функции $G = G(p, V)$, получаем соотношения

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_V = V - \left[S_1 + \int_{p_1}^p \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \right] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_p = - \left[S_1 + \int_{V_1}^V \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

Интегрируя уравнение (38), имеем

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \left\{ V - \left[S_1 + \int_{p_1}^p \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \right] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \right\} dp - \int_{V_1}^{V_2} \left[S_1 + \int_{V_1}^V \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (39)$$

Эксергия. Подставляя уравнения (31) и (33) в выражение $d\mathcal{E} = dH - T_0 dS$, можно получить уравнение эксергии в виде

$$d\mathcal{E} = \left[\left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V + V \right] dp + \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (40)$$

Сравнивая это уравнение с выражением для полного дифференциала функции $\mathcal{E} = \mathcal{E}(p, V)$:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p} \right)_V = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V + V; \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_p = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

Интегрируя уравнение (40):

$$\Delta \mathcal{E} = \int_{p_1}^{p_2} \left[\left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V + V \right] dp + \int_{V_1}^{V_2} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV.$$

Функция работоспособности E . Подставляя уравнения (29) и (31) в выражение , можно получить дифференциальное уравнение функции E в виде

$$dE = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left[\left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \left(1 - \frac{p_0}{p} \right) \right] dV. \quad (41) \quad 17$$

Сравнивая выражение (41) с уравнением для полного дифференциала функции $E=E(pV)$, получим дифференциальные соотношения

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \left(1 - \frac{p_o}{p}\right).$$

Интегрируя уравнение (41), находим

$$\Delta E = \int_{p_1}^{p_2} \left[\left(1 - \frac{T_o}{T}\right) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \right] dp + \int_{V_1}^{V_2} \left[\left(1 - \frac{T_o}{T}\right) C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \left(1 - \frac{p_o}{p}\right) \right] dV.$$

Так как измеряемых параметров состояния, из которых выбирают пару независимых переменных, три (p, V, T) и поэтому возможных пар независимых переменных тоже три ($T, V; T, p; p, V$) то для вычисления неизменяемых функций состояния ($U, H, S, F, G, \mathcal{E}, E$) при трех возможных парах независимых переменных необходимо располагать следующими шестью частными производными для каждой из функций, выраженных через измеряемые величины:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_p.$$

5. Дифференциальные уравнения для теплоемкостей

Подставив в уравнение для теплоемкости $C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{TdS}{dT}$

уравнение (5), получим выражение в независимых переменных T и V :

$$C = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \frac{dV}{dT} \quad (42)$$

Используя уравнение (18), можно записать выражение в независимых переменных T и p :

$$C = C_p + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} \quad (43)$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (44)$$

Выражая частные производные в (44) из уравнения состояния идеального газа $pV = RT$, можно получить так называемую формулу Майера, связывающую молярные теплоемкости идеального газа:

$$\mu c_p - \mu c_v = R_\mu \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (46)$$

Соответственно из выражения (18) имеем :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (47)$$

Математические свойства функции вида $z = f(x, y)$, которые используют при выводе необходимых дифференциальных выражений в термодинамике, как можно заметить из рассмотренного выше, следующие:

1) если $z = f(x, y)$, то справедливо выражение

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1$$

2) если $z = f(x, y)$, то выражение вида $dz = Mdx + Ndy$ является полным дифференциалом и, следовательно,

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

3) если $z = f(x, y)$ и $dz = Mdx + Ndy$ а $G = f(x, N)$ и $dG = Mdx + ydN$, то

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_N$$

4) если $z = f_1(x, y)$, а $x = f_2(m, y)$, то

$$\left(\frac{\partial z}{\partial m} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial m} \right)_y ; \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_m = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_m \quad 20$$

6. Вычисление термодинамических величин с помощью дифференциальных уравнений

$$S = S^{\circ}(T^{\circ}, p^{\circ}) + \int_{T^{\circ}}^T \frac{C_p}{T} dT - \int_{p^{\circ}}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

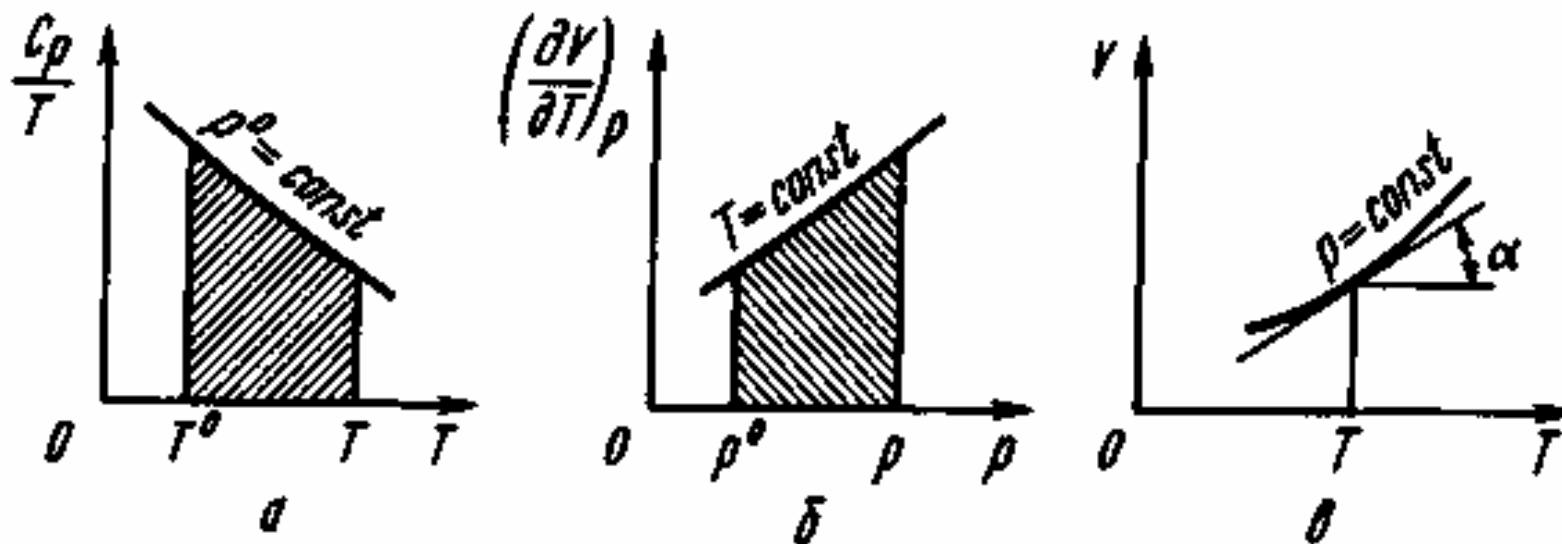


Рис. 2. К определению энтропии с помощью термических и калорических данных.

В качестве другого примера, иллюстрирующего применение дифференциальных уравнений, рассмотрим построение ST- и SH- диаграмм состояния идеального газа

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad S = C_V \ln \frac{T}{T^o} + R \ln \frac{V}{V^o} \quad (48)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = T \left(\frac{\partial T}{\partial Q} \right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad (49)$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

Интегрируя его в пределах от $S^o(T^o, p^o)$ до $S(T, p)$ и принимая состояние с параметрами T^o и p^o за начало отсчета энтропии, т.е. полагая $S^o = 0$, находим уравнение изобары $p = \text{const}$

$$S = C_p \ln \frac{T}{T^o} - R \ln \frac{p}{p^o}. \quad (50)$$

$$\operatorname{tg} \beta = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = T \left(\frac{\partial T}{\partial Q} \right)_p = \frac{T}{C_p} \quad (51)$$

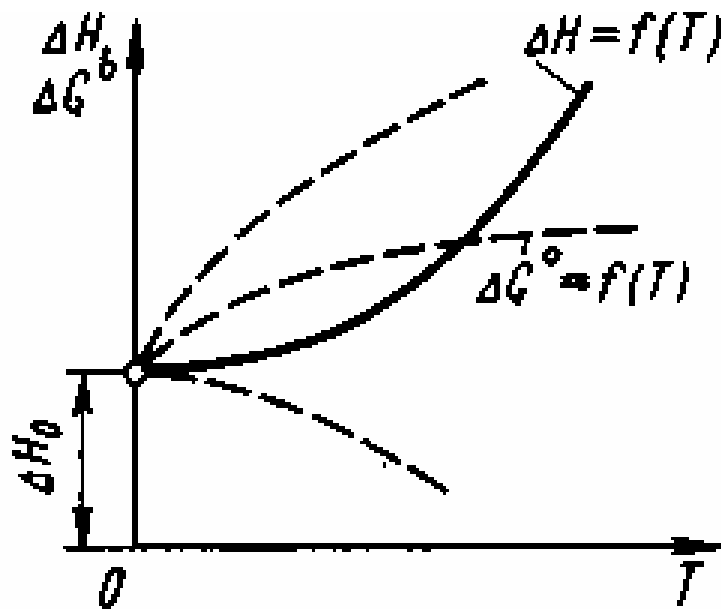
7. Тепловая теорема Нернста

Количество теплоты, равное ΔH при необратимом процессе перераспределения массы в условиях $T, p = \text{const}$ называется тепловым эффектом реакции $\Delta H_{\text{тр}} = Q_p$ при этих условиях (в случае фазового превращения скрытой теплотой фазового превращения).

Имея значение константы равновесия реакции, можно определить изменение стандартной энергии Гиббса (нормальное химическое сродство) для этой реакции и составить мнение относительно осуществимости данной реакции.

Это дало основание Нернсту предположить, что кривые $\Delta H = f(T)$ и $\Delta G^\circ = f(T)$ не только сходятся при $T = 0 \text{ К}$, но и имеют общую касательную вблизи абсолютного нуля.

(52)

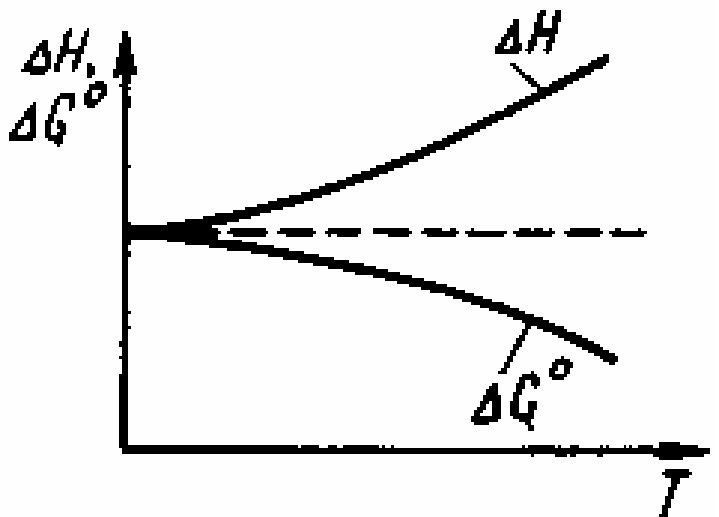


$$\lim \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_{T=0} = \lim \left(\frac{d\Delta G^\circ}{dT} \right)_{T=0}$$

$$\lim \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_{T=0} = \lim \left(\frac{d\Delta G^\circ}{dT} \right)_{T=0} = 0$$

Химическим сродством называется способность различных химических веществ реагировать между собой.

Рис. 3. Иллюстрация неопределенности положения критической зависимости химического сродства от температуры.



Таким образом, из бесчисленного множества кривых $\Delta G^\circ = f(T)$ реальной является кривая, которая имеет горизонтальную касательную у оси ординат. Приведенные выше положения, относящиеся к конденсированным системам, получили название *тепловой теоремы Нернста*. Впервые они были высказаны в форме гипотез, но затем подтвердились экспериментом. Из них вытекает ряд важных следствий.

Рис. 4. Положение кривой зависимости химического сродства от температуры в соответствии с тепловой теоремой Нернста.

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2$$

$$\Delta\alpha = 0. \quad (53)$$

Уравнение (52) дает дополнительное условие для определения константы интегрирования I° , входящей в выражение для стандартного химического сродства.

$$\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -\Delta\beta T - \frac{\Delta\gamma}{2} T^2 + I^\circ \quad (54)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H_o - \frac{\Delta\beta}{2} T^2 - \frac{\Delta\gamma}{6} T^3$$

$$C = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad Q = Q_o + \Delta\alpha T + \frac{\Delta\beta}{2} T^2 + \frac{\Delta\gamma}{3} T^3 \quad 24$$

8. Третий закон термодинамики

При приближении к абсолютному нулю термодинамической температуры энтропия тел уменьшается и стремится к некоторому определенному значению, которое было принято равным нулю ($S_0 = 0$).

Утверждение третьего закона термодинамики согласуется со статистическим толкованием энтропии (уравнение Больцмана) и соответственно со степенью беспорядка в системе. При понижении температуры вещество переходит в состояние с большей внутренней упорядоченностью: газ в жидкое, жидкое в кристаллическое. При этом энтропия веществ уменьшается. Абсолютный нуль температуры есть предельное состояние макроскопических тел с установившейся в них наивысшей внутренней упорядоченностью.

Из третьего закона термодинамики вытекает ряд важных следствий: недостижимость абсолютного нуля температуры, стремление к нулю ряда свойств веществ (теплоемкостей, термических коэффициентов) при стремлении температуры к нулю.

Согласно же третьему закону термодинамики абсолютное значение энтропии можно находить, зная лишь зависимость теплоемкости C_p от температуры и не располагая термическим уравнением состояния:

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T, p)}{T} dT.$$

Значение тепловой теоремы Нернста оказалось шире, чем дополнительное условие для определения константы интегрирования в уравнениях для константы равновесия и химического сродства. Анализ показал, что тепловая теорема может быть представлена в форме общего утверждения, важность которого дает основание рассматривать его как новый закон — третий закон термодинамики. Из условия, вытекающего из тепловой теоремы,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p \right] = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \lim_{T \rightarrow 0} -(\Delta S) = 0$$

Это значит, что при $T \rightarrow 0$ изменение энтропии системы при химической реакции в ней становится равным нулю.

Постоянство энтропии при абсолютном нуле означает, что изотермный процесс вблизи абсолютного нуля является, в то же время, адиабатным. Так как все процессы с теплообменом сопровождаются изменением энтропии, то, следовательно, вблизи абсолютного нуля система не обменивается теплотой. Поэтому третий закон часто формулируется как принцип недостижимости абсолютного нуля, а иногда - как принцип невозможности вечного двигателя третьего рода, т.е. невозможности создания машины, с помощью которой можно было бы охладить тело до абсолютного нуля.

9. Свойства веществ вблизи абсолютного нуля

Из третьего закона термодинамики может быть получен ряд следствий, касающихся свойств веществ вблизи абсолютного нуля.

1. Термические коэффициенты β и γ при $T \rightarrow 0$ стремятся к нулю. Это может быть показано следующим образом. С помощью уравнений Максвелла частные производные, входящие в термические коэффициенты, можно записать в виде

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

Так как в соответствии с третьим законом термодинамики энтропия не изменяется при $T \rightarrow 0$, то данные частные производные становятся равными нулю. Следовательно, при

$T \rightarrow 0$ термические коэффициенты β и γ стремятся к нулю.

2. Теплоемкости C_p и C_V при $T \rightarrow 0$ стремятся к нулю.

Действительно, из выражения следует, что так как при $T = 0$ К, то $C_p - C_V = 0$. Но так как $C_p \neq C_V$ то, следовательно, при $T = 0$ К имеем $C_p = C_V = 0$.

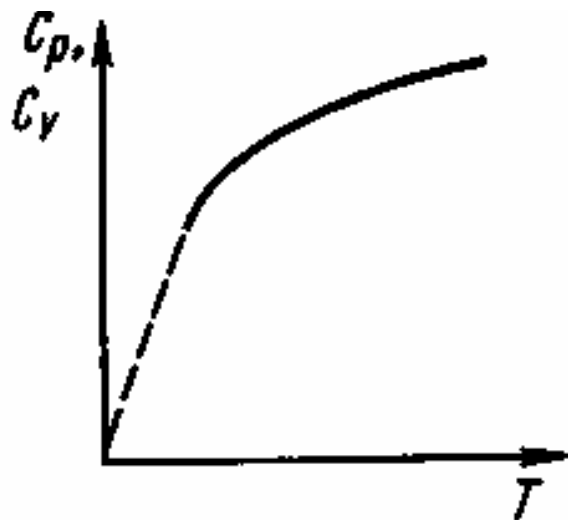


Рис. 5. Характер зависимости теплоемкости от температуры вблизи абсолютного нуля.

3. Идеальные газы не удовлетворяют третьему закону термодинамики. Для идеального газа справедливо уравнение Майера $C_p - C_V = R$. Но так как

$C_p \neq C_V$ и $R \neq 0$, то можно заключить, что уравнение состояния идеального газа с помощью которого уравнение Майера получено, не позволяет теплоемкостям C_p и C_V ни при каких условиях быть равными нулю. Это указывает на то, что идеальный газ при низких температурах должен вести

себя не в соответствии с уравнением Клапейрона. Это положение было названо вырождением идеального газа.

Следовательно, третий закон термодинамики показывает несправедливость уравнения состояния идеального газа при низких температурах и вырождение идеального газа вблизи абсолютного нуля. Экспериментально доказано, что теплоемкости газов при низких температурах начинают резко уменьшаться вблизи абсолютного нуля. Например, теплоемкость водорода при обычных условиях $C_V = 5$, а при $T = 60$ К $C_V = 2,98$.

Контрольные вопросы

- Уравнения в независимых переменных T и V
- Уравнения в независимых переменных T и p
- Уравнения в независимых переменных p и V
- Дифференциальные уравнения для теплоемкостей
- Третий закон термодинамики
- Свойства веществ вблизи абсолютного нуля
- Тепловая теорема Нернста