

Термодинамические функции и условия равновесия

В этой главе в качестве нового принципа вводится третий закон термодинамики, однако основная задача заключается в том, чтобы создать у читателя возможно более ясное представление относительно общей структуры термодинамики. Применение различных термодинамических функций и составление уравнений для них несколько напоминают математические упражнения. Мы надеемся, что читатель не запутается в этих расчетах и сумеет проследить физические идеи, которые в них заключены. Здесь еще раз приводится формулировка условий теплового равновесия, поскольку именно они лежат в основе применения термодинамики. В связи с этим обсуждаются термодинамические неравенства и принцип Ле-Шателье — Брауна и рассматривается их применение к простым системам.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Термодинамические функции

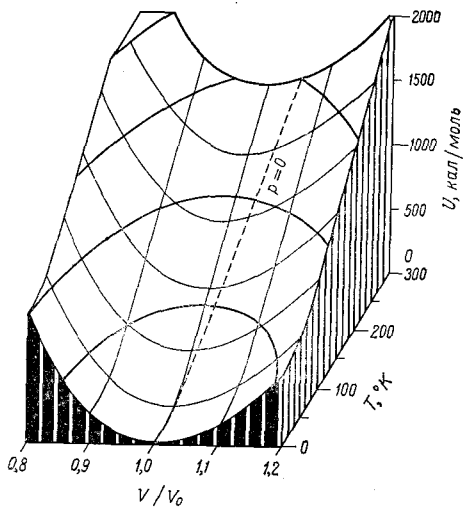
Система в состоянии термодинамического равновесия характеризуется *термодинамическими функциями* (или *термодинамическими потенциалами*), которые представляют собой экстенсивные величины — функции соответствующих независимых переменных. Все термодинамические величины, характеризующие данную систему, могут быть получены как частные производные термодинамических функций, а так называемые термодинамические уравнения представляют собой связи между этими величинами (*аналитическая формулировка термодинамики*). Термодинамика может дать только общие сведения относительно формы термодинамических функций (см. § 8), но не может определить их конкретный вид для каждой частной системы. Эта зависимость должна устанавливаться эмпирически или с помощью статистической механики.

Каждая термодинамическая функция зависит от своего набора переменных. Эти переменные называются *естественными независимыми переменными*. Если термодинамическая функция задана

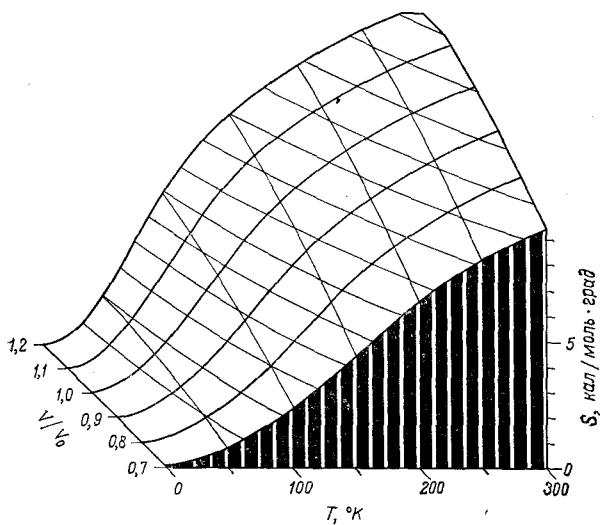
Термодинамические функции (определение)	Естественные переменные	Полный дифференциал
Внутренняя энергия U	S, V, N_i	$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i$ (3.1)
Энтальпия $H = U + pV$	S, p, N_i	$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dN_i$ (3.2)
Свободная энергия Гельмгольца (или просто свободная энергия) $F = U - TS$	T, V, N_i	$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i$ (3.3)
Свободная энергия Гиббса * (или термодинамический потенциал) $G = F + pV = \sum N_i \mu_i$	T, p, N_i	$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i$ (3.4)
Большой потенциал ** $J = -pV = F - G$	T, V, μ_i	$dJ = -SdT - pdV - \sum N_i d\mu_i$ (3.5)
Энтропия S	U, V, N_i	$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.6)
Функция Массье $\Psi = -\frac{F}{T}$	$\frac{1}{T}, V, N_i$	$d\Psi = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.7)
Функция Планка $\Phi = -\frac{G}{T}$	$\frac{1}{T}, p, N_i$	$d\Phi = -Hd\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dp - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.8)
Функция Крамерса $q = -\frac{J}{T}$	$\frac{1}{T}, V, \frac{\mu_i}{T}$	$dq = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \sum N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$ (3.9)

* В литературе на русском языке принято называть эту функцию термодинамическим потенциалом Гиббса, или просто потенциалом Гиббса. — Прим. ред.

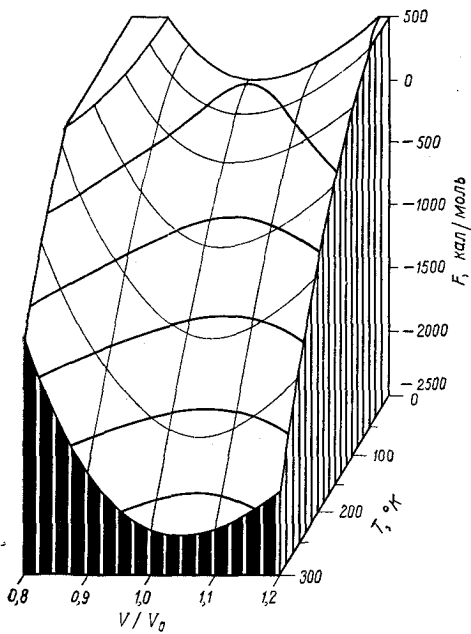
** Эта функция не имеет общепринятого названия. В современной литературе по статистической термодинамике ее иногда называют большим потенциалом, так как она связана со статистической суммой для большого канонического ансамбля.



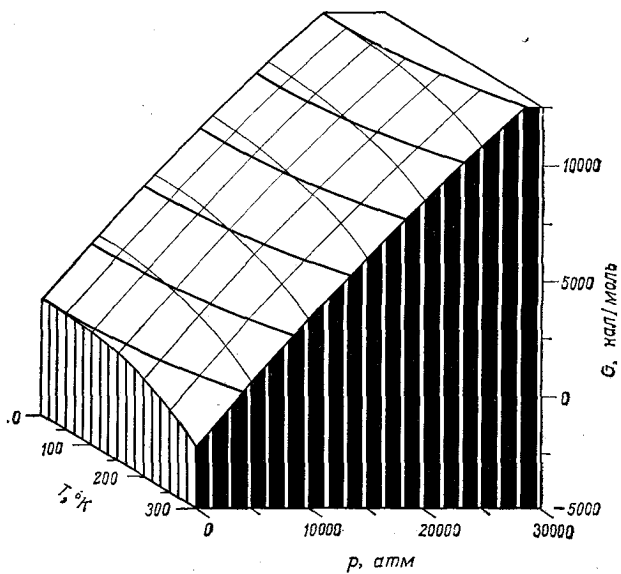
Ф и г. 47а. Внутренняя энергия натрия.



Ф и г. 47б. Энтропия натрия.



Ф и г. 47в. Свободная энергия натрия.



Ф и г. 47г. Термодинамический потенциал натрия.

как функция естественных независимых переменных, то термодинамические свойства системы определены полностью. Если же она задана как функция другого набора независимых переменных, то для определения всех термодинамических свойств этого недостаточно. [Для примера можно сравнить два случая, когда заданы функции $U(S, V)$ и $U(T, V)$.] В табл. 2 приведены основные термодинамические функции для однородной системы, их естественные переменные и полные дифференциалы.

Поверхности, изображающие некоторые термодинамические функции для твердого натрия, приведены на фиг. 47а — 47г.

§ 2. Преобразование Лежандра

В общем случае термодинамическая функция L естественных независимых переменных x, y, z, \dots имеет следующий полный дифференциал (пфаффова форма):

$$dL = Xdx + Ydy + Zdz + \dots \quad (3.10)$$

Здесь X, Y, Z, \dots — функции переменных x, y, z, \dots . Преобразованием Лежандра называется следующее преобразование функций L и независимых переменных:

$$\begin{aligned} L &\rightarrow \bar{L} = L - Xx, \\ x, y, z, \dots &\rightarrow X, y, z, \dots, \end{aligned} \quad (3.11)$$

тогда

$$d\bar{L} = -x dX + Ydy + Zdz + \dots$$

Различные термодинамические функции, приведенные в таблице, получаются с помощью соответствующих преобразований Лежандра из функций U или S . Кроме функций, приведенных в табл. 2, существует большое количество других разнообразных термодинамических функций, которые можно получить, например, из внутренней энергии $U(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots)$, осуществляя последовательно преобразования Лежандра по переменным $x_1, x_2, \dots, X_1, X_2, \dots$. Эти переменные могут представлять собой напряженность электрического поля, напряженность магнитного поля, натяжение и т. д. Поэтому довольно трудно подобрать подходящее название каждой такой термодинамической функции.

§ 3. Уравнение Гиббса — Дюгема

Уравнение Гиббса — Дюгема имеет вид

$$S dT - V dp + \sum_j N_j d\mu_j = 0. \quad (3.12)$$