

Глава IV

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ КАНОНИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 12. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

12.1. Уравнение состояния

После того как выяснена природа тепловых явлений и статистический характер основных понятий и законов термодинамики, можно, отвлекаясь от микроскопического механизма явлений, изучать их феноменологически, т. е. на основе введенных термодинамических величин (см. § 8.1) и трех начал термодинамики (§ 9, 10, 11). В этом суть метода термодинамики как особой науки.

Не все макроскопические параметры системы независимы. Говорят, что f есть число степеней свободы макроскопической системы, если она описывается f независимыми параметрами. Среди разнообразных связей между характеристиками системы важное место занимают уравнения состояния. Так называется любая зависимость равновесного внутреннего параметра от внешних параметров и температуры. Различают термические уравнения состояния, если задана обобщенная сила Λ как функция от λ и T , и калорическое уравнение состояния, если внутренним параметром является энергия.

Термодинамика сама по себе не позволяет установить явный вид этих соотношений. Они находятся опытным путем либо выводятся методами статистической физики. Так, для наиболее изученной системы — идеального газа — и экспериментально, и теоретически обнаружено, что

$$P = \frac{kNT}{V}; \quad U = C_V T, \quad (12.1)$$

где k и C_V — константы.

Методами термодинамики можно сделать ряд общих выводов о свойствах любых систем и связях между их термодинамическими характеристиками. Некоторые соотношения такого рода даны далее (см., например, тождества типа (12.8) или (12.12)). Знание уравнений состояния для конкретных систем превращает подобные соотношения в частные законы, описывающие определенные тела, процессы и явления.

12.2. Термодинамические потенциалы или характеристические функции

Благодаря наличию уравнений состояния открывается возможность выбрать в качестве независимых переменных f любых параметров системы. При определенном выборе независимых переменных всегда существуют функции состояния системы, которые оказываются удобными для изучения тех или иных процессов. Такие термодинамические функции называются термодинамическими потенциалами или характеристическими функциями, если они удовлетворяют следующим требованиям:

— это должна быть аддитивная и однозначная функция состояния системы;

— при определенном выборе независимых переменных ее производные имеют простой и ясный физический смысл;

— убывь термодинамического потенциала в некоторых условиях определяет работу системы;

— при некоторых условиях термодинамическая функция имеет экстремум в состоянии равновесия.

Чаще других употребляются на практике пять характеристических функций: это уже рассмотренные ранее внутренняя энергия U и энтропия S , тепловая функция или энтальпия

$$H = U + PV, \quad (12.2)$$

свободная энергия

$$F = U - ST \quad (12.3)$$

и термодинамический потенциал Гиббса

$$G = U - ST + PV. \quad (12.4)$$

Однозначность и аддитивность энтальпии, свободной энергии и потенциала Гиббса следуют из однозначности и аддитивности энергии и энтропии системы. Рассмотрим подробнее свойства функций (12.3) и (12.4) для системы с тремя степенями свободы, которая имеет два внешних параметра: объем V и некоторую величину λ (это может быть, например, площадь поверхности или электрическая индукция и т. д.).

12.3. Свободная энергия

Свободная энергия будет характеристической функцией, если в качестве независимых переменных взять T , V и λ . Запишем двумя способами полный дифференциал $F(T, V, \lambda)$. С одной стороны,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, \lambda} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, \lambda} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T, V} d\lambda, \quad (12.5)$$

а с другой стороны, если исходить из определения этой функции и основного термодинамического равенства (10.12), то

$$dU = TdS - PdV - \Lambda d\lambda$$

и

$$dF = -SdT - PdV - \Lambda d\lambda. \quad (12.6)$$

Из сравнения формул (12.5) и (12.6) следует:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, \lambda}; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, \lambda}; \quad \Lambda = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T, V}. \quad (12.7)$$

Вычислим вторые производные:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, \lambda} = -\frac{C_{V, \lambda}}{T},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, \lambda}.$$

Вторая производная по объему определяет изотермическую сжимаемость системы

$$\beta_{T, \lambda} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, \lambda}.$$

Смешанная производная второго порядка вычисляется двумя способами:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, \lambda},$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \lambda}.$$

Поскольку результат не должен зависеть от порядка дифференцирования, имеет место тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \lambda} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, \lambda}. \quad (12.8)$$

Очевидно, что подобные тождества отражают некоторые закономерности, присущие любым системам, а потому они важны для приложений термодинамики.

При изотермическом процессе $dT = 0$ и

$$dF = -PdV - \Lambda d\lambda = -\delta A,$$

т. е. убыль свободной энергии равна работе. При изотермо-изохорических процессах, когда $dT = 0$, $dV = 0$,

$$dF = -\delta A_{(\lambda)} \quad (12.9)$$

и убыль свободной энергии равна работе немеханических сил, сопряженных параметру λ .

Для необратимых процессов

$$dU \leq TdS - PdV - \Lambda d\lambda$$

и

$$dF \leq -SdT - PdV - \Lambda d\lambda.$$

Если в произвольном процессе начальное и конечное состояния равно-

весны, то в этих состояниях свободная энергия имеет определенное значение. Разность конечного и начального значений равна

$$F_2 - F_1 = -A_{\text{обр}},$$

где $A_{\text{обр}}$ — работа обратимого изотермического перехода. Для произвольного изотермического процесса $F_2 - F_1 \leq -A$. Это означает, что убыль свободной энергии определяет максимальную изотермическую работу системы.

Если в системе поддерживать постоянными температуру, объем и другие внешние параметры λ , то $dF \leq 0$. Следовательно, в таких условиях свободная энергия либо постоянна, либо убывает. В конечном итоге система приходит к особому виду равновесия, в котором свободная энергия минимальна. Все сказанное обуславливает широкое применение этой характеристической функции для изучения химических реакций в жидкой среде, электрохимических явлений, фазовых превращений и в других случаях. Как только свободная энергия системы достигнет экстремального значения, наблюдаемая реакция или процесс перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое приостанавливается. Математическое исследование этих вопросов позволяет найти практически важные закономерности, например равновесное отношение масс реагирующих веществ и т. д.

12.4. Термодинамический потенциал Гиббса и другие термодинамические функции

Для изучения процессов, описываемых независимыми переменными T , P и λ , применим термодинамический потенциал Гиббса. Полный дифференциал этой функции, определяемой соотношением (12.4), равен

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \lambda} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \lambda} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T, P} d\lambda$$

или

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV - VdP.$$

На основании первого и второго начал термодинамики

$$dU = TdS - PdV - \Lambda d\lambda.$$

Следовательно,

$$dG = -SdT + VdP - \Lambda d\lambda.$$

Отсюда

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \lambda}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \lambda}; \quad \Lambda = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T, P}. \quad (12.10)$$

При вычислении вторых производных получаем формулы

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_{P, \lambda}}{T}; \quad \beta_{T, \lambda} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \quad (12.11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, \lambda} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, \lambda}. \quad (12.12)$$

При обратимом изотермо-изобарическом процессе

$$dG = -\Lambda d\lambda = \delta A_{\text{немех}}.$$

Для необратимого процесса справедливо неравенство

$$dG \leq -SdT + VdP - \Lambda d\lambda.$$

Если значения T , P и λ фиксированы, то $dG \leq 0$. В этих условиях потенциал Гиббса в равновесном состоянии имеет минимум.

Внутренняя энергия является характеристической функцией в переменных S , V и λ , а энтропия — в переменных U , V и λ .

$$dU = TdS - PdV - \Lambda d\lambda,$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \frac{\Lambda}{T} d\lambda. \quad (12.13)$$

Для энтальпии (12.2) характеристическими или, как еще говорят, естественными переменными будут S , P и λ .

$$dH = TdS + VdP - \Lambda d\lambda. \quad (12.14)$$

Отметим, что при постоянных P и λ изменение энтальпии равно полученной системой теплоте:

$$dH = TdS = \delta Q_{P, \lambda} = C_{P, \lambda} dT. \quad (12.15)$$

Чтобы запомнить, какие переменные являются естественными для термодинамических функций простой (P , V , T)-системы и чему равны производные от функций по этим переменным, профессор Л. В. Радушкевич предложил следующий мнемонический прием: стороны квадрата на рисунке 22 соответствуют термодинамическим функциям F , G , H и U , вершины указывают характеристические переменные для функции. Для нахождения производной нужно пойти по диагонали квадрата от переменной, по которой производится дифференцирование, к противоположной вершине. При этом движение по стрелке дает положительное значение найденного параметра, движение против стрелки — отрицательное.

12.5*. Нахождение одних термодинамических функций через другие и особенности применения функций

Термодинамические функции U , S , H , F и G связаны друг с другом и знание одних позволяет найти другие. С этой целью на практике часто используются уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\begin{aligned} U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \lambda}; \\ H &= G + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \lambda}, \end{aligned} \quad (12.16)$$

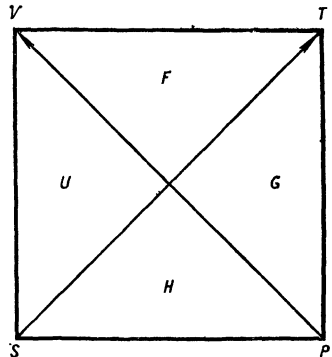


Рис. 22

которые следуют из соотношений (12.2), (12.4), (12.7), (12.10).

Термодинамика не позволяет найти явный вид функций. Для газов они вычисляются обычно методами статистической физики, что обсуждается дальше, для жидких и твердых тел — определяются экспериментально через изменения теплоемкости, исследования теплового расширения и т. д. Предположим, что для простой (P, V, T)-системы известны в некотором интервале давлений и температур следующие опытные данные:

$$C_p = C_p(P, T); \quad \alpha_p = \alpha_p(P, T); \quad V = V(P, T),$$

где α_p — коэффициент теплового расширения (см. задачу 3.3). Решая затем уравнения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha_p V$$

[см. (12.11), (12.12), (12.15)], находим энтропию и энтальпию системы, а через них и все другие величины.

Даже не зная термодинамических потенциалов в явном виде, можно сделать ряд заключений о физических явлениях, опираясь на тождества типа (12.8) и (12.12) и подобные им соотношения.

Приведем пример. Если учитывать особые свойства поверхности жидкости, то ее состояние следует задавать объемом V , температурой T и площадью поверхности Σ . Как показывает опыт, увеличение поверхности связано с охлаждением. Тепловой эффект характеризуется величиной r — количеством теплоты, идущей на образование единицы поверхности при постоянных температуре и объеме. С другой стороны, явление описывается коэффициентом поверхностного натяжения, который определяется как сила поверхностного натяжения, приходящаяся на единицу длины контура поверхностной пленки. Отсюда следует, что при изменении поверхности на $d\Sigma$ производится работа

$$\delta A = -\sigma d\Sigma$$

(знак «—» связан с тем обстоятельством, что положительная работа производится при сокращении поверхности).

Воспользуемся свободной энергией $F = F(T, V, \Sigma)$. Как следует из формулы (12.6) при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$,

$$dF = -\delta A = \sigma d\Sigma. \quad (12.17)$$

Таким образом, σ есть мера свободной энергии, приходящейся на единицу поверхности.

Из формулы (12.6) для дифференциала свободной энергии

$$dF = -SdT - PdV + \sigma d\Sigma \quad (12.18)$$

получаем:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, \Sigma}; \quad \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Sigma}\right)_{T, V}.$$

Расчет смешанной производной второго порядка по T и Σ дает тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V, \Sigma}.$$

Если учесть, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_{T, V} = \frac{1}{T} \frac{\delta Q_{T, V}}{\partial \Sigma} = \frac{rd\Sigma}{T\delta\Sigma} = \frac{r}{T},$$

то приходим к уравнению, связывающему две характеристики одного и того же явления:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V, \Sigma} = -\frac{r}{T}.$$

Так как $r \geq 0$, то σ убывает с ростом температуры.

Еще несколько примеров на применение термодинамических функций даны в задачах к данной главе.

§ 13. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

13.1. Химический потенциал. Основное термодинамическое равенство-неравенство для систем с переменным числом частиц

До сих пор нами рассматривались системы, имеющие постоянное число частиц. Изучение химических реакций, фазовых превращений и многих других явлений связано с применением термодинамики к объектам с переменным числом частиц. Для описания системы такого рода необходимы добавочные параметры N_k , задающие число частиц каждого сорта в системе.

Энергия системы не остается постоянной, если число частиц изменяется. Появляется еще один способ изменения энергии системы дополнительно к работе и теплообмену. Это следует учесть в выражении для первого начала термодинамики. Оно принимает вид

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_k \mu_k dN_k. \quad (13.1)$$

Добавочные слагаемые $\mu_k dN_k$ определяют приращение энергии в связи с изменением числа частиц всех возможных сортов. Коэффициенты μ_k получили название химических потенциалов. Очевидно, что они имеют смысл удельных, т. е. приходящихся на одну частицу, энергий, приносимых в систему частицами разных сортов (при условии $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$). Эти величины являются внутренними параметрами системы.

Формулировка второго начала термодинамики при переходе к системам с переменным числом частиц не изменяется. Следует помнить, однако, что энтропия, как и все другие термодинамические функции, в таких системах зависит от всех чисел N_k . Основное термодинамическое равенство-неравенство для систем с переменным числом частиц записывается так: