

Термодинамические потенциалы

1. Внутренняя энергия
2. Свободная энергия Гельмгольца.
3. Энтальпия
4. Потенциал Гиббса
5. Соотношения взаимности Максвелла
6. Критерии устойчивости систем.
Принцип Ле-Шателье-Брауна

Все расчеты в термодинамике основываются на использовании функций состояния, называемых **термодинамическими потенциалами**. Каждому набору независимых параметров соответствует свой термодинамический потенциал.

Изменения потенциалов, происходящие в ходе каких-либо процессов, определяют либо совершаемую системой работу, либо получаемую системой теплоту.

При рассмотрении термодинамических потенциалов будем пользоваться соотношением 2-го начала термодинамики, представив его в виде (неравенство Клаузиуса)

$$TdS \geq \delta Q \quad (1)$$

Знак равенства относится к **обратимым**, знак неравенства - к **необратимым** процессам.

Термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Поэтому приращение любого из потенциалов равно полному дифференциалу функции, которой он выражается.

Полный дифференциал функции $f(x, y)$ переменных x и y определяется выражением

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Поэтому, если в ходе преобразований получим для приращения некоторой величины f выражение вида

$$df = X(\zeta, \eta)d\zeta + Y(\zeta, \eta)d\eta \quad (2)$$

можно утверждать, что эта величина является функцией параметров ζ и η , причем функции $X(\zeta, \eta)$ и $Y(\zeta, \eta)$ представляют собой частные производные функции $f(\zeta, \eta)$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \zeta}\right)_{\eta} = X(\zeta, \eta); \left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)_{\zeta} = Y(\zeta, \eta) \quad (3)$$

Внутренняя энергия.

Выражение первого начала для обратимого процесса можно представить в виде

$$dU = TdS - pdV \quad (4)$$

Сравнение с (3) показывает, что в качестве естественных переменных для потенциала U выступают переменные S и V .

Из (4) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (5)$$

Из соотношения $\delta Q = dU + \delta A$ следует, что в случае, когда тело не обменивается теплотой с внешней средой, совершаемая им работа равна

$$\delta A = -dU$$

или в интегральной форме

$$A = U_1 - U_2 \quad (6)$$

Таким образом, при отсутствии теплообмена с внешней средой работа равна убыли внутренней энергии тела.

При постоянном объеме

$$\delta Q = dU \quad (7)$$

Следовательно, теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (8)$$

Свободная энергия. Согласно первому началу работа, производимая телом при обратимом изотермическом процессе, может быть представлена в виде

$$\delta A = -dU + TdS = -d(U - TS) \quad (9)$$

Функцию состояния

$$F = U - TS \quad (10)$$

называют свободной энергией тела.

В соответствии с формулами (9) и (10) при обратимом изотермическом процессе работа равна убыли свободной энергии тела:

$$\delta A = -dF \quad (11)$$

или

$$A = F_1 - F_2 (T = const, \text{обратимый}) \quad (12)$$

Сравнение с формулой (6) показывает, что при изотермических процессах свободная энергия играет такую же роль, как внутренняя энергия при адиабатических процессах.

Заметим, что формула (6) справедлива как при обратимых, так и при необратимых процессах. Формула же (11) справедлива только для обратимых процессов.

При необратимых процессах $\delta Q < TdS$

Подставив это неравенство в соотношение $\delta A = \delta Q - dU$ легко получить, что при **необратимых изотермических** процессах

$$A < F_1 - F_2 (T = const, \text{необратимый}) \quad (12)$$

Следовательно, убыль свободной энергии определяет верхний предел количества работы, которую может совершить система при изотермическом процессе.

Возьмем дифференциал от функции (9). Приняв во внимание (4), получим

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad (13)$$

Из сравнения с (4) заключаем, что естественными переменными для свободной энергии являются T и V .

В соответствии с (4)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (14)$$

Заменяем в (4) δQ на $dU + pdV$ и разделим получившееся соотношение на dt , где t - время. В результате получим, что

$$T \frac{dS}{dt} \geq \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt} \quad (15)$$

Если температура и объем остаются постоянными, то соотношение (15) может быть преобразовано к виду

$$\frac{d(U - TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} \leq 0 (T = \text{const}; V = \text{const}) \quad (16)$$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и объеме, сопровождается уменьшением свободной энергии тела.

По достижении равновесия термодинамический потенциал свободная энергия перестает меняться со временем.

Таким образом, при неизменных T и V равновесным является состояние, для которого свободная энергия минимальна.

Энтальпия. Если процесс происходит при постоянном давлении, то количество получаемой телом теплоты можно представить следующим образом:

$$\delta Q = dU + p dV = d(U + pV) \quad (17)$$

Функцию состояния

$$H = U + pV \quad (18)$$

называют **энтальпией** или **тепловой функцией**. Из (17) и (18) вытекает, что количество теплоты, получаемой телом в ходе изобарического процесса, равно

$$\delta Q = dH \quad (19)$$

или в интегральной форме

$$Q = H_2 - H_1 \quad (20)$$

Следовательно, в случае, когда давление остается постоянным, количество получаемой телом теплоты равно приращению энтальпии.

Дифференцирование выражения (17) с учетом (4) дает

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (21)$$

Отсюда заключаем, что энтальпия есть термодинамический потенциал в переменных S и p .

(естественные переменные)

Его частные производные равны

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (22)$$

В соответствии с (20) теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (23)$$

Сравнив формулы (22) и (23) с формулами (5) и (8), приходим к выводу, что **при постоянном давлении энтальпия обладает свойствами, аналогичными тем, какие имеет внутренняя энергия при постоянном объеме.**

Термодинамический потенциал Гиббса (американский физик-теоретик, один из создателей термодинамики и статистической физики). Так называется функция состояния, определяемая следующим образом:

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (24)$$

Ее полный дифференциал равен

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT \quad (25)$$

Следовательно, естественными переменными для функции Гиббса являются p и T .

Частные производные этой функции равны

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V; \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (26)$$

Если **температура** и **давление** остаются постоянными, соотношение (24) можно записать в виде

$$\frac{d(U + pV - TS)}{dt} = \frac{dG}{dt} \leq 0 (T = \text{const}; p = \text{const}) \quad (27)$$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и давлении, сопровождается уменьшением термодинамического потенциала Гиббса. По достижении равновесия функция Гиббса перестает изменяться со временем.

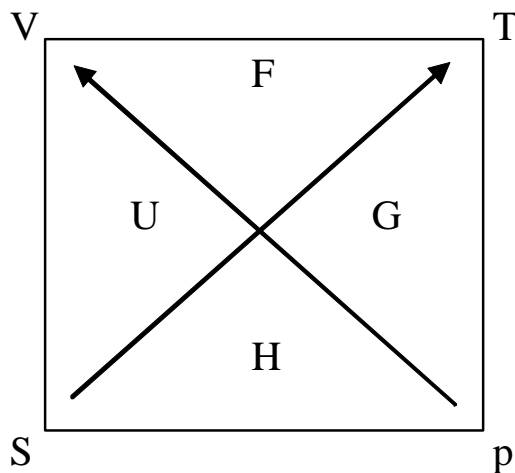
Таким образом, при неизменных p и T равновесным является состояние, для которого термодинамический потенциал Гиббса **минимален** (сравнивая с (16)).

Основные свойства термодинамических потенциалов

Название и обозначение термодинамического потенциала	Свойства	
Внутренняя энергия $U = U(S, V)$	$U_1 - U_2 = A$	при адиабатическом процессе
	$U_2 - U_1 = Q$	при $V = const$
Свободная энергия $F = F(T, V)$	$F_1 - F_2 = A$	при обратимом изотермическом процессе
	$F = \min$	для равновесного состояния при $T = const$ и $V = const$
Энтальпия $H = H(S, p)$	$H_2 - H_1 = Q$	при $p = const$
Термодинамический потенциал Гиббса $G = G(T, p)$	$G = \min$	для равновесного состояния при $T = const$ и $p = const$

Название	Формула	Частные производные
Внутренняя энергия	$dU = T dS - p dV$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
Свободная энергия Гельмгольца	$F = U - TS$ $dF = -p dV - S dT$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$
Энтальпия	$H = U + pV$ $dH = T dS + V dp$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$
Потенциал Гиббса	$G = U + pV - TS = H - TS$ $dG = -S dT + V dp$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

Способ запоминания (мнемонический квадрат)



Соотношения взаимности Максвелла

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Максвелл (1883 г) получил основные дифференциальные уравнения Термодинамики, которые дают простую взаимосвязь между параметрами системы

Критерии устойчивости термодинамических систем

1) Полностью изолированная система при $V = const$; $U = const$. Тогда при подходе к равновесию $dS > 0$, а в положении равновесия $dS = 0$. Поскольку энтропия – функция параметров состояния, то последнее равенство означает $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$, для любого параметра x . А

поскольку речь идет о равновесии в положении максимума, то $\frac{\partial^2 S}{\partial p^2} < 0$

2) Система находится в термостате $T = const$ при $V = const$. Тогда $TdS \geq dU$, или $dU - TdS \leq 0$ или (см таблицу 9.1) $dF \leq 0$; значит при стремлении к равновесию $dF < 0$, а в состоянии равновесия $dF = 0$, но это точка минимума, значит: $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} > 0$

3) Система находится в термостате $T = const$ при $p = const$. Тогда $TdS \geq dU + pdV$, или $dU - TdS + pdV \leq 0$ или (см таблицу 9.1) $dG \leq 0$; значит при стремлении к равновесию $dG < 0$, а в состоянии равновесия $dG = 0$, но это точка минимума, значит: $\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \frac{\partial V}{\partial p} > 0$

4) Система находится при $V = const$ и $S = const$. $dU \leq 0$ значит при стремлении к равновесию $dU < 0$, а в состоянии равновесия $dU = 0$, но это точка минимума, значит: $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} > 0$ по любому параметру, в частности $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} > 0$

5) Система находится при $p = const$ и $S = const$. Тогда $0 \geq dU + pdV$, или $dU + pdV \leq 0$ или (см таблицу 9.1) $dH \leq 0$; значит при стремлении к равновесию $dH < 0$, а в состоянии равновесия $dH = 0$, но это точка минимума, значит: $\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} = \frac{\partial V}{\partial p} > 0$

Принцип Ле-Шателье – Брауна

Общие условия устойчивости равновесия термодинамических систем приводят к тому, что **внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в этой системе такие процессы, которые направлены на ослабление этого воздействия.**

Это положение было установлено Ле Шателье в 1884 г. и обосновано Брауном в 1887 г.

Значение принципа Ле Шателье - Брауна состоит в том, что он позволяет предсказать направление, в котором под влиянием внешнею воздействия изменится термодинамический процесс, протекающий в произвольной системе.

1. Увеличим внешнее давление па тело, уменьшая его объем, При этом возникнет изменение температуры и тело сстремиться снова увеличить объем; поэтому те тела, которые от нагревания сжимаются (например, вода при температуре ниже 4°C), будут от сжатия охлаждаться.
2. Сообщим смеси из льда и воды некоторое количество теплоты. Тогда лед начнет таять, благодаря чему не происходит повышение его температуры, которое иначе наблюдалось бы.
3. Пусть имеются два вещества в состоянии химического равновесия, Если им сообщить некоторое количество теплоты, то произойдет реакция, охлаждающая систему. Следовательно, при повышении температуры будут разлагаться вещества, возникающие путем экзотермической реакции, и, наоборот, будут возникать эндотермические соединения.
4. Для соли, находящейся в насыщенном растворе, повышение температуры вызывает растворение, если последнее связано с охлаждением; в противном случае происходит выпадение кристаллов.
5. При движении проводника в магнитном поле возникает индукционный ток, на который магнитное поле действует с силой, препятствующей движению. Ток, возникающий в проводнике, при приближении к нему магнита отталкивает последний и наоборот. Из этого примера видно, что правило Ленца является частным случаем принципа Ле Шателье — Брауна.
6. Если электрический ток проходит через спай двух металлов, го температура спаия изменяется в таком направлении, что возникающий термоэлектрический ток стремится ослабить силу тока, пропускаемого через спай (*явление Пельтье*).

Из этих примеров видно, что **принцип Ле Шателье Брауна обусловлен устойчивостью равновесного состояния.** Действительно, если бы всякий первичный процесс усиливался еще дальше благодаря вызванному им вторичному процессу, то это привело бы к полному расстройству равновесия в системе. Проводник, находящийся в магнитном поле и получивший толчок, продолжал бы двигаться дальше и притом ускоренно; магнит, слегка оттолкнутый от катушки, продолжал бы двигаться от нее.

Принцип Ле Шателье – Брауна **применим не ко всем** системам и не ко всем возможным внешним воздействиям: необходимо предварительное условие — некоторая степень устойчивости начального состояния системы. **Принцип Ле Шателье – Брауна неприменим к процессам, переводящим систему в более устойчивое состояние,** например к взрывам, к реакциям, вызываемым с помощью подогревания, и др.