

## Характеристические функции. Вывод уравнений Максвелла. Термодинамические потенциалы

*Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой (и частных производных разных порядков ее по соответствующим ей переменным) могут быть наиболее просто и притом в явном виде выражены все термодинамические свойства системы.*

Запишем фундаментальное уравнение Гиббса в виде:

$$dU = TdS - pdV. \quad (2.28)$$

Уравнение (2.28) показывает, что  $U$  является функцией энтропии и объема системы, т. е.  $U = f(S, V)$ . Тогда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \quad (2.30)$$

Сравнивая (2.30) и (2.28), можно констатировать, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (2.31)$$

Таким образом, внутренняя энергия является характеристической функцией и ее частные производные выражают параметры системы. Исходя из (2.31), можно записать:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \text{ и } \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (2.32)$$

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S. \quad (2.33)$$

Уравнение (2.33) называется **первым уравнением Максвелла**.

Поскольку  $H = U + pV$ , тогда  $dH = dU + pdV$ , подставим это выражение в (2.28)

$$dH = TdS + Vdp. \quad (2.34)$$

Таким образом, энтальпия является характеристической функцией энтропии и давления:  $H = f(S, p)$ . Тогда

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp. \quad (2.35)$$

Сравнивая (2.35) и (2.34), получим

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S = T \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S = V. \quad (2.36)$$

Исходя из (2.36), можно записать:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \text{ и } \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (2.37)$$

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S. \quad (2.38)$$

Соотношение (2.38) называется **вторым уравнением Максвелла**.

В общем случае уравнение (2.28), объединяющее первое и второе начала термодинамики, можно записать в виде

$$TdS = dU + \delta A_{\text{макс}} \text{ или } -(pdV + \delta A'_{\text{макс}}) = dU - TdS \quad (2.39)$$

откуда

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dU + TdS - pdV, \quad (2.40)$$

где  $\delta A'_{\text{макс}}$  — максимальная полезная работа (работа против электрических, магнитных и прочих сил);  $pdV$  — работа, затраченная на расширение (сжатие) и необходимая для поддержания в данное мгновение в системе давления  $p$ .

Из (2.40) вытекает наличие характеристических функций состояния системы, убыль которых в обратимом процессе, протекающем при постоянстве определенной пары термодинамических параметров, равна максимальной полезной работе. По аналогии с механикой, где работа постоянно действующих сил также определяется независимой от пути разностью потенциалов этих сил в начальном и конечном состояниях системы, эти функции называются *термодинамическими потенциалами*. В зависимости от условий протекания процесса **различают четыре термодинамических потенциала**.

1) При  $V, S = \text{const}$  уравнение (2.40) принимает вид

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dU \text{ или } -\Delta U = A'_{\text{макс}}, \quad (2.41)$$

т. е. *внутренняя энергия является изохорно-изоэнтропийным потенциалом*.

2) При  $p, S = \text{const}$  из уравнения (2.40) находим, что

$$\delta A'_{\text{макс}} = -d(U + pV) \text{ или } -\Delta H = A'_{\text{макс}}, \quad (2.42)$$

т. е. *энтальпия является изохорно-изоэнтропийным потенциалом*.

Большинство реальных процессов протекают в условиях, когда  $S \neq \text{const}$  и  $dS \neq 0$ . Поэтому с практической точки зрения наибольший интерес представляют изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы.

3) При  $V, T = \text{const}$  уравнение (2.40) принимает вид

$$\delta A'_{\text{макс}} = -d(U - TS) = -dF \text{ или } -\Delta F = A'_{\text{макс}}, \quad (2.43)$$

где величина  $F = U - TS$ : является свойством системы; она называется **энергией Гельмгольца** (функция введена Гельмгольцем в 1882 г.) или **изохорно-изотермическим (изохорным) потенциалом**. Очевидно, что

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (2.44)$$

Исходя из определения энергии Гельмгольца и уравнения (3.28) получим

$$dF = -SdT - pdV. \quad (2.45)$$

Следовательно  $F$  является функцией температуры и объема системы:  $F = f(T, V)$ . Тогда

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \quad (2.46)$$

Сравнивая (2.46) и (2.45), получим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \text{ и } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (2.47)$$

или

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.48)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.49)$$

Соотношение (2.49) называется **третьим уравнением Максвелла**.

Объединяя (2.44) и (2.47) получим **уравнение Гиббса-Гельмгольца** для зависимости  $\Delta F$  от температуры:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V. \quad (2.50)$$

4) При  $p, T = \text{const}$  уравнение (2.40) принимает вид

$$\delta A'_{\text{макс}} = -d(U + pV - TS) = -dG \text{ или } -\Delta G = A'_{\text{макс}}, \quad (2.51)$$

где величина  $G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$ : является свойством системы; она называется **энергией Гиббса** (функция введена Гиббсом в 1875 г.) или **изобарно-изотермическим (изобарным) потенциалом**. Очевидно, что

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.52)$$

Исходя из определения энергии Гиббса и уравнения (2.28), получим

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (2.53)$$

Таким образом,  $G = f(T, p)$  есть характеристическая функция системы:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp. \quad (2.54)$$

Сравнивая (2.54) и (2.53), получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ и } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (2.55)$$

или

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.56)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.57)$$

Соотношение (2.57) является **четвертым уравнением Максвелла**.

Объединяя (2.57) и (2.52) получим **уравнение Гиббса-Гельмгольца** для зависимости  $\Delta G$  от температуры:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (2.58)$$

**Любой термодинамический потенциал в необратимых процессах при постоянстве естественных переменных уменьшается и достигает минимума при равновесии.** Таким образом, все мыслимые процессы в системах охватываются соотношением:

$$d(U, H, F \text{ и } G) \leq 0, \quad (2.59)$$

где знак равенства относится к состоянию равновесия; знак «<» к условию протекания самопроизвольного процесса.