

§3. Термодинамические потенциалы

Краткие теоретические сведения

Первое и второе начала термодинамики позволяют ввести термодинамические потенциалы — функции определенного набора независимых переменных, характеризующие состояние термодинамической системы. С помощью этих, введенных Дж. Гиббсом, функций удается не только выразить все макроскопические характеристики исследуемой системы, но и проанализировать устойчивость ее равновесного состояния относительно малых флуктуаций независимых переменных, используемых для ее описания. Наиболее распространены внутренняя энергия $U(V, S)$, свободная энергия $F(V, T) = U - TS$, энталпия $H(p, S) = U + pV$ и потенциал Гиббса $G(p, T) = U - TS + pV$. Если число частиц в системе постоянно, то из второго начала термодинамики следует, что:

$$dU \leq TdS - pdV, \quad (3.1)$$

$$dF \leq -pdV - SdT, \quad (3.2)$$

$$dH \leq TdS + Vdp, \quad (3.3)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (3.4)$$

Знак равенства в (3.1) — (3.4) относится к обратимым процессам. В этом случае дифференцируя U , F , G и H можно получить ряд формул, полезных для практического применения:

$$T = (\partial U / \partial S)_V, \quad p = -(\partial U / \partial V)_S, \quad (3.5)$$

$$S = -(\partial F / \partial T)_V, \quad p = -(\partial F / \partial V)_T, \quad (3.6)$$

$$T = (\partial H / \partial S)_p, \quad V = (\partial H / \partial p)_S, \quad (3.7)$$

$$S = -(\partial G / \partial T)_p, \quad V = (\partial G / \partial p)_T. \quad (3.8)$$

Соотношения Максвелла:

$$\begin{aligned} (\partial T / \partial V)_S &= -(\partial p / \partial S)_V, \quad (\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V, \\ (\partial T / \partial p)_S &= (\partial V / \partial S)_p, \quad (\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p \end{aligned} \quad (3.9)$$

могут быть получены из (3.5) — (3.8), если приравнять вторые смешанные производные термодинамических потенциалов $U(V, S)$, $F(V, T)$, $H(p, S)$ и

$G(p, T)$. Подчеркнем, что функции U , F , H и G являются термодинамическими потенциалами только в переменных V и S , V и T , p и S , p и T соответственно.

Все термодинамические потенциалы связаны друг с другом. Знание любого из них позволяет рассчитать все другие, а также найти уравнения состояния. При решении задач удобно пользоваться уравнениями Гиббса — Гельмгольца:

$$\begin{aligned} U &= H - p(\partial H / \partial p)_S = F - T(\partial F / \partial T)_V, \\ G &= F - V(\partial F / \partial V)_T = H - S(\partial H / \partial S)_p, \end{aligned} \quad (3.10)$$

которые легко получить, пользуясь определениями U , F , H , G и формулами (3.5) — (3.8). Заметим, наконец, что энтропия, выраженная через внутреннюю энергию и объем, также является термодинамическим потенциалом, дифференциал которого dS удовлетворяет неравенству

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (3.11)$$

С помощью введенных термодинамических потенциалов возможно установить условия равновесия и устойчивости различных термодинамических систем. Например, энтропия в изолированной системе с постоянным числом частиц возрастает и достигает максимума в состоянии устойчивого термодинамического равновесия. Общее условие устойчивости в этом случае можно записать в виде: $\delta S = 0$, а $\delta^2 S < 0$. В системе с неизменным числом частиц при произвольных процессах, в которых V и T (p и T) постоянны, свободная энергия (потенциал Гиббса) стремится к минимальному значению. Условие устойчивости равновесия в этом случае принимает вид: $\delta F = 0$, $\delta^2 F > 0$ ($\delta G = 0$, $\delta^2 G > 0$). При адиабатических процессах в системе с постоянным числом частиц, происходящих при постоянном давлении p , энталпия H (а при постоянном объеме V — внутренняя энергия U) убывает и достигает минимума в состоянии термодинамического равновесия, и условие устойчивости можно записать в виде: $\delta H = 0$, $\delta^2 H > 0$ ($\delta U = 0$, $\delta^2 U > 0$). Выбор потенциала при решении той или иной задачи определяется переменными, задающими

термодинамическую систему. Так, убыль свободной энергии в квазистатическом изотермическом процессе равна произведенной работе, приращение энталпии в квазистатическом изобарическом процессе равно количеству теплоты, получаемой системой.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Найти потенциал Гиббса G и свободную энергию F для v молей идеального газа.

Решение. Подставляя U и S (формулы (1.3) и (2.8)) в выражения для $F(V, T) = U - TS$ и $G(p, T) = F + pV$, получим:

$$F(V, T) = v[C_V T - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0)] = v[C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - TS_0],$$

$$G(p, T) = v[C_p T(1 - \ln T) - T(S_0 + R \ln V) + RT],$$

где C_V и C_p — молярные теплоемкости.

Пример 3.2. Найти уравнение состояния одного моля газа, если его энталпия $H = C_p p^{(\gamma-1)/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p]$, где C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении, S_0 — константа, $\gamma = C_p/C_V$.

Решение. Воспользуемся формулами (3.7). Первая из них позволяет найти температуру газа: $T = p^{(\gamma-1)/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p]$, а вторая — его объем: $V = C_p \exp[(S - S_0)/C_p](\gamma - 1)/p^{1/\gamma}\gamma$. Поделив T на V , получим $T/V = \gamma p/C_p(\gamma - 1) = p/(C_p - C_V) = p/R$, или $pV = RT$.

Пример 3.3. Показать, что теплоемкость вещества при постоянном давлении p , объем V которого линейно зависит от температуры T , не зависит от величины p .

Решение. По определению, теплоемкость вещества при постоянном давлении $\tilde{C}_p = (\delta Q / dT)_p = T(\partial S / \partial T)_p$. Дифференцируя последнее выражение по p и используя формулы (3.9) можно записать

$$(\partial \tilde{C}_p / \partial p)_T = T(\partial^2 S / \partial p \partial T) = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p = 0.$$

Из последней формулы следует, что \tilde{C}_p не зависит от величины p .

Пример 3.4. Найти разность теплоемкостей \tilde{C}_p и \tilde{C}_V для вещества, уравнение состояния которого $V = V(p, T)$ известно.

Решение. Используя результаты примера 1.7, запишем разность теплоемкостей в виде $\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p$. Применяя формулу (2.7) для однородного изотропного вещества, получаем

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = T(\partial p / \partial T)_V(\partial V / \partial T)_p = -T(\partial V / \partial p)_T^{-1}(\partial V / \partial T)_p^2.$$

При записи последнего равенства использована формула:

$$(\partial p / \partial T)_V(\partial T / \partial V)_p(\partial V / \partial p)_T = -1.$$

Пример 3.5. Объем однородного изотропного вещества, уравнение состояния которого $V = V(T, p)$ и теплоемкость C_p известны, изменяется в ходе адиабатического квазистатического процесса. Вывести дифференциальное уравнение, связывающее давление и температуру вещества. Решить его в случае одного моля одноатомного идеального газа. Начальные температура и давление соответственно равны T_0 и p_0 .

Решение. При адиабатическом квазистатическом процессе энтропия остается постоянной. Заметим, что согласно формуле (3.9) $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$. Производная $(\partial S / \partial T)_p$ легко преобразуется к виду: $(\partial S / \partial T)_p = T^{-1}(T \partial S / \partial T)_p = T^{-1}(\delta Q / dT)_p = \tilde{C}_p / T$. Подставляя $(\partial S / \partial T)_p$ и $(\partial S / \partial p)_T$ в выражение для полного дифференциала энтропии $dS = (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp = 0$, получим дифференциальное уравнение, связывающее переменные p и T :

$$(\tilde{C}_p / T)(dT / dp) = (\partial V / \partial T)_p. \quad (3.12)$$

В случае одного моля одноатомного идеального газа молярная теплоемкость $C_p = (5/2)R$, а $(\partial V / \partial T)_p = R/p$. Подставляя эти выражения в (3.12) и интегрируя, находим $\Delta T = T_0[(p/p_0)^{2/5} - 1]$.

Пример 3.6. Воду, находящуюся при температуре $T_0 = 273$ К и давлении $p_0 = 100$ атм, квазистатически адиабатически расширяют до атмосферного давления \tilde{p} . Найти изменение температуры воды, если термический коэффициент ее объемного расширения (см. пример 1.2) $\alpha = -6,4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, плотность $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$ остается постоянной, а удельная теплоемкость $c_p = 4,2 \text{ кДж/(кгК)}$.

Решение. Коэффициент α имеет такое значение в интервале температур от 0°C до 4°C. Из формулы (3.12) и условия задачи следует, что $dT/T = (\alpha/\rho c_p)dp$. Интегрируя это уравнение, получаем $T = T_0 \exp(\alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p) \approx T_0(1 + \alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p) > T_0$, т. к. показатель экспоненты очень мал: $\alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$. В этом диапазоне температур вода при адиабатическом расширении не охлаждается подобно большинству жидкостей и идеальному газу, а нагревается: $T - T_0 \approx 0,04$ К.

Пример 3.7. До сих пор одним из основных способов получения низких температур является процесс Джоуля — Томсона. Это необратимый адиабатический процесс прохождения газа через пористую перегородку, разделяющую теплоизолированный цилиндр на две части, объемы которых V_1 и V_2 могут меняться в результате перемещения поршней (см. рис. 3.1), создающих постоянные давления p_1 и p_2 ($p_1 > p_2$). Газ в обеих частях сосуда одинаков. Начальная температура T_0 . Левый поршень медленно передвигают, при этом газ перетекает слева направо и перемещает правый поршень. Определить конечную температуру T_1 , которая установится в таком процессе.

Решение. Движение поршней в теплоизолированном цилиндре обеспечивается постоянным давлением. Следовательно, в процессе Джоуля — Томсона энталпия $H(p, S)$ остается постоянной. Выберем в качестве независимых переменных T и p . В этом случае

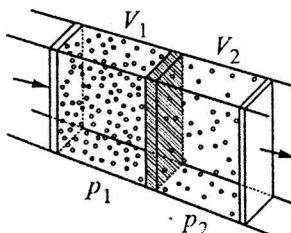


Рис. 3.1

$$dH(p, S(p, T)) = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp = 0. \quad (3.13)$$

С учетом (3.7), (3.9) вычислим $(\partial H / \partial T)_p$ и $(\partial H / \partial p)_T$:

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial H / \partial S)_p (\partial S / \partial T)_p = T (\partial S / \partial T)_p = \tilde{C}_p,$$

$$(\partial H / \partial p)_T = (\partial H / \partial p)_S + (\partial H / \partial S)_p (\partial S / \partial p)_T = V - T (\partial V / \partial T)_p$$

и подставим найденные частные производные в (3.13)

$$\tilde{C}_p dT + [V - T (\partial V / \partial T)_p] dp = 0. \quad (3.14)$$

Из (3.14) легко получить формулу $(\partial T / \partial p)_H = [T (\partial V / \partial T)_p - V] / \tilde{C}_p$, интегрируя которую, находим установившуюся температуру

$$T_1 = T_0 + \int_{p_1}^{p_2} (\partial T / \partial p)_H dp = T_0 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{\tilde{C}_p} [T (\partial V / \partial T)_p - V] dp. \quad (3.15)$$

Пример 3.8. Доказать соотношение $(\partial T / \partial V)_S = -T (\partial p / \partial T)_V / \tilde{C}_V$.

Решение. Выберем в качестве независимых переменных T и V . Используя соотношение: $(\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_S (\partial T / \partial S)_V = -1$, получим $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial S / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V = -T (\partial p / \partial T)_V / \tilde{C}_V$. При записи последнего равенства мы учли, что $(\partial S / \partial T)_V = \tilde{C}_V / T$ и $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ (см. (3.9)).

Пример 3.9. Термодинамическая система находится в термостате при постоянном давлении. Найти условия существования устойчивого равновесия такой системы.

Решение. По условию изменяться могут лишь сопряженные температуре T и давлению p внутренние параметры — энтропия S и объем V соответственно. Условием устойчивого равновесия такой системы является минимум потенциала Гиббса, в котором первая вариация $\delta G = \delta(pV + U(S, V) - TS) = [p + (\partial U / \partial V)_S] \delta V + [(\partial U / \partial S)_V - T] \delta S$ равна нулю, и, следовательно, $(\partial U / \partial V)_S = -p$, $(\partial U / \partial S)_V = T$, а вторая вариация

$$\delta^2 G = 0,5 (\partial^2 U / \partial V^2)_S \delta V^2 + (\partial^2 U / \partial V \partial S) \delta V \delta S + 0,5 (\partial^2 U / \partial S^2) \delta S^2 > 0.$$

Используя найденные первые производные внутренней энергии, последнюю формулу можно записать в виде:

$$-(\partial p / \partial V)_S \delta V^2 + (\partial T / \partial V)_S \delta V \delta S - (\partial p / \partial S)_V \delta V \delta S + (\partial T / \partial S)_V \delta S^2 > 0.$$

Как известно, квадратичная форма $\delta^2 G$ положительна, если $(\partial p / \partial V)_S < 0$, $(\partial T / \partial S)_V > 0$ и $-(\partial p / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S > 0$. Первое неравенство связано с механической устойчивостью системы. Действительно, рост давления при возрастании объема приводил бы к дальнейшему увеличению объема, что уводило бы систему из состояния равновесия. Второе неравенство сводится к требованию положительности \tilde{C}_V , т. к. $(\partial T / \partial S)_V = T(\partial T / \partial S)_V = T / \tilde{C}_V$. Это условие определяет устойчивость системы к тепловым воздействиям. Действительно, если бы теплоемкость была отрицательной, то при получении системой теплоты в результате флюктуаций ее температура уменьшалась бы и к ней поступала бы теплота из термостата, уводя систему все дальше от положения равновесия. Для определения физического смысла третьего неравенства перейдем от переменных S и V к переменным $T(V, S)$ и V . Тогда $(\partial p / \partial V)_S = (\partial p / \partial V)_T + (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_S$, $(\partial p / \partial S)_V = (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial S)_V$ и

$$\begin{aligned} -(\partial p / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S &= -(\partial p / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V - \\ &- (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S = \\ &= -(\partial p / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V = -T(\partial p / \partial V)_T / \tilde{C}_V > 0. \end{aligned}$$

Из последней формулы окончательно получаем $(\partial p / \partial V)_T < 0$, т. е. увеличение объема при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления.

Пример 3.10. В объемах $V_1 = 3 \text{ м}^3$ и $V_2 = 2 \text{ м}^3$ при температуре $T_0 = 300 \text{ К}$ находятся по $v = 0,5$ молей кислорода и азота соответственно. Оценить максимальную работу, которая может быть произведена за счет изотермического смешивания этих газов в объеме $V_1 + V_2$. Газы считать идеальными.

Решение. Воспользуемся выражением для свободной энергии идеального газа из примера 3.1: $F(V, T) = v[C_V T - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0)]$,

где $C_V = 5R/2$, и вычислим изменение ΔF , произошедшее в результате смешения этих газов $\Delta F = -RT_0 v \ln[(V_1 + V_2)^2 / V_1 V_2]$. Из формулы (3.2) видно, что при изотермическом процессе $A \leq -\Delta F$. Следовательно, $A_{\max} = vRT_0 \ln[(V_1 + V_2)^2 / V_1 V_2] = 1,8 \text{ кДж}$.

Задание для самостоятельной работы

3.11. Термодинамический потенциал Гиббса некоторой термодинамической системы равен $G = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0$, где a и S_0 — постоянные величины. Найти уравнение состояния и внутреннюю энергию этой системы.

3.12. Найти свободную энергию смеси идеальных газов, состоящей из v_1 молей одного и v_2 молей другого, молярные теплоемкости которых C_{V1} и C_{V2} известны. Смесь занимает объем V и имеет температуру T .

3.13. Пусть при температуре T имеется v_1 молей одного и v_2 молей другого газа, разделенных в сосуде перегородкой так, что первый занимает объем V_1 , а второй — V_2 . Найти изменение свободной энергии, которое произойдет в результате их изотермической диффузии через перегородку.

3.14. Теплоизолированный сосуд разделен тонкой перегородкой на две равные части. В одной части при температуре T_0 находится один моль идеального газа, другая откачана до высокого вакуума. Перегородку быстро убирают, и газ заполняет весь объем. Определить изменение свободной энергии газа после установления термодинамического равновесия.

3.15. При низких температурах энтропия электронного газа в металлах пропорциональна абсолютной температуре T . Доказать, что разность теплоемкостей электронного газа при постоянном давлении и постоянном объеме пропорциональна T^3 .

3.16. Доказать соотношения $U = F - T(\partial F / \partial T)_V$ и $H = G - T(\partial G / \partial T)_P$.

3.17. Доказать соотношение $(\partial T / \partial p)_S = T(\partial V / \partial T)_P / \tilde{C}_P$.

3.18. Доказать соотношения $(\partial U / \partial V)_T = -\tilde{C}_V (\partial T / \partial V)_S - p$ и $(\partial H / \partial p)_T = -\tilde{C}_p (\partial T / \partial p)_S + V$.

3.19. Ртуть массой $m = 1$ кг изотермически сжимают при температуре $T = 300$ К, повышая давление от 0 до $p = 10^6$ Па. Оценить работу A , совершенную над ртутью, и количество теплоты Q , полученное ею, если известно, что при таком сжатии в любой момент выполнялись соотношения $(\partial V / \partial T)_p = \alpha V$ и $(\partial V / \partial p)_T = \beta V$, где $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$, а $\beta = 4 \cdot 10^{-11}$ Па. Плотность ртути $\rho = 13,6 \cdot 10^3$ кг/м 3 .

3.20. Свободная энергия F одного моля некоторого вещества задается выражением $F = -0,5RT \ln(AT^3V^2)$, где A — некоторая константа. Найти молярную теплоемкость C_p этого вещества.

3.21. Найти $(\delta Q / \partial V)_T$, если уравнение состояния системы имеет вид $p = f(V) \cdot T^3$.

3.22. Показать, что температура идеального газа в процессе Джоуля-Томсона (см. пример 3.7) не изменяется.

3.23. Первый раз некоторый газ охлаждают, используя эффект Джоуля-Томсона (см. пример 3.7). Второй раз тот же газ охлаждают адиабатически расширяя обратимым образом. Показать, что при одних и тех же начальном p_1 и конечном p_2 давлениях ($p_1 > p_2$) понижение температуры во втором случае больше, чем в первом.

3.24. Необходимыми условиями устойчивости однородного изотропного вещества являются неравенства: $(\partial p / \partial V)_T < 0$, $\tilde{C}_V > 0$. Используя их, показать, что $\tilde{C}_p > \tilde{C}_V$.

3.25. В объемах $V_1 = 3$ м 3 и $V_2 = 2$ м 3 при температуре $T_0 = 300$ К находятся по $v = 0,5$ молей кислорода и азота соответственно. Считая газы идеальными, оценить максимальную работу, которая может быть произведена за счет их адиабатического смешивания в объеме $V_1 + V_2$. Молярные теплоемкости газов $C_V = 5R/2$.

§4. Реальные газы

Краткие теоретические сведения

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия Φ между любыми двумя частицами одноатомного газа от расстояния r между ними показана на рис. 4.1. С уменьшением r на малых расстояниях Φ растет, что соответствует силам отталкивания между атомами. Становясь положительной, Φ очень быстро делается чрезвычайно большой, что соответствует взаимной «непроницаемости» атомов. На больших расстояниях потенциальная энергия взаимодействия медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Это соответствует взаимному притяжению атомов. При этом $\Phi_0 = |\min\{\Phi(r)\}| \sim kT_K$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T_K — критическая температура данного вещества. Аналитический вид зависимости $\Phi(r)$, естественно, неизвестен.

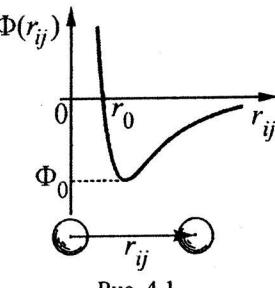


Рис. 4.1

Для реальных газов эмпирически установлено более ста термических уравнений состояния, в разной степени учитывающих влияние как сил притяжения, так и сил отталкивания между молекулами. Наиболее простым из них является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(p + v^2 a / V^2)(V - vb) = vRT, \quad (4.1)$$

наглядно описывающее основные особенности поведения газа, в том числе в области перехода между жидким и газообразным состояниями. В (4.1) $v = m/\mu$ — количество молей вещества, a и b — не зависящие от T и p константы, разные для различных газов. Из (4.1) видно, что наличие сил притяжения приводит к появлению дополнительного давления на газ, т. к. молекулы на его границе притягиваются другими молекулами, находящимися внутри газа. Действие отталкивания сводится к тому, что молекула не допускает проникновения других молекул в занимаемый ею