

## §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 удастся 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  $F(V, T) = U - TS$ , энтальпия  $H(p, S) = U + pV$  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:

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

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:

$$U = H - p(\partial H / \partial p)_S = F - T(\partial F / \partial T)_V, \quad (3.10)$$

$$G = F - V(\partial F / \partial V)_T = H - S(\partial H / \partial S)_p,$$

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  $p$ , энтальпия  $H$  (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, а приращение энтальпии в квазистатическом изобарическом процессе равно количеству теплоты, получаемой системой.

### Примеры решения задач

**Пример 3.1.** Найти потенциал Гиббса  $G$  и свободную энергию  $F$  для  $\nu$  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:

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

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

где  $C_V$  и  $C_p$  — молярные теплоемкости.

**Пример 3.2.** Найти уравнение состояния одного моля газа, если его энтальпия  $H = C_p p^{(\gamma-1)/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p]$ , 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:

$$V = C_p \exp[(S - S_0)/C_p](\gamma - 1)/p^{1/\gamma}. \text{ Поделив } T \text{ на } V, \text{ получим}$$

$$T/V = \gamma p/C_p(\gamma - 1) = p/(C_p - C_V) = p/R, \text{ или } pV = RT.$$

**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  $T_0 = 273 \text{ К}$  и давлении  $p_0 = 100 \text{ атм}$ , 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  $c_p = 4,2 \text{ кДж/(кг·К)}$ .

**Решение.** Коэффициент  $\alpha$  имеет такое значение в интервале температур от  $0^\circ\text{С}$  до  $4^\circ\text{С}$ . 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. показатели 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:  $T - T_0 \approx 0,04 \text{ К}$ .

**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,

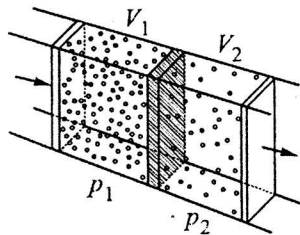


Рис. 3.1

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 энтальпия  $H(p, S)$  остается постоянной. Выберем в качестве независимых переменных  $T$  и  $p$ . В этом случае

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

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.  $(\partial T / \partial S)_V = T(\partial T / T \partial S)_V = T / \tilde{C}_V$ . Это условие определяет устойчивость системы к тепловым воздействиям. Действительно, если бы теплоемкость была отрицательной, то при получении системой теплоты в результате флуктуаций 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  $\nu = 0,5$  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:  $F(V, T) = \nu[C_V T - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0)]$ ,

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

### 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  $\nu_1$  молей одного и  $\nu_2$  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  $\nu_1$  молей одного и  $\nu_2$  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  $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ , а  $\beta = 4 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ . Плотность ртути  $\rho = 13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

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  $V_1 = 3 \text{ м}^3$  и  $V_2 = 2 \text{ м}^3$  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  $\Phi$  между любыми двумя частицами одноатомного газа от расстояния  $r$  между ними показана на рис. 4.1. С уменьшением  $r$  на малых расстояниях  $\Phi$  растет, что соответствует силам отталкивания между атомами. Становясь положительной,  $\Phi$  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  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$  — постоянная Больцмана,  $T_K$  — критическая температура данного вещества. Аналитический вид зависимости  $\Phi(r)$ , естественно, неизвестен.

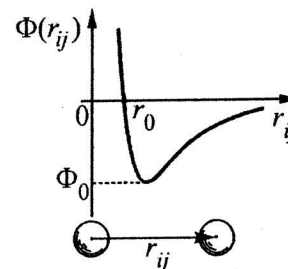


Рис. 4.1

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. е. 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