

Тема 7. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные методы рассмотрения ТД задач: метод циклов, метод ТД функций, численное моделирование ТД систем

- | | |
|--|--|
| п.1. Дифференциальные ур-я теплоемкости | п.10. Характеристические функции |
| п.2. ДУ внутренней энергии в переменных (T, V) | п.11. Внутренняя энергия $U(S, V)$ как ХФС |
| п.3. ДУ энтропии в переменных (T, V) | п.12. Энтальпия $H(S, p)$ как ХФС |
| п.4. ДУ энтропии в переменных (T, V) | п.13. Свободная энергия $F(T, V)$ как ХФС |
| п.5. ДУ энтальпии в переменных (p, T) | п.14. Энергия Гиббса $G(p, T)$ как ХФС |
| п.6. ДУ энтропии в переменных (p, T) | п.15. Уравнения Гиббса – Гельмгольца |
| п.7. ДУ теплоты в переменных (p, T) | п.16. Термодинамический потенциал |
| п.8. Термодинамические уравнения Максвелла | п.17. Химический потенциал |
| п.9. ДУ состояния ТД системы | |

Опр. ДУ термодинамики – это базовые соотношения позволяющие выразить ТД уравнения в различных переменных. Например, переводить ур-я состояния от одних переменных к другим, выразить одни ТД функции через другие ТД функции.

Например, зная теплоемкость C_v можно определить термическое ур-е состояния и т.п.

Опр. Простое ТД тело – тело с однородными и изотропными ТД свойствами, состояние которого определяется парой параметров. (p, V) , (T, S) , (H, S) , (p, S) ...

На *простое* ТД тело действует только одна внешняя сила - давление.

Сложные ТД тела могут характеризоваться большим количеством переменных за счет существования дополнительных внешних сил.

1-е начало ТД для *сложного* ТД тела может иметь вид $TdS = dU + pdV + \xi dX$,

где ξ - обобщенная сила, dX - приращение обобщенной координаты, $dL^* = \xi dX$ - работа обобщенных сил.

п.1. Дифференциальные уравнения теплоемкости

$$\text{Из 1-го начала ТД } dQ = TdS = dU + pdV \equiv CdT \quad (1) \rightarrow C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3) \rightarrow C_v = \frac{T(dS)_v}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (5)$$

$$dQ = TdS = dH - Vdp \equiv CdT \quad (2) \rightarrow C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4) \rightarrow C_p = \frac{T(dS)_p}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

Определим связь $C_p(p, T)$ и термического ур-я состояния $F(T, P, V)$.

Для этого найдем нетемпературные производные $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$. Везде в качестве параметров для энтальпии и энтропии примем (p, T) .

$$\text{Из (2)} \rightarrow dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp \quad (7)$$

Для энтальпии $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$ и подставляя это в (7) $\rightarrow dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \right] - \frac{V}{T} dp \rightarrow$

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad \left. \vphantom{dS} \right\} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (8)$$

$$\text{Формально } dS(p, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT \quad \left. \vphantom{dS} \right\} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \quad (9)$$

Избавимся от S приравняв вторые перекрестные производные (8) и (9)

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}\right)_{T,p} &= \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p}\right)_{p,T} \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}\right)_{T,p} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \right] = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \end{aligned} \right. \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}\right)_{p,T} \Rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p}\right)_{p,T} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (10)$$

Из (6) возьмем вторую производную от теплоемкости $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}\right)_{p,T}$

$$\text{и вторую производную от (10). Приравняем перекрестные производные} \rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (11)$$

Ур-е (10) относится к ТД уравнениям Максвелла.

Ур-е (11) определяет связь между уравнением состояния и теплоемкостью. Зная $F(T, P, V)$ получим $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ и $C_p(T, p)$ (с точностью до константы) и наоборот, - зная $C_p(T, p)$ получим $V = V(T, P)$ (с точностью до линейной функции).

Аналогичная процедура нахождения связи $C_V(T, p)$ с уравнением состояния.

Найдем $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$. Везде в качестве параметров для энтальпии и энергии примем (V, T) .

$$\text{Формально } dS(V, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT, \text{ из (1)} \rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (12)$$

$$\text{Для энергии } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \text{ и подставляя это в (12)} \rightarrow dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \right] + \frac{p}{T} dV \rightarrow$$

Перегруппируем

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (13)$$

$$\text{Формально } dS(V, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \quad (14)$$

Избавимся от S приравняв вторые перекрестные производные (13) и (14)

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right)_{V,T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \right) = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] = [(14)] = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right)_{V,T} \Rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right)_{V,T} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (15)$$

От (5) возьмем вторую производную от теплоемкости $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right)_{V,T}$

и вторую производную от (15). Приравняем перекрестные производные $\rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$ (16)

Ур-е (15) как и (10) относится к ТД уравнениям Максвелла.

Ур-е (16) определяет связь между уравнением состояния и теплоемкостью.

Задача. Получить уравнение состояния зная полиномиальную формулу для C_p

$$C_p = a_0 T + a_1 T^2$$

$$V = a_0 T^2 / 2 + a_1 T^3 / 6 + a_2(p)T + a_3(p)$$

п.2. Дифференциальное уравнение внутренней энергии в переменных (T, V)

Запишем приращение энергии в координатах (T, V) .

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Но, из (3) и (14), (15) \rightarrow

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= C_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \end{aligned} \right\} \rightarrow dU = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \quad (17)$$

Уравнение (17) справедливо для любых ТД процессов (естественно, равновесных) и простых ТД тел.

Используя дифференциальные ур-я теплоемкости оно позволяет рассчитать изменение внутренней энергии исходя из ур-я состояния или точного знания $C_V(T, V)$.

п.3. Дифференциальное уравнение энтропии в переменных (T, V)

Запишем приращение энтропии в координатах (T, V) .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Учтем (5) и уравнение Максвелла (15) \rightarrow

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T} C_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \right\} \rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (18)$$

Уравнение (17) справедливо для любых ТД процессов (естественно, равновесных) и простых ТД тел. Используя дифференциальные уравнения теплоемкости оно позволяет рассчитать изменение внутренней энергии исходя из уравнения состояния или точного знания $C_p(T, V)$.

п.4. Дифференциальное уравнение подведенной теплоты в переменных (T, V)

Поскольку $dQ = TdS$, то используя (18) получим

$$dQ = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (19)$$

Используя уравнение (19) зная уравнение для теплоемкости и (или) термическое уравнение состояния можно вычислить подведенную в процессе теплоту.

п.5. Дифференциальное уравнение энтальпии в переменных (p, T)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

Но $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$, а из (9) и (10) избавляясь от $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$, тогда

$$dH = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + V dp + C_p dT \quad (20)$$

Используя уравнение (20) зная уравнение для теплоемкости и (или) термическое уравнение состояния можно вычислить изменение энтальпии в произвольном процессе.

п.6. Дифференциальное уравнение для энтропии в переменных (p, T)

$$dS(p, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

Но $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} C_p$, а из ур-я Максвелла (10) $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow$ тогда

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \frac{C_p}{T} dT \quad (21)$$

п.7. Дифференциальное уравнение для подведенной теплоты в переменных (p, T)

$$dQ(p, T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p dT$$

Но поскольку $dQ = TdS$, то из ур-я (21) \rightarrow

$$dQ = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + C_p dT \quad (22)$$

п.8. Термодинамические уравнения Максвелла

Задача.

Опр. ТД уравнения Максвелла – уравнения, связывающие энтропийные производные с температурными производными ...

$$\begin{array}{l}
 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\
 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\
 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T
 \end{array}
 \quad \text{в обращенном виде} \quad \rightarrow \quad
 \begin{array}{l}
 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \\
 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T
 \end{array}$$

Аналогично ур-я Максвелла переписываются для удельных величин объема и энтропии

Для сложных систем в которых действуют другие силы кроме давления **1-е Начало ТД** в обобщенном виде

$$dQ = TdS = dU + pdV + \xi dX$$

Где ξ - обобщенная сила, dX - приращение обобщенной координаты.

При этом строятся 8 уравнений Максвелла типа:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial S}\right)_{V,X}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,X} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,X}$$

И т.п.

п.9. Дифференциальное уравнение состояния ТД системы

Запишем термическое уравнение состояния в общем виде

$$p = p(v, T) \rightarrow dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT. \quad (23)$$

$$\text{При } p = \text{const} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T (dv)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v (dT)_p \rightarrow \overset{-1/\beta}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \overset{-\alpha}{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} \overset{-1/\gamma}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v} = -1 \quad (24)$$

Уравнение (11) называется дифференциальным уравнением состояния, а входящие в него производные – ТД характеристиками рабочего тела.

Смысл характеристик.

$$\text{Коэффициент термического расширения} - \alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (25)$$

$$\text{Коэффициент термической упругости} - \gamma = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (26)$$

$$\text{Коэффициент изотермической сжимаемости} - \beta_T = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (27)$$

С учетом введенных обозначений характеристик рабочего тела дифференциальное уравнение состояния примет вид

$$\alpha = -\gamma \cdot \beta_T \cdot p_0 \quad (28)$$

Условия стабильности рабочего тела

Итак, любое уравнение состояния должно удовлетворять (24) !

Уравнение (24) позволяет сформулировать условия стабильности рабочего тела.

Из (24) \rightarrow необходимость $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0$ (иначе тело самопроизвольно взрывается !?).

Если $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ (при росте давления тело уменьшается $\beta_T < 0$) то $\rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v > 0 \rightarrow \alpha_T$ и γ одного знака

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v > 0 \end{cases} \quad (\text{нормальное состояние}) \quad \text{или} \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v < 0 \end{cases} \quad (\text{аномальное состояние})$$

Условия стабильности – изотермическая сжимаемость отрицательна, а термическое расширение и термическая упругость - принимают значения одного знака.

п.10. Характеристические функции

Опр. Характеристические функции состояния – ТД функции от заданных (свойственных) параметров, через производные которых могут выражаться параметры состояния ТД, уравнения состояния, теплоемкости C_v , C_p , другие характеристические функции и ТД параметры.

Другое название **канонические уравнения состояния**

При выражении ХФ через несвойственные параметры свойства ХФ утрачиваются

К основным ХФ относятся:

$U = U(S, V)$ - внутренняя энергия;

$S = S(V, U)$ или (p, H)- ‘энтропия;

Задача. Придумать мнемонические правила запоминания свойственных переменных характеристических функций

USV – У-У-У паровоз

SUV – внедорожник

HSP – H-H_H - serpent

FTV – Film TV

GPT – ГПТУ – господи помози тупому

$H = H(S, p)$ - энтальпия;

$F = F(T, V)$ - свободная энергия Гельмгольца;

$G = G(p, T)$ - энергия Гиббса;

Все XФ состояния – экстенсивные функции (аддитивны по массе), т.е. $U = mu$, $H = mh$, $F = mf$ и т.д.

Определение свободной энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

$$F = U - TS, \quad G = H - TS$$

| | | | |
|----|---|----|--|
| | | H | |
| pV | U | | |
| | F | TS | |
| G | | | |

п.11. Внутренняя энергия $U(S, V)$ как XФ состояния

$$\text{Из 1-го начала ТД} \rightarrow \left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dU(S, V) &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{cases}$$

$$\text{Из определения } H = U + pV \rightarrow H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V - \text{'ур-е состояния } H = H(S, V)$$

$$\text{Из определения } F = U - TS \rightarrow F = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_S S - \text{'ур-е состояния } F = F(S, V)$$

$$\text{Из определения } G = H - TS \rightarrow G = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_S S - \text{'ур-е состояния } G = G(S, V)$$

Могут быть получены и всевозможные другие производные U , включая производные по несвойственным переменным.

$$dU = TdS - pdV \quad * 1/(dV)_T \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad [\text{используя ур-е Максвелла}] \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Т.о. производная выражается через термическое ур-е состояния

$$dU = TdS - pdV \quad * 1/(dp)_T \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \rightarrow [\text{используя ур-е Максвелла}] \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Т.о. производная выражается через термическое ур-е состояния

Задача

Аналогично получить

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S$$

п.12. Энтальпия $H(S, p)$ как ХФ состояния

$$\text{Из 1-го начала ТД} \rightarrow \left. \begin{aligned} dH &= TdS - Vdp \\ dH(S, p) &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \\ -V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \end{cases}$$

$$\text{Из определения } U = H - pV \rightarrow U = H - p\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \text{ - ур-е состояния } U = U(S, p)$$

$$\text{Из определения } G = H - TS \rightarrow G = H - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p S \text{ - ур-е состояния } G = G(S, p)$$

Из определения $F = G - pV \rightarrow F = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p S - p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ - ур-е состояния $F = F(S, p)$

п.13. Энергия Гельмгольца $F(T, V)$ как ХФ состояния

Из определения $F = U - TS \rightarrow \left. \begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT \\ dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \end{aligned} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} -p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \right.$

Из определения $U = F + TS \rightarrow U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ - ур-е состояния $U = U(T, V)$

Из определения $H = U + pV \rightarrow H = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V$ - ур-е состояния $H = H(T, V)$

Из определения $G = H - TS \rightarrow G = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V T = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V$ - ур-е состояния $G = G(T, S)$

п.14. Энергия Гиббса $G(p, T)$ как ХФ состояния

Из определения $G = H - TS \rightarrow \left. \begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT = TdS - Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \end{aligned} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \\ -S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \right.$

Из определения $H = G + TS \rightarrow H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ - ур-е состояния $H = H(p, T)$

Из определения $U = H - pV \rightarrow U = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ - ур-е состояния $U = U(p, T)$

Из определения $F = U - TS \rightarrow F = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ - ур-е состояния $F = F(p, T)$

п.15. Уравнения Гиббса – Гельмгольца

В п.13 и п.14 энергия Гиббса и Гельмгольца рассмотрены как ХФ получены выражения

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{и} \quad H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

Эти уравнения называют уравнениями Гиббса – Гельмгольца. Они могут быть записаны в виде

$$U = \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_V \quad \text{и} \quad H = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p$$

Применение (после введения ТД потенциал)

Рассмотрим кристаллизацию, проходящую в изохорических и изотермических условиях. $(T, V) = \text{const}$

Внутренняя энергия в начальном и конечном состояниях согласно уравнению Гиббса- Гельмгольца:

$$U_1 = F_1 - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{и} \quad U_2 = F_2 - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Находим разность

$$-(U_1 - U_2) = (F_1 - F_2) - T\left(\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right)_V$$

Поскольку работа системы в этих условиях равна убыли энергии Гельмгольца (по определению ТД потенциала), то

Задача. Показать прямым вычислением эквивалентность двух форм записи уравнений Гиббса - Гельмгольца

$$-\Delta U = A_{V,T} - T \left(\frac{\partial A_{V,T}}{\partial T} \right)_V$$

Т.о. связывается изменение энергии системы с ее работой против внешних сил.

п.16. Термодинамический потенциал

Опр. ТД потенциал - характеристическая функция состояния, имеющая размерность энергии такая, что работа сложной системы в условиях постоянства собственных переменных равна изменению соответствующего потенциала.

Для сложных систем 1-е начало ТД $TdS = dU + pdV + dL^*$, где dL^* - работа дополнительных внешних сил.

| | | |
|----------|--------------------------|---|
| $U=U$ | $dU = TdS - pdV + dL^*$ | В изохорно- изоэнтروпийный процессе изменение $U = dL^*$ |
| $H=U+pV$ | $dH = TdS + Vdp + dL^*$ | В изобарно- изоэнтропийном процессе изменение $H = dL^*$ |
| $F=U-TS$ | $dF = -SdT - pdV + dL^*$ | В изохорно - изотермическом процессе изменение $F = dL^*$ |
| $G=H-TS$ | $dG = -SdT + Vdp + dL^*$ | В изобарно - изотермическом процессе изменение $G = dL^*$ |

Отсюда названия

$F(T, V)$ - свободная энергия Гиббса - изохорно- изотермический потенциал

$G(p, T)$ - энергия Гиббса - изобарно- изотермический потенциал

$U(S, V)$ - внутренняя энергия - изохорно- изоэнтропийный потенциал

$H(S, p)$ - Энтальпия - изобарно- изоэнтропийный потенциал

Для **простых** (2-параметрических) систем убывль ТД потенциала также характеризует работу системы

| | | |
|-------|------------------|---|
| $U=U$ | $dU = TdS - pdV$ | В изоэнтропийном процессе изменение U соотв. <i>механической работе</i> |
|-------|------------------|---|

| | | |
|----------|-------------------|---|
| $H=U+pV$ | $dH = TdS + Vdp$ | В изоэнтропийном процессе изменение H соотв. <i>технической работе</i> |
| $F=U-TS$ | $dF = -SdT - pdV$ | В изотермическом процессе изменение F соотв. <i>механической работе</i> |
| $G=H-TS$ | $dG = -SdT + Vdp$ | В изоэнтропийном процессе изменение G соотв. <i>технической работе</i> |

п.17.Химический потенциал

В технической ТД существует класс задач касающихся систем с переменной массой – прежде всего, это системы с фазовыми превращениями (плавление, затвердевание, перекристаллизация) и химическими превращениями (горение, химическая технология).

Тогда любая фаза или химическая система может рассматриваться как открытая система (обменивающаяся веществом и энергией с окружающей средой)

Для описания ТД процессов и ТД равновесия в таких ТД системах вводят химический потенциал.

Опр. ТД потенциал - частная производная энергии Гиббса данной фазы по массе этой фазы. (химической системы) m_i при постоянных P, T , и массе всех остальных фаз.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j}$$

Для однородной системы химический потенциал – потенциал Гиббса, отнесенный к единице массы.

ТД тождества для систем с переменной массой

Все ТД потенциалы – аддитивные (экстенсивные) величины

Если рассматривать массу фазы как дополнительный параметр системы, то дифференциалы ТД потенциалов примут вид

$$dU = mdu + udm = m(Tds - pdv) + udm \Rightarrow \begin{cases} mds = d(ms) - sdm = dS - sdm \\ mdv = d(mv) - vdm = dV - vdm \end{cases} \rightarrow$$

$$dU = TdS - Tsdm - pdV + pvdm + udm = TdS - pdV + dm(u + pv - Ts), \rightarrow$$

но $[\mu = h - Ts = u + pv - Ts] \Rightarrow \rightarrow dU = TdS - pdV + \mu dm$

Аналогично для энтальпии

Аналогично для свободной энергии Гельмгольца

Аналогично для энергии Гиббса

Физический смысл ХП - равен изменению соответствующей ТД потенциала системы при увеличении массы на 1 кг
равен полезной работе системы при обратимом процессе изменения массы на 1 кг.
для 1 компонентной системы - ХП – максимальная работа которая может быть совершена химически реагирующим телом в условиях постоянства
свойственных параметров при изменении массы тела на 1 кг.

Т.О.возможно 2-е определение - химический потенциал - частная производная любой ТД потенциала по массе данной фазы при постоянных
свойственных переменных и массе всех остальных фаз

Соответствующие тождества для сложных и многокомпонентных систем

$$dU = TdS - pdV + \zeta dX + \sum \mu_i dm_i$$

$$dH = TdS - Vdp + \zeta dX + \sum \mu_i dm_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \zeta dX + \sum \mu_i dm_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \zeta dX + \sum \mu_i dm_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T,p,X,m_j} \quad - \text{ для сложных}$$

Основное свойство химического потенциала позволяет рассчитывать изменение характеристических функций при изменении количества вещества фаз (химических подсистем)

Для чего? – например, для расчета равновесия в сложных системах

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕПЛОТЕХНИКИ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ДОБРЕГО К.В.