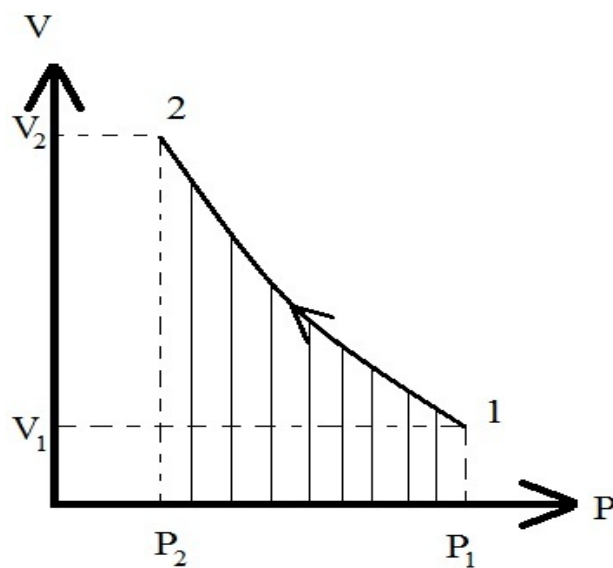


И.А. Васильева, Д.П. Волков, Ю.П. Заричняк

ТЕРМОДИНАМИКА

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ



Санкт-Петербург
2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

И.А. Васильева, Д.П. Волков, Ю.П. Заричняк

**ТЕРМОДИНАМИКА
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ**

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2016

Васильева И.А., Волков Д.П., Заричняк Ю.П. ТЕРМОДИНАМИКА. Характеристические функции. Учебное пособие – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 43 с.

Учебное пособие разработано в соответствии с программой курса «Термодинамика и молекулярная физика» по направлению подготовки бакалавров 16.03.01– «Техническая физика» и программой курса «Основы термодинамики и молекулярной физики» по направлению подготовки бакалавров 14.03.01 – «Ядерная энергетика и теплофизика». В настоящее издание вошли лекции, посвященные термодинамике однородных систем. Рассмотрены характеристические функции термодинамической системы, дифференциальные соотношения, теплоемкость термодинамической системы и теплоемкость идеального газа, уравнения состояния в частных производных.

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета лазерной и световой инженерии 19 января 2016 года, протокол №1.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016

©Васильева И.А., Волков Д.П., Заричняк Ю.П., 2016

Содержание

Введение.....	4
Термодинамика однородных систем.....	5
1.1. Характеристические функции	5
1.2. Связь характеристической функции с работой системы	8
1.3. Характеристические функции термодформационной системы	9
1.4. Внутренняя и свободная энергии системы в простейших процессах	12
1.5. Энтальпия и свободная энтальпия в простейших процессах.....	13
1.6. Уравнения Гиббса – Гельмгольца	17
1.7. Дифференциальные соотношения.....	18
1.8. Уравнения Максвелла.....	20
1.9. Уравнение состояния в частных производных.....	22
1.10. Частные производные от U , I и S	25
1.11. Ёмкостные свойства системы. Ёмкость по заряду. Ёмкость по воздействию.....	27
1.12. Теплоёмкость системы.....	28
1.13. Теплоёмкость термодформационной системы.....	30
1.14. Основные производные теплоёмкости.....	35
1.15. Теплоёмкость идеального газа.....	36
1.16. Энтропия системы и её изменения в различных процессах.....	37
1.17. Уравнение адиабаты. Адиабатная сжимаемость системы.....	38
Литература.....	41

Введение

Настоящее пособие составляет часть методического обеспечения учебного курса «Термодинамика и молекулярная физика», который читается студентам кафедры компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга.

Особенность курса термодинамики в Университете ИТМО состоит прежде всего в том, что он следует непосредственно за курсом общей физики, в котором термодинамика представлена весьма кратким по объему разделом, и является вводным для студентов III курса перед изучением в дальнейшей таких, основных для бакалавров по направлениям 16.03.01- «Техническая физика» и 14.03.01 - «Ядерная энергетика и теплофизика», дисциплин, как "Теплофизические свойства веществ", "Теория тепло- и массообмена".

В пособии рассматриваются характеристические функции и их свойства, характеристические функции термодинамической системы: внутренняя и свободная энергии, энтальпия и свободная энтальпия. Большое внимание уделяется изучению теплоемкости системы и теплоемкости идеального газа.

Термодинамика однородных систем

1.1. Характеристические функции

Рассмотрим систему с n степенями свободы. Известно, что состояние такой системы может характеризоваться $2n$ параметрами:

n зарядами l_1, l_2, \dots, l_n

и n потенциалами P_1, P_2, \dots, P_n ,

причем среди них независимо меняться могут, в принципе, любые n параметров.

Пусть независимыми параметрами системы являются все заряды. В этом случае внутренняя энергия системы U будет однозначной функцией зарядов

$$U=U(l_1, l_2, \dots, l_n).$$

Внутренняя энергия является, как известно, функцией состояния, поэтому её любое малое изменение можно представить как полный дифференциал функции многих переменных:

$$dU = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial l_k} \right)_{\ell_{inv}} \cdot dl_k. \quad (1-1)$$

Индекс ℓ_{inv} у частной производной, как мы уже условились, что при её вычислении фиксируются (остаются постоянными) все заряды, кроме k -того.

Но, с другой стороны, в соответствии с основным уравнением термодинамики, полное изменение внутренней энергии системы однозначно связано с элементарными энергетическими воздействиями между системой и средой.

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k \cdot dl_k. \quad (1-2)$$

Если соотношения (1-1) и (1-2) отвечают одному и тому же элементарному термодинамическому процессу, то мы можем осуществить операцию вычитания (1-1) из (1-2) и соответственно получить

$$0 = \sum_{k=1}^n \left[P_k - \left(\frac{\partial U}{\partial l_k} \right)_{\ell_{inv}} \right] \cdot dl_k. \quad (1-3)$$

Заряды l_k в рассматриваемом процессе изменяются независимо (так мы условились), поэтому уравнение (1-3) должно выполняться при любых значениях dl_k . Но это возможно только, если равны нулю все квадратные скобки суммы, т.е. если выполняются тождественно условия:

$$P_k = \left(\frac{\partial U}{\partial l_k} \right)_{\ell_{inv}}, \quad k=1, 2, \dots, n. \quad (1-4)$$

Получен чрезвычайно важный результат: любой потенциал системы тождественно совпадает с частной производной от внутренней энергии по соответствующему заряду, когда фиксированы прочие заряды.

Выбор независимых параметров и их последующая фиксация определяют условия сопряжения (взаимодействия) системы со средой. В нашем примере в качестве независимых выступали заряды, т.е. мы имели дело со случаем сопряжения по зарядам.

Итак, если система сопряжена с окружающей средой по зарядам, то её потенциалы могут быть найдены как частные производные внутренней энергии по соответствующим зарядам.

Иными словами, для отыскания потенциалов достаточно знать внутреннюю энергию системы как функцию зарядов

$$U=U(l_1, l_2, \dots, l_n).$$

Возникает вопрос, можно ли отыскать другие функции состояния, которые обладали бы аналогичными свойствами. Оказывается, всякая термодинамическая система с числом степеней свободы $n \geq 2$ имеет такие функции состояния. Больше того, каждому условию сопряжения системы соответствует своя функция состояния. Функции такого типа называются **характеристическими функциями** (раньше их часто называли термодинамическими потенциалами или термодинамическими функциями, причем эти названия встречаются и сейчас). **Характеристическая функция** – это функция, частная производная от которой по одному из параметров даёт значение взаимосвязанного параметра по той же степени свободы.

Среди всех возможных вариантов сопряжения особое место занимают два крайних варианта: уже рассматривавшееся сопряжение по зарядам и сопряжение по потенциалам. Все другие варианты относятся к категории смешанных сопряжений, причем в математическом отношении смешанное сопряжение является общим случаем сопряжения, а два крайних – его частными случаями.

Условимся в дальнейшем обозначить все характеристические функции обобщенно буквой ψ .

В случае сопряжения по зарядам, как уже известно, характеристическая функция совпадает с внутренней энергией

$$\psi(l_k) = U, \text{ где } k=1, 2, \dots, n. \tag{1-5}$$

Нам предстоит отыскать аналогичные выражения для характеристических функций $\psi(P_k) = \psi(P_1, P_2, \dots, P_n)$ и $\psi(P_i, l_j) = \psi(P_1, \dots, P_r, l_{r+1}, \dots, l_n)$, где в общем случае смешанного сопряжения r определяет число независимых потенциалов ($0 \leq r \leq n$).

Решим эту задачу сразу для общего случая смешанного сопряжения, т.е. отыщем характеристическую функцию вида

$$\psi(P_i, l_j) = \psi(P_1, \dots, P_r, l_{r+1}, \dots, l_n), \quad |0 \leq r \leq n|, \quad (1-6)$$

где P_i и l_j – независимые параметры.

Полный дифференциал такой функции имеет вид

$$d\psi = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial \psi}{\partial P_i} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}} \cdot dP_i + \sum_{j=r+1}^n \left(\frac{\partial \psi}{\partial l_j} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}} \cdot dl_j. \quad (1-7)$$

Для построения искомой характеристической функции в нашем распоряжении помимо внутренней энергии U имеются такие же по размерности комплексы $P_k \cdot l_k$. Функция (1-6) отличается от рассмотренной ранее функции (1-5), в принципе, только тем, что в ней вместо r первых координат выступает их потенциал, поэтому в качестве искомой функции (1-6) целесообразно проверить функцию вида

$$\psi = U - \sum_{i=1}^r P_i \cdot l_i. \quad (1-8)$$

Дифференциал такой функции

$$\begin{aligned} d\psi &= dU - \sum_{i=1}^r d(P_i \cdot l_i) = \sum_{k=1}^n P_k \cdot dl_k - \sum_{i=1}^r P_i \cdot dl_i - \sum_{i=1}^r l_i \cdot dP_i = \\ &= \sum_{j=r+1}^n P_j \cdot dl_j - \sum_{i=1}^r l_i \cdot dP_i \end{aligned} \quad (1-9)$$

Сопоставляя (1-9) и (1-7), убеждаемся, что они имеют общую структуру, и мы получаем возможность отождествить их между собой. Действительно, если принять, что функции (1-6) и (1-8) тождественны, то почленное вычитание (1-7) из (1-9) дает нам следующее тождество:

$$-\sum_{i=1}^r \left[l_i + \left(\frac{\partial \psi}{\partial P_i} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}} \right] \cdot dP_i + \sum_{j=r+1}^n \left[P_j - \left(\frac{\partial \psi}{\partial l_j} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}} \right] \cdot dl_j = 0.$$

Но по условию все P_i и l_j независимы, поэтому такое тождество возможно только при условии, что выполняются соотношения

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial P_i} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}} = -l_i, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial l_j} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}} = P_j. \quad (1-10)$$

Наличие соотношений (1-10) является, по определению, вполне достаточным признаком того, чтобы функцию (1-8) считать характеристической функцией системы и в случае смешанного сопряжения, когда среди n независимых параметров первые r параметров – потенциалы, а остальные $(n-r)$ параметров – заряды.

При $r=0$ приходим к варианту сопряжения по зарядам и функция (1-8) вырождается в функцию (1-5), в полном соответствии с предыдущими выводами.

Наоборот, при $r = n$ имеет место вариант сопряжения по потенциалам и характеристическая функция приобретает вид

$$\psi(P_k) = U - \sum_{k=1}^n P_k \cdot d\ell_k, \quad (1-11)$$

а все её частные производные по потенциалам удовлетворяют условиям

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial P_k} \right)_{P_{inv}} = -\ell_k, \quad |k=1, 2, \dots, n|. \quad (1-12)$$

1.2. Связь характеристической функции с работой системы

Покажем, что характеристическая функция обладает еще одним свойством.

Рассмотрим для этого, как обычно, систему с n степенями свободы. Однако в отличие от предыдущих рассуждений примем, что нам известны не все n независимых параметров сопряжения, а лишь часть - m из них ($m < n$). Примем далее, что среди этих m параметров первые r параметров являются потенциалами, а оставшиеся $(m-r)$ параметров зарядами. Иными словами, условимся рассматривать наиболее общий случай неполного смешанного сопряжения, т.к. все другие будут вытекать из него как частные.

В соответствии с предыдущим анализом характеристической функцией такой системы будет функция

$$\psi = U - \sum_{i=1}^r P_i \cdot d\ell_i. \quad (1-13)$$

Указанная функция является неполной, т.к. не учитывает особенности поведения системы по незакрепленным степеням свободы. При конкретизации последних в функцию (1-13) могут включаться дополнительные слагаемые.

Полный дифференциал функции (1-13) имеет соответственно вид

$$d\psi = dU - \sum_{i=1}^r P_i \cdot d\ell_i - \sum_{i=1}^r \ell_i \cdot dP_i. \quad (1-14)$$

С учетом основного уравнения термодинамики

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k \cdot d\ell_k \text{ для } d\psi \text{ получаем}$$

$$d\psi = \sum_{k=1}^n P_k \cdot d\ell_k - \sum_{i=1}^r P_i \cdot d\ell_i - \sum_{i=1}^r \ell_i \cdot dP_i = -\sum_{i=1}^r \ell_i \cdot dP_i + \sum_{j=r+1}^n P_j \cdot d\ell_j. \quad (1-15)$$

А теперь зафиксируем (закрепим) те параметры системы, сопряжение по которым нам известно, то есть примем, что

$$dP_i = 0 \text{ для } i=1, 2, \dots, r \text{ и } d\ell_j = 0 \text{ для } j=r+1, \dots, m.$$

Тогда из (1-14) исключаются все члены от 1 до m и общее изменение характеристической функции будет определяться только теми количествами воздействий, которые имеют место по свободным, незакрепленным энергетическим каналам

$$d\psi = \sum_{k=m+1}^n P_k \cdot d\ell_k. \quad (1-16)$$

Но суммарное воздействие $\sum_{k=1}^n P_k \cdot d\ell_k$ совпадает по величине с обобщенной работой и обратно ей по знаку, поэтому вместо (1-16) имеем

$$d\psi = -dA_{\text{незакрепл}}. \quad (1-17)$$

Итак, изменение неполной характеристической функции, выбранной в соответствии с закрепленными независимыми термодинамическими параметрами, всегда совпадает по величине с обобщенной работой системы по незакрепленным (свободным) степеням свободы и обратно ей по знаку.

Заметим, что полную работу системы dA всегда однозначно определяет изменение внутренней энергии системы (основное уравнение термодинамики) и в общем случае $dA \neq dA_{\text{незакрепл}}$.

В этом суть второго важного свойства характеристических функций и мы будем широко пользоваться ими.

1.3. Характеристические функции термодиформационной системы

Рассмотрим в качестве примера наиболее часто изучаемую нами систему, обладающую тепловой и механической (деформационной) степенями свободы. Параметры такой системы нам известны

$$\ell_1 = S, \quad \ell_2 = V, \quad P_1 = T, \quad P_2 = -p, \quad \psi = U - \sum_{k=1}^r P_k \cdot d\ell_k.$$

Термодиформационная система допускает четыре различных варианта сопряжений со средой: один по зарядам, два смешанных и один по потенциалам.

Уточним последовательно каждый из этих вариантов.

1. Сопряжение по зарядам.

Имеем $\psi(\ell_k) = \psi(S, V) = U(S, V) = U$.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot dV, \text{ где согласно (1-4)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (1-18)$$

Так что $dU = T \cdot dS - p \cdot dV$ - в полном соответствии с основным уравнением термодинамики.

2. Сопряжение по S и p .

$$\text{Имеем } \psi(\ell_1, P_2) = \psi(S, -p) = I,$$

$$d\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial S}\right)_p \cdot dS + \left(\frac{\partial\psi}{\partial p}\right)_s \cdot dp, \text{ где согласно (1-10)}$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial S}\right)_p = T, \left(\frac{\partial\psi}{\partial p}\right)_s = V.$$

Откуда $d\psi = T \cdot dS + V \cdot dp$.

Характеристическая функция $\psi(S, p)$ получила название **энтальпии** и обозначается буквой I .

Следовательно, при сопряжении системы по энтропии и давлению роль характеристической функции играет **энтальпия** системы

$$I = U + p \cdot V \quad (1-19)$$

Ее полный дифференциал и частые производные соответственно равны

$$dI = T \cdot dS + V \cdot dp, \quad (1-20)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_s = V. \quad (1-21)$$

Заметим, что соотношения (1-20) и (1-21) можно получить непосредственным дифференцированием функции (1-19).

Удельная энтальпия, подобно удельной внутренней энергии, обозначалась буквой i , и для нее соответственно справедливы соотношения

$$i = u + p \cdot v, \quad di = T \cdot ds + v \cdot dp, \quad (1-22)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_s = v, \quad \frac{m^3}{кг}, \frac{m^3}{моль}.$$

3. Сопряжения по T и V .

Имеем $\psi(P_1, \ell_2) = \psi(T, V) = F$

$$d\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_T \cdot dV, \text{ где в соответствии с (1-10):}$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_T = -p, \text{ следовательно } d\psi = -S \cdot dT - p \cdot dV.$$

Функция $\psi(T, V)$ получила в литературе название **свободной энергии** (смысл термина будет разъяснен несколько позднее) и обозначается буквой F . Ранее её обычно называли функцией Гельмгольца.

Таким образом, при сопряжении системы по температуре и объему роль характеристической функции принадлежит **свободной энергии**

$$F = U - T \cdot S, \quad (1-23)$$

обладающей, соответственно, свойствами

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV, \quad (1-24)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (1-25)$$

Для удельной свободной энергии имеем:

$$F=U-T \cdot S, df=-s \cdot dT-p \cdot dv, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s, \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p. \quad (1-26)$$

4. Сопряжение по потенциалам

Имеем $\psi(P_1, P_2) = \psi(T, p)$,

$$d\psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial \psi}{\partial p}\right)_T \cdot dp, \text{ где } \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial \psi}{\partial p}\right)_T = V$$

Так что $d\psi = -S \cdot dT + V \cdot dp$.

Характеристическая функция $\psi(T, p)$ впервые была введена Гиббсом и долгое время называлась термодинамическим потенциалом или функцией Гиббса. Однако последнее время её чаще называют **свободной энтальпией** и обозначают буквой Φ .

Итак, при сопряжении по потенциалам свойствами характеристической функции обладает свободная энтальпия системы

$$\Phi = U - T \cdot S + p \cdot V, \quad (1-27)$$

для которой справедливы соотношения

$$d\Phi = -S \cdot dT + V \cdot dp, \quad (1-28)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V. \quad (1-29)$$

Для **удельной свободной энтальпии** соответственно имеем

$$\mu_x = u - T \cdot s + p \cdot v, d\mu_x = -s \cdot dT + v \cdot dp,$$

$$\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial T}\right)_p = -s, \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial p}\right)_T = v. \quad (1-30)$$

Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что в любой термодинамической системе, содержащей тепловую и деформационную степени свободы, в качестве характеристических функций в зависимости от вида сопряжений могут выступать внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия и свободная энтальпия.

Составим в заключение сводную таблицу характеристических функций термодинамической системы и их основных частных производных.

Характеристические функции:

1. $r=0$ $\psi(S, V) = U$ - внутренняя энергия,
2. $r=1$ $\psi(S, p) = I = U + p \cdot V$ - энтальпия,
3. $r=1$ $\psi(T, V) = F = U - T \cdot S$ - свободная энергия,
4. $r=2$ $\psi(T, p) = \Phi = U - T \cdot S + p \cdot V$ - свободная энтальпия.

Основные частные производные

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p, \quad (1-31)$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (1-32)$$

$$V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T, \quad (1-33)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p. \quad (1-34)$$

Соотношения (1-31)–(1-34) на практике часто используются для отыскания термодинамических параметров или их исключения из термодинамических уравнений. Ими пользуются также для проверки совершенства экспериментальных уравнений состояния, а иногда для их составления.

1.4. Внутренняя и свободная энергии системы в простейших процессах

Целесообразно уточнить некоторые практически важные термодинамические свойства внутренней энергии и свободной энергии и сопоставить обе энергии между собой.

1. Внутренняя энергия.

Напомним, что $U=U(V,S)$ и $dU=T \cdot dS - p \cdot dV$. Из последнего выражения (обобщенного уравнения термодинамики) следует, что для внутренней энергии простейшими являются два термодинамических процесса: изохорный ($V = \text{const}$) и изоэнтропийный (адиабатный) ($S = \text{const}$)

Рассмотрим каждый из этих процессов отдельно.

Изохорный процесс ($V = \text{const}, dV = 0$).

Имеем $dU_V = T \cdot dS$, иначе $dU_V = dQ_V$, т.е. в изохорных процессах изменение внутренней энергии всегда совпадает с теплотой, которой система обменивается со средой.

$$\frac{dU_V}{dT} = \frac{dQ_V}{dT} = C_V.$$

Адиабатный процесс ($S = \text{const}, dS = 0$).

Имеем $dU_S = -p \cdot dV$, иначе $dU_S = -dA_S$, т.е. в адиабатных процессах изменение внутренней энергии происходит только за счёт работы системы над средой и равно ей по величине (с обратным знаком).

2. Свободная энергия.

Изменение свободной энергии dF выражается

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV,$$

поэтому простейшими процессами являются изотермический и изохорный.

Изотермический процесс ($T = \text{const}$, $dT = 0$).

Имеем $dF = -p \cdot dV$, иначе $dF_T = -dA_T$, т.е. в изотермическом процессе изменение свободной энергии равно работе системы над средой (с обратным знаком).

Иными словами, в изотермических процессах работа совершается за счёт убыли свободной энергии системы.

Сопоставим внутреннюю и свободную энергии системы $F = U - T \cdot S$. Следовательно, внутренняя энергия системы складывается из двух составляющих

$$U = F + T \cdot S,$$

одна из которых является свободной энергией, а вторую, по аналогии, называют связанной энергией ($U_{\text{связ}} = T \cdot S$).

Соотношение $dF_T = -dA$ в связи с этим может трактоваться и так: свободная энергия является той частью внутренней энергии, которую удаётся преобразовывать в работу в изотермических процессах, тогда как связанную энергию в изотермических процессах преобразовать в работу не удаётся. Этим и объясняется смысл терминов «свободная энергия» и «связанная энергия».

Однако связанная энергия в изотермических процессах не сохраняется постоянной, а изменяется на величину

$$d(T \cdot S) = T \cdot dS = dQ_T,$$

то есть, изменение связанной энергии в изотермических процессах однозначно совпадает с теплотой, которой обмениваются среда и система.

Итак, в изотермическом процессе работа совершается за счёт изменения свободной энергии, а обмен теплотой осуществляется за счёт изменения связанной энергии.

Изохорный процесс ($V = \text{const}$, $dV = 0$).

Имеем $dF_V = -S \cdot dT$.

Полученное соотношение не имеет наглядного физического смысла и в дальнейшем использоваться не будет.

1.5. Энтальпия и свободная энтальпия в простейших процессах

Энтальпия и свободная энтальпия, как будет показано ниже, являются важными функциями системы и широко используются при исследовании разнообразных процессов.

Рассмотрим здесь некоторые свойства этих функций.

Энтальпия.

Ее основные выражения

$$I = I(S, p) = U + p \cdot V, \quad dI = T \cdot dS + V \cdot dp.$$

Простейшими процессами для энтальпии, следовательно, являются адиабатный и изобарный, т.е. два широко распространенных и легко реализуемых процесса.

Изобарный процесс. ($p = \text{const}, dp = 0$).

Имеем $dI_p = T \cdot dS$, иначе $dI_p = dQ_p$, т.е. в изобарном процессе изменение энтальпии совпадает с теплотой процесса.

Уместно, в связи с этим, сопоставить энтальпию с внутренней энергией и отметить их сходство. Действительно, подобно внутренней энергии, изменением которой полностью характеризовалась теплота изохорных процессов, изменение энтальпии характеризует теплоту изобарных процессов

$$dQ_V = dU, dQ_p = dI, \frac{dI}{dT} = \frac{dQ_p}{dT} = C_p, dI = C_p \cdot dT.$$

Этим объясняется то, что энтальпию долгое время называли тепловой функцией, а в технической литературе еще и сейчас встречается неудачный термин «теплосодержание». Лишь позднее ей придумали название «энтальпия», от греческого *enthalpo* – нагреваю.

Изоэнтропийный (адиабатный) процесс. ($S = \text{const}, dS = 0$).

Имеем $dI_S = V \cdot dp$, т.е. как и в случае свободной энергии мы встречаемся здесь с несколько необычной ситуацией. Что же характеризует изменение энтальпии в адиабатном процессе?

Оказывается, выражение $V \cdot dp$ определяет очень важную сторону термодинамического процесса, а именно полезную внешнюю работу системы $-V \cdot dp = dA_{\text{п.в.}}$ (1-35)

Следовательно, $dI_S = -dA_{\text{п.в.}}$, т.е. в адиабатных процессах изменение энтальпии соответствует полезной внешней работе, которую совершает система. Иначе – в адиабатных процессах полезная внешняя работа совершается системой за счёт расходования её энтальпии.

Возникает вопрос, что означает конкретно полезная работа и как она согласуется с полной работой системы, с которой мы встречались до сих пор?

Обратимся для этого ко второму слагаемому в выражении для энтальпии - $p \cdot V$ и воспользуемся известным дифференциальным преобразованием Лежандра

$$d(p \cdot V) = p \cdot dV + V \cdot dp.$$

Воспользуемся уже упоминавшимися здесь обозначениями:

$p \cdot dV = dA$ - полная работа системы (ее еще иногда называют деформационной работой или работой расширения),

$-V \cdot dp$ - полезная внешняя работа системы.

Подставим $dA_{\text{п.в.}}$ и dA в преобразование Лежандра и выразим через него полезную внешнюю работу. Получаем

$$dA_{\text{п.в.}} = dA - d(p \cdot V). \quad (1-36)$$

Рассмотрим термодинамический процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2. Тогда для конечного термодинамического процесса между состояниями 1 и 2 выражение (1-36) преобразуется к виду

$$\int_1^2 dA_{\text{п.в.}} = \int_1^2 dA - \int_1^2 d(p \cdot V),$$

иначе

$$A_{\text{п.в.}} = A - (p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1). \quad (1-37)$$

Видим, что полезная внешняя работа системы является в общем случае частью работы расширения системы и отличается от нее на величину

$$p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1 = A_{\text{проталк.}} \quad (1-38)$$

которую обычно называют работой проталкивания. Работа проталкивания, согласно (1-38), является функцией состояния и всецело характеризуется конечным (p_2, V_2) и начальным (p_1, V_1) механическими состояниями системы, а не траекторией, т.е. не зависит от процесса. По физическому смыслу работа проталкивания соответствует той части полной работы системы, которая неизбежно расходуется в процессе на противодействие среды и теряется бесполезно (превращаясь в теплоту) с точки зрения её практического, полезного применения. В то же время разница $A_{\text{п.в.}} = (A - A_{\text{пр}})$ образует именно ту часть работы системы, которую можно использовать в практических целях, т.е. располагать ею с точки зрения полезного применения. По этой причине полезную внешнюю работу иногда называют располагаемой работой.

Приведенные рассуждения и выводы можно дополнить графиком (см. рис. 1.1), иллюстрирующим особенности равновесного расширения газа в цилиндре с поршнем. При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 полная работа расширения составляет $A = \int_1^2 p \cdot dV$ и численно совпадает с площадью $V_1-1-2-V_2$ (вертикальная штриховка).

Часть этой работы неизбежно расходуется на изменение механического состояния среды

$$A_{\text{пр}} = \int_1^2 d(p \cdot V) = p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1.$$

Эти непроизводительные потери не зависят от вида процесса, а определяются только конечным и начальным состоянием системы (а соответственно и среды).

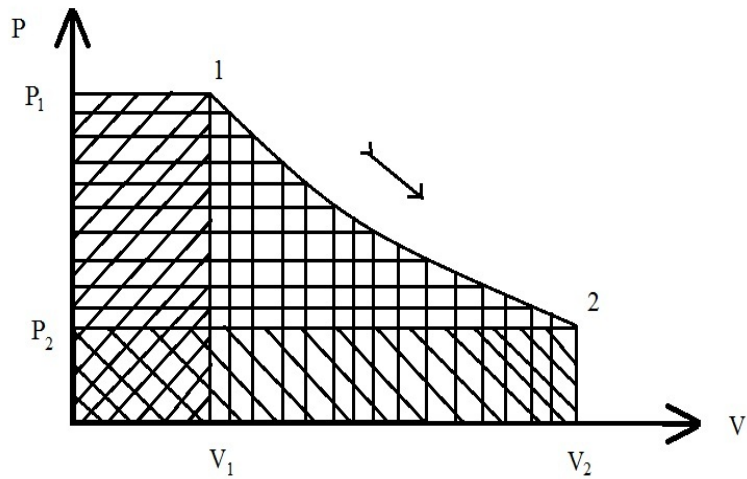


Рис.1.1. Особенности расширения газа в цилиндре с поршнем

Полезная внешняя работа системы $A_{н.в.} = -\int_1^2 V \cdot dp$ отражается на графике площадью $p_1-1-2-p_2$ (горизонтальная штриховка).

Из графика видно, что в зависимости от соотношения площадей работа проталкивания может быть как положительной, так и отрицательной.

Здесь же пока уместно обратить внимание на то, как трансформируется взаимосвязь между A , $A_{п.в.}$ и $A_{пр}$ в замкнутых, круговых термодинамических процессах (циклах).

Если система участвует в круговом процессе (рис. 1-2), то соотношение $dA_{п.в.} = dA - d(p \cdot V)$ после интегрирования по замкнутому контуру дает нам следующий важный результат

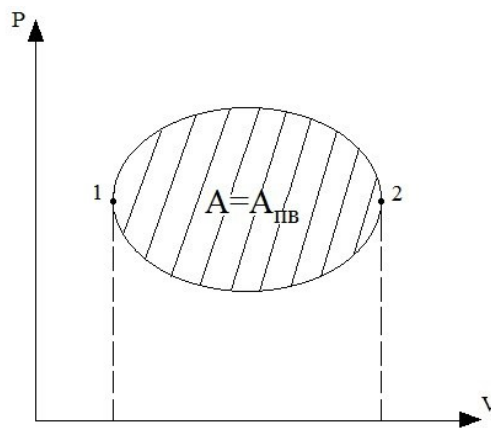


Рис. 1.2. Круговой процесс

$$\oint dA_{н.в.} = \oint dA - \oint d(p \cdot V) \rightarrow A_{н.в.}'' = A'', \oint p \cdot dV = -\oint V \cdot dp, \quad (1-39)$$

т.к. в $\oint d(p \cdot V)$ подынтегральная функция имеет вид полного дифференциала, ПОЭТОМУ

$$\oint d(p \cdot V) = 0.$$

Таким образом, в круговых процессах полная работа системы равна полезной внешней работе, хотя на отдельных участках цикла такое совпадение отсутствует.

1.6. Уравнения Гиббса – Гельмгольца

Характеристические функции U , I , F , Φ , как мы уже установили, функционально связаны между собой

$$I = U + p \cdot V; F = U - T \cdot S; \Phi = U + p \cdot V - T \cdot S = I - T \cdot S.$$

Следовательно, если известна хотя бы одна из этих функций, то через нее могут быть найдены все другие.

Воспользуемся, в частности, выражением для свободной энергии

$$F = U - T \cdot S$$

и учтем, что для энтропии справедливо тождество

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Таким образом, внутренняя энергия системы выражается через свободную энергию уравнением

$$F = U + T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \text{ или} \tag{1-40}$$

$$U = F - T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Аналогичным образом удастся связать энтальпию системы со свободной энтальпией.

$$\text{Имеем } I = \Phi + T \cdot S, S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p \text{ и}$$

$$I = \Phi - T \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \tag{1-41}$$

Наконец, таким же способом можно выразить через свободную энтальпию внутреннюю энергию системы

$$U = \Phi - T \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p - p \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T. \tag{1-42}$$

Полученные уравнения играют в термодинамике важную роль и носят название уравнений Гиббса-Гельмгольца. Важность этих уравнений обусловлена тем, что свободная энергия и свободная энтальпия более доступны прямым измерениям, чем внутренняя энергия и энтальпия.

1.7. Дифференциальные соотношения

Воспользуемся установленными выше свойствами характеристических функции и попытаемся с их помощью изучить количественные связи между термодинамическими параметрами системы.

Рассмотрим интересующую нас проблему в общем её аспекте, на примере системе с n степенями свободы, и разберем последовательно все возможные варианты сопряжения этой системы со средой.

1. Сопряжение по зарядам.

Мы уже знаем, что роль характеристической функции в этом случае играет внутренняя энергия, её частные производные соответственно равны:

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \ell_k} \right)_{\ell_{inv}} = P_k, \quad k=1, 2, \dots, n.$$

Выберем из n потенциалов два произвольных k -тый и j -тый

$$P_k = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell_k} \right)_{\ell_{inv}} \quad \text{и} \quad P_j = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell_j} \right)_{\ell_{inv}}$$

Заряды l_k и l_j здесь выступают как независимые, поэтому мы можем перейти к смешанным частным производным для P_k и P_j :

Продифференцируем P_k по l_j и P_j по l_k

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial \ell_j} \right)_{\ell_{inv}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \ell_k \cdot \partial \ell_j} \right)_{\ell_{inv}} ; \quad \left(\frac{\partial P_j}{\partial \ell_k} \right)_{\ell_{inv}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \ell_k \cdot \partial \ell_j} \right)_{\ell_{inv}} .$$

Стоящие справа вторые частные производные от внутренней энергии, вследствие независимости l_k и l_j , не зависят от последовательности дифференцирования и совпадают между собой.

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial \ell_j} \right)_{\ell_{inv}} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial \ell_k} \right)_{\ell_{inv}} . \tag{1-43}$$

Причем справедливо и обратное соотношение

$$\left(\frac{\partial \ell_j}{\partial P_k} \right)_{\ell_{inv}} = \left(\frac{\partial \ell_k}{\partial P_j} \right)_{\ell_{inv}} . \tag{1-44}$$

Индексы у P , l в числителе и знаменателе относятся к разным степеням свободы.

Получены чрезвычайно важные дифференциальные соотношения (назовем их соотношениями первого типа).

Главным признаком этого типа соотношений является то, что частные производные берутся при фиксированных прочих зарядах системы.

И еще одно предварительное замечание. В найденных соотношениях оказались связанными разнородные по степени свободы физические параметры системы.

2. Сопряжение по потенциалам.

Основным свойством соответствующей характеристической функции, как известно, является такое

$$\ell_k = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial P_k} \right)_{P_{inv}}, \quad k=1, 2, \dots, n.$$

Как и в предыдущем случае, выберем два произвольных заряда, k -тый и j -тый и осуществим их смешанное дифференцирование по P_k и P_j

$$\left(\frac{\partial \ell_k}{\partial P_j} \right)_{P_{inv}} = - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial P_k \cdot \partial P_j} \right)_{P_{inv}}; \quad \left(\frac{\partial \ell_j}{\partial P_k} \right)_{P_{inv}} = - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial P_k \cdot \partial P_j} \right)_{P_{inv}}.$$

Следовательно, как и прежде приходим к важному равенству

$$\left(\frac{\partial \ell_k}{\partial P_j} \right)_{P_{inv}} = \left(\frac{\partial \ell_j}{\partial P_k} \right)_{P_{inv}}, \quad (1-45)$$

которое справедливо и в обращенной форме:

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial \ell_j} \right)_{P_{inv}} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial \ell_k} \right)_{P_{inv}}. \quad (1-46)$$

Равенства (1-45) и (1-46) принято называть дифференциальными соотношениями второго типа. Их главная особенность: частные производные берутся при фиксированных прочих потенциалах.

Индексы у P и l в числителе и знаменателе относятся к разным степеням свободы.

3. Смешанное сопряжение.

При смешанном сопряжении выполняются соотношения

$$\ell_k = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial P_k} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}}, \quad P_j = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \ell_j} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}}.$$

Напомним, что при таком сопряжении в качестве независимых выступает часть потенциалов (P_k , где $k = 1, 2, \dots, n$) и часть координат (ℓ_j , где $j = r+1, \dots, n$).

Образуем, как и прежде, из этих равенств вторые смешанные производные

$$\left(\frac{\partial \ell_k}{\partial \ell_j} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}} = - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \ell_j \cdot \partial P_k} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}}; \quad \left(\frac{\partial P_j}{\partial P_k} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}} = \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \ell_j \cdot \partial P_k} \right)_{P_{inv}, \ell_{inv}}.$$

Сопоставляя оба выражения, приходим к соотношению

$$\left(\frac{\partial \ell_k}{\partial \ell_j} \right)_{P_{\ell_{inv}^j}} = - \left(\frac{\partial P_j}{\partial P_k} \right)_{P_{\ell_{inv}^k}}, \quad (1-47)$$

которое, очевидно, справедливо и в обращенной форме (это влияет на последовательность фиксации параметров).

Соотношения (1-47) принято называть дифференциальными соотношениями третьего типа.

Соотношения этого типа оказались существенно отличающимися от предыдущих. Действительно, если раньше мы имели дело с частными производными между разнородными параметрами по одной степени свободы (производные от потенциала по заряду и наоборот), то здесь уже рассматриваются и связываются между собой производные по однородным параметрам, но различным степеням свободы.

Общим для всех дифференциальных соотношений является то, что в них устанавливается тесная количественная связь разнородных частных производных, которые берутся между термодинамическими параметрами системы. Каждая из этих производных берется при фиксированных прочих (независимых) параметрах и вследствие этого отражает конкретное макрофизическое свойство системы, иными словами характеризует какое-либо индивидуальное свойство вещества системы. Следовательно, дифференциальные соотношения дали возможность связать целый ряд различных свойств внутри вещества. Это следует рассматривать как конкретное проявление общности термодинамического метода исследований.

Исследование макроскопических свойств веществ является одной из важнейших задач термодинамики. Устанавливая функциональные связи между разнообразными свойствами, мы получаем возможность существенно упростить задачу таких исследований, в частности, ограничиваться исследованиями наиболее доступных свойств состояния веществ.

1.8. Уравнения Максвелла

Обратимся к простейшей и наиболее распространенной термодиформационной системе и выясним, как будут выглядеть для нее интересующие нас дифференциальные соотношения термодинамики. Эти соотношения были впервые получены Максвеллом, и в литературе за ними закрепилось название уравнений Максвелла.

Напомним, что термодиформационной системе соответствуют четыре параметра

$$\ell_1 = S, \quad P_1 = T$$

$$\ell_2 = V, \quad P_2 = -p$$

и четыре варианта сопряжений: одно по зарядам, одно по потенциалам и два смешанных. Каждому из этих вариантов отвечает свое дифференциальное соотношение, причем получить его мы можем двояко: либо непосредственно

из общих дифференциальных соотношений, либо непосредственным дифференцированием четырех соответствующих функций U, I, F и Φ .

1. Сопряжение по зарядам.

Из выражения (1-43) имеем

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial \ell_2}\right)_{\ell_1} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \ell_1}\right)_{\ell_2}$$

Или конкретно

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = -\frac{T}{T} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = -T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial Q}\right)_v \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = -\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_v. \end{aligned} \quad (1-48)$$

Здесь производная $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s$ характеризует коэффициент термического расширения системы в адиабатическом процессе. Производная $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v$ в свою очередь характеризует упругость системы при теплообмене. Оба эти коэффициента отражают вполне конкретные физические свойства вещества.

2. Сопряжение по потенциалам.

Из выражения (1-45) имеем:

$$\left(\frac{\partial \ell_1}{\partial P_2}\right)_{P_1} = \left(\frac{\partial \ell_2}{\partial P_1}\right)_{P_2}$$

Откуда получаем конкретно

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial Q}\right)_T. \end{aligned} \quad (1-49)$$

3. Сопряжение по T и V .

Из (1-47) имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\frac{\partial(-p)}{\partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \end{aligned} \quad (1-50)$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ - изохорический коэффициент термической упругости системы.

Это выражение показывает, что в том случае, когда объём увеличивается при $T=\text{const}$, энтропия всегда возрастает, т.к. если температура повышается при постоянном объёме, то давление увеличивается.

Характеристической функцией при сопряжении по T и V является свободная энергия.

4. Сопряжения по p и S .

Из (1-47) имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p &= -\frac{\partial T}{\partial(-p)} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p \end{aligned} \quad (1-51)$$

Итак, найдены 4 основных и 4 производных уравнения Максвелла, включающие в себя 8 разнородных индивидуальных физических свойств термодинамической системы. Из уравнений следует, что среди этих восьми свойств независимыми будут четыре свойства.

Уравнения Максвелла будут широко использоваться в последующих разделах.

1.9. Уравнение состояния в частных производных

Ранее рассмотренные 3 типа дифференциальных соотношений описывали взаимодействия параметров по различным степеням свободы.

Вопрос об уравнениях состояния термодинамической системы рассматривался в предыдущем разделе курса. Там, в частности, было установлено, что в системе с n энергетическими степенями свободы в качестве независимых могут выступать любые n термодинамических параметров, а n других параметров будут при этом всегда функционально связаны с первыми. Обобщенное уравнение состояния такой системы имеет вид

$$F(P_1, l_1, z_2, z_3, \dots, z_n)=0$$

Разрешим это уравнение относительно любого из параметров, например P_1 , и получим

$$P_1 = P_1(l_1, z_2, \dots, z_n)=0 \quad (1-52)$$

Полный дифференциал

$$dP_1 = \left(\frac{\partial P_1}{\partial l_1}\right)_{z_{inv}} \cdot dl_1 + \sum_{i=2}^n \left(\frac{\partial P_1}{\partial z_i}\right)_{l_1, z_{inv}} \cdot dz_i$$

В рассматриваемом выражении из $(n+1)$ параметров мы вправе считать независимыми любые n параметров, в том числе и P_1 .

Примем теперь, что потенциал P_1 , как и параметры z_2, \dots, z_n независимы.

Среди n рассматриваемых параметров (P_1, z_2, \dots, z_n) мы вправе рассматривать $(n-1)$ простейший процесс, когда оказываются поочередно фиксированными все $(n-1)$ параметров, кроме z_k .

Значит $P_1, z_2, \dots, z_{k-1}, z_{k+1}, \dots, z_n = \text{const}$

$$\text{Тогда } \left(\frac{\partial P_1}{\partial \ell_1} \right)_{z_{inv}} \cdot d\ell_1 + \left(\frac{\partial P_1}{\partial z_k} \right)_{\ell_1, z_{inv}} \cdot dz_k = 0$$

Выделим производную $\left(\frac{\partial z_k}{\partial \ell_1} \right)_{P_1, z_{inv}}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial z_k}{\partial \ell_1} \right)_{P_1, z_{inv}} &= - \left(\frac{\partial P_1}{\partial \ell_1} \right)_{z_{inv}} \cdot \left(\frac{\partial z_k}{\partial P_1} \right)_{\ell_1, z_{inv}} \\ \left(\frac{\partial z_k}{\partial \ell_1} \right)_{P_1, z_{inv}} \cdot \left(\frac{\partial \ell_1}{\partial P_1} \right)_{z_{inv}} \cdot \left(\frac{\partial P_1}{\partial z_k} \right)_{\ell_1, z_{inv}} &= -1. \end{aligned} \quad (1-53)$$

Следовательно, вместо одного уравнения состояния (1-52) можно получить $n \cdot (n-1)$ уравнений состояния для простейших процессов в частных производных вида (3-53), причем каждая из этих производных является конкретным физическим свойством системы. Наличие уравнений вида (1-53) показывает, что каждые три соответствующих физических свойства вещества имеют по одному уравнению связи. При произвольной комбинации параметров уравнений типа (1-53) должно быть значительно больше, чем $n \cdot (n-1)$.

Иными словами, уравнения состояния в частных производных являются значительным дополнением к дифференциальным соотношениям, позволяя заменить частные производные по одной степени свободы через сочетания других частных производных, легче определяемых в эксперименте или легче рассматриваемых.

А теперь обратимся в качестве примера к термодформационной системе.

Уравнение состояния такой системы (в одном из его вариантов) имеет вид: $F(p, V, T) = 0$.

Разделим его относительно любого из параметров, например p , получим $p = p(V, T)$.

Образует полный дифференциал p

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot dT$$

Частные производные, стоящие в правой части образованы: первая при $T = \text{const}$, вторая при $V = \text{const}$. Закрепим, далее, p ($p = \text{const}$; $dp = 0$). Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot dT = 0$$

Выделим производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Будем иметь

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1. \quad (1-54)$$

В уравнение (1-54) вошли три физических свойства системы:

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ -изобарный коэффициент термодинамического расширения

вещества,

$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ -изотермическая сжимаемость системы (обратный ему

коэффициент по аналогии называют изотермической упругостью).

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ -изохорный коэффициент термической упругости системы

На практике обычно пользуются относительными коэффициентами:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad k_v = \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{и} \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (1-55)$$

С учетом принятых обозначений уравнение (1-54) преобразуется к виду

$$\alpha_p = p \cdot \beta_T \cdot k_v. \quad (1-56)$$

А теперь снова вернемся к уравнению (1-54). Нетрудно подметить, что его производные подчиняются простой мнемонической закономерности (перестановки p, V, T).

Следовательно, нам не стоит особого труда составлять уравнение состояния термодинамической системы при любой комбинации трех термодинамических параметров системы.

Так из уравнения состояния $F(p, T, S)=0$ получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -1 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (1-57)$$

а из уравнения состояния $F(U, I, T)=0$ имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_I = -1. \quad (1-58)$$

Таким образом, найдена удачная рецептура установления функциональных связей между разнообразными физическими свойствами веществ. Эти связи являются существенным дополнением к уравнениям

Максвелла и оказываются весьма полезными при теоретическом анализе конкретных термодинамических систем.

1.10. Частные производные от U, I и S

Получим наиболее важные соотношения для частных производных от внутренней энергии, энтальпии и энтропии.

1. Внутренняя энергия $U(V, S)$.

Воспользуемся объединенным уравнением термодинамики

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

и про дифференцируем его по объему при $T = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Воспользуемся соответствующим уравнением Максвелла (1-50)

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

получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (1-59)$$

Найденное соотношение характеризует универсальную зависимость внутренней энергии от объема в изотермическом процессе. Чтобы знать эту зависимость, оказывается достаточным найти из опыта температурный коэффициент изохорной упругости системы.

Вернемся снова к уравнению

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

и преобразуем его. Разделим обе части на dp . Затем рассмотрим частный процесс при $T = \text{const}$. Получаем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Воспользуемся снова уравнением Максвелла, в частности, уравнением (1-49)

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

Тогда искомое соотношение для $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ приобретает удобный вид

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (1-60)$$

2. Энтальпия $I(S, P)$.

Воспользуемся дифференциальным уравнением для I (по существу это просто другая запись объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики):

$$dI = T \cdot dS + V \cdot dp$$

и продифференцируем его члены по давлению p при $T = \text{const}$.

Тогда

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

И после замены в нем $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (1-49) получаем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \quad (1-61)$$

Здесь $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ – изобарный коэффициент объемного термического расширения системы.

А теперь продифференцируем члены уравнения

$$dI = T \cdot dS + V \cdot dp$$

по объему при $T = \text{const}$. Получаем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

или окончательно

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (1-62)$$

Найденные для U и I соотношения в частных производных представляются важными прежде всего потому, что в них оказываются связанными термические и калориметрические свойства веществ, благодаря чему появляется возможность вычислять калориметрические свойства через экспериментально найденные термические (последние определяются всегда более простыми средствами).

3. Энтропия S .

Воспользуемся снова основным уравнением

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV.$$

И продифференцируем его член по S при $V = \text{const}$. Получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T. \quad (1-63)$$

В свою очередь из уравнения

$$dI = T \cdot dS + V \cdot dp$$

Имеем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p = T. \quad (1-64)$$

Эти простые соотношения уже известны нам, однако здесь они найдены несколько иным способом.

1.11. Ёмкостные свойства системы.

Ёмкость по заряду. Ёмкость по воздействию

Понятию емкости всегда сопутствует понятие о содержимом. В термодинамике в качестве содержимого могут выступать все аддитивные параметры, т.е. все заряды, характеристические функции и даже теплота, работа.

Ёмкостные свойства системы наиболее наглядно проявляются по отношению к электрическому заряду. Электрическая ёмкость тела, как известно, характеризуется тем количеством электрического заряда, который вмещает в себя тело, повышая электрический потенциал на единицу (Кл/В).

Таким образом, ёмкость ε системы к k -тому обобщенному заряду выражается производной вида

$$\varepsilon_k = \frac{d\ell_k}{dP_k} \quad (1-65)$$

и численно совпадает с зарядом, который способна взять в себя система, повышая на единицу собственный потенциал. Обращаясь к дифференциальным соотношениям термодинамики, мы обнаруживаем, что ёмкостные коэффициенты в них отсутствуют, поскольку в дифференциальных соотношениях изменение зарядов и потенциалов по разным степеням свободы. Следовательно, они составляют особый класс физических свойств вещества. Связь их с другими свойствами вещества удастся найти через уравнение состояния в частных производных и через основное уравнение термодинамики.

Из рисунка видно, что в ТД системе производная $d\ell_k/dp_k$ может существенно зависеть от особенностей термодинамического процесса, в котором участвует система. Отсюда вытекает важный вывод, что ёмкость системы является функцией процесса и в общем случае может изменяться. Фиксируя термодинамический процесс, мы фиксируем значение рассматриваемой емкости и тем самым переводим её в разряд физического свойства веществ. В круговом процессе ёмкость по заряду будет изменяться в диапазоне $-\infty < \varepsilon_k < \infty$.

Переходя от обобщенного воздействия к конкретным примерам, мы можем отметить, что в случае деформационных воздействий проявляется деформационная ёмкость системы

$$\varepsilon_v = - \left(\frac{dV}{dp} \right) - \text{сжимаемость}, \quad (1-66)$$

при тепловом воздействии проявляется энтропийная ёмкость системы

$$\varepsilon_s = \frac{dS}{dT} \quad (1-67)$$

и так далее.

Ниже мы убедимся, что будучи функциями процесса, ёмкостные коэффициенты могут изменяться в широких пределах и даже менять знак.

Другую категорию ёмкостных характеристик системы составляют коэффициенты вида

$$C_k = \frac{dQ_k}{dP_k} - \text{энергоёмкость}, \quad (1-68)$$

где $dQ_k = P_k \cdot dl_k$ – k -тое энергетическое воздействие.

Указанные коэффициенты характеризуют способность системы аккумулировать энергию данного вида воздействия при изменении соответственного потенциала на единицу.

Можно по аналогии предполагать, что как и ёмкостная способность к зарядам, ёмкостная способность системы к разным формам изменения энергии оказывается функцией процесса и, в принципе, она может изменяться в диапазоне $-\infty < C_k < \infty$.

Различие между ёмкостями ε_k и C_k , однако, не является качественным. Больше того, они связаны между собой простой функциональной зависимостью. Действительно, воздействие dQ_k и изменение заряда dl_k связаны соотношением $dQ_k = P_k \cdot dl_k$ поэтому для ε_k и C_k справедлива зависимость

$$C_k = P_k \cdot \varepsilon_k. \quad (1-69)$$

Анализ примеров показывает, что далеко не все ёмкостные свойства веществ имеют достаточно наглядный физический смысл. В этом отношении более наглядными, доступными для понимания, являются ёмкостные свойства для обобщенных энергетических зарядов. Гораздо менее наглядны ёмкости класса C_k , ибо теплота и работа, как функции процесса, не являются однозначными характеристиками вещества.

1.12. Теплоёмкость системы

Понятие теплоёмкости является в термодинамике одним из фундаментальных.

Теплоёмкость характеризует способность системы поглощать тепловую энергию и определяется численно количеством тепловой энергии, вызвавшим изменение температуры системы на 1 кельвин (1К).

В дифференциальной форме теплоёмкость является производной от тепловой энергии по температуре

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (1-70)$$

В такой формулировке теплоёмкость выступает как аддитивная величина. Чтобы избавиться от свойства аддитивности часто рассматривают удельную (мольную или массовую) теплоемкости:

$$c = \frac{dq}{dT}, \quad \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]. \quad (1-71)$$

Из определения теплоемкости следует, что она является функцией термодинамического процесса, поэтому может принимать самые различные значения.

Аналитическое выражение для теплоемкости систем с произвольным числом n энергетических степеней свободы. Разделив на dT обе части основного уравнения термодинамики

$$dU = dQ + \sum_{k=2}^n P_k \cdot d\ell_k \rightarrow dQ = dU - \sum_{k=2}^n P_k \cdot d\ell_k,$$

получим следующее исходное выражение теплоемкости

$$\frac{dQ}{dT} = C = \frac{dU}{dT} - \sum_{k=2}^n P_k \cdot \frac{d\ell_k}{dT}. \quad (1-72)$$

Для придания этому выражению более удобного вида целесообразно убрать из него внутреннюю энергию и оставить только её частные производные. Вспомним для этого, что в системе с n степенями свободы независимыми могут выступать любые n параметров. Выберем в качестве таковых температуру T и все нетепловые заряды l_2, \dots, l_n .

Из уравнения состояния можно выразить функциональную зависимость внутренней энергии U от любых n параметров (z_n). Из них по первой (тепловой) степени свободы возьмём потенциал $P_1=T$ а остальные $z_n - l_2, \dots, l_n$ – заряды. Используем вначале определение внутренней энергии

$$U=U(l_1, l_2, \dots, l_n)$$

Но из уравнений состояния можно любой заряд l_i выразить как функцию от его потенциала P_i , т.е. $l_i=f(P_i)$ и, следовательно $l_1=f(P_1)=f(T)$. Тогда и внутреннюю энергию можно выразить как

$$U=U(l_1(P_1), l_2, \dots, l_n) \text{ или } U=U(T, l_2, \dots, l_n)$$

и её полный дифференциал принимает вид:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\ell_{inv}} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \ell_2} \right)_{T, \ell_{inv}} \cdot d\ell_2 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial \ell_n} \right)_{T, \ell_{inv}} \cdot d\ell_n. \quad (1-73)$$

$$\text{Разделим на } dT \quad \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\ell_{inv}} + \sum_{k=2}^n \left(\frac{\partial U}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}} \cdot \frac{d\ell_k}{dT}.$$

Подставляя (1-73) в выражение для теплоемкости (1-72), получаем первую форму выражения $C=f(U, P_k, l_k)$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\ell_{inv}} + \sum_{k=2}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}} - P_k \right] \cdot \frac{d\ell_k}{dT}. \quad (1-74)$$

Видим, что теплоёмкость в общем случае оказывается сложной функцией. Она зависит от физических свойств системы (через частные производные внутренней энергии), от состояния системы (через значения её потенциалов P_k) и, наконец, от особенностей термодинамического процесса (через производные $d\ell_k/dT$).

Попробуем преобразовать выражение (1-74). Воспользуемся для этого еще раз основным уравнением термодинамики (в его обобщенной форме):

$$dU = T \cdot dS + \sum_{k=2}^n P_k \cdot d\ell_k$$

и возьмём из него частную производную $\left(\frac{\partial U}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}}$. Нетрудно убедиться, что

при $T = \text{const}$ и $\ell_j = \text{const}$ ($j \neq k$) искомая производная оказывается равной

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}} = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}} + P_k \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}} - P_k = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}}$$

Но, в соответствии с дифференциальными соотношениями третьего типа,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}} = - \left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\ell_{inv}},$$

так что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \ell_k} \right)_{T, \ell_{inv}} - P_k = -T \cdot \left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\ell_{inv}}. \quad (1-75)$$

Подставляя (1-75) в (1-74), получаем второе выражение для теплоемкости системы с n степенями свободы

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\ell_{inv}} - T \cdot \sum_{k=2}^n \left[\left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\ell_{inv}} \cdot \left(\frac{d\ell_k}{dT} \right) \right]. \quad (1-76)$$

Аналогичные выражения для теплоемкости можно получить и через некоторые другие характеристические функции системы.

1.13. Теплоёмкость термодформационной системы

Термодформационные системы, как известно, достаточно распространены, поэтому теория их теплоемкости приобретает особый практический интерес.

Нетрудно убедиться, что аналитические выражения (1-74) и (1-76) для теплоемкости в рассматриваемом случае принимают соответственно вид

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \frac{dV}{dT}, \quad (1-77)$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{dV}{dT}. \quad (1-78)$$

Аналогичные выражения для нее можно получить не только через внутреннюю энергию, но и через энтальпию системы.

Воспользуемся уравнением

$$dI = T \cdot dS + V \cdot dp,$$

которое в интересующем нас случае удобно записать в виде

$$dQ = dI - V \cdot dp. \quad (1-79)$$

Продифференцируем (1-79) по температуре. Эта операция даст новое в сравнении с (1-72) исходное уравнение теплоемкости:

$$C = \frac{dI}{dT} - V \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (1-80)$$

Выбирая в качестве независимых переменных температуру T и давление p , приходим к следующему выражению для полного дифференциала $I(T, p)$

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T \cdot dp.$$

После установки этого выражения в (1-80) получаем искомое выражение для теплоемкости

$$C = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V \right] \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (1-81)$$

Как и в предыдущем случае (когда теплоёмкость отыскивалась через внутреннюю энергию), выражение (3-81) удастся дополнительно преобразовать. Для этого воспользуемся снова уравнением

$$dI = T \cdot dS + V \cdot dp$$

и получим из него частную производную по p

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V,$$

откуда с учетом соответствующего уравнения Максвелла имеем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1-82)$$

Подставляя (1-82) в (1-81), получаем основное искомое выражение для теплоемкости через энтальпию

$$C = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (1-83)$$

Итак, в нашем распоряжении оказались два аналитических выражения для теплоемкости термодинамической системы: одно через внутреннюю

энергию U и термические параметры – (1-78), другое через энтальпию I и термические параметры – (1-83). Оба эти выражения для одного и того же процесса, очевидно, должны давать тождественно одинаковые результаты. Какие из них предпочтительнее – зависит от конкретной ситуации.

А теперь проиллюстрируем зависимость от характера термодинамического процесса. Обратимся для этого к так называемым простейшим процессам, когда один из двух независимых параметров процесса принудительно зафиксирован.

1. Изохорный процесс ($V = \text{const}$, $dV = 0$).

Этот процесс удобнее всего анализировать с помощью формулы (1-78) т.к. входящая в нее производная dV/dT при $V=\text{const}$ оказывается равной нулю и выражение для теплоемкости принимает вид

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v > 0. \quad (1-84)$$

Иными словами, изохорная теплоёмкость C_v совпадает с частной производной от внутренней энергии по температуре при постоянном объеме, причем по физическому смыслу всегда выполняется условие $C_v > 0$, т.е. с ростом температуры при $V=\text{const}$ внутренняя энергия всегда возрастает.

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v > 0, \quad \text{так как} \quad T > 0$$

$$\text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v > 0$$

2. Изобарный процесс ($p = \text{const}$, $dp = 0$).

Для характеристики этого процесса целесообразно воспользоваться формулой (1-83), т.к. производная $(dp/dT)_p=0$ и выражение для изобарной теплоемкости приобретает вид

$$C_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p > 0. \quad (1-85)$$

Здесь можно вместо I подставить $U+p \cdot V$ в (1-85):

$$C_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} (U + p \cdot V) \right]_p.$$

Далее анализ: с ростом T величина U растёт; при $p=\text{const}$ V тоже растёт
Вопрос: а как со знаком у p ? Он же с минусом?

Ответ: в данном случае отрицательный знак p уже учтён, ибо в исходном выражении для характеристической функции $I=U-(-p) \cdot V$

Следовательно с ростом T , величина $U+p \cdot V$ тоже растёт и $C_p > 0$

Иначе говоря, изобарная теплоёмкость совпадает с частной производной от энтальпии тела по температуре при фиксированном давлении, причем как и в случае C_v , изобарная теплоёмкость C_p также всегда больше нуля, ибо с ростом температуры энтальпия системы при $p=\text{const}$ всегда возрастает.

Заметим, что неравенства $C_V > 0$ и $C_p > 0$ непосредственно следуют из рассматривавшихся нами условий устойчивости системы

$$C_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p > 0, \quad \text{так как } T > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p > 0.$$

3. Адиабатный (изоэнтروпийный) процесс ($dQ = 0$, $S = \text{const}$, $dS = 0$).

Для анализа особенностей этого процесса удобней всего воспользоваться исходным выражением теплоемкости

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{T \cdot dS}{dT} = \frac{T \cdot 0}{dT},$$

из которого при $dQ=0$ и $dT \neq 0$ имеем

$$C_S = 0. \tag{1-86}$$

Теплоёмкость системы в адиабатном, изоэнтропийном процессе тождественно равна нулю (тело нагревается и охлаждается без теплообмена, за счёт совершаемой работы)

4. Изотермический процесс ($T = \text{const}$, $dT = 0$).

В этом случае можно обратиться либо к исходному соотношению, либо к любому из основных – (1-78) или (1-83).

В изотермическом процессе $dT=0$, а $dQ_T \neq 0$ ($dS \neq 0$), поэтому

$$C_T = \pm\infty, \tag{1-87}$$

то есть теплообмен не сопровождается изменением температуры тела, а происходит за счёт работы.

Таким образом, теплоёмкость системы является ярко выраженной функцией термодинамического процесса и может изменяться в пределах от $-\infty$ до $+\infty$.

Каждому конкретному термодинамическому процессу соответствует своя совокупность значений теплоемкости. В двух простейших процессах, изохорном и изобарном, система обладает фиксированными значениями теплоемкости C_V и C_p , которые в общем случае у каждого вещества свои и зависят только от температуры и давления, т.е. относятся к категории физических свойств. Два других процесса, изоэнтропийный (адиабатный) и изотермический, приводят к выраженным значениям теплоемкости ($C_S=0$ и $C_T=\pm\infty$), независимо от индивидуальных особенностей рабочего вещества.

А сейчас снова обратимся к универсальным выражениям теплоемкости системы – (1-78) и (1-83).

Подставим в них соотношения (1-84) и (1-85).

Получаем

$$C = C_V + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{dV}{dT} \tag{1-88}$$

и

$$C = C_p - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (1-89)$$

А теперь воспользуемся одним из них, например первым, и рассмотрим изобарный процесс. Это даст нам весьма интересную связь между изобарной и изохорной теплоемкостями системы (тела, вещества)

$$C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1-90)$$

Если учесть известное нам уравнение состояния термодинамической системы в частных производных

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1,$$

то уравнение (1-90) можно представить еще в двух вариантах

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \\ C_p - C_v &= -T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2. \end{aligned} \quad (1-91)$$

Нетрудно убедиться, что всегда справедливо неравенство

$$C_p - C_v > 0. \quad (1-92)$$

Правда, все эти соотношения пока получены нами не для теплоемкости вещества, а только для разности ($C_p - C_v$).

Возникает вопрос, может ли термодинамика дать аналогичные соотношения непосредственно для C_p и C_v ? Оказывается, это вполне возможно.

Вернемся для этого к исходному выражению теплоемкости

$$C = \frac{dQ}{dT} = T \cdot \left(\frac{dS}{dT} \right)$$

и рассмотрим вначале изохорную теплоёмкость

$$C_v = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v.$$

Выражение $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$ допускает следующее преобразование (если воспользоваться соответствующим уравнением состояния в частных производных и уравнением Максвелла)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Следовательно, искомое выражение для C_v имеет вид

$$C_v = -T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \quad (1-93)$$

Аналогичные преобразования допускает и выражение для изобарной теплоемкости $C_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$.

$$\text{Имеем } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Таким образом, искомое выражение для C_p принимает вид

$$C_p = T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s. \quad (1-94)$$

Соотношения подтверждают существование универсальных связей между калориметрическими свойствами (изохорная и изобарная теплоемкости) и термическими свойствами (частные производные от термических параметров p, V, T)

Полученные соотношения существенно отличается от уравнений Максвелла, т.к. в них неявно входят производные между однородными параметрами $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$ (здесь x отражает факт фиксации термодинамического процесса).

1.14. Основные производные теплоёмкости

Термодинамический метод анализа позволяет найти также ряд важных соотношений для некоторых частных производных C_p и C_V , в частности, изучить зависимость $C_p, C_V(T)$ без прямого их измерения, связать частные производные от C_p и C_V с частными производными от термических параметров.

Зависит ли $C_V(V)$?

Рассмотрим вначале производную $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T$.

$$\text{Имеем } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \right]_T = T \cdot \left[\frac{\partial}{\partial V} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T.$$

Здесь V и T выступают независимыми параметрами.

К сожалению, производная $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ не удобна для последующих преобразований, поэтому поменяем порядок дифференцирования функций $S(V, T)$.

$$\text{Получаем } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left[\frac{\partial}{\partial T} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = T \cdot \left[\frac{\partial}{\partial T} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]_V.$$

$$\text{Иначе } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V.$$

1.15. Теплоёмкость идеального газа

Полученные в предыдущих параграфах выражения, касающиеся теплоемкости и её частных производных, являются универсальными. Их можно применить к любой термодинамической системе. Однако, если мы хотим обнаружить индивидуальные свойства этой системы (вещества) следует привлечь к анализу её уравнение состояния.

Рассмотрим в качестве примера теплоёмкость идеального газа, уравнение состояния которого является одним из простейших и хорошо известно

$$p \cdot V = R \cdot T$$

Воспользуемся этим уравнением, чтобы отыскать все интересующие нас частные производные от термических параметров. Имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T} \neq f(T), \quad (1-95)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V} = \frac{p}{T} \neq f(T), \quad (1-96)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}. \quad (1-97)$$

В соответствии с законом Джоуля удельная внутренняя энергия идеального газа является однозначной функцией температуры $U=U(T)$. Следовательно, входящая в основное выражение для теплоемкости (3-77) частная производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ в случае идеального газа превращается в нуль.

Проверим это обстоятельство. Согласно (1-59) и (1-96)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T \cdot \frac{p}{T} - p = 0,$$

что и утверждалось.

Значит, у идеального газа U действительно функция только от T

$$U=U(T) \quad (1-98)$$

Определим эту зависимость через теплоёмкость. Воспользуемся соотношением (1-84)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v.$$

С учетом (1-98) выражение $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{dU}{dT}$, так что у идеального газа

$$dU=C_v \cdot dT, \text{ где } C_v=C_v(T). \quad (1-99)$$

В интегральной форме

$$U(T) = \int_0^T C_v(T) \cdot dT + U_0.$$

В соответствии с определением идеального газа его внутренняя энергия складывается только из энергии движения (нет потенциального взаимодействия) микрочастиц, поэтому $U_0=0$ при $T=0$ и аналитическое выражение для внутренней энергии идеального газа имеет вид

$$U(T) = \int_0^T C_v(T) \cdot dT. \quad (1-100)$$

Имеющиеся в нашем распоряжении сведения дают возможность найти аналитическое выражение для энтальпии идеального газа.

Действительно, согласно уравнению $p \cdot V = R \cdot T$ имеем

$$I = U + p \cdot V = U(T) + R \cdot T, \text{ так что}$$

$$I = I(T). \quad (1-101)$$

Воспользуемся универсальным выражением (1-85)

$$C_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p$$

и учтем (1-101).

Имеем

$$dI = C_p \cdot dT, \quad (1-102)$$

где $C_p = C_p(T)$.

Следовательно, искомое выражение для энтальпии идеального газа

$$I = \int_0^T C_p(T) \cdot dT. \quad (1-103)$$

При отыскании функций $U(T)$ и $I(T)$ мы параллельно обнаруживали, что изохорная и изобарная теплоёмкости идеального газа являются однопараметрическими функциями температуры

$$C_v = C_v(T) \text{ и } C_p = C_p(T).$$

Следовательно, изобарная и изохорная теплоёмкости идеального газа не зависят ни от объема, ни от давления, а могут зависеть только от температуры.

1.16. Энтропия системы и её изменения в различных процессах

Только термодинамический метод исследований не позволяет рассчитать температурную зависимость теплоёмкости вещества. Для этого нужно знать хотя бы одну из его характеристических функций, например, энтропию. Энтропия определяет направленность и ход всех естественных процессов.

Ясно, что при исследовании многих термодинамических процессов, особенно если мы хотим предусмотреть их направленность, возникает задача

оценки энтропии. Следовательно, нам нужны соответствующие расчётные соотношения, позволяющие определять энтропию через другие параметры системы.

Наша задача заключается в том, чтобы найти выражение для энтропии в определенном диапазоне температур от $T_0 \neq 0$ до T через другие термодинамические параметры и их производные.

1.17. Уравнение адиабаты. Адиабатная сжимаемость системы

Адиабатные процессы занимают среди всех других процессов особое место, т.к. часто являются более доступными в смысле их реализации и широко используются как для охлаждения, так и для нагрева веществ, в том числе и сконденсированных.

Рассмотрим для общности рассуждений произвольную термодинамическую систему и с n степенями свободы. Уравнение состояния такой системы имеет соответственно вид

$$F(T, S, z_2, \dots, z_n) = 0. \quad (1-104)$$

Обычно мы разрешаем это уравнение стремясь избавиться от S . Сейчас мы сделаем то же самое (в конечном счёте), но другим путём. Разрешим вначале это уравнение относительно S :

$$S = S(T, z_2, \dots, z_n) \quad (1-105)$$

и попробуем обработать его для разных вариантов сопряжения.

Полный дифференциал функции (1-105)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{z_{inv}} \cdot dT + \sum_{k=2}^n \left(\frac{\partial S}{\partial z_k} \right)_{T, z_{inv}} \cdot dz_k = \frac{C_{z_{inv}}}{T} \cdot dT + \sum_{k=2}^n \left(\frac{\partial S}{\partial z_k} \right)_{T, z_{inv}} \cdot dz_k. \quad (1-106)$$

В произвольной системе с n степенями свободы в качестве общего уравнения адиабаты может рассматриваться соотношение (1-106)

Для этого достаточно воспользоваться условием адиабаты $dS=0$, последнее означает, что рассматриваются только обратимые равновесные процессы

$$\frac{C_{z_{inv}}}{T} \cdot dT + \sum_{k=2}^n \left(\frac{\partial S}{\partial z_k} \right)_{T, z_{inv}} \cdot dz_k = 0 = dS / \quad (1-107)$$

Если система сопряжена со средой по зарядам (S, l_2, \dots, l_n) , уравнение адиабаты в соответствии с дифференциальным соотношением III рода принимает более конкретный вид

$$dT_S = \frac{T}{C_{\ell_{inv}}} \cdot \sum_{k=2}^n \left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\ell_{inv}} \cdot d\ell_k. \quad (1-108)$$

В свою очередь при сопряжении системы по потенциалам P_2, \dots, P_n уравнение адиабаты записывается в виде

$$dT_s = -\frac{T}{C_{P_{inv}}} \cdot \sum_{k=2}^n \left(\frac{\partial \ell_k}{\partial T} \right)_{P_{inv}} \cdot dP_k. \quad (1-109)$$

Каждое из уравнений (1-108) и (1-109) содержит по $(n-1)$ независимому параметру P_k, l_k , поэтому описывает не одну адиабату, а целое их семейство (в зависимости от выбранных P_k, l_k).

В более частном случае термодиформационной системы уравнения (1-108) и (1-109), упрощаются к виду

$$dT_s = -\frac{T}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot dV_s, \quad (1-110)$$

$$dT_s = \frac{T}{C_p} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot dp_s. \quad (1-111)$$

Здесь в уравнениях адиабаты в качестве независимых параметров выступают либо удельный объем, либо давление системы, так что каждое из них отражает соответственно кривую $T_s(V)$ или $T_s(p)$, причем обе они описывают один и тот же адиабатный процесс, только с различными независимыми параметрами.

Уравнения (1-110) и (1-111) позволяют исключить из них комплекс $\frac{dT_s}{T}$ и получить уравнение адиабаты через p и V

$$dV_s = -\frac{C_v}{C_p} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \cdot dp_s. \quad (1-112)$$

Найденное уравнение целесообразно преобразовать. Для этого вспомним уравнение состояния в частных производных через p, V, T

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$$

заменяем в (3-112) обе частные производные правой части на одну и перепишем все уравнение в форме частных производных. Получаем каноническое уравнение адиабаты:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = \frac{C_v}{C_p} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1-113)$$

Видно, что в уравнении адиабаты для термодиформационной системы оказались функционально связанными адиабатная и изотермическая сжимаемости вещества. Напомним, что $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$ у всех веществ, а $\frac{C_v}{C_p} > 0$,

поэтому $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s < 0$.

Комплекс $\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{k} < 1$ всегда, поэтому адиабатная сжимаемость

вещества по своей абсолютной величине всегда меньше его изотермической сжимаемости

$$\left| \frac{\partial V}{\partial p} \right|_s < \left| \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T.$$

Это свойство является универсальным для всех веществ: нормальных веществ и аномальных. Любопытно, что у нормальных веществ адиабатное сжатие, согласно (1-110), сопровождается ростом температуры, а у аномальных веществ адиабатное сжатие жидкой фазы приводит к понижению температуры. И несмотря на это, в адиабатных условиях система всегда проявляет большую упругость $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s$, чем в изотермических. Такая универсальная особенность веществ может быть объяснена следующим образом. При адиабатном сжатии работа, которую производит среда, полностью расходуется на увеличение внутренней энергии системы, а при изотермическом сжатии часть этой работы преобразуется в теплоту, то возникает теплообмен, уменьшающий сопротивляемость системы механическому воздействию.

А теперь рассмотрим в качестве примера идеальный газ и получим для него уравнение адиабаты.

В частности, можно воспользоваться уравнением адиабаты (1-113) и учесть, что у идеального газа $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{V}{p}$.

Тогда из (1-113)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = -\frac{C_v}{C_p} \cdot \frac{V}{p} \quad \text{иначе} \quad \frac{dp}{p} = -k \cdot \frac{dV}{V},$$

откуда после интегрирования при $k=C_p/C_v=\text{const}$ получаем искомое уравнение адиабаты идеального газа

$$p \cdot V^k = \text{const}. \quad (1-114)$$

Уравнение (1-114) известно в литературе как уравнение Пуассона.

Привлекая уравнение состояния идеального газа ($p \cdot V = R \cdot T$), можно получить два дополнительных варианта уравнения Пуассона

$$T \cdot V^{k-1} = \text{const}, \quad (1-115)$$

$$T \cdot p^{\frac{k-1}{k}} = \text{const}. \quad (1-116)$$

Уравнение Пуассона широко используется при анализе газовых процессов. Однако нельзя забывать, что оно является частным, т.к. получено при условии $k=\text{const}$.

Литература

а) основная литература:

1. А.И. Ансельм Основы статистической физики и термодинамики. – СПб.: изд. «Лань», 2007.- 448с.

2. Е.С. Платунов Физика. Т.2. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие, 2-е издание, перераб. и доп. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2005. – 278 с.

3. И.П.Базаров Термодинамика. Учебник. – 5-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2010.- 377 с.

б) дополнительная литература:

4. М.А. Леонтович Введение в термодинамику. Статистическая физика. - СПб.: изд. «Лань», 2008.- 432с.

5. Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов, Ю.Ю. Крючков Физика. Молекулярная физика. Термодинамика.- СПб.: изд. «Лань», 2008.- 228с.

6. В.Ф. Леонова Термодинамика. –М.: Изд-во «Высшая школа», 1968.- 158 с.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА КОМПЬЮТЕРНОЙ ТЕПЛОФИЗИКИ И ЭНЕРГОФИЗИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Начало теплофизической научной школы в университете было положено организацией в 1938 году кафедры приборов теплосилового контроля, заведующим которой стал профессор, доктор технических наук Г.М.Кондратьев (1887-1958). В 1954 году вышла в свет его монография «Регулярный тепловой режим». Изложенные в ней идеи впоследствии были успешно применены в различных областях, например, при создании нового типа приборов для исследования теплофизических свойств веществ и параметров теплообмена. В начале 50-х годов началась разработка методов теплового расчета радиоэлектронных устройств, а в дальнейшем и других приборов – оптических, оптико-электронных, гироскопических. Серия этих работ была выполнена под руководством Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора, доктора технических наук Дульнева Г.Н., возглавлявшего кафедру с 1958 года по 1995 год. В результате был создан новый математический аппарат анализа теплового режима сложных технических систем и приборов, разработаны методы проектирования приборов с заданным тепловым режимом. Комплекс этих работ признается и в нашей стране, и за рубежом как новое научное направление в теплофизике. Кафедра приборов теплосилового контроля за свою многолетнюю историю не раз изменяла свое название. Так, с 1947 года она именовалась кафедрой тепловых и контрольно-измерительных приборов, с 1965 года – кафедрой теплофизики, с 1991 года – кафедрой компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга. Однако основным направлением ее научной и педагогической деятельности оставалось применение учения о теплообмене в физике и приборостроении. С 1995 года заведующим кафедрой является профессор, доктор технических наук А.В.Шарков.

Многолетняя деятельность кафедры привела к созданию научной и педагогической школы теплофизиков-приборостроителей, из которой вышли доктора наук А.Н.Гордов, А.И.Лазарев, Г.Н.Дульнев, Б.Н.Олейник, Е.С.Платунов, Н.А.Ярышев, В.Н.Васильев, Ю.П.Заричняк, А.В.Шарков и другие ученые-теплофизики.

Сотрудники кафедры принимали участие в разработке нового поколения вычислительных машин, исследовании термооптических явлений в космических комплексах, в реализации

международных программ космических исследований. Так, предложенные на кафедре методы были использованы при проектировании телевизионных камер космических аппаратов в проекте «ВЕГА», при создании лазерного устройства в проекте «ФОБОС». Возможности разработанных на кафедре методов математического моделирования тепловых процессов в сложных системах и технике теплофизического эксперимента были продемонстрированы при анализе процессов теплообмена в организме человека; при создании электрогенераторов, работа которых использует явления сверхпроводимости; при создании оригинальных образцов оборонной, медицинской и измерительной техники.

В рамках традиционных направлений развиваются работы по созданию методов и приборов для измерения температуры, тепловых потоков, теплофизических свойств веществ, исследования коэффициентов переноса в неоднородных средах, а также работы по созданию принципиально новых композиционных материалов – особо прочных, термостойких, теплоизоляционных и т.д.

В последние годы наряду с традиционными научными направлениями появился ряд новых направлений, связанных с экологическим мониторингом, энергосберегающими технологиями, биологией и медицинским теплофизическим приборостроением. На базе ведущихся на кафедре научных исследований осуществляется обучение молодых специалистов, первый выпуск которых по специальности «Теплофизика» состоялся в 1969 году. В 1998 году кафедра получила также право обучения по новому для нашего университета направлению – «Техническая физика». В июне 1998 года состоялся первый выпуск бакалавров, а в 2000 году – магистров.

На кафедре ведется подготовка научных кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре по специальностям 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» и 05.11.01 «Приборы и методы измерения тепловых величин». Сейчас коллектив кафедры продолжает развитие как ставших уже традиционными научных направлений и направлений подготовки специалистов, так и ведет поиск в новых областях науки и техники.

Васильева Ирина Александровна
Волков Дмитрий Павлович
Заричняк Юрий Петрович

**ТЕРМОДИНАМИКА
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49**