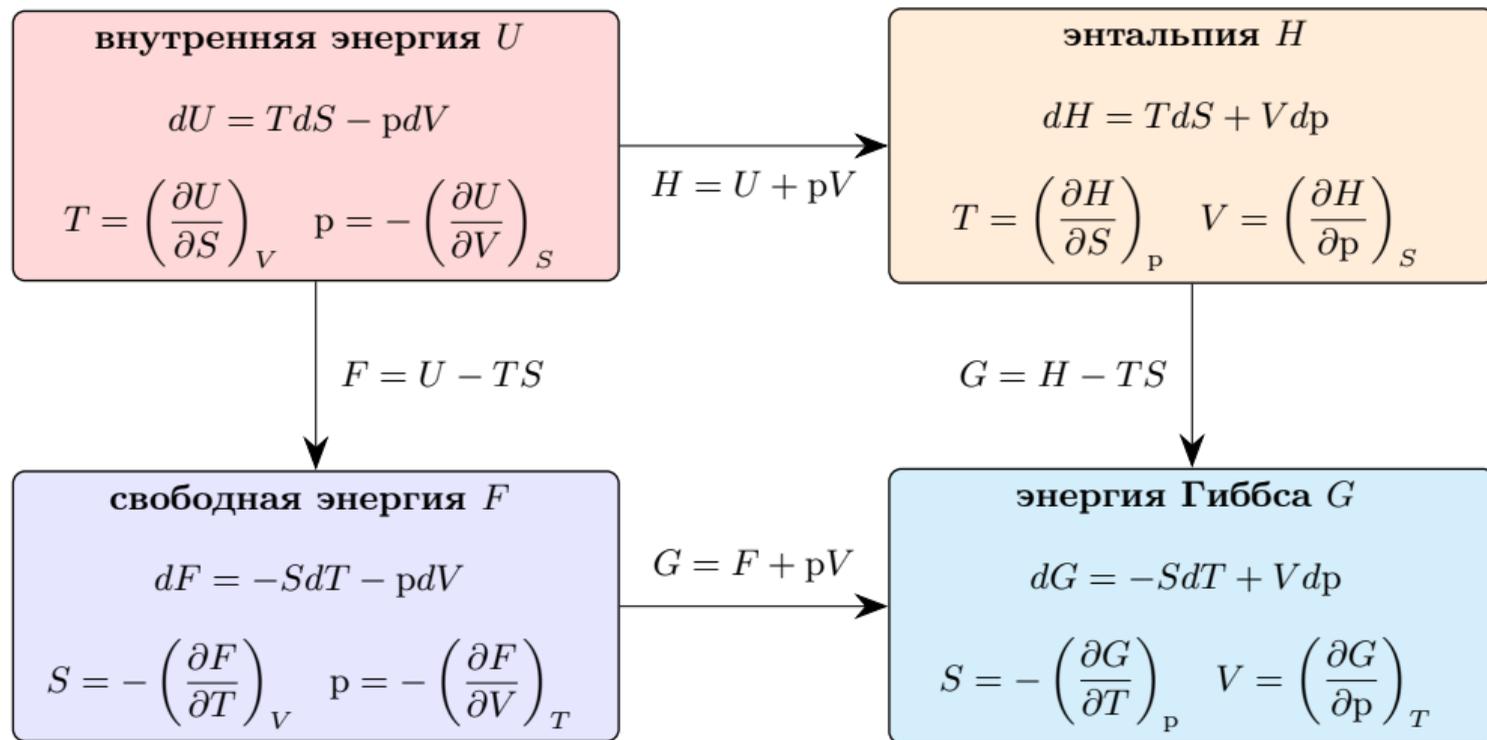
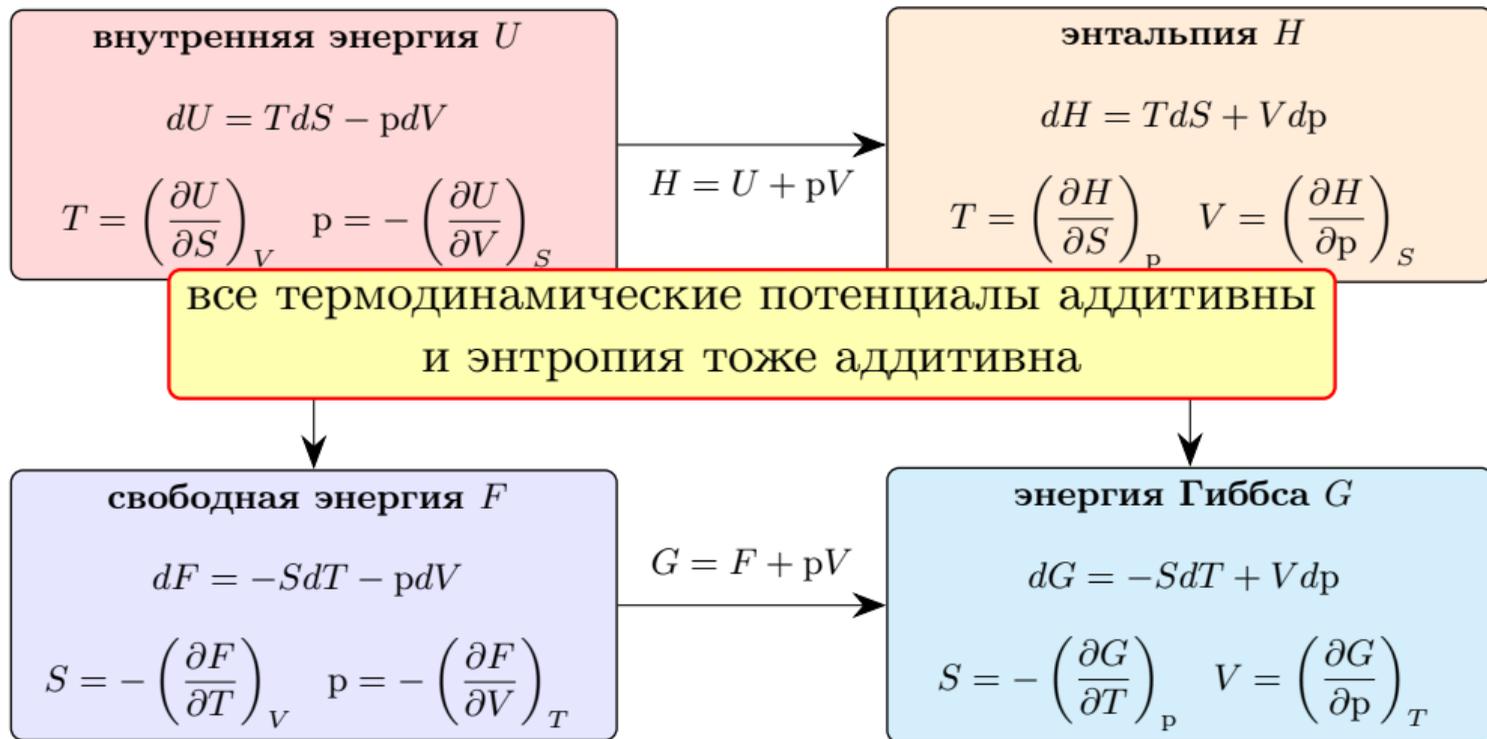


Лекция 4
Термодинамические потенциалы

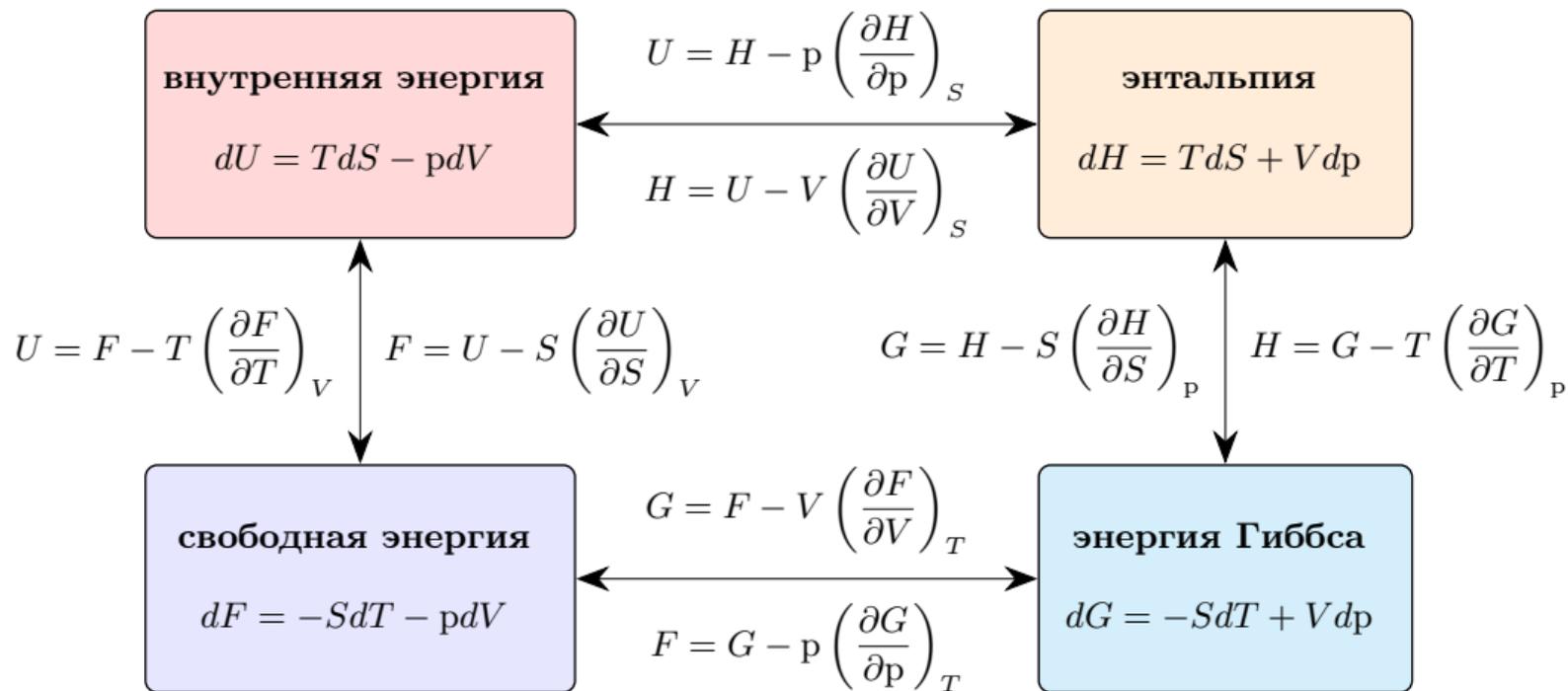
Вот они все четверо



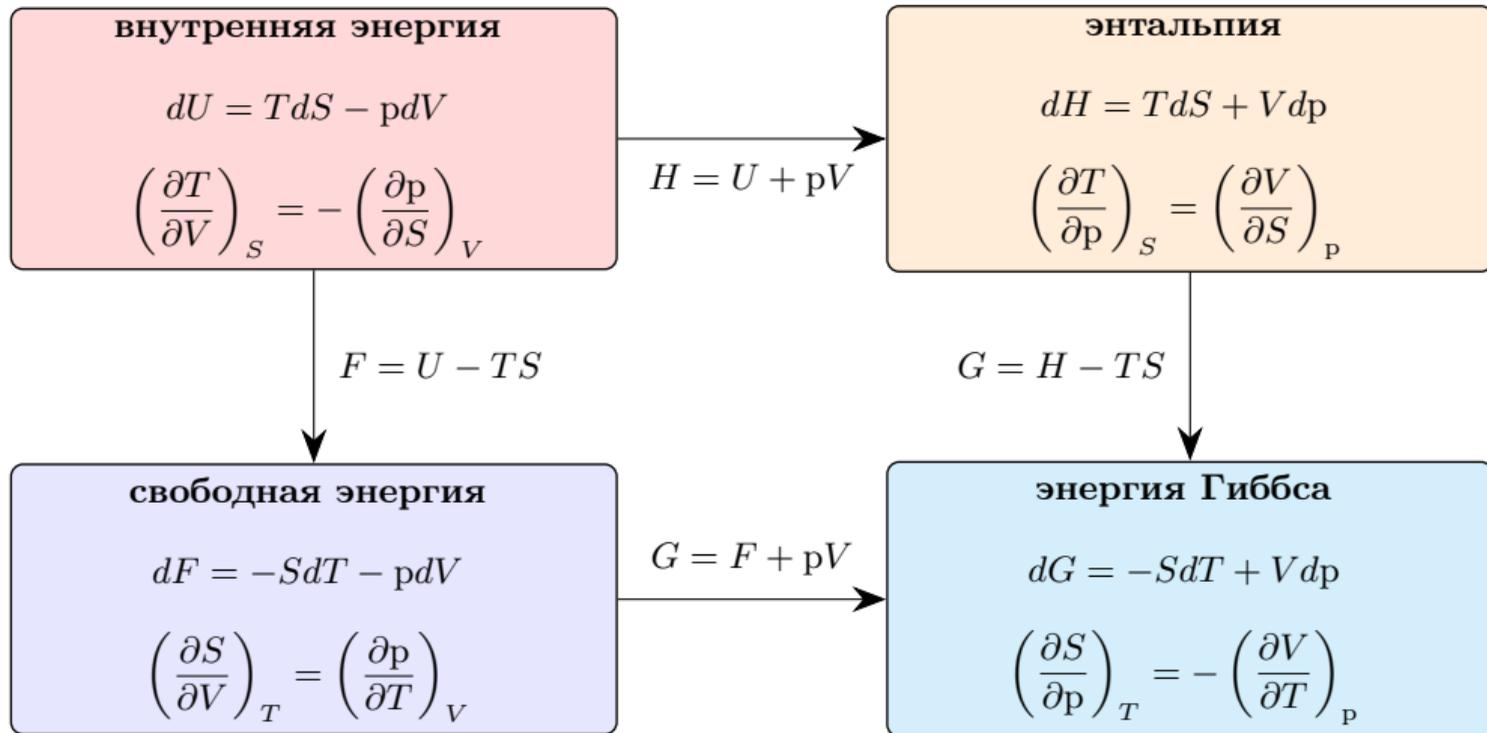
Вот они все четверо



Соотношения Гиббса-Гельмгольца



Соотношения Максвелла



Энтальпия H

Энтальпия H — альтернатива U в записи I начала

$$\delta Q = dU + p dV = dH - V dp$$

- (V, T) – представление:

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

$$C_{np} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{np}$$

- В частности:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

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

- (p, T) – представление:

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

$$C_{np} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{np}$$

- В частности:

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$C_V - C_p = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Энтальпия H

Энтальпия H — альтернатива U в записи I начала

$$\delta Q = dU + p dV = dH - V dp$$

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

- (V, T) – представле

- **внутренняя энергия**

не:

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

$$U = \frac{f}{2} \nu RT \equiv C_V T = \nu c_V T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$C_{\text{пр}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[$$

- **энтальпия**

$$H = U + pV = (C_V + \nu R)T = C_p T = \nu c_p T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \left] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{пр}}$$

- В частности:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

**энтальпия и внутренняя энергия
прямо пропорциональны температуре**

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

$$C_V - C_p = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Свободная энергия F

$$F = U - TS$$

- Естественными параметрами для F являются (V, T) — это нам привычно
- Изменение F связано с работой системы в изотермическом равновесном процессе:

$$(\delta A)_T = (TdS - dU)_T = (-dF - SdT)_T = -(dF)_T$$

$$A_T = -(\Delta F)_T$$

- В необратимых процессах будет неравенство (**принцип максимальной работы**):

$$TdS > dU + \delta A \Rightarrow (\delta A)_T < -(dF)_T \Rightarrow A_T < -(\Delta F)_T$$

- Можно сказать так: свободная энергия F это «то, что остается» от внутренней энергии U , если температуру системы зафиксировать

- **ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ:** $U = \nu c_V T$, $S = \nu(c_V \ln T + R \ln V + s_0)$, а значит

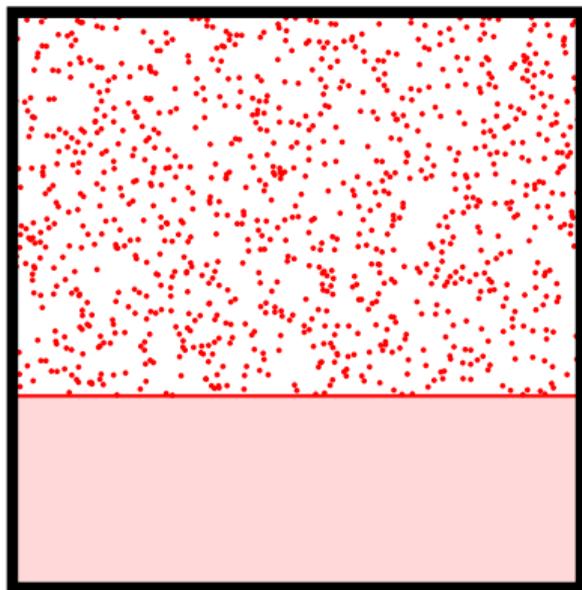
$$F = U - TS = \nu T [c_V(1 - s_0/c_V - \ln T) - R \ln V]$$

потом мы научимся рассчитывать F статистическими методами

и заодно решим проблему с аддитивностью выписанной выше формулы

Энергия Гиббса G

$$G = H - TS = F + pV$$



жидкость в равновесии
со своим насыщенным паром

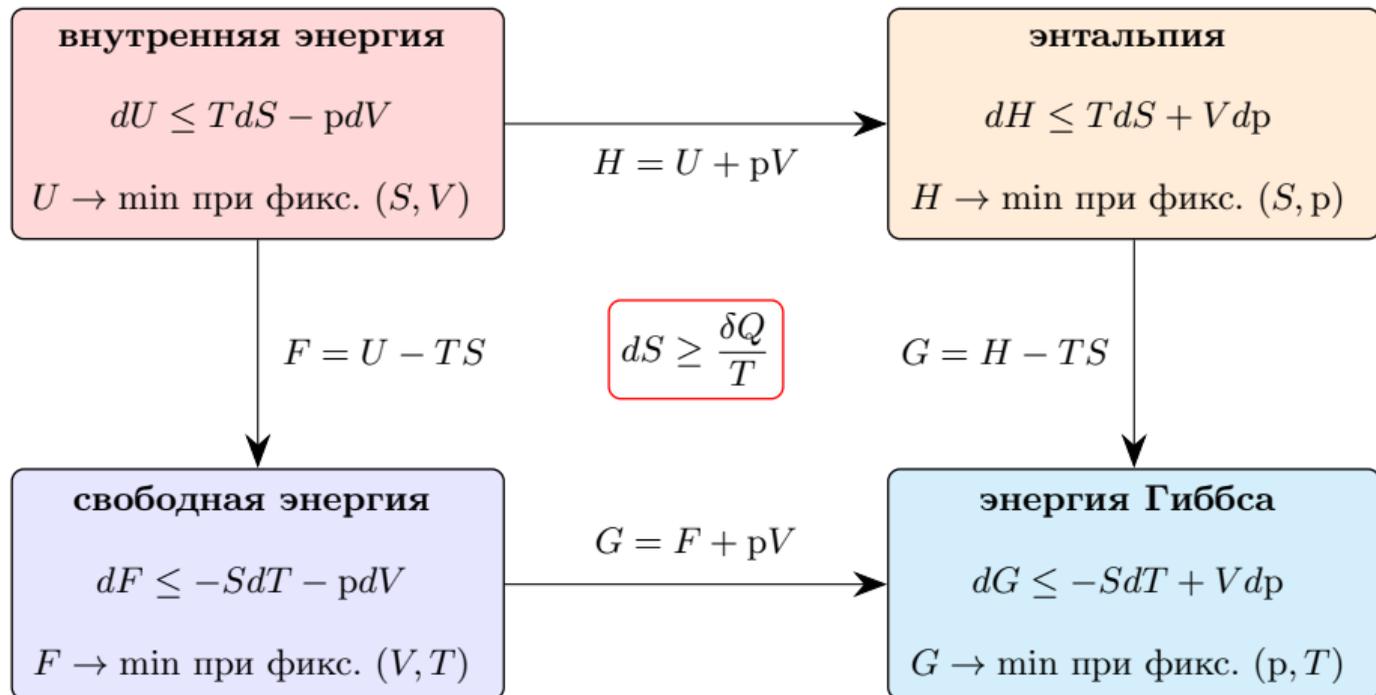
- Естественными параметрами для G являются (p, T) . Это больше любят химики
- Параметры (p, T) — неаддитивные: они одинаковы и для всей системы, и для ее части
- Энергия Гиббса, однако, аддитивна. Это однозначно говорит нам, что она пропорциональна числу частиц:
$$G(p, T) = N\mu(p, T)$$
- $\mu(p, T)$ — химический потенциал: изменение энергии системы, при добавлении в нее одной частицы и фиксированных внешних условиях

при равновесии двух фаз (состояний)

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

переход частицы из фазы в фазу безразличен

Критерии устойчивости состояния



Устойчивость к сжатию

здесь δ — вариация!

фиксированы p и T

• $G = F + pV \rightarrow \min$

$$\delta G = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \delta V + p \delta V = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad \begin{array}{l} \text{получили} \\ \text{уравнение} \\ \text{состояния} \end{array}$$

$$\delta^2 G = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\delta V)^2 > 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \begin{array}{l} \text{нашли} \\ \text{условие} \\ \text{устойчивости} \end{array}$$

фиксированы p и S

• $H = U + pV \rightarrow \min$

$$\delta H = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \delta V + p \delta V = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad \begin{array}{l} \text{получили} \\ \text{уравнение} \\ \text{состояния} \end{array}$$

$$\delta^2 H = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 > 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0 \quad \begin{array}{l} \text{нашли} \\ \text{условие} \\ \text{устойчивости} \end{array}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0$$

Устойчивость к теплопередаче

здесь δ — вариация!

фиксированы V и T

- $F = U - TS \rightarrow \min$

$$\delta F = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \delta S - T \delta S = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

$$\delta^2 F = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 > 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

фиксированы p и T

- $G = H - TS \rightarrow \min$

$$\delta G = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \delta S - T \delta S = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$$

$$\delta^2 G = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p (\delta S)^2 > 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{C_p} > 0$$

$C_V > 0$ и $C_p > 0$

Связи уравнений состояния для газов

используем потенциальность энтропии S

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

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

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

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

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

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

обобщенная формула Майера

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

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \frac{(\partial p / \partial T)_V^2}{(\partial p / \partial V)_T} > 0$$

условия устойчивости тоже связаны между собой