

ПОТЕНЦИАЛЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ

Авторы: Ю. Г. Рудой

ПОТЕНЦИАЛЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ характеристические функции $z(\mathbf{x})$ параметров состояния \mathbf{x} равновесной термодинамич. системы, позволяющие найти все термодинамич. характеристики системы как функции этих параметров. Метод П. т. разработан франц. учёным Ф. Масьё (1869) и Дж. У. [Гиббсом](#) (1873–1878) в качестве замены графич. метода (метода циклов), основанного на понятиях элементарного количества теплоты и работы.

Осн. объект в методе П. т. – многомерное пространство термодинамич. состояний системы, каждая точка \mathbf{x} которого определяется набором r термодинамич. параметров ([параметров состояния](#)) $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_r)$, где $r \geq 2$ – число термодинамич. степеней свободы (см. [Гиббса правило фаз](#)). Параметры $x_i (i = 1, \dots, r)$ задаются внешними физич. условиями (напр., термостатом). Метод П. т. является основой всей термодинамики и позволяет описывать фазовые переходы разл. типа в многофазных и многокомпонентных термодинамич. системах.

Если известен любой из П. т. $z(\mathbf{x})$, то посредством его однократного дифференцирования могут быть получены r [уравнений состояния](#) $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_r)$, где

$$y_i(x_1, x_2, \dots, x_r) = = z(x_1, x_2, \dots, x_r) / x_i (i = 1, \dots, r).$$

В число этих уравнений входят, в частности, термич. и калорич. уравнения состояния. Пáры величин x_i и y_j (для всех значений $i = 1, \dots, r$) являются термодинамически сопряжёнными по отношению друг к другу.

Повторное дифференцирование П. т. позволяет получить симметричную r -мерную матрицу $\chi = \{\chi_{\{ij\}}(x_1, x_2, \dots, x_r)\}$ т. н. термодинамич. восприимчивостей $\chi_{\{ij\}}(x_1, x_2, \dots, x_r) = y_i(x_1, x_2, \dots, x_r) / x_j = \partial^2 z(x_1, x_2, \dots, x_r) / x_i x_j (i, j = 1, \dots, r)$, в число которых входят, в частности, теплоёмкость и сжимаемость. Условие симметрии $\chi_{\{ij\}} = \chi_{\{ji\}}$

(т. н. соотношение Максвелла) уменьшает число независимых элементов матрицы χ с r^2 до $(1/2)r(r+1)$ и обусловлено тем, что любой из П. т. z является однозначной функцией состояния \boldsymbol{x} термодинамич. системы. Знание матрицы χ позволяет не только более подробно описать термодинамич. свойства данной системы, но и сформулировать условия её устойчивости термодинамической.

Все П. т. могут быть разделены на два семейства (или представления) – энергетическое и энтропийное, причём разл. П. т. из одного семейства связаны между собой преобразованием Лежандра по соответствующей паре термодинамически сопряжённых переменных (по аналогии с канонически сопряжёнными парами переменных в механике). Два семейства П. т. соответствуют двум возможным способам записи дифференциального уравнения термодинамики $dU=TdS-pdV$, или $dS=(1/T)dU+(p/T)dV$, справедливого в простейшем случае однофазной и однокомпонентной системы с $r=2$ (здесь U – внутр. энергия, T – абсолютная темп-ра, S – энтропия, p – давление, V – объём системы). Для учёта возможности изменения массы M или числа частиц N системы в правые части уравнений для dU и dS необходимо добавить слагаемое вида μM или $\tilde{\mu} N$, где μ и $\tilde{\mu}$ – химич. потенциал на единицу массы или на одну частицу соответственно.

Наиболее употребительны П. т., входящие в энергетич. семейство: внутренняя энергия $U=U(S,V)$, Гельмгольца энергия (свободная энергия) $F(T,V)=U-TS$, энтальпия $H(S,p)=U+pV$ и Гиббса энергия (свободная энтальпия) $G(T,p)=U-TS+pV$. Для описания систем с переменным числом частиц используется большой термодинамич. потенциал $\Omega(T,V,\tilde{\mu})=U-TS-\tilde{\mu} N=F-\tilde{\mu} N$. Из П. т. энтропийного семейства обычно используется энтропия $S(U,V)$, а также потенциал (функция) Масьё (т. н. свободная энтропия) $\Phi(T,V)$, связанный со свободной энергией соотношением $\Phi(T,V)=(-1/T)F(T,V)$.

В технич. приложениях термодинамики П. т. обычно классифицируются по виду соответствующих независимых переменных; напр., $U(S,V)$ называется изохорно-адиабатическим, $F(T,V)$ – изохорно-изотермическим, $H(S,p)$ – изобарно-адиабатическим, $G(T,p)$ – изобарно-изотермическим термодинамич. потенциалом.

В ряде случаев изменение П. т. энергетич. семейства имеет простой физич. смысл;

напр., элементарная работа системы $-pdV$ равна dU в адиабатич. условиях ($S=\text{const}$), а в изотермич. условиях ($T=\text{const}$) равна dF . Аналогично, элементарное количество теплоты TdS , поглощённое или отданное системой, равно dU в изохорич. условиях ($V=\text{const}$), а в изобарич. условиях ($p=\text{const}$) равно dH .

Фактич. нахождение уравнений состояния $\boldsymbol{y}=(y_1, y_2, \dots, y_r)$ и матрицы термодинамич. восприимчивостей $\chi=\{\chi_{ij}(x_1, x_2, \dots, x_r)\}$ при заданном наборе независимых термодинамич. переменных $\boldsymbol{x}=(x_1, x_2, \dots, x_r)$ возможно только при наличии явной зависимости П. т. $z(\boldsymbol{x})$. Вычисление указанной зависимости – задача статистич. термодинамики. В ряде случаев вид П. т. может быть получен из эксперим. измерений.

Литература

Лит. см. при ст. [Термодинамика](#).

Loading [MathJax]/jax/element/mml/optable/GreekAndCoptic.js