

### 3.6. Термодинамическое равновесие и термодинамические функции.

Всякая неравновесная замкнутая система стремится к состоянию равновесия. Переходы от неравновесных состояний к равновесным могут проходить при сохранении определенных параметров системы (температуры, энтропии, объема, давления). В этом параграфе рассматриваются функции состояний системы – *термодинамические функции*, минимальные значения которых определяют равновесные состояния системы.

#### 3.6.1. Внутренняя энергия.

В замкнутой системе, в которой отсутствует тепловое и механическое взаимодействие с окружающими телами и средой, все протекающие процессы регулируются внутренней энергией системы:  $E = E(S, V)$ . Полное изменение внутренней энергии, как мы рассматривали ранее в §3.1, равно:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV, \quad (3.6.1)$$

где частные производные от внутренней энергии связаны с параметрами системы (см например, формулы (3.1.10)):

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (3.6.2)$$

Для неравновесных (необратимых) процессов, происходящих в подсистеме в замкнутой системе и ведущих к равновесию, выполняется неравенство Клаузиуса (см (3.2.13)):

$$dQ \leq T dS. \quad (3.6.3)$$

Оно означает, что в неравновесной замкнутой системе идут такие процессы, для которых выполняется соотношение:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dQ}{dt} \geq 0. \quad (3.6.4)$$

где  $dS/dt$  и  $dQ/dt$  производные по времени  $t$ . Воспользуемся первым началом термодинамики

$$dQ = dE + dA = dE + p dV$$

и подставим это выражение в (3.6.4). Тогда имеем:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0 \quad (3.6.5)$$

Если в необратимых процессах энтропия и объем сохраняются во времени  $S = const$ ,  $V = const$ , то из выражения (3.6.5) следует неравенство:  $dE/dt \leq 0$ . Т.е. при постоянных значениях  $S$  и  $V$  в системе могут идти самопроизвольные процессы только с уменьшением внутренней энергии тела  $E$ .

Равновесное состояние тела достигается при минимальном значении внутренней энергии:

$$E(S, V) = \min \quad (3.6.6)$$

*при  $S = const, V = const$*

Итак, *критерий устойчивости для системы с постоянными объемом и энтропией  $V$  и  $S$ : – есть минимум внутренней энергии.*

#### 3.6.2. Энтальпия.

Если рассматривать другие термодинамические процессы, в которых постоянные не  $V$  и  $S$ , а другие параметры, то установление равновесия в теле будет определяться уже не внутренней энергией, а другими термодинамическими функциями. Все подобные термодинамические функции – *функции состояния*.

Рассмотрим изобарический процесс  $p = const$ :

$$dQ = dE + p dV = d(E + pV) \quad (3.6.7)$$

Введем *тепловую функцию* или *энтальпию*:

$$W = E + pV. \quad (3.6.8)$$

*Энтальпия  $W$  – такая функция состояния, приращение которой в квазистатическом процессе при постоянном давлении равно количеству тепла  $Q$ , полученному системой.*

Во всяком другом процессе приращение энтальпии определяется:

$$dW = dE + pdV + Vdp. \quad (3.6.9)$$

Выражая из основного термодинамического тождества изменение внутренней энергии

$$dE = TdS - pdV,$$

и подставив его в (3.6.9), получаем, что малое изменение энтальпии определяется изменением энтропии  $dS$  при постоянном давлении и изменением давления  $dp$  при постоянной энтропии  $S$ :

$$dW = TdS + Vdp \quad (3.6.10)$$

Т.е. энтальпия является функцией энтропии  $S$  и давления  $p$ :  $W = W(S, p)$ . Тогда для приращения энтальпии имеем:

$$dW = \left( \frac{\partial W}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial W}{\partial p} \right)_S dp \quad (3.6.11)$$

Сравнивая (3.6.10) и (3.6.11), получаем для частных производных:

$$T = \left( \frac{\partial W}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial W}{\partial p} \right)_S \quad (3.6.12)$$

В замкнутой неравновесной системе при постоянных значениях  $S$  и  $p$  самопроизвольно текут процессы, приближающие систему к равновесию. Для них имеется условие Клаузиуса  $dQ \leq TdS$ . Тогда воспользовавшись (3.6.9), что  $dE = dW - pdV - Vdp$ , и неравенством (3.6.5)

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0,$$

получаем следующее неравенство:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dW}{dt} + V \frac{dp}{dt} \geq 0 \quad (3.6.13)$$

Если в необратимых процессах  $S = const$  и  $p = const$ , то приходим к условию, что  $dW/dt \leq 0$ . Т.е. в неравновесном теле при постоянной энтропии  $S$  и постоянном давлении  $p$  протекают только процессы, сопровождающиеся уменьшением энтальпии  $W$ .

Равновесное состояние тела – это минимальное значение энтальпии при всех изменениях  $S$  и  $p$ :

$$W(S, p) = \min \quad (3.6.14)$$

$$\text{при } S = const, \quad p = const$$

*Это критерий устойчивости для системы с постоянной энтропией  $S$  и постоянным давлением  $p$ .*

### 3.6.3. Свободная энергия.

Рассмотрим равновесный изотермический процесс ( $T = const$ ). Работа над телом в этом случае равна

$$dA' = -dA = -pdV = dE - TdS = d(E - TS). \quad (3.6.15)$$

Величина, изменение которой при изотермическом процессе равно работе  $dA'$ , произведенной над телом, называется *свободной энергией*:

$$F = E - TS. \quad (3.6.16)$$

Или иначе: *свободная энергия есть функция состояния системы, убыль которой в квазистатическом процессе при постоянной температуре  $T$ , дает работу, произведенную системой.*

В любом другом процессе для приращения свободной энергии имеем

$$dF = dE - TdS - SdT. \quad (3.6.17)$$

И подставляя сюда внутреннюю энергию из термодинамического тождества  $dE = TdS - pdV$ , получаем, что малое изменение свободной энергии связано либо с малым изменением объема  $dV$ , либо с изменением температуры  $dT$ :

$$dF = -pdV - SdT \quad (3.6.18)$$

Таким образом, свободная энергия есть функция объема и температуры:  $F = F(V, T)$ . Малое изменение и параметры  $p$  и  $S$  можно записать также через частные производные в виде:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.6.19)$$

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (3.6.20)$$

Для неравновесного процесса при постоянных значениях  $T$  и  $V$ , выражая приращение внутренней энергии из приращения свободной энергии  $dE = dF + TdS + SdT$  и пользуясь неравенством Клаузиуса (3.6.4)

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0,$$

получаем следующее неравенство:

$$\frac{dF}{dt} + S \frac{dT}{dt} + p \frac{dV}{dt} \leq 0 \quad (3.6.21)$$

Если в необратимых процессах  $T = const$  и  $V = const$ , то имеем:  $dF/dt \leq 0$ . Это неравенство означает, что приближающие тело к равновесию необратимые процессы при  $T = const$  и  $V = const$  сопровождаются уменьшением свободной энергии.

В равновесии свободная энергия минимальна по отношению к любым изменениям  $T$  и  $V$ :

$$F(V, T) = \min \quad (3.6.22)$$

при  $V = const, T = const$

Это соотношение представляет собой *критерий устойчивости для системы с постоянным объемом  $V$  и температурой  $T$* .

#### 3.6.4. Термодинамический потенциал.

Рассмотрим равновесный изобарический процесс  $p = const$ . Для него работа тела равна:

$$dA = pdV = d(pV) \quad (3.6.23)$$

В общем случае можно выразить  $pdV = d(pV) - Vdp$  и подставить в свободную энергию (3.6.18):

$$dF = -SdT - d(pV) + Vdp$$

или иначе имеем:

$$d(F + pV) = -SdT + Vdp \quad (3.6.24)$$

Введем новую функцию состояния – *термодинамический потенциал*:

$$G = F + pV, \quad (3.6.25)$$

которая определяет работу, совершаемую при постоянном давлении. Из (3.6.24) следует, что термодинамический потенциал – функция температуры и давления:  $G = G(T, p)$ , т.е. его приращение определяется:

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \quad (3.6.26)$$

Откуда путем сравнения получаем следующие выражения:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (3.6.27)$$

Для неравновесного процесса с постоянным давлением  $p$  и постоянной температурой  $T$ , происходят такие изменения, при которых, исходя из неравенства (3.6.5), выполняется следующее соотношение:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - \frac{pdV}{dt} = \frac{d}{dt}(TS - E - pV) \geq 0$$

Переписывая иначе, имеем:

$$\frac{d}{dt}(E + pV - TS) \leq 0 \quad (3.6.28)$$

Или записывая через термодинамический потенциал, при постоянных значениях  $p = const$  и  $T = const$  получаем:  $dG/dt \leq 0$ . Это неравенство означает, что приближающие тело к равновесию необратимые процессы при  $p = const$  и  $T = const$  сопровождаются убыванием термодинамического потенциала  $G$ .

В равновесии термодинамический потенциал минимален по отношению к любым изменениям  $p$  и  $T$ :

$$G(p, T) = \min_{p, T} \quad (3.6.29)$$

Это соотношение представляет собой *критерий устойчивости для системы с постоянным давлением  $p$  и температурой  $T$* .

### 3.6.5. Общие выводы и формулы.

При рассмотрении разнообразных тепловых процессов в телах следует выбирать для каждого процесса свою термодинамическую функцию. Приведем некоторые примеры.

1. Теплоемкость при постоянном давлении  $p = const$  определяется энтальпией  $W$ . Далее при рассмотрении неидеального газа мы воспользуемся энтальпией  $W = W(S, p)$  при рассмотрении стационарного процесса Джоуля-Гомсона.
2. При рассмотрении тепловых процессов в твердых телах (где можно считать, что  $V = const$ ) удобно пользоваться свободной энергией  $F = F(V, T)$ .
3. В дальнейшем рассмотрим равновесие газовой и жидкой фаз, которое существует в соответствии с изотермами Ван дер Ваальса при постоянном давлении  $p$  и постоянной температуре  $T$ . Условие равновесия фаз записывается через термодинамический потенциал  $G = G(T, p)$ .

Итак, приведем основные результаты этого параграфа о термодинамических функциях и об устойчивости систем.

- А). Состояние адиабатически изолированной системы устойчиво при максимальной энтропии системы.
- Б). Состояние с постоянным объемом и постоянной энтропией устойчиво при минимуме внутренней энергии системы.
- В). Состояние с постоянным давлением и постоянной энтропией устойчиво при минимуме энтальпии системы.
- Г). Состояние с постоянным объемом и постоянной температурой устойчиво при минимуме свободной энергии системы.
- Д). Состояние с постоянной температурой и постоянным давлением устойчиво при минимуме термодинамического потенциала системы.

Широко известен принцип Ле Шателье – Брауна: устойчивость состояния обеспечивается тем, что при выводе системы из состояния равновесия в ней возникают факторы, стремящиеся вернуть ее в состояние равновесия. В термодинамике принцип Ле Шателье звучит следующим образом: если на систему, находящуюся в устойчивом термодинамическом равновесии, воздействуют внешние факторы, стремящиеся вывести ее из этого состояния, то в системе возникают процессы, стремящиеся уничтожить изменения, вызываемые внешними воздействиями.

В конце приведем сводку основных формул.

$$\begin{aligned} S &= S(E, V), & dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \\ E &= E(S, V), & dE &= \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \\ W &= W(S, p) = E + pV, & dW &= \left( \frac{\partial W}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial W}{\partial p} \right)_S dp \\ F &= F(T, V) = E - TS, & dF &= \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \\ G &= G(T, p) = F + pV, & dG &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned} \quad (3.6.30)$$

Связь параметров состояния и частных производных:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V, \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$
(3.6.31)

$$T = \left( \frac{\partial W}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial W}{\partial p} \right)_S$$

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

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$
(3.6.31)

Из этих уравнений можно получить и другие соотношения между функциями. В частности, используя (3.6.30) и (3.6.31), получаем уравнения Гиббса - Гельмгольца:

$$E = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$W = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$
(3.6.32)