Термодинамични потенциали

При описанието на всички термодинамични процеси се използват главно функции на състоянието на идеалния газ т.е такива функции, чиято промяна зависи само от началното и крайното състояние на системата, а не от процеса, който се извършва. Тези от тях, които имат размерност на енергия, се наричат термодинамични потенциали, като на всеки набор от независими променливи в даден процес (най-често се избират две независими променливи от ***P, V, T, S***) съответства някакъв термодинамичен потенциал. Изменението на някакъв потенциал в даден процес определя или полученото от системата количество топлина, или извършената от системата работа.

При въвеждане на термодинамичните потенциали ще използваме първия принцип на термодинамиката (7 въпрос) и формула (1) от 15 въпрос, т.е. ще използваме обратими равновесни процеси:

(1) $dQ = TdS = dU + dA = dU + PdV$.

Тъй като термодинамичните потенциали са функции на състоянието на системата, тяхното нарастване трябва да се дава от пълния диференциал на математическата функция, чрез която се изразяват. Тъй като ще представяме различните потенциали чрез функции на две независими променливи, ще разгледаме пълния диференциал на една такава функция ***f(x,y)***:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy .$$

Следователно, ако в хода на преобразуването получим за нарастването на дадена величина ***f*** израз от вида:

(2) $df = X(x,y)dx + Y(x,y)dy$

можем да кажем, че тази величина ***f*** е функция на променливите ***x*** и ***y*** като при това функциите ***X*** и ***Y*** представляват частните производни на ***f***:

(3) $X(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad Y(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x .$

Първият термодинамичен потенциал, който ще разгледаме, ни е вече познат – това е вътрешната енергия на системата ***U***. Като използваме (1) можем да запишем:

(4) $dU = TdS - PdV$.

Като сравним (4) с (2) и (3) виждаме, че естествените променливи за ***U*** са ***S*** и ***V***, а ***P*** и ***T*** се явяват частните производни по тези променливи:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P .$$

От (1) можем също да направим извода, че вътрешната енергия е важен потенциал при адиабатните и изохорните процеси, тъй като нейното изменение ни дава съответно извършената работа от системата при адиабатен процес и предаденото количество топлина при изохорен процес:

$dA = -dU, \quad A = -\Delta U$ при адиабатен процес

$dQ = dU, \quad Q = \Delta U$ при изохорен процес $\Longrightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$

Друг важен за практически цели термодинамичен потенциал е енталпията или топлинната функция. Тя се използва най-често при изобарни процеси. Ако запишем (1) за изобарен процес:

$dQ = dU + PdV = d(U + PV),$

виждаме, че предаденото количество топлина се дава с изменението на една функция на състоянието

$H = U + PV$,

която именно наричаме енталпия. Следователно енталпията играе същата роля за изобарния процес, както вътрешната енергия за изохорния:

$dQ = dH, \quad Q = \Delta H$ при изобарен процес $\Longrightarrow C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P .$

За изменението на енталпията, като имаме предвид (4), ще получим:

(5) $dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$

и от сравнението на (5) с (2) и (3) виждаме, че енталпията е потенциал в променливи ***S*** и ***P***, а ***T*** и ***V*** се получават като частни производни по тези променливи:

$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$.

Освен въведените два термодинамични потенциала, при изотермните процеси намират приложение още два – свободната енергия ***F*** (свободна енергия на Хелмхолц):

$F = U - TS$

$dF = -SdT - PdV$

в независими променливи T и V, както и термодинамичния потенциал на Гибс ***G*** (свободна енергия на Гибс):

$G = U + PV - TS = H - TS$

$dG = VdP - SdT$

в независими променливи T и P, които обаче нямат голямо приложение във въпросите, разглеждани в този курс, поради което няма да се спираме подробно на тях.