Термодинамический квадрат

Термодинамика – один из разделов курса общей физики, где встречается много однотипных формул. Эти формулы нередко так похожи одна на другую, что их легко перепутать. С другой стороны, сама однотипность этих формул – великолепная предпосылка к тому, чтобы попытаться найти общую для них «придуманную закономерность», с помощью которой можно было бы записать любую из этих формул или все их сразу.

Здесь мы опишем «конструкцию» так называемого термодинамического квадрата. С его помощью, пользуясь мнемоническими правилами (они подробно излагаются ниже), можно записать сразу несколько семейств однотипных формул, в которые входят либо термодинамические потенциалы, либо их естественные переменные, либо те и другие одновременно. (Напомним: естественными для данного потенциала называются такие переменные, в которых его бесконечно малое приращение может быть представлено как полный дифференциал.) Сами формулы относятся к числу знаменитых – их часто используют при анализе равновесных процессов в термодинамических системах (метод термодинамических потенциалов).

Вспомним основные формулы. Ради краткости, ограничимся рассмотрением случая простой термодинамической системы (ее равновесное состояние может быть описано двумя переменными).

В упомянутом выше методе термодинамических потенциалов чаще всего используются следующие четыре функции состояния системы, выбираемые в качестве термодинамических потенциалов: внутренняя энергия U, энтальпия H, свободная энергия F и термодинамический потенциал Гиббса Z. В нашем рассмотрении каждый из потенциалов – функция надлежащим образом выбранных переменных.

Если бесконечно малый прирост df некоторой функции от двух независимых переменных f (x, y) является полным дифференциалом, то, как известно,

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy, \tag{1}$$

причем

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x}. \tag{2}$$

Возможность введения названных выше четырех функций (U, H, F и Z) для описания свойств термодинамических систем – следствие основного уравнения термодинамики равновесных процессов. В случае простых систем оно имеет вид:

$$TdS = dU + pdV, \tag{3}$$

где T – температура, S – энтропия системы, p – давление, V – объем. Для дальнейшего важно, что все пять величин, входящих в (3), являются функциями состояния.

Следовательно, для внутренней энергии U имеем:

$$dU = TdS - pdV, \tag{4}$$

а значит, согласно (1) и (2),

$$U = U(S,V), \tag{5}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \tag{6}$$

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{8}$$

Если взамен U ввести в (4) другую функцию состояния – энтальпию

$$H \equiv U + pV\,, \tag{9}$$

то, очевидно, будем иметь:

$$dH = TdS + Vdp\,, \tag{10}$$

а значит,

$$H = H(S, p)\,, \tag{11}$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \tag{12}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \tag{14}$$

Аналогичным образом можно ввести в (4), заменяя U, еще одну функцию состояния – свободную энергию

$$F \equiv U - TS\,, \tag{15}$$

в результате чего получим:

$$dF = -\,SdT - pdV\,, \tag{16}$$

так что

$$F = F(T, V)\,, \tag{17}$$

$$-\,S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{18}$$

$$-\,p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \tag{19}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{20}$$

И, наконец, последний вариант: введем в (4) вместо U термодинамический потенциал Гиббса

$$Z \equiv U - TS + pV\,. \tag{21}$$

Будем иметь тогда:

$$dZ = -\,SdT + Vdp\,, \tag{22}$$

откуда следует, что

$$Z = Z(T, p)\,, \tag{23}$$

$$-S = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p, \tag{24}$$

$$V = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T, \tag{25}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{26}$$

Излагаемые здесь мнемонические правила имеют постулативный характер. Они, как и любые другие такие правила, преследуют одну-единственную цель: облегчить запоминание. В данном случае – запоминание (точнее, воспроизведение) всех приведенных выше формул термодинамики для простых систем.

Перейдем теперь к правилам.

Нулевое правило: «Инфузорство».

С его помощью нетрудно изготовить основу всех последующих правил – так называемый термодинамический квадрат, не прибегая к помощи заранее заготовленных записей. (Как будет видно из дальнейшего, при определенной тренированности этот квадрат нетрудно воспроизвести и «в уме».)

Почему, собственно, «инфузорство» и что оно означает?

Если записать подряд латинскими буквами четыре термодинамических потенциала, которые встретились выше (U, H, F, Z), а вслед за ними, тоже подряд, все переменные, от которых они зависят (p, S, T, V), то можно получить такую последовательность из восьми латинских букв:

$$U\ H\ F\ Z\ p\ S\ T\ V. \qquad (27)$$

Порядок букв в этой абракадабре подобран с таким расчетом, чтобы, во-первых, получившееся «слово» легко запоминалось и, во-вторых, чтобы из него «вытекала» удобная «конструкция» термодинамического квадрата.

Прочитаем латинское «слово» (27) так, как если бы оно было написано по-русски. В тех случаях, когда нет нужной буквы в русском алфавите, читаем букву как латинскую. Вот и получится: «инфузорство». Гласные добавлены здесь в середине и в конце «слова» из соображений благозвучия. «Инфузорство» легко запоминается хотя бы потому, что понятие «инфузория» (представитель простейших, одноклеточных животных) встречается нам впервые еще в школьном курсе биологии.

Теперь еще один «постулат»: в первой букве (И) содержится «генетический код», а в нем – маршрут, которому надо следовать, записывая «слово» $U\ H\ F\ Z\ p\ S\ T\ V$, букву за буквой, и создавая тем самым термодинамический квадрат. На рис. 32 показана первая половина маршрута, вместе с «остановками», где надо оставлять первые четыре буквы – U, H, F, Z, а на рис. 33 – вторая часть маршрута, с «остановками» для p, S, T, V.

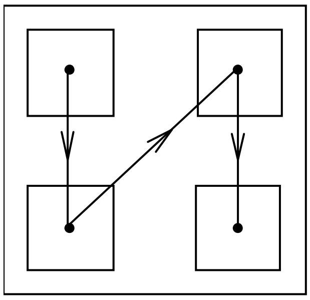

Рис. 32

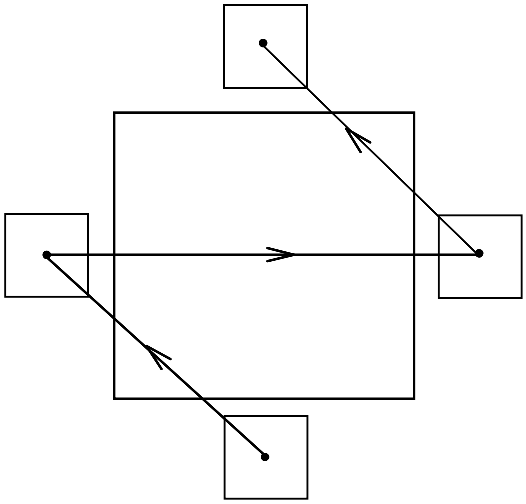

Рис. 33

Вообще-то, вторая половина маршрута – это не совсем буква «И». Это, скорее, повернутая (и перевернутая) буква «И». Но ... с «генетическим кодом» не спорят!

На рис. 34 показано, что получилось в результате «заселения» термодинамического квадрата по указанному «рецепту». На «территории» самого квадрата разместились «привилегированные особы», в роли которых выступают термодинамические потенциалы – *U, H, F, Z.* За пределами квадрата – специально отведенные места для второстепенных «персонажей» – переменных *p*, *S*, *T*, *V*.

Термодинамический квадрат готов. Им уже вполне можно пользоваться. С его помощью можно получить все записанные выше термодинамические формулы предыдущего раздела, с (4) по (26). Полезно добавить, однако, кое-какие удобства, как это сделано на рис. 35: стрелки-«оси» (они потребуются, правда, только в одном из последующих пяти правил) и знаки «плюс» и «минус» около переменных *p*, *S*, *T*, *V* (эти знаки пригодятся в ходе применения трех правил из пяти).

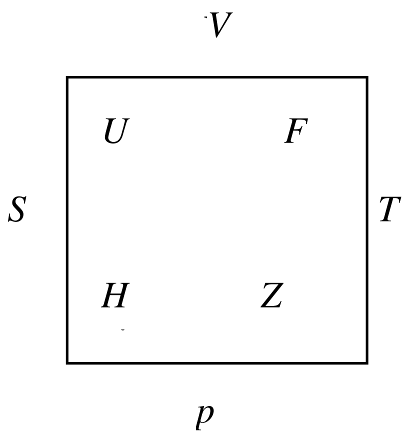

Рис. 34

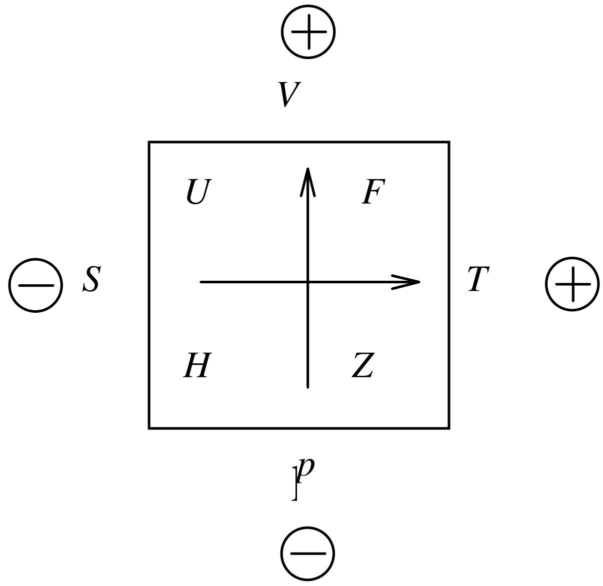

Рис. 35

Завершая обсуждение «конструкции» термодинамического квадрата, заметим еще, что все четыре термодинамических потенциала имеют одинаковую размерность – такую же (Дж), как и произведения переменных (pV и TS), расположенных на концах стрелок.

Данное правило отнюдь не случайно считается здесь нулевым. Ведь оно не приносит никакой видимой пользы, а служит «всего лишь» для изготовления самого термодинамического квадрата (в котором эта польза и заключена).

Первое правило: «Правило орбиталей».

С его помощью легко вспомнить, в каких именно переменных каждый из термодинамических потенциалов является функцией состояния. «Конструкция» термодинамического квадрата такова, что каждый из потенциалов оказывается в обрамлении своих естественных переменных. Глядя на рис. 36, получаем:

$$\left.\begin{aligned} U &= U(S,V), \\ H &= H(S,p), \\ F &= F(T,V), \\ Z &= Z(T,p). \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

Это – соответственно формулы (5), (11), (17) и (23).

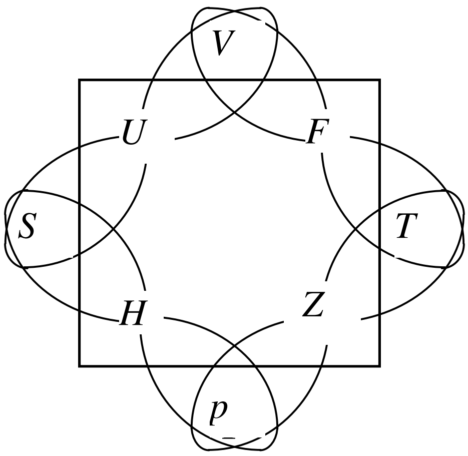

Рис. 36

Из рис. 36 видна аналогия между функциональной связью термодинамического потенциала с его естественными переменными и валентными связями центрального атома с его ближайшими соседями – лигандами: в роли центрального атома выступает термодинамический потенциал, а его «лепестки», направленные в сторону естественных переменных этого потенциала, – как волновые функции валентных электронов. Отсюда и название: «правило орбиталей».

Второе правило: «Правило добавок».

Это правило помогает воспроизвести формулы, связывающие один термодинамический потенциал с другим. Именно в этом случае нужны стрелки-«оси», показанные на рис. 35. Потенциалы разнесены один относительно другого либо по горизонтальной «оси», либо по вертикальной. Есть удобная формулировка правила: «Кто больше – тому и добавка». А добавлять надо либо pV, либо TS – смотря по тому, вдоль какой оси разнесены «сравниваемые» потенциалы.

В соответствии с правилом, получаем, глядя на рис. 35:

$$\left.\begin{aligned} H &= U + pV, \\ U &= F + TS, \\ H &= Z + TS, \\ Z &= F + pV. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Эти четыре формулы находятся в полном соответствии с формулами (9), (15) и (21), отличаясь от них только «переменой мест слагаемых».

Третье правило: «Правило креста».

Это очередное мнемоническое правило помогает представить термодинамические потенциалы в виде полных дифференциалов. Поскольку рассматривается случай, когда у каждого термодинамического потенциала две естественных переменных, в правой части соответствующих формул для полных дифференциалов должно быть два слагаемых. Каждое из этих слагаемых должно, очевидно, представлять собой бесконечно малое приращение естественной переменной с соответствующим коэффициентом и знаком «плюс» или «минус», причем размерность слагаемого должна быть такая же, как и у потенциала (Дж). Эта последняя оговорка может служить наводящей идеей (и контролем) при поиске коэффициента.

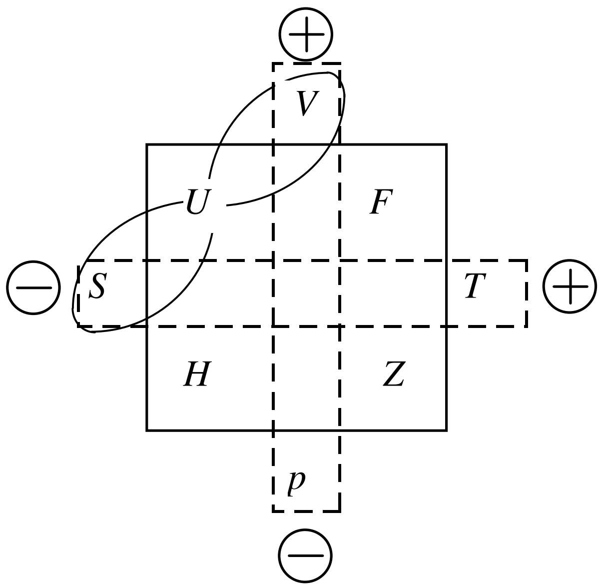

Рис. 37

«Технологию» применения правила поясним на конкретном примере потенциала $U(S,V)$. В правой части формулы для полного дифференциала dU должны быть слагаемые, содержащие сомножители dS и dV. Так мы снова приходим к «орбиталям» (рис. 37). Сомножителями перед бесконечно малыми dS и dV должны быть, как это следует из (4), соответственно, величины $+T$ и $-p$. Из соображений размерности ясно, что «претендовать» на роль сомножителей перед dS и dV могут только температура T и давление p ($[\mathrm{d}U]=[TdS]=[pdV]=$ Дж). Что касается знаков «плюс» или «минус» перед T и p, они предусмотрены «конструкцией» термодинамического квадрата (см. рис. 37). Ассоциация с крестом обусловлена сочетанием сомножителей в формуле для dU: $+T$ и dS дают одну «перекладину» креста, а $-p$ и dV – другую.

Пользуясь «правилом креста», запишем теперь всю четверку формул для полных дифференциалов:

$$\left.\begin{aligned} dU &= +TdS - pdV, \\ dH &= +TdS + Vdp, \\ dF &= -\ SdT - pdV, \\ dZ &= -\ SdT + Vdp. \end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

Мы получили, таким образом, формулы (4), (10), (16) и (22).

Четвертое правило: «Правило раздвоенного хвоста».

С его помощью можно представить естественные переменные одного потенциала как частные производные других («чужих») потенциалов. Поясним данный мнемонический «рецепт» на примере одной из четырех переменных – энтропии системы S.

Энтропия S входит в качестве «самостоятельного» сомножителя в формулы для полных дифференциалов $dF(T,V)$ и $dZ(T,p)$, причем в обоих случаях со знаком «минус», как это видно из (16) и (22). Значит, в соответствии с (1), величину $(-S)$ можно представить с помощью формул (16) и (22) как частную производную – либо потенциала $F(T,V)$, либо потенциала $Z(T,p)$:

$$\begin{cases} -S = \left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \\ -S = \left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_p. \end{cases} \tag{31}$$

Каждая из этих двух формул дает свой маршрут, которым связаны входящие в них четыре величины. Вот эти два маршрута (рис. 38): (–*S*), *T*, *Z*, *V* и (–*S*), *T*, *F*, *p*. Так мы приходим к еще одной «придуманной закономерности», основанной на ассоциации с «раздвоенным хвостом». Поскольку, как это видно из рис. 38, таких «хвостов» четыре и каждый из них «раздвоен», данное правило позволяет записать восемь различных формул, а именно:

$$\left.\begin{array}{l} \begin{cases} -p = \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \\ -p = \left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \end{cases} \\ \begin{cases} -S = \left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \\ -S = \left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_p, \end{cases} \\ \begin{cases} +T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \\ +T = \left(\dfrac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \end{cases} \\ \begin{cases} +V = \left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \\ +V = \left(\dfrac{\partial Z}{\partial p}\right)_T. \end{cases} \end{array}\right\} \tag{32}$$

(Фигурными скобками слева выделены пары формул относящихся к одному и тому же «раздвоенному хвосту».) С помощью правила «раздвоенного хвоста» мы записали, таким образом, соответственно формулы (7), (19), (18), (24), (6), (12), (13) и (25).

Пользуясь этим правилом, полезно помнить, для контроля, о правиле размерностей. Это позволит быстро и безошибочно выбрать в любом из восьми случаев одну из двух естественных переменных для частной производной данного термодинамического потенциала. Так, для размерностей величин в формулах (31) имеем:

$$[ST] = [F] = [Z] = \text{Дж},$$

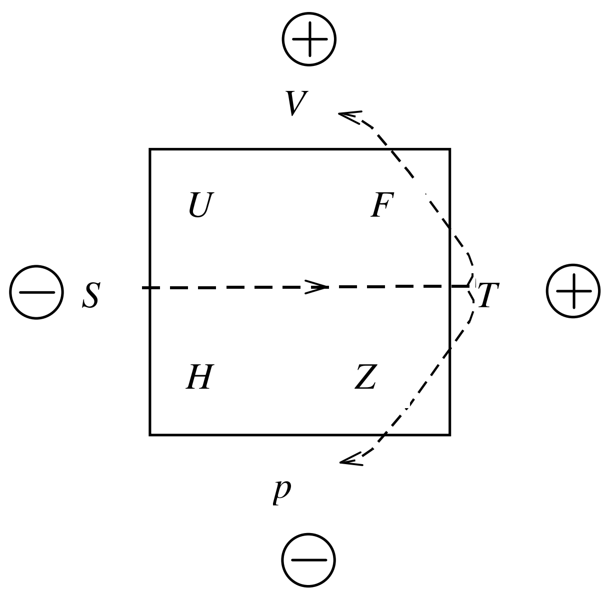

Рис. 38

откуда и видно, что при записи формулы для ($-S$) надо брать производную функции $F(T,V)$ или функции $Z(T, p)$ непременно по T (а не по V или p).

Впрочем, и эти премудрости можно свести к мнемонике: на конце «хвоста» находится та естественная переменная данного термодинамического потенциала, которая «молчит», превращаясь в постоянную. Именно она-то и фигурирует в индексе для соответствующей частной производной. Так обстоит, дело, например, в формулах (31). В индексе у частной производной в этих формулах фигурирует либо объем V, либо давление p – смотря по тому, какая из этих величин находится в конце выбранного «хвоста». С помощью рис. 38 (или рис. 35) нетрудно проследить за тем, что в конце каждого из восьми «хвостов» оказывается именно та переменная, которая находится в индексе у частной производной в соответствующей формуле.

Пятое правило: «Правило зигзага».

Это – последнее из обсуждаемых здесь мнемонических правил на тему термодинамического квадрата. С его помощью можно связать, в разных комбинациях, все четыре переменные – p, S, T и V, которые попарно выступают в роли естественных переменных термодинамических потенциалов. Сами потенциалы U, H, F и Z в итоговые формулы не входят. Что же касается формул, они являются следствием общего требования (2).

Поясним «правило зигзага» на примере термодинамического потенциала Гиббса $Z(T, p)$. Величины $(-S)$ и $(+V)$, входящие в формулу (22) для полного дифференциала $\mathrm{d}Z(T, p)$, образуют вместе с естественными переменными T и p маршрут (см. рис. 38): $(-S)$, p, $(+V)$, T. Именно в таком порядке нам необходимы «пункты» маршрута при написании формулы (26), когда формируются частные производные:

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

В этой «заготовке» остается только добавить очевидные индексы, и мы получим формулу (26). Если поменять местами левую и правую части в равенстве (26), то получим второй маршрут, эквивалентный первому (на рис. 39 он показан штриховой линией): (+V), T, (−S), p. Ему соответствует «заготовка», равнозначная предыдущей,

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

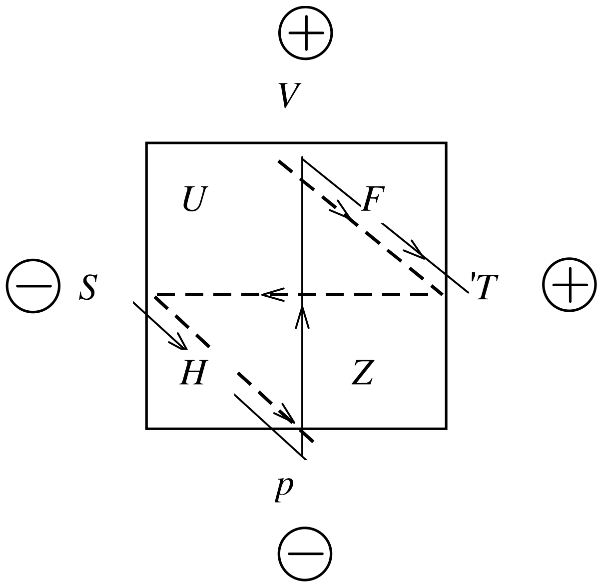

Рис. 39

Вот мы и получили два «зигзагообразных» маршрута, соответствующих одной формуле (26).

Применяя «правило зигзага», надо быть внимательным к знакам «плюс» и «минус» перед частными производными: эти знаки, указанные во всех четырех «пунктах» любого из маршрутов (см. рис. 39), надо «присуждать» только той переменной, которая оказывается в числителе.

Всего имеется, таким образом, восемь различных «зигзагов», которые попарно эквивалентны друг другу (как это было показано на примере двух «зигзагов», соответствующих потенциалу Z). А вот и формулы, которые получаются, если применить «правило зигзага» (это – так называемые термодинамические уравнения Максвелла):

$$
\left.
\begin{aligned}
+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V,\\
+\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p,\\
-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,\\
-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= +\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,\\
+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p &= +\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S,\\
+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T,\\
-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V &= +\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S,\\
-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T
\end{aligned}
\right\}
\qquad (33)
$$

Первые четыре формулы совпадают соответственно с (8), (14), (20) и (26). Четыре последних можно рассматривать как результат перестановки местами левых и правых частей в первых четырех формулах.

Как и любая другая мнемоника, изложенные выше «правила» – не более чем совокупность вспомогательных приемов. Правда, приемы эти дают большие преимущества тому, кто ими пользуется. Прежде всего – большой выигрыш во времени. Чтобы использовать термодинамический квадрат как подручное средство, вовсе не нужно иметь при себе «шпаргалку» с готовым квадратом: «инфузорство» легко запоминается, а вместе с ним нетрудно вспомнить и всю нехитрую рецептуру. Термодинамический квадрат, вместе с «правилами», связанными с ним, вносит элементы игры в сухую и строгую науку, а разве это не важно при серьезном знакомстве с нею?