1. *Шперун В.М., Фреїк Д.М., Прокопів В.В.* Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. -Івано-Франківськ: Плай, 2002.
2. *Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галущак М.О. та ін.* Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках A^{IV}-B^{VI}. -Івано-Франківськ: Плай, 2000.
3. *Prokopiv V.V., Fochuk P.M., Gorichok I.V., Vergak E.V.* // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. -2009. -**12**, № 13. -P. 412—416.
4. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. -М.: Наука, 1972.
5. *Вернер В.Д., Ничуговский Д.К.* // Физика тв. тела. -1973. -**15**. -С. 2012—2013.
6. *Медведев С.А.* Введение в технологию полупроводниковых материалов. -М.: Высш. шк., 1970.
7. *Сакалас А., Янушкявичюс З.* Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. -Вильнюс: Мокслас, 1988.
8. *Ганина Н.В., Шмугуров В.А., Фистуль В.И.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2004. -**5**, № 3. -С. 430—435.
9. *Кнунянц И.Л.* Химическая энциклопедия. В пяти томах. -М.: Советская энциклопедия, 1988.
10. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 02.08.2011

УДК 544 – 971: 544.31/.32

Г.А. Рудницька, Т.А. Каменська

СХЕМА ЗВ'ЯЗКУ МІЖ ХАРАКТЕРИСТИЧНИМИ ТЕРМОДИНАМІЧНИМИ ФУНКЦІЯМИ ТА ЇХ ЗМІННИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Запропоновано схему, в якій наочно і логічно поєднані всі характеристичні термодинамічні функції та їх незалежні змінні параметри. Ця схема надає можливість встановлювати математичний зв'язок між характеристичними функціями, визначати їх частинні похідні та повні диференціали, а також записувати інші рівняння, в які входять зазначені термодинамічні характеристики.

ВСТУП. Характеристичними, як відомо, називають такі термодинамічні функції стану системи, за допомогою яких і їх частинних похідних по відповідним незалежним змінним параметрам можна просто та в явному вигляді виражати решту термодинамічних властивостей системи (P, V, T, S та інші). До зазначених функцій належать усі термодинамічні потенціали, а саме: внутрішня енергія U, ентальпія H, енергія Гельмгольца F та енергія Гіббса G.

Поняття про характеристичні функції вперше було введено в термодинаміку Массьє в 1869 році [1]. Гіббс послідовно використав їх для вирішення низки важливих термодинамічних питань і тим самим започаткував метод характеристичних функцій дослідження термодинамічних систем. Характеристичні функції і зараз відіграють значну роль у теоретичних дослідженнях різноманітних проблем термодинаміки [1, 2].

Запропоновано декілька варіантів схем, які поєднують усі зазначені термодинамічні властивості, але вони характеризуються різним ступенем інформативності. За допомогою схеми, яку наведено в роботі [3], можна визначати лише співвідношення між характеристичними функціями. Конструкція, що представлена в посібнику [4], уможливлює встановлення тільки параметрів, які відповідають частинним похідним характеристичних функцій. І лише так звані мнемонічний [5, 6] або термодинамічний [7] квадрати дозволяють вирішувати питання щодо написання всіх основних формул термодинаміки. Проте, на нашу думку, вони є не дуже зручними для використання і доволі складними для розуміння взаємозв'язку між усіма термодинамічними характеристиками.

Мета роботи — віднайти більш просту і зручну, ніж мнемонічний квадрат, схему поєднання характеристичних функцій та їх змінних параметрів, яка б наочно відображала зв'язок між зазначеними функціями і дозволяла записувати найважливіші рівняння, які використовують у термодинамічному методі

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Раніше було зазначено, що характеристичними функціями термодинамічної системи є її внутрішня енергія U, ентальпія H, енергія Гельмгольца F та енергія Гіббса G.

Як відомо, внутрішня енергія є характеристичною функцією, якщо змінними є об'єм та ентропія [1—6]:

$$U = f(V, S)\ , \qquad (1)$$

а її частинні похідні по зазначеним змінним відповідно дорівнюють:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P\ . \qquad (2)$$

Ентальпія пов'язана з внутрішньою енергією співвідношенням

$$H = U + PV \qquad (3)$$

і, в свою чергу, являється характеристичною функцією системи, де змінними є тиск та ентропія:

$$H = f(P,S)\ . \qquad (4)$$

Частинні похідні ентальпії по кожному з її змінних параметрів виражають температуру та об'єм системи:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V\ . \qquad (5)$$

Енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал) визначається як

$$F = U - TS \qquad (6)$$

і являється явною характеристичною функцією незалежних змінних V і T:

$$F = f(V,T)\ . \qquad (7)$$

Частинні похідні енергії Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \qquad .(8)$$

є від'ємними, оскільки ентропія та тиск завжди додатні.

З рівнянь (3) і (6) випливає, що

$$H = F + TS + PV\ . \qquad (9)$$

Енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) є характеристичною функцією системи, якщо змінними є температура та тиск, а саме

$$G = f(P,T)\ . \qquad (10)$$

Частинні похідні G мають вигляд:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V\ . \qquad (11)$$

Враховуючи те, що

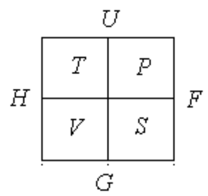
$$G = F + PV\ , \qquad (12)$$

$$H = G + TS\ , \qquad (13)$$

зв'язок між ентальпією і енергією Гельмгольца, що випливає з рівнянь (12) і (13), описується формулою, яка повністю збігається з виразом (9):

$$H = F + PV + TS\ . \qquad (14)$$

Найбільш вдалою моделлю поєднання всіх розглянутих термодинамічних властивостей системи з метою визначення на її основі головних термодинамічних рівнянь вважається мнемонічний квадрат, описаний у роботі [5]:



Згідно з цією схемою, незалежними змінними функції, символ якої позначає певну сторону квадрата, являються величини, що стоять у самому квадраті біля його протилежної сторони. Наприклад, незалежними змінними характеристичної функції U являються V і S, а функції H – P і S.

Зв'язок між характеристичними функціями за допомогою мнемонічного квадрату встановлюють, користуючись наступним правилом: будь-яка з функцій (U, H, F або G) дорівнює функції, що розташована біля сусідньої сторони квадрата, плюс добуток величин, розміщених по діагоналі, яка з'єднує кінці цих сторін. Причому добуток вважається додатним, якщо функція, до якої цей добуток додається, розташована праворуч від функції, для якої записується рівняння. У випадку, коли зазначена функція лежить ліворуч від тієї, що визначається, добуток буде від'ємним.

Мнемонічний квадрат надає можливість визначати і частинні похідні характеристичних функцій. Будь-яка з чотирьох величин, що стоять у квадраті (T, P, V і S), дорівнює частинній похідній одній з характеристичних функцій, які розташовані біля неї на сторонах квадрата, по параметру, що лежить на одній діагоналі з частинною похідною. Перед похідною ставлять знак "мінус", якщо величина, по якій береться похідна, лежить ліворуч від самої похідної. Наприклад, T — це частинна похідна від U і H по S зі знаком "плюс", тому що S лежить праворуч від T.

Неважко помітити, що використання мнемонічного квадрату для написання рівнянь, які об'єднують усі термодинамічні властивості, є не зовсім зручним і вельми громіздким.

Запропонована нами схема зв'язку між розглянутими характеристичними функціями та їх незалежними змінними параметрами має вигляд :

$$\begin{array}{ccccccccc} & \longrightarrow & TS & \longleftarrow & U & \longrightarrow & VP & \longleftarrow & \\ F & & & & & & & & H \\ & \longrightarrow & VP & \longleftarrow & G & \longrightarrow & TS & \longleftarrow & \end{array}$$

В основі схеми лежать, з одного боку, співвідношення (1), (4), (7) та (10), які вказують на незалежні змінні кожної з характеристичних функцій, і, з іншого боку, — рівняння (3), (6), (12) і (13), що описують математичний зв'язок між самими характеристичними функціями.

Кожна з характеристичних функцій у відповідності до рівнянь (1), (4), (7) та (10) являється явною функцією двох не- залежних змінних, які на схемі позначено у вигляді стрілок, що спрямовані у різні сторони від відповідної функції. У напрямку руху від F до H енергія системи, як це випливає з рівнянь (9) та (14) і того факту, що P, V, T та S додатні, збільшується. Таким чином, мінімальній енергії системи відповідає енергія Гельмгольца, а максимальній — ентальпія.

Для визначення виду рівняння зв'язку між сусідніми характеристичними функціями за допомогою запропонованої схеми потрібно до функції, що стоїть ліворуч, додати добуток незалежних змінних параметрів, які розташовано між цими функціями. Верхній ряд схеми дає такі співвідношення між сусідніми функціями:

$$U = F + TS \quad \text{і} \quad H = U + PV,$$

які тотожні рівнянням (6) і (3). У нижньому ряду маємо, відповідно:

$$G = F + PV \quad \text{і} \quad H = G + TS.$$

Ці рівняння збігаються з наведеними раніше формулами (12) та (13).

Якщо за допомогою схеми потрібно записати рівняння зв'язку між функціями, які не є сусідніми, наприклад, між U та G, то слід поводитись таким чином. Можна рухатись від U до G або за стрілкою годинника, або проти неї, додаючи (якщо напрям руху збігається з напрямом збільшення енергії системи) або віднімаючи (у випадку руху в бік зменшення енергії системи) відповідні добутки незалежних змінних, що розташовані між сусідніми характеристичними функціями. Приміром, рух від U до G за стрілкою годинника дає:

$$G = U + PV - TS\ ,$$

проти — такий самий вираз:

$$G = U - TS + PV\ .$$

Таким чином, запропонована схема наочно ілюструє зв'язок між усіма характеристичними функціями та їх незалежними змінними.

Крім того, запропонована схема дозволяє доволі просто і зручно знаходити частинні похідні кожної з характеристичних функцій. Аналізуючи схему, неважко помітити, що частинна похідна будь-якої характеристичної функції по певному змінному параметру при фіксованому значенні другої змінної цієї функції відповідає змінному параметру сусідньої функції, який спрямований назустріч тому, по якому визначається частинна похідна. Знак частинної похідної визначається за напрямом стрілки, якою цей параметр позначено. Якщо напрям стрілки збігається з напрямом збільшення енергії системи, то параметр, що відповідає частинній похідній характеристичної функції, має знак "плюс" і навпаки. Наприклад, частинна похідна енергії Гіббса по змінному тиску за сталої температури дорівнює V зі знаком "плюс", оскільки стрілка біля об'єму спрямована в бік зростання енергії системи, тобто

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V\ .$$

Проте частинна похідна енергії Гіббса по температурі за сталого тиску відповідає S зі знаком "мінус", тому що стрілка біля ентропії у схемі спрямована у бік зменшення енергії системи. Отже,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S\ .$$

Отримані за допомогою схеми вирази для частинних похідних енергії Гіббса повністю збігаються з рівняннями (11).

Для ентальпії за схемою маємо:

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

що є тотожним виразам (5). Так само можна записати частинні похідні й для F і U.

Отже, схема, яку наведено вище, надає можливість одразу наочно визначати знаки частинних похідних усіх характеристичних функцій. Дві з них, а саме: внутрішня енергія U та енергія Гіббса G мають частинні похідні різних знаків, що співпадає з рівняннями (2) і (11). У ентальпії H, як показано вище, обидві частинні похідні додатні (див. також рівняння (5)), а у енергії Гельмгольца F — навпаки, обидві від'ємні, як і в формулах (8).

За допомогою запропонованої схеми можна також виражати повні диференціали характеристичних функцій. Відомо [1—6], що

$$dU = TdS - PdV \; ; \tag{15}$$

$$dH = TdS + VdP \; ; \tag{16}$$

$$dF = -SdT - PdV \; ; \tag{17}$$

$$dG = -SdT + VdP \; . \tag{18}$$

Як випливає зі схеми, повний диференціал певної характеристичної функції дорівнює алгебраїчній сумі добутків диференціалів її змінних і змінних параметрів сусідніх функцій, що розташовані поряд з відповідними змінними досліджуваної функції. При цьому знаки добутків визначаються напрямом стрілок, які позначають змінні саме сусідніх функцій. Наприклад, незалежними змінними ентальпії являються P і S. У схемі P, що зв'язаний з ентальпією, розташований поряд з параметром V, який позначено стрілкою у напрямку зростання енергії системи. Тому перший доданок у виразі повного диференціалу dH буде мати вигляд VdP зі знаком “плюс”. Друга змінна ентальпії S у схемі стоїть біля параметра T, який також позначено стрілкою, що вказує на напрям збільшення енергії системи. Отже, другий доданок повного диференціалу ентальпії TdS теж є додатним. Таким чином, отриманий за допомогою схеми вираз для dH має вигляд:

$$dH = TdS + VdP \; ,$$

який повністю відповідає рівнянню (16).

Ще один приклад. Для написання рівняння повного диференціалу енергії Гіббса потрібно зробити наступне: диференціал змінної P помножити на V, а диференціал змінної T — на ($-S$) і скласти ці доданки. Отримаємо вираз

$$dG = -SdT + VdP \; ,$$

що є тотожним співвідношенню (18). Так само за допомогою схеми можна записати рівняння повних диференціалів характеристичних функцій U і F (див. рівняння (15) і (16)).

Не наводячи прикладів, зауважимо, що запропонована схема дає можливість записувати також і відомі рівняння Гіббса—Гельмгольца [1—7].

З наведеного вище випливає, що можливості описаної схеми не поступаються можливостям мнемонічного квадрату. Натомість, вона на відміну від мнемонічного квадрату, є, на нашу думку, більш зручною і простою у використанні.

ВИСНОВКИ. Таким чином, запропонована у статті схема логічно і наочно відображує математичний зв'язок між усіма характеристичними термодинамічними функціями та їх незалежними змінними і надає можливість визначати параметри, які відповідають частинним похідним цих характеристичних функцій, записувати рівняння їх повних диференціалів та решту основних термодинамічних співвідношень.

РЕЗЮМЕ. Предложена схема, где наглядно и логично объединены все характеристические термодинамические функции и их независимые переменные параметры. Эта схема позволяет устанавливать математическую связь между характеристическими функциями, определять их частные производные и полные дифференциалы, а также записывать другие уравнения, в которые входят указанные термодинамические характеристики.

SUMMARY. The scheme which logically combines all characteristic thermodynamic functions and their variable parameters has been proposed. This scheme enables to describe the mathematical relation between the characteristic functions, allows to determine their partial derivatives, complete differential and to write other equations with these thermodynamic characteristics.

1. *Сычов В.В*. Дифференциальные уравнения термодинамики. -М.: Наука, 1981.
2. *Базаров И.П*. Термодинамика. -М.: Высш. шк., 1991.
3. *Киреев В.А*. Краткий курс физической химии: Учебн. пособие. -М.: Химия, 1978.
4. *Еремин Е.Н*. Основы химической термодинамики: Учебн. пособие. -М.: Высш. шк., 1978.
5. *Радченко И.В*. Молекулярная физика. -М.: Наука, 1965.
6. *Глазов В.М*. Основы физической химии: Учебн. пособие. -М.: Высш. шк., 1981.
7. *Николаев В.И*. // Физическое образование в вузах. -1999. -**5**, № 2. -С. 40—61.

Національний технічний університет України “КПІ”, Київ

Надійшла 15.04.2011