

#### 4.1. Характеристические функции.

Обобщая аналитические выражения первого и второго законов термодинамики, можно записать

$$TdS = dU + pdV \quad (4.1)$$

$$TdS = dH - Vdp \quad (4.2)$$

Эти выражения включают только функции состояния и носят названия *термодинамических тождеств*. Они используются для установления связи между термодинамическими свойствами систем, взаимодействующих с окружающей средой различными способами, характеризуемыми указанием независимых переменных.

Для каждой пары независимых переменных существует свой вид аналитического выражения, позволяющего наиболее полно выразить термодинамические свойства системы, называемый *характеристической функцией*.

Функция является характеристической, если ее самой, соответствующих ей независимых переменных и ее частных производных разных порядков по этим независимым переменным достаточно для того, чтобы в явном виде выразить любое термодинамическое свойство системы (вещества). Здесь будут рассмотрены только две характеристические функции, наиболее часто используемые в инженерных расчетах.

Введем новую величину, называемую *функцией Гельмгольца или энергией Гельмгольца*

$$A = U - TS \quad (4.3)$$

Подставив ее дифференциал в (4.1), получим

$$dA = -SdT - pdV \quad (4.4)$$

откуда видно, что энергия Гельмгольца является характеристической функцией при независимых переменных температуре и объеме. Термодинамические свойства системы при этом выражаются как

$$p = -(\partial A / \partial V)_T \quad (4.5)$$

$$S = -(\partial A / \partial T)_V \quad (4.6)$$

$$U = A - T(\partial A / \partial T)_V \quad (4.7)$$

$$H = A - T(\partial A / \partial T)_V - V(\partial A / \partial V)_T \quad (4.8)$$

$$C_V = -T(\partial^2 A / \partial T^2)_V \quad (4.9)$$

Для других независимых переменных введем еще одну новую величину – *функцию Гиббса или энергию Гиббса*

$$G = H - TS \quad (4.10)$$

Подстановка ее дифференциала в (4.2) дает

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.11)$$

и можно видеть, что энергия Гиббса является характеристической функцией при независимых переменных температуре и давлении. Выражения для термодинамических свойств системы при этом получают вид

$$V = (\partial G / \partial p)_T \quad (4.12)$$

$$S = -(\partial G / \partial T)_p \quad (4.13)$$

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_p \quad (4.14)$$

$$U = G - T(\partial G / \partial T)_p - p(\partial G / \partial p)_T \quad (4.15)$$

$$C_p = -(\partial^2 G / \partial T^2)_p \quad (4.16)$$

Рассмотренные здесь энергии Гельмгольца и Гиббса нашли широкое применение при анализе процессов в реальных газах, особенно сопровождающихся химическими превращениями, так как в качестве независимых переменных наиболее часто используются удобные пары параметров  $-T, V$  и  $T, p$ . Уравнения (4.7) и (4.14) получили название уравнений Гиббса – Гельмгольца. Удельная энергия Гиббса имеет название *химического потенциала*

$$g = h - Ts, \quad (4.17)$$

так как необходима для анализа фазового и химического равновесия. В технической термодинамике в настоящее время принято сведения о термодинамических свойствах реальных газов представлять в виде одной из характеристических функций, что создает удобства при составлении вычислительных ЭВМ – программ.