

1.4. Функции состояния.

При изучении изменения свойств системы в процессе используется *метод функций*. Различают функции состояния и функции перехода (процесса).

Функции состояния – функции независимых параметров, определяющих равновесное состояние термодинамической системы, т.е. это величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент. Изменение термодинамических функций состояния в процессе перехода от начального состояния (1) до конечного состояния (2) не зависит от пути (характера процесса), а определяется только разностью значений данной функции в конечном и начальном состоянии.

Например, давление газа – однозначная функция объема и температуры. В то же время работа может зависеть от пути перехода системы в конечное состояние, поэтому она является функцией процесса, а не состояния.

Другими словами, если Φ – функция состояния, то

$$\int_{(1-2)} d\Phi = \int_1^2 d\Phi = \Phi_2 - \Phi_1.$$

Функциями состояния являются внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и др. *Поскольку изменение функции состояния не зависит от пути перехода, то бесконечно малое изменение функции состояния является полным дифференциалом.*

Полный дифференциал функции нескольких переменных $Z = Z(x_1, x_2, \dots, x_k)$ равен

$$dZ = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i} dx_i. \quad (1.1)$$

Термодинамические функции чаще рассматриваются как функции двух переменных $Z = Z(x, y)$ и их дифференциал записывается в форме

$$dZ = Mdx + Ndy \quad (1.2)$$

При рассмотрении соотношений вида (1.2) самым важным будет установить, является ли полным дифференциал функции Z .

Если dZ – полный дифференциал, то величина изменения функции Z при переходе из состояния (1) в состояние (2) равно разности значений функции Z в этих состояниях:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1.$$

Если dZ не является полным дифференциалом, то величина изменения функции Z при переходе из состояния (1) в состояние (2) будет различной в зависимости от того, по какому пути осуществляется переход. *Функции,*

величина изменения которых зависит от пути процесса, называются функциями процесса (теплота, работа).

Далее, если $dZ = Mdx + Ndy$ является полным дифференциалом, то

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \text{ и } N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x.$$

Тогда в соответствии с теоремой Бернули-Эйлера для функции $Z = Z(x,y)$ значение ее второй производной не зависит от порядка дифференцирования

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x}. \quad (1.3)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (1.4)$$

Таким образом, если для дифференциального соотношения типа (1.2) выполняется соотношение (1.4), то дифференциал dZ является полным дифференциалом, а функция Z является функцией состояния.

Если же условие (1.4) не выполняется, то в уравнении (1.2) dZ не является полным дифференциалом, а функция Z будет функцией процесса. Следует иметь в виду, что для дифференциала функции процесса dZ можно найти такую функцию $\lambda(x,y)$, умножением на которую дифференциал функции процесса dZ превращается в полный дифференциал функции состояния $R(x,y)$:

$$dZ \cdot \lambda(x,y) = dR(x,y).$$

Такую функцию $\lambda(x,y)$ называют *интегрирующим множителем*. (Например, величина $1/T$ является интегрирующим множителем для dQ , где Q – теплота (функция процесса), а $dS = dQ/T$ – полный дифференциал функции состояния энтропии).

Следует отметить также, что Z является функцией состояния, если в круговом (циклическом) процессе ее изменение равно нулю:

$$\Delta Z = \oint \delta Z = 0.$$