Интегрирование Фундаментального уравнения Гиббса.

Дифференциальная форма Фундаментального уравнения

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \qquad (1)$$

обычно переводится в интегральную форму

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i n_i \qquad (2)$$

с помощью теоремы Эйлера (см. лекцию 5).

Приходит в голову, однако, что переход от (1) к (2) можно провести с помощью интегрирования.

Это, действительно, так. Посмотрим, как выполняется подобное интегрирование. По определению, U является однородной функцией S, V и всех n_i , т.е.

$$U = f(S, V, n_1, ...n_i); \quad \alpha U = f(\alpha S, \alpha V, \alpha n_1, ...\alpha n_i) \qquad (3)$$

для любого α. Из соотношения (3) следует, что для любого α

$$\alpha U^0 = f(\alpha \cdot 0, \alpha \cdot 0, \alpha \cdot 0, ...\alpha \cdot 0) = f(0,0,0,........0) = U^0 \qquad (4)$$

и, следовательно, внутренняя энергия при нулевых значениях переменных должна равняться нулю

$$\alpha U^0 = U^0, \ \ U^0 = 0. \qquad (5)$$

Проведем теперь интегрирование (1) и ограничимся для простоты случаем двух переменных

$$dU = TdS - pdV$$

Проинтегрируем это уравнение от точки S=0, V=0 до точки S_1, V_1 (см. рис.1).

U является функцией состояния, поэтому интеграл не будет зависеть от пути интегрирования. Проведем интегрирование вдоль линии

$$S = \beta V, \ \ \beta = \frac{S_1}{V_1} \qquad (6)$$

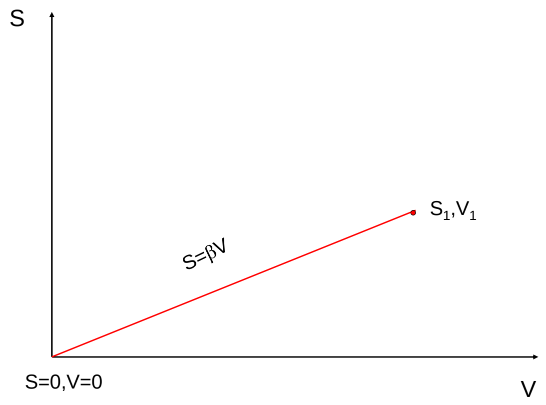

Рис. 1. Путь интегрирования на плоскости S-V.

Для любых точек на этой линии U является функцией одной переменной, V,

$$U(S,V)=U(\beta V,V);$$

и, одновременно, U является однородной функцией, поэтому

$$\frac{d\alpha U}{d\alpha V}=\frac{\alpha dU}{\alpha dV}=\frac{dU}{dV}=const,\quad U=const\times V \tag{7}$$

Следовательно

$$U(S_1,V_1)-U(0,0)=U(S_1,V_1)=$$

$$=\int_0^{V_1}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s dV+\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \frac{dS}{dV}dV\right\}=\int_0^{V_1}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s+\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \beta\right\}dV=$$

$$=\int_0^{V_1} const\, dV=\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s+\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \beta\right\}\int_0^{V_1} dV=\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s+\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \beta\right\}V_1=$$

$$\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s V_1+\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S_1\right\}=TS_1-pV_1$$

Итак, соотношение (1) преобразовано в (2) путем интегрирования. Однако, подобное интегрирование возможно только для однородных функций. Свойства однородной функции (5),(7) использовались в нашем выводе.

Переход из (1) в (2) для произвольной функции невозможен !