как функция естественных независимых переменных, то термодинамические свойства системы определены полностью. Если же она задана как функция другого набора независимых переменных, то для определения всех термодинамических свойств этого недостаточно. [Для примера можно сравнить два случая, когда заданы функции $U(S, V)$ и $U(T, V)$.] В табл. 2 приведены основные термодинамические функции для однородной системы, их естественные переменные и полные дифференциалы.

Поверхности, изображающие некоторые термодинамические функции для твердого натрия, приведены на фиг. 47а — 47г.

§ 2. Преобразование Лежандра

В общем случае термодинамическая функция L естественных независимых переменных $x, y, z, \ldots$ имеет следующий полный дифференциал (пфаффова форма):

$$dL = X dx + Y dy + Z dz + \ldots . \tag{3.10}$$

Здесь $X, Y, Z, \ldots$ — функции переменных $x, y, z, \ldots$. *Преобразованием Лежандра* называется следующее преобразование функции L и независимых переменных:

$$\begin{gathered} L \to \bar{L} = L - Xx, \\ x, y, z, \ldots \to X, y, z, \ldots , \end{gathered} \tag{3.11}$$

тогда

$$d\bar{L} = -x dX + Y dy + Z dz + \ldots .$$

Различные термодинамические функции, приведенные в таблице, получаются с помощью соответствующих преобразований Лежандра из функций U или S. Кроме функций, приведенных в табл. 2, существует большое количество других разнообразных термодинамических функций, которые можно получить, например, из внутренней энергии $U(S, V, x_1, x_2, \ldots, N_1, N_2, \ldots)$, осуществляя последовательно преобразования Лежандра по переменным x_1, $x_2, \ldots, X_1, X_2, \ldots$. Эти переменные могут представлять собой напряженность электрического поля, напряженность магнитного поля, натяжение и т. д. Поэтому довольно трудно подобрать подходящее название каждой такой термодинамической функции.

§ 3. Уравнение Гиббса — Дюгема

Уравнение Гиббса — Дюгема имеет вид

$$S\,dT - V\,dp + \sum_j N_j\,d\mu_j = 0. \tag{3.12}$$

Здесь в явном виде рассматривается лишь работа, связанная с изменением давления. Поскольку числа частиц N_1, N_2, ..., от которых зависит потенциал Гиббса, являются экстенсивными переменными, то, как легко видеть,

$$G(T, p, \alpha N_1, \alpha N_2, \ldots) = \alpha G(T, p, N_1, N_2, \ldots).$$

Дифференцируя это соотношение по α и полагая $\alpha = 1$, получаем [1])

$$\sum_j N_j \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,\,p,\,N'} = G \text{ (уравнение Эйлера).}$$

Но так как в соответствии с (3.4)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,\,p,\,N'_j} = \mu_j,$$

можно записать

$$G = \sum_j N_j \mu_j \left(= \sum n_j \overline{G}_j\right). \qquad (3.13)$$

Подставляя этот результат в выражение (3.4) для dG, получаем (3.12).

§ 4. Определение термодинамических величин и термодинамические соотношения

1. *Теплоемкость, удельная теплоемкость.* С помощью соотношений (1.10) и (2.12) имеем:

теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \qquad (3.14\text{а})$$

теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \qquad (3.14\text{б})$$

2. *Первые производные термодинамических функций.* Из (3.1) — (3.9) имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\,N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,\,V,\,N'_j} = \mu_j, \qquad (3.15)$$ [2])

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\,N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U,\,V,\,N'_j} = -\frac{\mu_j}{T}, \qquad (3.16)$$

---

[1]) Через N'_j обозначена совокупность чисел N_i, $i = 1, 2, \ldots$, при $i \neq j$.

[2]) Индекс N при производной обозначает дифференцирование, при котором все N_1, N_2, ... остаются постоянными.