

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

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

Дифференцируя это соотношение по α и полагая $\alpha = 1$, получаем¹⁾

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

Но так как в соответствии с (3.4)

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

можно записать

$$G = \sum_j N_j \mu_j (= \sum_j n_j \bar{G}_j). \quad (3.13)$$

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

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

теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (3.14b)$$

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

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

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

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

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

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T, V, N'_j} = \mu_j, \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T, P, N'_j} = \mu_j. \quad (3.18)$$

Производных от других термодинамических функций мы не приводим.

3. *Удельные молярные величины.* В многокомпонентной системе с компонентами $j=1, 2, \dots$ соотношение

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_j} = \bar{\Phi}_j \quad (3.19)$$

определяет удельную молярную величину; здесь n_j — число молей j -го компонента, а Φ — некоторая экстенсивная переменная. Например,

$$\bar{U}_j = \frac{\partial U}{\partial n_j} \quad (\text{удельная молярная энергия}),$$

$$\bar{H}_j = \frac{\partial H}{\partial n_j} \quad (\text{удельная молярная энтальпия}),$$

$$\bar{S}_j = \frac{\partial S}{\partial n_j} \quad (\text{удельная молярная энтропия}),$$

$$\bar{V}_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j}\right)_P \quad (\text{удельный молярный объем}),$$

$$\bar{G}_j = \frac{\partial G}{\partial n_j} \quad (\text{удельный молярный термодинамический потенциал}).$$

В частности, \bar{G}_j есть не что иное, как химический потенциал на 1 моль¹).

4. *Теоремы взаимности (соотношения Максвелла).* Если выражение (3.10) является полным дифференциалом, то

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad \text{и т. д.} \quad (3.20)$$

Эти соотношения являются условием того, что левая часть уравнения (3.10) представляет собой точный полный дифференциал (условие интегрируемости, или условие существования функции L). Легко написать уравнения, соответствующие условию (3.20), для дифференциалов (3.1) — (3.9). Конечно, не все эти условия, называемые *соотношениями Максвелла*, являются независимыми (см. замечание к примеру 2). Из соотношений (3.17) и (3.18) имеем,

¹) В связи с этим существуют различные наименования величины \bar{G}_j — удельная молярная свободная энергия, свободная энергия Гиббса на 1 моль, (молярная свободная энергия и т. д.).

например,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, N}, \quad (3.21a)$$

а из (3.7) —

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N} = -\frac{\partial}{\partial(1/T)}\left(\frac{p}{T}\right)_{V, N} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N} - p. \quad (3.21b)$$

Некоторые из этих соотношений мы уже получали в примерах и задачах гл. 2, однако в этой главе мы исследуем их более систематически.

5. *Соотношения, получаемые преобразованием переменных.* Термодинамические функции и получаемые из них термодинамические величины не всегда рассматриваются как функции своих естественных переменных. В термодинамике часто бывает необходимо производить ту или иную замену независимых переменных и выводить соотношения между различными производными. При этом часто используется формула (1.23)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial y)_x}{(\partial z/\partial x)_y}, \quad (3.22a)$$

или в более удобном для запоминания виде

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (3.22b)$$

При преобразовании переменных удобно использовать якобианы

$$\frac{\partial(u, v, \dots)}{\partial(x, y, \dots)} = \frac{\partial(u, v, \dots)/\partial(\xi, \eta, \dots)}{\partial(x, y, \dots)/\partial(\xi, \eta, \dots)}, \quad (3.23)$$

в частности,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y, z, \dots} = \frac{\partial(u, y, z, \dots)}{\partial(x, y, z, \dots)}. \quad (3.24)$$

§ 5. Третий закон термодинамики (теорема Нернста — Планка)

Энтропия химически однородного тела конечной плотности при стремлении температуры к абсолютному нулю стремится к предельному значению, не зависящему от давления, плотности или фазы. Удобно поэтому принимать состояние при 0°K за некоторое начальное состояние [см. соотношение (2.11)] и считать, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \equiv 0. \quad (3.25)$$

Тогда энтропия произвольного состояния определяется однозначным образом. Найденную таким образом энтропию называют иногда абсолютной энтропией.