

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° К 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.

Из этой теоремы можно вывести несколько важных следствий. *то-первых, никакими способами нельзя достичь абсолютного нуля Температуры* (недостижимость абсолютного нуля) и, во-вторых, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и некоторые другие аналогичные величины должны стремиться к нулю при температуре, стремящейся к нулю. Теорема Нернста — Планка имеет большое значение для изучения химических реакций (см. гл. 4, § 15).

Если говорить об истории вопроса, то эта теорема была выведена из целого ряда экспериментальных фактов и поэтому представляет собой, как и другие законы термодинамики, эмпирически установленный принцип. Вместе с нулевым, первым и вторым законами он образует систему основных аксиом, на которых покоится логическая схема термодинамики.

С точки зрения статистической механики, в которой используется атомистический подход, третий закон является следствием квантовомеханической природы микроскопического движения материи.

## § 6. Равновесие двух систем

Если две системы  $A$  и  $B$  находятся в термодинамическом контакте, то в зависимости от природы контакта возможны следующие условия равновесия:

1) механическое взаимодействие (механическое равновесие):

$$p_A = p_B \text{ и т. д. } ^1); \quad (3.26a)$$

2) тепловое взаимодействие (тепловой обмен):  $T_A = T_B$ ; (3.26б)

3) материальное взаимодействие (обмен частицами вещества):

$$\mu_j^A = \mu_j^B. \quad (3.26в)$$

**Доказательство.** Если мы рассматриваем изолированную систему, то условие равновесия для составной системы имеет вид (см. гл. 2, § 10)

$$S_A + S_B = \max. \quad (3.27)$$

Поскольку система  $A + B$  является изолированной, имеем также дополнительные условия

$$U_A + U_B = \text{const}, \quad V_A + V_B = \text{const}, \quad N_j^A + N_j^B = \text{const}, \\ j = 1, 2, \dots$$

<sup>1)</sup> В случае неплоской границы и отличного от нуля поверхностного натяжения давление не будет одинаковым. Подобные случаи здесь не рассматриваются (см. гл. 4, § 3).