

$\epsilon\nu\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\epsilon\upsilon$ (нагреваться, sich erwärmen) и означающий теплосодержание (Wärmeinhalt). Гиббс называл эту величину тепловой функцией (при постоянном давлении). Название «свободная энергия» обязано своим происхождением Гельмгольцу (1882); оно используется для обозначения той части внутренней энергии, которая может быть преобразована в работу, как видно из уравнения $dF = d'A$ для изотермического квазистатического процесса. Остаточная часть TS внутренней энергии $U = F + TS$ раньше часто называли связанной энергией (gebundene Energie), однако теперь это не принято. Свободная энергия Гиббса (для постоянного давления) была введена Гиббсом; немецкие ученые часто называют ее свободной энтальпией (die freie Enthalpie). Таким образом, термодинамические функции часто имеют различные названия на немецком и английском языках¹⁾.

Что касается уравнения состояния, то Каммерлинг Оннес назвал уравнение $p = p(T, V)$ термическим уравнением состояния (thermische Zustandsgleichung), а уравнение $U = U(S, V)$ калорическим уравнением состояния (Kalorische Zustandsgleichung). Планк же (1908) назвал последнее каноническим уравнением состояния (kanonische Zustandsgleichung).

ПРИМЕРЫ

1. Доказать справедливость следующих двух положений, поясняющих физический смысл понятия энтальпии:

а) Энтальпия системы равна сумме внутренних энергий системы и источника работы, который оказывает на систему давление $p^{(e)}$, равное однородному давлению p внутри системы.

б) Если изменение состояния системы происходит при постоянном давлении $p^{(e)}$, причем как до, так и после перехода она находится в состоянии теплового равновесия, то поглощенное системой количество тепла равно возрастанию энтальпии независимо от того, является ли изменение обратимым или необратимым.

РЕШЕНИЕ

а) Рассмотрим цилиндр с площадью поперечного сечения σ , показанный на фиг. 51. На невесомый поршень помещен груз, так что внешнее давление $p^{(e)}$, обусловленное грузом, равно внутреннему давлению газа. Это давление определяется соотношением

$$p = p^{(e)} = \frac{Mg}{\sigma}, \quad (1)$$

где g — ускорение силы тяжести, а M — масса груза. Если поршень находится на высоте z , то занимаемый газом объем равен $V = \sigma z$. Источником внешних сил будем считать груз, помещенный на поршень, а также добавочный груз, находящийся на фиксированном уровне вне цилиндра. Считая этот уровень нулевым, мы можем записать потенциальную энергию груза, помещенного на поршень, в виде $U_e = Mgz$. (На самом деле эта энергия пред-

¹⁾ См. примечания на стр. 143.— *Прим. ред.*

ставляет собой энергию сложной системы, состоящей из грузов и Земли, однако поскольку мы неявно признаем неизменность состояния Земли, то имеем право называть величину U_e энергией грузов.)

Рассмотрим далее изменение внутренней энергии U^* полной системы, состоящей из газа и грузов. Обозначая внутреннюю энергию газа через U , запишем при учете соотношения (1)

$$dU^* = dU + dU_e = dU + d(Mgz) = dU + d(p\sigma z) = d(U + pV),$$

или $dU^* = dH$. С точностью до произвольной постоянной мы можем положить $U^* = H$. Перенесем некоторый добавочный вес dM с нулевого уровня на поршень; при этом производимая нашими руками работа $dMg(z + dz) = dMgz$ (в пренебрежении членами второго порядка малости вида $dM dz$) равна $V dp$. В выражении

$$dU^* = dU + p dV + V dp$$

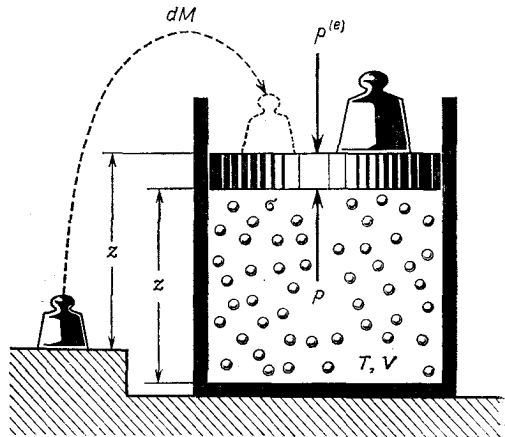
первый член dU представляет собой изменение внутренней энергии газа, а член $p dV$ (обусловленный изменением высоты поршня) вместе с членом $V dp$ составляет изменение энергии источника внешних сил. Заметим, что по предположению давление газа p

все время находится в равновесии с внешним давлением $p^{(e)}$, а потому переменные (M и z), описывающие состояние внешнего источника чисто механической работы, однозначно определяют переменными состояниями термодинамической системы (газа).

б) В соответствии с первым законом для перехода из одного равновесного состояния 1 в другое равновесное состояние 2 при постоянном давлении $p^{(e)}$, имеем

$$U_2 - U_1 = Q + A = Q - p^{(e)} (V_2 - V_1).$$

При этом предполагается, что не происходит никакого обмена работой с окружением, за исключением обмена, связанного с изменением объема. [Даже в том случае, когда давление в системе p не все время сохраняется равным $p^{(e)}$, выражение для работы $A = - p^{(e)} (V_2 - V_1)$ остается справедливым.] Поскольку $p^{(e)} =$



Ф и г. 51.

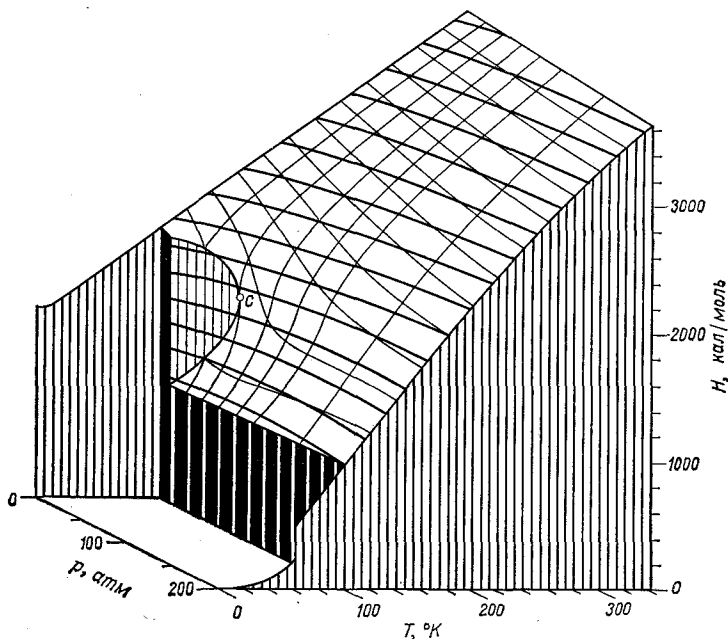
$= p$ как в состоянии 1, так и в состоянии 2, то, очевидно,

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = Q.$$

Именно по этой причине H называют *тепловой функцией*.

Хотя в качестве примера были рассмотрены газы, однако доказательство носит весьма общий характер. Источник работы может быть иным.

З а м е ч а н и е. На фиг. 52 представлен трехмерный график энтальпии $H(p, T)$ для воздуха. Здесь C — критическая точка,



Ф и г. 52. Энтальпия воздуха.

$(\partial H/\partial T)_p = C_p$ — теплоемкость при постоянном давлении. Что такое $(\partial H/\partial p)_T$?

2. Показать, что справедливо следующее соотношение между внутренней энергией U , энтропией S , объемом V , температурой T , давлением p и теплоемкостью при постоянном объеме C_V :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N} + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N} = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, N}.$$

РЕШЕНИЕ

Первое равенство уже было доказано выше [см. соотношение (3.21б), а также гл. 2, примеры 2 и 4 и задача 15]. Для доказательства второго равенства преобразуем левую часть соотношения Максвелла (3.21а), $(\partial S/\partial V)_{T,N} = (\partial p/\partial T)_{V,N}$. Используя (3.22б), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} = -1.$$

Но в соответствии с (3.14а) $(\partial S/\partial T)_{V,N} = C_V/T$, так что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} \frac{C_V}{T}.$$

З а м е ч а н и е. Первое равенство было выведено выше с помощью соотношения (3.7). Его, однако, можно получить и из других уравнений, причем в этом случае задача сводится к замене переменных в соотношении Максвелла. Это означает, что не все соотношения Максвелла являются независимыми. Так, в гл. 2, пример 2, мы исходили из уравнения (3.6). Другое доказательство приведено в решении задачи 5.

3. Показать, что уравнение состояния $p = f(T, V)$ определяет зависимость теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T, p)$ от давления и зависимость теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T, V)$ от объема V . Для частного случая, когда уравнение состояния задано в виде разложения $pV = A(T) + B(T)p + C^*(T)p^2 + \dots$, получить соответствующее разложение для теплоемкости, используя температурную зависимость коэффициентов A, B, C^*, \dots .

Показать далее, что для газа, для которого справедливо уравнение состояния типа идеального газа, выполняется соотношение $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$. Показать, что если известно уравнение состояния, то температурную зависимость C_p можно получить из температурной зависимости C_V (или наоборот).

РЕШЕНИЕ

Как показано в решении задачи 17, справедливы соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p,$$

так что

$$C_p(T, p) = C_p(T, p_0) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp. \quad (1)$$

Второй член в этом выражении можно вычислить с помощью уравнения состояния. В частности, если

$$pV = A(T) + B(T)p + C^*(T)p^2 + \dots, \quad (2)$$

то имеем

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = A''(T)p^{-1} + B''(T) + C^{*''}(T)p + \dots$$

и, следовательно,

$$C_p(T, p) = C_p(T, p_0) - T \left[A''(T) \ln \frac{p}{p_0} + B''(T)(p - p_0) + \frac{1}{2} C^{*''}(T)(p^2 - p_0^2) + \dots \right], \quad (3)$$

где $C_p(T, p_0)$ представляет собой экспериментальное значение теплоемкости при давлении p_0 . В случае идеального газа $A \sim T$, а $B = C = \dots = 0$, так что $(\partial^2 V / \partial T^2)_p = 0$. Следовательно, получаем $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$.

Аналогичным образом имеем для C_V

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V,$$

так что

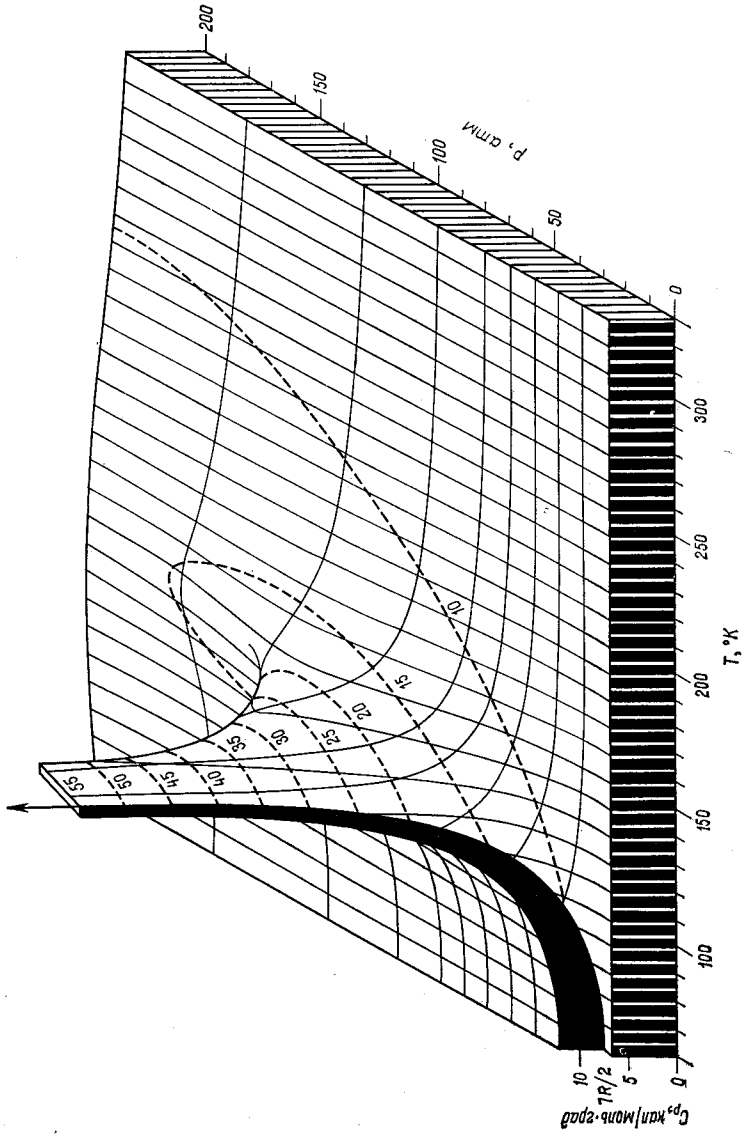
$$C_V(T, V) = C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV, \quad (4)$$

где V_0 — произвольно выбранный фиксированный объем. В этом случае удобно пользоваться следующим вириальным разложением уравнения состояния:

$$pV = A(T) + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (5)$$

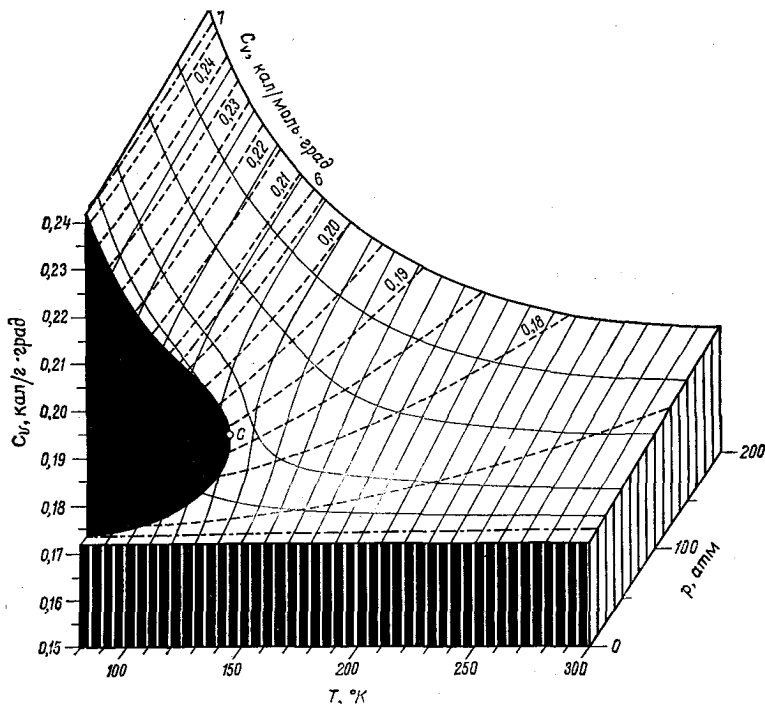
Используя это выражение, читатель может написать разложение для C_V .

Чтобы получить C_p из C_V или наоборот, можно использовать решение задачи 17, п. «а» из гл. 2. Можно также действовать другим способом и провести вычисления, аналогичные выполненным в (3.39), а именно



Ф и г. 53а. Молярная удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении.

$$\begin{aligned}
 C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = T \frac{\partial(S, p)/\partial(T, V)}{\partial(T, p)/\partial(T, V)} = \\
 &= T \frac{(\partial S/\partial T)_V (\partial p/\partial V)_T - (\partial p/\partial T)_V (\partial S/\partial V)_T}{(\partial p/\partial V)_T} = \\
 &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T} \right] = C_V - T \frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}. \quad (6)
 \end{aligned}$$



Ф и г. 536. Молярная удельная теплоемкость воздуха при постоянном объеме.

Здесь мы использовали соотношение Максвелла $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$. Аналогичным образом

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)/\partial(T, p)}{\partial(T, V)/\partial(T, p)} = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} \right] = \\
 &= C_p + T \frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Величину $C_p - C_V$ можно получить в явном виде, если подставить (2) в (6) и (5) в (7).

З а м е ч а н и е 1. В приведенном выше методе используются якобианы. Это часто применяемый метод преобразования переменных, который очень важно хорошо усвоить. Эквивалентность соотношений (6) и (7) легко показать с помощью равенств

$$\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T}.$$

З а м е ч а н и е 2. Фиг. 53а и 53б иллюстрируют зависимость молярной удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p и молярной удельной теплоемкости при постоянном объеме C_v от p и T в случае воздуха.

4. Показать, что если $(\partial U/\partial V)_T = 0$, то и $(\partial U/\partial p)_T = 0$. Здесь U — внутренняя энергия, T — абсолютная температура, V — объем и p — давление.

РЕШЕНИЕ

Задача сводится к преобразованию независимых переменных от p, T к V, T . Используя (3.24) и (3.23), можно написать

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(U, T)/\partial(V, T)}{\partial(p, T)/\partial(V, T)} = \frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial p/\partial V)_T}.$$

[Это равенство можно доказать также, если рассматривать $U(V, T)$ как функцию $U(V(p, T), T)$ и продифференцировать ее по p .] Таким образом, $(\partial U/\partial p)_T = 0$ при $(\partial U/\partial V)_T = 0$, если только $(\partial p/\partial V)_T \neq 0$.

5. Показать, что в случае однородной замкнутой системы теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме всегда положительны и что при изотермическом возрастании давления объем уменьшается. Показать далее, что теплоемкость при постоянном давлении никогда не бывает меньше теплоемкости при постоянном объеме.

РЕШЕНИЕ

В § 8 аналогичная задача уже рассматривалась с более общей точки зрения. Здесь мы дадим решение для данного конкретного случая. В соответствии с (3.32б) запишем условие устойчивости в виде

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V \geq 0. \quad (1)$$

Если в качестве независимых переменных взять T и V , то соотношение (1) переписывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V \delta T - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T \delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V^2 \geq 0. \quad (2)$$

Далее, поскольку $dF = -S dT - p dV$, то $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ (соотношение Максвелла), так что из (2) имеем

$$\frac{C_V}{T} \delta T^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V^2 \geq 0$$

и, следовательно,

$$C_V \geq 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \leq 0. \quad (3)$$

Если же взять в качестве независимых переменных T и p , то соотношение (1) переходит в

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \delta T^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \delta p \delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \delta p^2 \geq 0. \quad (4)$$

Используя соотношение Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$, перепишем (4) в виде

$$\frac{C_p}{T} \delta T^2 - 2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \delta p^2 \geq 0,$$

так что

$$C_p \geq 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \leq 0. \quad (5)$$

Проводя выкладки, аналогичные выполненным в (3.39), найдем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} = \\ &= \frac{(\partial S/\partial T)_V (\partial p/\partial V)_T - (\partial S/\partial V)_T (\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \frac{(\partial S/\partial V)_T (\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}. \end{aligned}$$

[Здесь мы использовали соотношение Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = -(\partial p/\partial T)_V$]. Учитывая, что $(\partial p/\partial V)_T < 0$, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \geq \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad \text{или} \quad C_p \geq C_V.$$

З а м е ч а н и е 1. Из (1) легко получить, что $(\partial p/\partial V)_S \leq 0$, так что $C_p/C_V = \kappa_T/\kappa_S > 0$, и, следовательно, при $C_V = 0$ имеем $C_p = 0$.

З а м е ч а н и е 2. Неравенства, аналогичные неравенствам (3) и (5), можно получить для теплоемкости, соответствующей произвольному конкретному процессу. Следует заметить, однако, что в случае неоднородной системы теплоемкость может быть отрицательной. Например, это имеет место в том случае, когда из-за гравитационных сил система обладает высокой плотностью в центре, или в случае открытой системы, обменивающейся веществом с окружением (см. гл. 4, задача 39).

6. Показать, что в случае квазистатического расширения однородного тела при постоянном давлении энтропия тела возрастает или уменьшается в зависимости от того, положителен или отрицателен коэффициент теплового расширения при постоянном давлении.

РЕШЕНИЕ

Для решения надо рассмотреть знак производной от энтропии по объему при постоянном давлении $(\partial S/\partial V)_p$. Для исследования коэффициента теплового расширения при постоянном давлении $\alpha = (1/V) (\partial V/\partial T)_p$ удобно в качестве независимых переменных использовать T и p . При этом задача сводится к замене независимых переменных V, p на T, p в производной $(\partial S/\partial V)_p$. Это осуществляется следующим образом [применяем формулы (3.23) и (3.24)]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)/\partial(T, p)}{\partial(V, p)/\partial(T, p)} = \frac{(\partial S/\partial T)_p}{(\partial V/\partial T)_p} = \frac{C_p/T}{V\alpha}.$$

Как было показано в примере 5, для однородного тела $C_p \geq 0$, и, следовательно, так как $T \geq 0$ и $V \geq 0$, то знак $(\partial S/\partial V)_p$ определяется знаком α .

7. Для идеального газа известна теплоемкость при постоянном объеме $C_V = Nf(T)$ (N — число молекул). Найти свободную энергию F , внутреннюю энергию U , энтропию S и химический потенциал μ (см. задачу 12).

РЕШЕНИЕ

Интегрируя соотношение $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$, получаем

$$S = \int \frac{C_V(T')}{T'} dT' + g_1(V, N) = N \int \frac{f(T')}{T'} dT' + g_1(V, N). \quad (1)$$

Здесь $g_1(V, N)$ есть некоторая функция переменных V и N . Поскольку $(\partial F/\partial T)_V = -S$, интегрируя (1), находим

$$\begin{aligned} F &= - \int S(T') dT' + g_2(V, N) = \\ &= -N \int dT' \int \frac{f(T'')}{T''} dT'' - T g_1(V, N) + g_2(V, N), \end{aligned} \quad (2)$$

где $g_2(V, N)$ — функция от V и N . Интегрирование по частям дает

$$\int dT' \int \frac{f(T'')}{T''} dT'' = T \int \frac{f(T')}{T'} dT' - \int f(T') dT' \quad (3)$$

и

$$U = F + TS = N \int^T f(T') dT' + g_2(V, N). \quad (4)$$

Подставляя выражение (2) в уравнение (1.11) $(\partial F/\partial V)_T = -p = -NkT/V$, имеем

$$\frac{\partial g_1}{\partial V} = \frac{Nk}{V}, \quad \frac{\partial g_2}{\partial V} = 0$$

и, следовательно,

$$g_1 = Nk \ln V + k\varphi_1(N), \quad g_2 = \varphi_2(N). \quad (5)$$

Подставляя далее выражения для g_1 и g_2 в соотношение (2) для F и дифференцируя по N , находим

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = - \int^T dT' \int^{T'} \frac{f(T'')}{T''} dT'' - kT \ln V - kT \frac{d\varphi_1}{dN} + \frac{d\varphi_2}{dN}. \quad (6)$$

Так как химический потенциал μ представляет собой функцию от V/N , должно выполняться соотношение

$$\frac{d\varphi_1}{dN} = -\ln N + \alpha, \quad \text{или } \varphi_1 = -N \ln N + N + N\alpha \quad (\alpha - \text{постоянная}), \quad (7)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dN} = 0, \quad \text{или } \varphi_2 = N\varphi_0 \quad (\varphi_0 - \text{постоянная}). \quad (8)$$

Получив таким образом g_1 и g_2 и подставив их в (1), (2), (4) и (6), находим

$$F = - \int^T dT' \int^{T'} C_V(T'') \frac{dT''}{T''} - NkT \ln \frac{V}{N} - NkT + N\varphi_0 - NkT\alpha, \quad (9)$$

$$U = \int^T C_V(T') dT' + N\varphi_0, \quad (10)$$

$$S = \int^T C_V(T') \frac{dT'}{T'} + Nk \ln \frac{V}{N} + Nk + Nk\alpha, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \mu &= - \int^T dT' \int^{T'} f(T'') \frac{dT''}{T''} - kT \ln \frac{V}{N} + \varphi_0 - kT\alpha = \\ &= - \int^T dT' \int^{T'} f(T'') \frac{dT''}{T''} + kT \ln \frac{p}{kT} + \varphi_0 - kT\alpha, \end{aligned} \quad (12)$$

$$G \equiv N\mu. \quad (13)$$

З а м е ч а н и е. Вид функции G , обычно используемый в случае идеального газа, приведен в решении задачи 12, соотношение (5).

8. Имеется упругая пружина, подчиняющаяся закону Гука: при постоянной температуре удлинение x пропорционально натяжению X . Константа пропорциональности (упругая постоянная) k является функцией температуры. Найти свободную энергию F , внутреннюю энергию U и энтропию S как функции x . Тепловым расширением пренебречь.

РЕШЕНИЕ

Если рассматривать F как функцию удлинения x и температуры T , то

$$dF = -SdT + Xdx. \quad (1)$$

Здесь X — натяжение пружины, уравнивающееся внешней силой X_e , как показано на фиг. 54, и равное ей в случае квазистатического процесса. Поэтому мы и записали работу, совершаемую внешней силой, в виде $d'A = X_e dx = X dx$. Из соотношения (1) следует

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = X = kx. \quad (2)$$

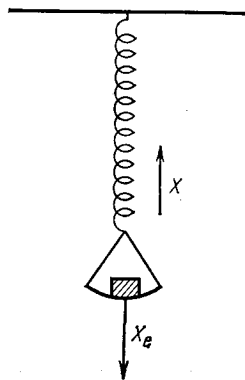
После интегрирования получаем

$$F(T, x) = F(T, 0) + \frac{1}{2} kx^2, \quad (3)$$

откуда

$$S(T, x) = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{dF(T, 0)}{dT} - \frac{1}{2} k'x^2 = S(T, 0) - \frac{1}{2} k'x^2 \quad \left(k' = \frac{dk}{dT}\right), \quad (4)$$

$$U(T, x) = F + TS = U(T, 0) + \frac{1}{2} (k - Tk') x^2. \quad (5)$$



Фиг. 54.

З а м е ч а н и е. Обычно в механике потенциальная энергия пружины U_m и упругая сила K записываются в виде

$$U_m = \frac{kx^2}{2}, \quad K = -\frac{\partial U_m}{\partial x} = -kx.$$

Знаки K и X различны, так как $-K dx = X dx$ представляет собой работу, производимую внешней силой. В механике условия, при которых происходит сжатие или растяжение пружины, не всегда конкретизируются явным образом; U_m определяется лишь как механическая потенциальная энергия, безотносительно к термодинамике. Если удлинение происходит изотермически, то U_m совпадает со свободной энергией F . Если же процесс осуще-

ствляется адиабатически, то U_m совпадает с внутренней энергией U .

9. Исходя из третьего закона термодинамики, показать, что теплоемкость стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю.

РЕШЕНИЕ

Теплоемкость для некоторого заданного процесса можно записать в виде $C_x = T (\partial S / \partial T)_x$. Здесь $(\partial S / \partial T)_x$ представляет собой частную производную по абсолютной температуре, взятую при постоянном значении величины x . В соответствии с третьим законом имеем при $T \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{TS}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{[\partial(TS) / \partial T]_x}{(\partial T / \partial T)_x} = \lim_{T \rightarrow 0} \left[S + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \right] = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} S + \lim_{T \rightarrow 0} C_x \end{aligned}$$

и $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$. Таким образом, $\lim_{T \rightarrow 0} C_x = 0$.

ЗАДАЧИ

[А]

1. Доказать следующие свойства свободной энергии Гельмгольца:

а) Система A находится в тепловом контакте с тепловым резервуаром R , имеющим температуру $T^{(e)}$, равную однородной температуре T внутри системы. Изменение свободной энергии Гельмгольца F системы A равно изменению суммы внутренней энергии системы A и теплового резервуара R при условии, что тепловой резервуар R отдает тепло только системе A и над резервуаром не производится никакой внешней работы.

б) При изотермическом процессе работа, производимая над системой, равна увеличению ее свободной энергии.

2. Внутренняя энергия U и энтальпия H системы определяются давлением p и объемом V . Доказать, что в этом случае справедливы следующие соотношения:

$$а) dU = C_V \frac{\kappa}{\alpha} dp + \left(\frac{C_p}{\alpha} - pV \right) \frac{dV}{V},$$

$$б) dH = \left(C_V \frac{\kappa}{\alpha} + V \right) dp + \frac{C_p}{\alpha} \frac{dV}{V}.$$