

некоторой величины

$$W = E + PV, \quad (14,2)$$

которая носит название *тепловой функции* тела¹⁾. Изменение тепловой функции при процессах, происходящих при постоянном давлении, равно, следовательно, количеству тепла, полученного этим телом.

Легко найти, чему равен полный дифференциал тепловой функции. Подставляя $dE = T dS - P dV$ в $dW = dE + P dV + V dP$, находим

$$dW = T dS + V dP. \quad (14,3)$$

Отсюда вытекает, что

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S. \quad (14,4)$$

Если тело теплоизолировано (напомним, что это вовсе не означает, что оно замкнуто), то $dQ = 0$, и из (14,1) следует, что при процессах, происходящих с теплоизолированным телом при постоянном давлении,

$$W = \text{const}, \quad (14,5)$$

т. е. сохраняется его тепловая функция.

Теплоемкость C_v можно на основании соотношения $dE = T dS - P dV$ написать в виде

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (14,6)$$

Для теплоемкости C_p имеем аналогично

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P. \quad (14,7)$$

Мы видим, что при постоянном давлении тепловая функция обладает свойствами, аналогичными тем, которые имеет энергия при постоянном объеме.

§ 15. Свободная энергия и термодинамический потенциал

Работу, произведенную над телом при бесконечно малом изотермическом обратимом изменении его состояния, можно написать в виде дифференциала некоторой величины

$$dR = dE - dQ = dE - T dS = d(E - TS)$$

или

$$dR = dF, \quad (15,1)$$

где

$$F = E - TS \quad (15,2)$$

¹⁾ Ее называют также *энтальпией* или *теплосодержанием*.

есть новая функция состояния тела, называемая его *свободной энергией*. Таким образом, работа, производимая над телом при обратимом изотермическом процессе, равна изменению его свободной энергии.

Найдем дифференциал свободной энергии. Подставляя $dE = T dS - P dV$ в $dF = dE - T dS - S dT$, получим

$$dF = -S dT - P dV. \quad (15,3)$$

Отсюда следуют очевидные равенства

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (15,4)$$

Пользуясь соотношением $E = F + TS$, можно выразить энергию через свободную энергию в виде

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)_V. \quad (15,5)$$

Формулы (12,1—2), (14,4), (15,4) показывают, что, зная какую-либо из величин E , W или F (как функцию соответствующих двух переменных) и составляя ее частные производные, можно определить все остальные термодинамические величины. По этой причине величины E , W , F называют вообще *термодинамическими потенциалами* (по аналогии с механическим потенциалом) или характеристическими функциями: энергию E — по отношению к переменным S , V , тепловую функцию W — по отношению к S , P , свободную энергию F — по отношению к V , T .

У нас не хватает еще термодинамического потенциала по отношению к переменным P , T . Для его получения подставляем в (15,3) $P dV = d(PV) - V dP$ и, перенося $d(PV)$ в левую сторону равенства, получаем

$$d\Phi = -S dT + V dP, \quad (15,6)$$

где введена новая величина

$$\Phi = E - TS + PV = F + PV = W - TS, \quad (15,7)$$

называемая *термодинамическим потенциалом* (в узком смысле слова)¹⁾.

Из (15,6) имеем очевидные равенства

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (15,8)$$

Тепловая функция выражается через Φ аналогично тому, как E выражается через F :

$$W = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T}\right)_P. \quad (15,9)$$

¹⁾ В иностранной литературе величины F и Φ часто называют также соответственно свободной энергией Гельмгольца и свободной энергией Гиббса.

Если помимо объема, существуют еще и другие параметры λ_i , определяющие состояние системы, то выражение для дифференциала энергии должно быть дополнено членами, пропорциональными дифференциалам $d\lambda_i$:

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (15,10)$$

где Λ_i — некоторые функции состояния тела. Поскольку преобразование к другим потенциалам не затрагивает переменных λ_i , то ясно, что такие же члены добавятся в дифференциалах F , Φ , W :

$$dF = -S dT - P dV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i,$$

и т. д. Поэтому величины Λ_i можно получить дифференцированием по λ_i любого из потенциалов (при этом надо помнить, какие другие переменные считаются при дифференцировании постоянными). Вспоминая также формулу (11,3), можно написать аналогичное соотношение

$$\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V}, \quad (15,11)$$

выражающее среднее значение производной от гамильтоновой функции тела по какому-либо параметру через производную по тому же параметру от свободной энергии (аналогично — через производные от Φ или W).

Отметим следующее обстоятельство. Если значения параметров λ_i немного изменятся, то величины E , F , W , Φ также испытают небольшие изменения. Очевидно, что их изменения будут равны друг другу, если каждое из них рассматривать при соответствующей паре постоянных величин:

$$(\delta E)_{S, V} = (\delta F)_{T, V} = (\delta W)_{S, P} = (\delta \Phi)_{T, P}. \quad (15,12)$$

Это утверждение, которое назовем *теоремой о малых добавках*, будет в дальнейшем неоднократно использовано.

Свободная энергия и термодинамический потенциал обладают важным свойством, определяющим направления их изменения при различных необратимых процессах. Исходим из неравенства (13,7); подставляя в него dQ/dt из (13,3), получим

$$\frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (15,13)$$

Предположим, что процесс происходит изотермически и при постоянном объеме ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$). Тогда это неравенство можно написать в виде

$$\frac{d(E - TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} < 0. \quad (15,14)$$

Таким образом, необратимые процессы, происходящие при по-

стоянных температуре и объеме, сопровождаются уменьшением свободной энергии тела.

Аналогично при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ неравенство (15,13) приобретает вид

$$\frac{d\Phi}{dt} < 0, \quad (15,15)$$

т. е. необратимые процессы, происходящие при постоянных температуре и давлении, сопровождаются уменьшением термодинамического потенциала¹⁾.

Соответственно в состоянии теплового равновесия свободная энергия и термодинамический потенциал тела минимальны — первая по отношению ко всем изменениям состояния при постоянных T и V , а второй — по отношению к изменениям состояния при постоянных T и P .

Задача

Каким образом можно вычислить среднюю кинетическую энергию частиц тела, зная формулу для его свободной энергии?

Решение. Функция Гамильтона (или оператор Гамильтона в квантовом случае) может быть написана в виде $E(p, q) = U(q) + K(p)$, где $U(q)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц тела, $K(p)$ — их кинетическая энергия. Последняя есть квадратичная функция импульсов, обратно пропорциональная массе m частиц (для тела, состоящего из одинаковых частиц). Поэтому можно написать, рассматривая m как параметр:

$$\frac{\partial E(p, q; m)}{\partial m} = -\frac{1}{m} K(p).$$

Таким образом, применяя формулу (15,11), получим среднюю кинетическую энергию

$$K = \overline{K(p)} = - \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T, V}.$$

§ 16. Соотношения между производными термодинамических величин

Наиболее употребительны и удобны на практике пары термодинамических переменных T, V и T, P . В связи с этим возникает необходимость в преобразовании различных производных термодинамических величин друг по другу к другим переменным — как зависимым, так и независимым.

Если в качестве независимых переменных используются V и T , то результаты преобразования удобно выражать через давление P и теплоемкость C_v (как функции V и T). Уравнение, связывающее

¹⁾ Напомним, что в обоих случаях речь идет о процессах (например, химических реакциях), при которых тело не находится в равновесии, так что его состояние не определяется однозначно температурой и объемом (или давлением).