

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 потенциала<sup>1)</sup>.

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

<sup>1)</sup> 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).

давление, объем и температуру, называют *уравнением состояния* данного тела. Таким образом, формулы, о которых здесь идет речь, должны дать возможность вычислять различные производные термодинамических величин по уравнению состояния и теплоемкости  $C_v$ .

Аналогично, при выборе  $P$  и  $T$  в качестве основных переменных результаты преобразования следует выражать через  $V$  и  $C_p$  (как функции  $P$  и  $T$ ).

Следует при этом иметь в виду, что зависимость  $C_v$  от  $V$  или  $C_p$  от  $P$  (но не от температуры) сама может быть определена по уравнению состояния. Действительно, легко видеть, что производная  $(\partial C_v / \partial V)_T$  может быть преобразована к виду, в котором она определится по функции  $P(V, T)$ . Воспользовавшись тем, что  $S = -(\partial F / \partial T)_V$ , имеем

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -T \frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

и, поскольку  $(\partial F / \partial V)_T = -P$ , получим искомую формулу

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (16,1)$$

Аналогичным образом найдем формулу

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (16,2)$$

(при преобразовании надо воспользоваться формулами (15,8)).

Покажем, каким образом можно преобразовать некоторые из наиболее часто встречающихся термодинамических производных.

Производные от энтропии по объему или давлению могут быть вычислены по уравнению состояния с помощью следующих формул, являющихся непосредственным следствием выражений для дифференциалов термодинамических величин.

Имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,3)$$

Аналогичным образом

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T,$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (16,4)$$

Производная  $(\partial E / \partial V)_T$  вычисляется на основании равенства  $dE = T dS - P dV$  как

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

или, подставляя (16,3),

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (16,5)$$

Аналогичным образом можно найти следующие формулы:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (16,6)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (16,7)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,8)$$

Наконец, покажем, каким образом можно вычислить теплоемкость  $C_v$  по теплоемкости  $C_p$  и уравнению состояния, пользуясь в качестве основных переменными  $T, P$ . Поскольку  $C_v = T (\partial S / \partial T)_V$ , то речь идет здесь о преобразовании производной  $(\partial S / \partial T)_V$  к другим независимым переменным. Такого рода преобразование проще всего осуществляется с помощью якобианов<sup>1)</sup>.

Пишем:

$$\begin{aligned} C_v &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \\ &= C_p - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Якобианом  $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$  называют определитель

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \quad (I)$$

Он обладает следующими очевидными свойствами:

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \quad (II)$$

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y. \quad (III)$$

Далее имеют место следующие соотношения:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}, \quad (IV)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial\left(\frac{du}{dt}, v\right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial\left(u, \frac{dv}{dt}\right)}{\partial(x, y)}. \quad (V)$$

Подставляя сюда (16,4), получим искомую формулу

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \quad (16,9)$$

Аналогичным образом, преобразуя  $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$  к переменным  $T, V$ , можно получить формулу

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \quad (16,10)$$

Производная  $(\partial P/\partial V)_T$  всегда отрицательна — при изотермическом расширении тела его давление всегда падает (в § 21 это обстоятельство будет доказано строго). Из формулы (16,10) следует поэтому, что для всех тел

$$C_p > C_v. \quad (16,11)$$

При адиабатическом расширении (или сжатии) тела остается неизменной его энтропия. Поэтому связь между температурой, объемом и давлением тела при адиабатическом процессе определяется различными производными, взятыми при постоянной энтропии. Выведем формулы, позволяющие вычислить эти производные по уравнению состояния тела и его теплоемкости.

Для производной от температуры по объему имеем, переходя к независимым переменным  $V, T$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

или, подставляя (16,3):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,12)$$

Аналогичным образом найдем формулу

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (16,13)$$

Из этих формул видно, что если коэффициент теплового расширения  $(\partial V/\partial T)_P$  положителен (отрицателен), то при адиабатическом расширении температура тела падает (возрастает)<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> В § 21 будет доказано строго, что всегда  $C_v > 0$ , а потому и  $C_p > 0$ .

Далее, вычислим адиабатическую сжимаемость тела. Пишем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}}{\frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (16,14)$$

Ввиду неравенства  $C_p > C_v$  отсюда следует, что адиабатическая сжимаемость по абсолютной величине всегда меньше изотермической сжимаемости.

Используя формулы (16,9—10), можно получить из (16,14) соотношения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \quad (16,15)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \quad (16,16)$$

## § 17. Термодинамическая шкала температуры

Покажем, каким образом можно, по крайней мере в принципе, построить термодинамическую шкалу температуры, используя для этого произвольное тело, уравнение состояния которого заранее не предполагается известным. Другими словами, задача состоит в том, чтобы с помощью этого тела установить зависимость  $T = T(\tau)$  между абсолютной шкалой температуры  $T$  и некоторой чисто условной шкалой  $\tau$ , определяемой произвольно градуированным «термометром».

Для этого исходим из следующего соотношения (все величины относятся к данному телу):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

(мы использовали (16,4)). Поскольку  $\tau$  и  $T$  связаны друг с другом взаимно однозначно, то безразлично — писать ли производную при постоянном  $T$  или  $\tau$ . Производную же  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  переписываем в виде

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT}.$$

Тогда имеем

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau = -T \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT},$$