

Действительно, пусть при $T \rightarrow 0$ энтропия стремится к нулю по закону $S \sim T^n$. Из формулы (16,9) видно, что тогда $C_p - C_v \sim T^{2n+1}$, так что $(C_p - C_v)/C_p \sim T^{n+1}$ (следует иметь в виду, что сжимаемость $(\partial V/\partial P)_T$ остается при $T=0$, вообще говоря, отличной от нуля конечной величиной).

Если известна теплоемкость тела во всем диапазоне изменения температуры, то энтропия может быть вычислена путем интегрирования, причем теорема Нернста позволяет установить значение постоянной интегрирования. Так, зависимость энтропии от температуры при заданном значении давления определится по формуле

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (23,5)$$

Для тепловой функции аналогичная формула гласит:

$$W = W_0 + \int_0^T C_p dT, \quad (23,6)$$

где W_0 — значение тепловой функции при $T=0$. Для термодинамического потенциала $\Phi = W - TS$ соответственно имеем

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (23,7)$$

§ 24. Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Наряду с энергией и энтропией свойством аддитивности обладают также и такие термодинамические величины, как F , Φ , W (как это следует непосредственно из их определения, если учесть, что давление и температура постоянны вдоль находящегося в равновесии тела). Это свойство позволяет сделать определенные заключения о характере зависимости всех этих величин от числа частиц в теле. Мы будем рассматривать здесь тела, состоящие из одинаковых частиц (молекул); все результаты могут быть непосредственно обобщены на тела, состоящие из различных частиц — смеси (см. § 85).

Аддитивность величины означает, что при изменении количества вещества (а с ним и числа частиц N) в некоторое число раз эта величина меняется во столько же раз. Другими словами, можно сказать, что аддитивная термодинамическая величина должна быть однородной функцией первого порядка относительно аддитивных переменных.

Выразим энергию тела в виде функции энтропии и объема, а также числа частиц. Поскольку S и V сами по себе тоже

аддитивны, эта функция должна иметь вид

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (24,1)$$

что является наиболее общим видом однородной функции первого порядка от N , S и V . Свободная энергия F есть функция от N , T и V . Поскольку температура постоянна вдоль тела, а объем аддитивен, то из тех же соображений можно написать

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right). \quad (24,2)$$

Совершенно аналогично для тепловой функции W , выраженной в виде функции от N , S и давления P , получим

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right). \quad (24,3)$$

Наконец, для термодинамического потенциала как функции от N , P , T имеем

$$\Phi = Nf(P, T). \quad (24,4)$$

В предыдущем изложении мы по существу рассматривали число частиц как параметр, имеющий для каждого тела заданное постоянное значение. Будем теперь формально рассматривать N как еще одну независимую переменную. Тогда в выражениях дифференциалов термодинамических потенциалов должны быть добавлены члены, пропорциональные dN . Например, для полного дифференциала энергии будем писать:

$$dE = T dS - P dV + \mu dN, \quad (24,5)$$

где посредством μ мы обозначили частную производную

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V}. \quad (24,6)$$

Величина μ называется *химическим потенциалом* тела. Аналогично имеем теперь

$$dW = T dS + V dP + \mu dN, \quad (24,7)$$

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN, \quad (24,8)$$

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN \quad (24,9)$$

с тем же μ . Из этих формул следует, что

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{P, T}, \quad (24,10)$$

т. е. химический потенциал можно получить дифференцированием любой из величин E , W , F , Φ по числу частиц, однако при этом он окажется выраженным через различные переменные.

Дифференцируя Φ , написанное в виде (24,4), найдем, что $\mu = \partial\Phi/\partial N = f(P, T)$, т. е.

$$\Phi = N\mu. \quad (24,11)$$

Таким образом, химический потенциал тела (состоящего из одинаковых частиц) есть не что иное, как его термодинамический потенциал, отнесенный к одной молекуле. Будучи выражен в функции от P и T , химический потенциал не зависит от N . Для дифференциала химического потенциала можно, следовательно, сразу написать следующее выражение:

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (24,12)$$

где s и v —энтропия и объем, отнесенные к одной молекуле.

Если рассматривать (как мы до сих пор обычно делали) определенное количество вещества, то число частиц в нем есть заданная постоянная величина, а его объем—величина переменная. Выделим теперь внутри тела некоторый определенный объем и будем рассматривать то вещество, которое заключено в этом объеме; при этом переменной величиной будет число частиц N , а объем V будет постоянным. Тогда, например, равенство (24,8) сведется к

$$dF = -S dT + \mu dN.$$

Здесь независимыми переменными являются T и N ; введем такой термодинамический потенциал, для которого второй независимой переменной было бы не N , а μ . Для этого подставляем $\mu dN = d(\mu N) - N d\mu$ и получаем

$$d(F - \mu N) = -S dT - N d\mu.$$

Но $\mu N = \Phi$, а $F - \Phi = -PV$. Таким образом, новый термодинамический потенциал (который мы обозначим буквой Ω) равен просто

$$\Omega = -PV, \quad (24,13)$$

причем

$$d\Omega = -S dT - N d\mu. \quad (24,14)$$

Число частиц получается дифференцированием Ω по химическому потенциалу при постоянных температуре и объеме:

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T, V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T, V}. \quad (24,15)$$

Подобно тому, как было доказано равенство между собой небольших изменений E , W , F и Φ (при постоянных соответствующих парах величин) легко показать, что изменение $(\delta\Omega)_{T, \mu, V}$ при постоянных T , μ , V обладает тем же свойством. Иными словами,

$$(\delta E)_{S, V, N} = (\delta F)_{T, V, N} = (\delta\Phi)_{T, P, N} = (\delta W)_{S, P, N} = (\delta\Omega)_{T, V, \mu}. \quad (24,16)$$

Эти равенства уточняют и расширяют теорему о малых добавках (15,12).

Наконец, аналогично тому, как это было сделано в §§ 15 и 20 для свободной энергии и термодинамического потенциала, можно показать, что работа при обратимом процессе, происходящем при постоянных T , V и μ , равна изменению потенциала Ω . В состоянии же теплового равновесия потенциал Ω имеет минимальное значение по отношению ко всякому изменению состояния при постоянных T , V , μ .

Задача

Получить выражение для теплоемкости C_v в переменных T , μ , V . Решен и е. Преобразуем производную $C_v = T (\partial S / \partial T)_{V, N}$ к переменным T , V , μ , для чего пишем (рассматривая V все время как постоянную):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, N)} = \frac{\frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)}}{\frac{\partial(T, N)}{\partial(T, \mu)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T}.$$

Но $\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial \mu} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$; поэтому

$$C_v = T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T} \right\}.$$

§ 25. Равновесие тела во внешнем поле

Рассмотрим тело, находящееся в постоянном (во времени) внешнем поле. Различные части тела находятся при этом в различных условиях, поэтому тело будет неоднородным. Одним из условий равновесия такого тела является по-прежнему постоянство температуры вдоль тела; давление же будет теперь различно в различных его точках.

Для вывода второго условия равновесия выделим из тела два определенных соприкасающихся объема и потребуем максимальной их энтропии $S = S_1 + S_2$ при неизменном состоянии остальных частей тела. Одно из необходимых условий максимума заключается в равенстве нулю производной $\partial S / \partial N_1$. Поскольку общее число частиц $N_1 + N_2$ в двух данных частях тела рассматривается как постоянное, имеем

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

Но из равенства $dE = T dS + \mu dN$, написанного в виде

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T} dN,$$

мы видим, что производная $\frac{\partial S}{\partial N}$ (при постоянных E и T) равна $-\mu/T$.