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.

Решение. 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):

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

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

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

§ 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 максимальности 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 $\dfrac{\partial S}{\partial N}$ (при постоянных E и T) равна $-\mu/T$.

Таким образом, имеем: $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$. Но при равновесии $T_1 = T_2$, так что и $\mu_1 = \mu_2$. Мы приходим, следовательно, к результату, что при равновесии во внешнем поле, кроме постоянства температуры должно соблюдаться условие

$$\mu = \text{const}, \tag{25,1}$$

т. е. химические потенциалы всех частей тела должны быть равны друг другу. При этом химический потенциал каждой части есть функция ее температуры и давления, а также параметров, определяющих внешнее поле. Если поле отсутствует, то из постоянства μ и T автоматически следует и постоянство давления.

В поле тяготения потенциальная энергия молекулы u есть функция только координат x, y, z ее центра тяжести (и не зависит от расположения атомов внутри молекулы). В этом случае изменение термодинамических величин тела сводится к добавлению к его энергии потенциальной энергии молекул в поле. В частности, химический потенциал (термодинамический потенциал, отнесенный к одной молекуле) примет вид $\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$, где $\mu_0(P, T)$ есть химический потенциал в отсутствие поля. Таким образом, условие равновесия в поле тяготения можно написать в виде

$$\mu_0(P, T) + u(x, y, z) = \text{const}. \tag{25,2}$$

В частности, в однородном поле тяжести $u = mgz$ (m — масса молекулы, g — ускорение силы тяжести, z — вертикальная координата). Дифференцируя равенство (25,2) по координате z при постоянной температуре, получим

$$v\,dP = -mg\,dz,$$

где $v = (\partial\mu_0/\partial P)_T$ — удельный объем. При небольших изменениях давления v можно считать постоянным. Вводя плотность $\rho = m/v$ и интегрируя, получим

$$P = \text{const} - \rho g z,$$

т. е. обычную формулу для гидростатического давления в несжимаемой жидкости.

§ 26. Вращающиеся тела

В состоянии теплового равновесия возможно, как мы видели в § 10, лишь равномерное поступательное движение и равномерное вращение тела как целого. Равномерное поступательное движение никакого особого рассмотрения не требует, так как согласно принципу относительности Галилея оно никак не сказывается на механических, а потому и термодинамических свойствах тела, и его термодинамические величины меняются лишь в том смысле, что к энергии добавляется кинетическая энергия тела.