

щее под знаком интеграла, не является полным дифференциалом. Следовательно, количества воздействия Q_k , а значит, и работа A_k не являются функциями состояния системы (функциями координат x_k), в противном случае круговые интегралы всегда обращались бы в нуль. Условимся отражать тот факт, что dQ_k и соответственно dA_k не являются полными дифференциалами, перечеркиванием знака дифференциала $\bar{d}(dQ_k, dA_k)$.

Чем же в таком случае определяется количество воздействия Q_k и работа A_k ? Какое физическое свойство отражается в утверждении, что $\bar{d}Q_k$ и $\bar{d}A_k$ не полные дифференциалы?

Как ясно из предыдущего, интересующие нас свойства величин A и Q объясняются исключительно тем, что работа и количество теплоты (шире — все количества воздействия) зависят от характера процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное.

Итак, тот факт, что $dA = pdV$ (соответственно $dQ = TdS$ или вообще $\bar{d}Q_k = P_k dx_k$) не является полным дифференциалом, отражает зависимость работы (количества тепла и вообще количества воздействия) от процесса. Очевидно, можно сформулировать следующий вывод: количество теплоты и работы, которыми обменивается система с внешними телами при переходе из заданного начального состояния в конечное, полностью определяется процессом, при помощи которого осуществляется этот переход. Поэтому можно сказать, что *количество теплоты Q и работа A являются функциями процесса.*

В силу этого бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы системы в данном состоянии. В каждом состоянии система обладает определенной внутренней энергией, и как она будет израсходована, зависит от тех внешних условий, при которых будет совершаться обмен энергии между системой и внешними телами.

§ 13. Характеристические функции

Рассмотрим систему, имеющую n степеней свободы. Каждой степени свободы отвечает координата и потенциал. Полное число термодинамических параметров

представляет совокупность $2n$ величин:

$$x_1, x_2, \dots, x_n;$$

$$P_1, P_2, \dots, P_n.$$

Пусть в результате взаимодействия системы с окружающей средой ее внутренняя энергия изменилась на величину dU . Так как внутренняя энергия системы является функцией состояния

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

то ее полный дифференциал может быть определен как полный дифференциал функции многих переменных:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x_1} \right)_{x_{\text{inv}}} dx_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial x_2} \right)_{x_{\text{inv}}} dx_2 + \dots +$$

$$+ \left(\frac{\partial U}{\partial x_n} \right)_{x_{\text{inv}}} dx_n,$$

или в более компактной форме

$$dU = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_k} \right)_{x_{\text{inv}}} dx_k. \quad (13.1)$$

Индекс x_{inv} у частной производной означает, что при вычислении производной все координаты, кроме k -й, не изменяются. В курсах математического анализа это обстоятельство отмечается знаком частной производной; в термодинамике имеет смысл, кроме того, особо подчеркнуть, какие именно параметры остаются постоянными, так как неизменность тех или иных параметров определяет условия протекания процессов. Например, если $v = \text{inv}$, протекает изохорный процесс; если $s = \text{inv}$ — изоэнтروпийный (адиабатический) процесс и т. д.

С другой стороны, изменение внутренней энергии определяется основным уравнением (9.8)

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k.$$

Вычтем почленно (13.1) из (9.8), получим

$$\sum_{k=1}^n \left[P_k - \left(\frac{\partial U}{\partial x_k} \right)_{x_{\text{inv}}} \right] dx_k = 0. \quad (13.2)$$

Так как изменения координат x_k (величины dx_k) друг от друга совершенно независимы, то уравнение должно удовлетворяться при любых значениях dx_k . Но это может быть тогда и только тогда, когда все коэффициенты при dx_k равны нулю. Таким образом,

$$P_k - \left(\frac{\partial U}{\partial x_k} \right)_{x_{\text{Inv}}} = 0 \text{ при } k = 1, 2, \dots, n.$$

Отсюда

$$P_k = \left(\frac{\partial U}{\partial x_k} \right)_{x_{\text{Inv}}} \text{ при } k = 1, 2, \dots, n. \quad (13.3)$$

Мы получили чрезвычайно важный результат: используя (13.3), можно находить потенциалы системы как частные производные от внутренней энергии по соответственным координатам.

При вычислении потенциалов P_k , согласно (13.3), частные производные вычисляются при неизменности прочих координат, кроме k -й. Как мы уже отмечали, постоянство этих величин характеризует определенным образом условия протекания процессов в системе. Условимся называть те конкретные условия, в которых происходит процесс, *условиями сопряжения системы с окружающей средой*.

В нашем примере (13.3) инвариантными сохранились координаты системы; такое сопряжение будем называть *сопряжением по координатам*.

Итак, если система сопряжена с окружающей средой по координатам, то потенциалы системы определяются как частные производные от внутренней энергии по соответствующим координатам и, следовательно, могут быть выражены через внутреннюю энергию, если она задана как функция координат состояния. Мы сейчас убедимся, что наряду с внутренней энергией существуют и другие функции, обладающие тем замечательным свойством, что частные их производные по некоторым определенным параметрам представляют собой другие параметры, и именно соответствующие тем, по которым производится дифференцирование. Такого рода функции в термодинамике получили название *характеристических функций*. Условимся обозначать их греческой буквой ψ . Можно сказать, что внутренняя энергия системы есть характеристическая функция при сопряжении по координатам, ко-

гда независимыми переменными являются величины x_k :

$$\psi(x_k) = U. \quad (13.4)$$

Не меньший интерес представляют для нас еще два возможных случая: когда в качестве независимых переменных приняты потенциалы системы и когда в качестве независимых переменных выступает часть координат и часть потенциалов. В первом случае будут оставаться неизменными потенциалы — *сопряжение по потенциалам*; во втором — часть координат и часть потенциалов — *смешанное сопряжение*.

Каждому из этих типов сопряжения отвечает своя характеристическая функция, соответственно,

$$\psi(P_k) \text{ и } \psi(x_j, P_i).$$

Ясно, что эти функции не могут быть получены из основного уравнения (9.8) непосредственно. Очевидно, требуется некая предварительная обработка этого уравнения.

Начнем с рассмотрения сопряжения по потенциалам. В этом случае характеристическая функция является функцией потенциалов:

$$\psi(P_k) \equiv \psi(P_1, P_2, \dots, P_n).$$

Образует дифференциал этой функции

$$d\psi(P_k) = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \psi}{\partial P_k} \right)_{P_{\text{inv}}} dP_k. \quad (13.5)$$

Преобразуем теперь уравнение (9.8).

Для того чтобы связать частные производные $\left(\frac{\partial \psi}{\partial P_k} \right)_{P_{\text{inv}}}$ с параметрами системы, необходимо, чтобы потенциалы системы в преобразованном уравнении (9.8) оказались под знаком дифференциала. Такое преобразование известно — это преобразование Лежандра.

В уравнение (9.8) входят члены вида $P_k dx_k$, нам необходимо иметь члены вида $x_k dP_k$. Но

$$d(P_k x_k) = P_k dx_k + x_k dP_k,$$

и, следовательно,

$$-x_k dP_k = P_k dx_k - d(P_k x_k).$$

Если далее составить аналогичные выражения для каждой степени свободы и просуммировать по ним, то получим

$$-\sum_{k=1}^n x_k dP_k = \sum_{k=1}^n P_k dx_k - \sum_{k=1}^n d(P_k x_k).$$

Учитывая (9.8), получаем

$$-\sum_{k=1}^n x_k dP_k = dU - d\left(\sum_{k=1}^n P_k x_k\right),$$

или

$$-\sum_{k=1}^n x_k dP_k = d\left(U - \sum_{k=1}^n P_k x_k\right). \quad (13.6)$$

Справа в уравнении (13.6) стоит дифференциал некоторой функции состояния, значит, это полный дифференциал. Сумма, стоящая слева, показывает, что рассматриваемая функция является функцией величин P_k . Следовательно, искомая функция $\psi(P)$ найдена:

$$\psi(P_k) = U - \sum_{k=1}^n P_k x_k. \quad (13.7)$$

Ее полный дифференциал определится в виде

$$d\psi(P_k) = -\sum_{k=1}^n x_k dP_k. \quad (13.8)$$

Вычитая почленно (13.5) из (13.8), получим

$$-\sum_{k=1}^n \left[x_k + \left(\frac{\partial \psi}{\partial P_k} \right)_{P_{\text{inv}}} \right] dP_k = 0.$$

Так как полученное уравнение является тождеством, то необходимо, чтобы коэффициенты при величинах dP_k обратились в нуль. Таким образом,

$$x_k = \left(-\frac{\partial \psi}{\partial P_k} \right)_{P_{\text{inv}}}. \quad (13.9)$$

Мы вновь получили важный результат — возможность определения координат состояния через частные про-

изводные от характеристической функции по соответственным потенциалам.

Рассмотрим далее смешанное сопряжение. Пусть характеристическая функция зависит от r потенциалов и от $(n - r)$ координат:

$$\psi(x_j, P_i) = \psi(P_1, P_2, \dots, P_r, \\ x_{r+1}, x_{r+2}, \dots, x_n).$$

Образуем полный дифференциал функции $\psi(x_i, P_j)$:

$$d\psi(x_j, P_i) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial \psi}{\partial P_i} \right)_{\substack{P_{i \text{ inv}} \\ x_{i \text{ inv}}}} dP_i + \\ + \sum_{j=r+1}^n \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right)_{\substack{x_{i \text{ inv}} \\ P_{i \text{ inv}}}} dx_j. \quad (13.10)$$

Подвергнем соответствующей обработке уравнение (9.8). Здесь, очевидно, r первых членов требует преобразований Лежандра, а последние $(n - r)$ членов их не требуют.

Для первой группы членов имеем

$$- \sum_{i=1}^r x_i dP_i = \sum_{i=1}^r P_i dx_i - \sum_{i=1}^r d(P_i x_i). \quad (13.11)$$

Для второй группы членов

$$\sum_{j=r+1}^n P_j dx_j. \quad (13.12)$$

Прибавим к каждой из частей уравнения (13.11) сумму (13.12):

$$- \sum_{i=1}^r x_i dP_i + \sum_{j=r+1}^n P_j dx_j = \sum_{i=1}^r P_i dx_i + \\ + \sum_{i=r+1}^n P_j dx_j - \sum_{i=1}^r d(P_i x_i).$$

Привлекая (9.8), получим

$$-\sum_{i=1}^r x_i dP_i + \sum_{j=r+1}^n P_j dx_j = d\left(U - \sum_{i=1}^r P_i x_i\right).$$

Рассуждая так же, как и в предыдущем случае, получаем искомую характеристическую функцию

$$\psi(x_j, P_i) = U - \sum_{i=1}^r P_i x_i, \quad \text{где } r < n, \quad (13.13)$$

и ее полный дифференциал

$$d\psi(x_j, P_i) = -\sum_{i=1}^r x_i dP_i + \sum_{j=r+1}^n P_j dx_j. \quad (13.14)$$

Почленно вычитаем (13.10) из (13.14). Имеем

$$\begin{aligned} & -\sum_{i=1}^r \left[x_i + \left(\frac{\partial \psi}{\partial P_i} \right)_{P_{\text{Inv}}, x_{\text{Inv}}} \right] dP_i + \\ & + \sum_{j=r+1}^n \left[P_j - \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right)_{x_{\text{Inv}}, P_{\text{Inv}}} \right] dx_j = 0. \end{aligned} \quad (13.15)$$

Уравнение (13.15) является тождеством, поэтому из него вытекают два следствия:

$$\left. \begin{aligned} x_i &= - \left(\frac{\partial \psi}{\partial P_i} \right)_{P_{\text{Inv}}, x_{\text{Inv}}}; \quad i = 1, 2, \dots, r; \\ P_j &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right)_{x_{\text{Inv}}, P_{\text{Inv}}}; \quad j = r + 1, \dots, n. \end{aligned} \right\} \quad (13.16)$$

Выражения (13.16) позволяют определить параметры x_i и P_j состояния через частные производные от характеристической функции $\psi(x_j, P_i)$ по соответствующим параметрам.

Итак, для всех трех типов сопряжения системы с внешней средой могут быть найдены соответствующие характеристические функции.

Рассмотрим еще одно свойство характеристических функций. Пусть имеется система с n степенями свободы, причем в отношении некоторых из них известны условия сопряжения (известно, какие из параметров, относящихся к этим степеням свободы, сохраняют неизменные значения). Этим самым определяются и количества воздействия, отвечающие им. Назовем эти степени свободы закрепленными. Пусть m первых степеней свободы системы будут закреплены, а оставшиеся ($n - m$) не закреплены.

Привлечем уравнение (9.8), разделив в правой части количества воздействия на две группы по закрепленным и незакрепленным степеням свободы:

$$dU = \sum_{k=1}^m P_k dx_k + \sum_{j=m+1}^n P_j dx_j. \quad (13.17)$$

Построим характеристические функции согласно условиям сопряжения.

Достаточно рассмотреть случай смешанного сопряжения, так как он охватывает и два других как крайние частные случаи. Пусть из m закрепленных параметров первые r являются потенциалами, а остальные ($m - r$) — координатами. Согласно (13.13)

$$\begin{aligned} \psi &= U - \sum_{k=1}^r P_k x_k, \\ d\psi &= dU - \sum_{k=1}^r P_k dx_k - \sum_{k=1}^r x_k dP_k. \end{aligned} \quad (13.18)$$

Привлечем (13.17). Тогда (13.18) переписется в виде

$$\begin{aligned} d\psi &= \sum_{k=1}^m P_k dx_k + \sum_{j=m+1}^n P_j dx_j - \sum_{k=1}^r P_k dx_k - \sum_{k=1}^r x_k dP_k = \\ &= \sum_{k=r+1}^m P_k dx_k - \sum_{k=1}^r x_k dP_k + \sum_{j=m+1}^n P_j dx_j. \end{aligned}$$

По условиям сопряжения

$$\begin{aligned} x_k &= \text{const при } k = r + 1, r + 2, \dots, m; \\ P_k &= \text{const при } k = 1, 2, \dots, r. \end{aligned}$$

Следовательно, первые две суммы обратятся в нуль, и мы получим

$$d\psi = \sum_{j=m+1}^n P_j dx_j. \quad (13.19)$$

Из (13.19) следует, что дифференциал характеристической функции, отвечающей условиям сопряжения системы с окружающей средой, определяет сумму количеств воздействия по незакрепленным степеням свободы. Если учесть, что количество воздействия равно работе с обратным знаком, то можно сказать, что дифференциал характеристической функции, взятый с обратным знаком, равен работе, которую может совершить система по незакрепленным степеням свободы.

$$d\psi(x, P) = -dA. \quad (13.20)$$

Уравнение (13.20) является математическим выражением второго важного свойства характеристических функций.

Рассмотрим теперь характеристические функции для случая системы с двумя степенями свободы — тепловой и механической деформационной, т. е. термодформационной системы.

Параметры этой системы (их будет четыре) нам известны:

$$x_1 = S; \quad x_2 = V; \quad P_1 = T; \quad P_2 = -p.$$

Рассмотрим последовательно все три типа сопряжения.

1. Сопряжение по координатам. Привлечем (13.4), тогда

$$\psi(x_k) = \psi(S, V) = U.$$

Образует ее полный дифференциал:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV.$$

Согласно (13.3)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (13.21)$$

Для дифференциала внутренней энергии получим

$$dU = TdS - pdV$$

в полном соответствии с уравнением (9.8)

2. Сопряжение по потенциалам. Привлечем (13.7)

$$\psi(P_k) = \psi(p, T) = U - TS + pV. \quad (13.22)$$

Функция (13.22) была названа *термодинамическим потенциалом*. В последнее время широкое распространение получило название *свободная энтальпия*, смысл которого будет выяснен несколько позднее. Эта функция обозначается буквой Φ

$$\Phi = U - TS + pV. \quad (13.23)$$

Ее полный дифференциал, согласно (13.8), напишется в виде

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad (13.24)$$

где в соответствии с (13.9)

$$-S = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T. \quad (13.25)$$

3. Смешанное сопряжение. Здесь возможны две характеристические функции типа (13.13):

$$а) \psi(x, P) = \psi(V, T) = U - TS.$$

Эта характеристическая функция обозначается буквой F и называется *свободной энергией* системы

$$\psi(V, T) = F = U - TS. \quad (13.26)$$

В соответствии с (13.14)

$$dF = -SdT - pdV, \quad (13.27)$$

где, согласно (13.16),

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (13.28)$$

Рассмотрим изотермический процесс

$$T = \text{const}, \quad dT = 0.$$

В этом случае (13.27) примет вид

$$dF = -pdV,$$

или

$$dF = -dA. \quad (13.29)$$

При изотермических процессах работа совершается за счет убыли функции F . Но F составляет лишь часть внутренней энергии системы и, следовательно,

только эта часть может быть преобразована в работу при изотермических процессах. Отсюда и название «свободная энергия». Вторая часть внутренней энергии ($U = F + TS$), т. е. произведение TS , в этом смысле должна рассматриваться как «связанная». Но в условиях изотермического процесса $d(TS) = TdS = dQ_T$. Таким образом, изменением связанной энергии определяется то количество теплоты, которым система обменивается, в условиях изотермического процесса, с окружающей средой.

Уравнение (13.29) интересно для нас еще и с другой точки зрения. В рассматриваемом случае механическая деформационная степень свободна, не закреплена. Согласно (13.20), изменение характеристической функции F должно определяться величиной работы по незакрепленной степени свободы, что и следует из (13.29);

$$\text{б) } \psi(x, P) = \psi(S, p) = U + pV.$$

Эта характеристическая функция обозначается буквой J и называется *энтальпией* системы (от греческого *talpos* — тепло)

$$\psi(S, p) = J = U + pV. \quad (13.30)$$

В соответствии с (13.14)

$$dJ = TdS + Vdp; \quad (13.31)$$

где, согласно (13.16),

$$T = \left(\frac{\partial J}{\partial S} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial J}{\partial p} \right)_S.$$

Рассмотрим изобарный процесс $p = \text{const}$; $dp = 0$. В этом случае (13.31) примет вид

$$dJ = TdS,$$

или

$$dJ = dQ_p. \quad (13.32)$$

Отсюда следует, что при изобарных процессах изменение энтальпии равно количеству подведенной или отведенной теплоты.

В этой связи отметим, что длительное время величину J называли тепловой функцией (в технической литературе широко применялся неудачный термин «теплосодержание») и лишь позднее за ней утвердилось название энтальпия.

Соотношение (13.32) интересно еще и тем, что оно иллюстрирует уравнение (13.19). В нашем случае ($p = \text{const}$) не закреплена тепловая степень свободы и, действительно, изменение характеристической функции J определяется количеством воздействия, отвечающего этой степени свободы.

Легко заметить, что функции U и J имеют много сходных черт. Прежде всего сходство этих функций проявляется в том, что их изменением определяется количество теплоты, отвечающее двум простейшим процессам: $dQ_V = dU$ при $V = \text{const}$ и $dQ_p = dJ$ при $p = \text{const}$.

Далее, работа, совершаемая при квазистатическом изменении объема системы без теплообмена с окружающей средой, определяется изменением внутренней энергии системы: $A = U_1 - U_2$ при $Q = 0$. При этом предполагается, что вещество, заполняющее систему (например, газ), не проникает сквозь контрольную поверхность (т. е. поверхность, выделяющую систему из окружающей среды) и, находясь все время внутри системы, взаимодействует с окружающей средой только посредством деформации поверхности (например, перемещение поршня).

Однако в тепловых машинах процесс преобразования теплоты в работу осуществляется иначе. Рабочее тело (газ, пар) входит в машину, расширяется в ней, совершая при этом работу, и выходит из нее. Следовательно, в этих условиях надо рассматривать не простую работу расширения вещества, заполняющего систему, а работу потока вещества, проходящего сквозь систему. Найдем выражение для работы потока.

Пусть рабочее тело (например, пар) входит в систему через сечение I площадью Σ_1 и выходит через сечение II площадью Σ_2 . При этом в систему вносится внутренняя энергия U_1 и выносится U_2 . Кроме того, над паром, входящим в систему, внешнее давление совершает работу $p_1 \Sigma_1 \frac{V_1}{\Sigma_1} = p_1 V_1$ (где p_1 и V_1 — давление и объем в сечении I), так как сила $p_1 \Sigma_1$ действует на длине перемещения $\frac{V_1}{\Sigma_1}$. Аналогичным образом пар, выходящий из системы, совершает против

внешнего давления работу p_2V_2 . Если, кроме того, проходя через систему, пар производит в окружающей среде работу A («полезная работа»), то в отсутствии теплообмена с окружающей средой должно быть

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2 - A,$$

откуда

$$A = U_1 + p_1V_1 - (U_2 + p_2V_2),$$

или окончательно

$$A = J_1 - J_2. \quad (13.33)$$

Таким образом, работа потока в случае процесса, не осложненного теплообменом, определяется изменением энтальпии рабочего тела. Очевидно, что в этих условиях энтальпия играет такую же роль, как внутренняя энергия, при совершении работы расширения в обычной форме (т. е. при деформации системы).

Заметим еще, что между функциями Φ и J имеет место такое же соответствие, как между функциями F и U . В этой связи становится понятным происхождение названия «свободная энтальпия».

Итак, мы установили четыре характеристические функции:

- (1) $\psi(S, V) = U$ — внутренняя энергия,
- (2) $\psi(S, p) = J$ — энтальпия,
- (3) $\psi(V, T) = F$ — свободная энергия,
- (4) $\psi(T, p) = \Phi$ — свободная энтальпия.

Возможна другая терминология, построенная на основе уравнения (13.20), согласно которому дифференциал характеристической функции, взятый с обратным знаком, в соответствующих условиях сопряжения численно равен элементарной работе. Как известно, в механике величины, обладающие этим свойством, называются потенциалами. В соответствии с этим формируются термины: изохорно-изоэнтروпийный потенциал (U), изобарно-изоэнтروпийный потенциал (J), изохорно-изотермический потенциал (F), изобарно-изотермический потенциал (Φ).

Разумеется, слово «потенциал» здесь (когда оно употребляется как синоним характеристической функции ψ) имеет другой смысл, чем тот привычный для

нас смысл, который мы вкладываем в него, называя потенциалами величины P . Однако определенное соответствие между обоими терминами существует, так как $P_k = \frac{\partial \psi}{\partial x_k}$.

Рассмотрим теперь совместно уравнения (13.21), (13.25), (13.28). Получаем

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial J}{\partial S} \right)_p, \\ p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \\ V &= \left(\frac{\partial J}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T, \\ S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \right\} \quad (13.34)$$

Соотношения (13.34) могут быть использованы для нахождения термодинамических параметров, и так как ими определяются связи между термодинамическими параметрами системы, они могут служить основой для получения уравнения состояния термомеханической системы, если характеристические функции могут быть выражены явным образом через соответствующие переменные.

§ 14. Дифференциальные соотношения термодинамики

Рассмотрим с помощью характеристических функций еще одно важное следствие, вытекающее из факта существования внутренней энергии системы. Последовательно разберем все три типа сопряжения системы с окружающей средой.

1. Сопряжения по координатам. Мы установили, что в этом случае потенциалы системы определяются выражением (13.3). Пусть нами выбраны произвольно два потенциала P_k и P_j .

$$P_k = \left(\frac{\partial U}{\partial x_k} \right)_{x_{\text{inv}}} ; P_j = \left(\frac{\partial U}{\partial x_j} \right)_{x_{\text{inv}}} .$$

Образуем вторые частные смешанные производные.