

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.

Для этого продифференцируем  $P_k$  по  $x_j$  и  $P_j$  по  $x_k$ :

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_j}\right)_{x_{\text{Inv}}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_k}\right)_{x_{\text{Inv}}}; \quad \left(\frac{\partial P_j}{\partial x_k}\right)_{x_{\text{Inv}}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial x_j}\right)_{x_{\text{Inv}}}.$$

В силу равенства правых частей этих уравнений будут равны и левые части:

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_j}\right)_{x_{\text{Inv}}} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial x_k}\right)_{x_{\text{Inv}}}. \quad (14.1)$$

Очевидно, действительно и обратное соотношение

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial P_k}\right)_{x_{\text{Inv}}} = \left(\frac{\partial x_k}{\partial P_j}\right)_{x_{\text{Inv}}}. \quad (14.2)$$

Уравнение (14.1) и связанное с ним уравнение (14.2) назовем *первым типом дифференциальных соотношений* термодинамики.

Признаком этого типа является то, что при вычислении частных производных от одного параметра по другому сохраняются постоянными координаты системы.

2. Сопряжение по потенциалам. В этом случае привлекаем (13.9). Имеем

$$x_k = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial P_k}\right)_{P_{\text{Inv}}}; \quad x_j = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial P_j}\right)_{P_{\text{Inv}}}.$$

Образует вторые частные смешанные производные. Для этого дифференцируем  $x_k$  по  $P_j$  и  $x_j$  по  $P_k$ :

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial P_j}\right)_{P_{\text{Inv}}} = -\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial P_j \partial P_k}\right)_{P_{\text{Inv}}};$$

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial P_k}\right)_{P_{\text{Inv}}} = -\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial P_k \partial P_j}\right)_{P_{\text{Inv}}}.$$

Используем далее равенство вторых смешанных производных и получаем

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial P_j}\right)_{P_{\text{Inv}}} = \left(\frac{\partial x_j}{\partial P_k}\right)_{P_{\text{Inv}}}, \quad (14.3)$$

или обратное соотношение

$$\left(\frac{\partial P_j}{\partial x_k}\right)_{P_{\text{Inv}}} = \left(\frac{\partial P_k}{\partial x_j}\right)_{P_{\text{Inv}}}. \quad (14.4)$$

Уравнения (14.3) и (14.4) являются *вторым типом дифференциальных соотношений* термодинамики.

Здесь характерным является то, что исследуется поведение одного термодинамического параметра при изменении другого, когда сохраняются постоянными потенциалы системы.

3. Смешанное сопряжение. Привлекаем выражения (13.16)

$$x_k = - \left( \frac{\partial \psi}{\partial P_k} \right)_{P_{\text{Inv}}, x_{\text{Inv}}} ; P_j = \left( \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right)_{P_{\text{Inv}}, x_{\text{Inv}}} .$$

Образует вторые смешанные производные, дифференцируя  $x_k$  по  $P_j$  и  $P_j$  по  $x_k$ , и приравняем их. Имеем

$$\left( \frac{\partial x_k}{\partial x_j} \right)_{P_k} = - \left( \frac{\partial P_j}{\partial P_k} \right)_{x_j} . \quad (14.5)$$

В уравнении (14.5) особо подчеркивается постоянство параметра (например,  $P_k$ ), соответственного по отношению к тому (например,  $x_k$ ), изменения которого изучаются.

Уравнение (14.5) назовем *третьим типом дифференциальных соотношений* термодинамики.

Этот тип соотношений существенно отличается от двух предыдущих тем, что производные от параметров берутся по величинам того же класса (потенциал по потенциалу, координата по координате), в то время как в первых двух типах соотношений связываются производные, образованные из величин разных классов (потенциал по координате, и наоборот). Кроме того, производные в левой и правой частях уравнения берутся при разных условиях: постоянство потенциала слева и координаты справа (смешанное сопряжение).

Выясним физический смысл дифференциальных соотношений термодинамики. В любом из типов дифференциальных соотношений — (14.1), (14.3) и (14.5) — связываются частные производные одного термодинамического параметра по другому при определенных внешних условиях, конкретно — при постоянных координатах или потенциалах. Производные такого вида характеризуют некоторые, вполне определенные макроскопические свойства системы. Таким образом, оказывается, что при помощи дифференциальных соотношений термодинамики

мы получаем возможность, с одной стороны, сопоставлять макроскопические свойства материальных систем, с другой — в силу наличия связи между различными свойствами системы при различных условиях взаимодействия (при различных процессах) заменять исследование одного интересующего нас свойства изучением другого, связанного с ним.

Исследование наиболее общих макроскопических свойств системы является основной задачей термодинамики. Метод дифференциальных соотношений термодинамики представляет собой чрезвычайно общее и сильное средство исследования конкретных свойств самых разнообразных систем. Эту общность можно утверждать потому, что дифференциальные соотношения являются следствием основного уравнения термодинамики (9.8), выражающего такой универсальный принцип, как закон сохранения и превращения энергии.

Чрезвычайно важным является и то, что дифференциальные соотношения термодинамики отражают глубокую внутреннюю связь между разнородными явлениями, отражают единство различных форм движения материи.

Рассмотрим дифференциальные соотношения для термомеханической (точнее говоря, термодеоформационной) системы. Как уже отмечалось, ей соответствуют четыре параметра:

$$\begin{aligned}x_1 &= S; P_1 = T, \\x_2 &= V; P_2 = -p.\end{aligned}$$

Может быть построено только по одному дифференциальному соотношению каждого типа.

Соотношение первого типа в применении к нашему случаю будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial p_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}.$$

После подстановки соответствующих величин получим

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

или обращенное соотношение

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

Производная  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$  определяет термическое расширение при адиабатическом процессе — это вполне определенное физическое свойство системы.

Производная  $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$  характеризует упругость системы при изохорном подводе или отводе тепла. Это тоже вполне определенное макроскопическое свойство.

Очевидно, могут быть получены также следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T; & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S,\end{aligned}$$

или обращенные соотношения

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T; & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S.\end{aligned}$$

Равенство попарно двух производных (одна из которых иногда берется с обратным знаком) позволяет исследовать одно макроскопическое свойство посредством изучения другого. Поэтому дифференциальные соотношения широко используются для того, чтобы уходить от непосредственно неизмеряемых величин (или трудно измеряемых), например энтропии.

В дальнейшем мы будем широко применять метод дифференциальных соотношений для решения многих задач.

## § 15. Учение Клаузиуса о «тепловой смерти» Вселенной и критика этого учения

Впервые понятие об энтропии введено в термодинамику Клаузиусом в 50-х годах прошлого столетия. Им же было исследовано поведение энтропии в адиабатически изолированных системах.

Опираясь на данные опыта, заключающиеся в том, что при всех реальных процессах происходит хотя бы частичное преобразование любого вида энергии в теплоту и вместе с тем выравнивание температуры всех взаимодействующих тел, Клаузиус формулирует закон