

потенциал Гиббса особенно часто применяется и иногда называется основным потенциалом.

Потенциалом относительно пары переменных p и S служит величина, называемая энтальпией:

$$H = E + pV. \quad (29,12)$$

Для нее легко получить

$$\delta H = T\delta S + V\delta p, \quad (29,13)$$

откуда

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad (29,14)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (29,15)$$

Если, кроме объема, состояние системы зависит от других внешних параметров λ , то формулы (29,6), (29,9) и (29,13) могут быть обобщены и записаны в виде

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V - \Lambda\delta\lambda, \quad (29,16)$$

$$\delta\Phi = S\delta T - V\delta p - \Lambda\delta\lambda, \quad (29,17)$$

$$\delta H = S\delta T + V\delta p - \Lambda\delta\lambda \quad (29,18)$$

и, соответственно,

$$\Lambda = - \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right)_{S, p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T, p}. \quad (29,19)$$

Как будет видно из дальнейшего, термодинамические потенциалы и их производные полностью определяют термодинамическое поведение произвольной системы. Ниже мы рассмотрим методы теоретического и экспериментального определения термодинамических потенциалов. Однако предварительно необходимо получить ряд термодинамических соотношений, связывающих термодинамические потенциалы и их производные между собой и с непосредственно измеряемыми величинами.

§ 30. Некоторые термодинамические соотношения

Важнейшую роль в термодинамике играют теплоемкости: теплоемкость при постоянном объеме C_V и постоянном давлении C_p , которые определяются соотношениями:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (30,1)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (30,2)$$

Используя формулу (26,6), находим

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (30,3)$$

Аналогично

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (30,4)$$

Из определения теплоемкостей ясно, что они являются аддитивными величинами. Обычно удобно пользоваться молярными теплоемкостями, отнесенными к 1 грамм-молю вещества. В дальнейшем, если это особо не оговорено, мы будем пользоваться молярными теплоемкостями. Теплоемкости представляют непосредственно измеряемые термодинамические характеристики вещества.

Другим важным соотношением является формула (29,8). Поскольку свободная энергия является функцией независимых переменных T и V , формула (29,8) может быть записана в виде

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = f(T, V). \quad (30,5)$$

Она определяет зависимость давления от температуры и объема, т. е. представляет уравнение состояния тела.

Продифференцируем формулы (24,6), (29,7), (29,10) и (29,14) вторично, образовав вторые смешанные производные. Имеем, очевидно,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (30,6)$$

и, аналогично,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (30,7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (30,8)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (30,9)$$

Формулы (30,6) — (30,9) носят названия перекрестных соотношений Максвелла.

Особенно важными являются второе и третье из этих соотношений. Они связывают производные от энтропии с непосредственно измеряемыми величинами $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

Термодинамические потенциалы E и F , и H и Φ не являются независимыми друг от друга. Легко установить связь между ними, если воспользоваться их определениями и определением энтропии. Так, из (28,9) и (29,7) находим

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (30,10)$$

Аналогично

$$H = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \quad (30,11)$$

Формулы (30,10) и (30,11) носят название уравнений Гиббса — Гельмгольца.

Уравнения Гиббса — Гельмгольца можно записать также в виде

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = - \frac{E}{T^2}, \quad (30,12)$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Phi}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{H}{T^2}. \quad (30,13)$$

Если известны зависимости энергии и энтальпии от температуры, интегрирование уравнений Гиббса — Гельмгольца позволяет найти зависимость от температуры свободной энергии и термодинамического потенциала:

$$F = -T \int \frac{E}{T^2} dT + \text{const} \cdot T, \quad (30,14)$$

$$\Phi = -T \int \frac{H}{T^2} dT + \text{const} \cdot T. \quad (30,15)$$

§ 31. Приемы преобразования термодинамических величин

В термодинамике часто приходится производить преобразования термодинамических величин, например, преобразования переменных или замену одних величин, поддерживаемых постоянными в ходе процесса, другими. Такие преобразования нужно совершать по общим правилам замены переменных при дифференцировании по нескольким переменным. Один из приемов таких преобразований мы здесь приведем ¹⁾.

¹⁾ Другой прием, основанный на использовании свойств якобианов, см. в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951, § 16.