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

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

Аналогично

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

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

Уравнения Гиббса — Гельмгольца можно записать также в виде

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

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

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

$$F = -T\int \frac{E}{T^2}\,dT + \mathrm{const}\cdot T, \tag{30,14}$$

$$\Phi = -T\int \frac{H}{T^2}\,dT + \mathrm{const}\cdot T. \tag{30,15}$$

§ 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.

Пусть задана тройка переменных величин (x, y, z) такая, что каждую из них можно считать однозначной функцией двух других, т. е.

$$z = z(x, y),$$
$$y = y(x, z),$$
$$x = x(y, z).$$

Найдем связь между производными $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ и $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$.

Для этого напишем очевидные равенства:

$$\left.\begin{aligned} dz(x, y) &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy, \\ dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \end{aligned}\right\} \qquad (31.1)$$

Подставляя dx из нижнего равенства в верхнее, имеем

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy =$$
$$= \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right] dy + dz. \qquad (31,2)$$

Поскольку dy — произвольная бесконечно малая величина, для выполнения (31,2) необходимо, чтобы

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0.$$

Отсюда следует искомое соотношение:

$$\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} = -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \qquad (31,3)$$

Рассмотрим еще случай, когда имеются четыре величины (x, y, z, t), причем каждая пара величин полностью определена, если задана другая пара, т. е.

$$t = t(x, y) = t(y, z) = t(x, z)$$

и т. д.

Представляя t как функцию пары переменных x и y, имеем

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x dy. \qquad (31,4)$$

То же изменение величины t как функции y и z можно написать в виде

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_y dz. \qquad (31,5)$$

Подставляя в (31,4) выражение dx из (31,1) находим

$$dt=\left[\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z+\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x\right]dy+\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz=$$
$$=\left[\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z+\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x\right]dy+\left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_y dz. \tag{31,6}$$

Сравнивая (31,5) и (31,6), находим

$$\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z=\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x+\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z. \tag{31,7}$$

Приведем несколько примеров использования соотношений (31,3) и (31,7).

1. Найти связь между производными $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$; производными $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$.

По формуле (31,3) имеем

$$\left.\begin{aligned}\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}&=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S;\\ \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}&=-\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.\end{aligned}\right\} \tag{31,8}$$

2. Термическими коэффициентами именуются величины:

$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ — коэффициент теплового расширения,

$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ — термический коэффициент давления,

$\delta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ — изотермическая сжимаемость.

Найти связь между ними.

Из определений α и β и (31,3) следует

$$\frac{\alpha}{\delta}=-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=p\beta. \tag{31,9}$$

3. Найти отношение адиабатической и изотермической сжимаемостей, выразив его через теплоемкости.

Адиабатическая сжимаемость определяется как

$$\gamma_S=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S. \tag{31,10}$$

Аналогично, изотермическая сжимаемость будет

$$\gamma_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{31,11}$$

По формуле (31,3) находим

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

Деля первое равенство на второе, имеем

$$\frac{\gamma_S}{\gamma_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_V}{C_p}. \tag{31,12}$$

4. Найти связь между $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$.

По формуле (31,3) имеем

$$\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H. \tag{31,13}$$

5. Найти связь между теплоемкостями $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ и $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$.

Поскольку устанавливается связь между четырьмя величинами S, T, p и V, следует воспользоваться формулой (31,7). Она дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Из соотношения Максвелла (30,7) и определения теплоемкостей находим

$$C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{31,14}$$

С помощью (31,9) можно написать

$$C_p = C_V - \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = C_V + \frac{\alpha^2 T V}{\delta}. \tag{31,15}$$

6. Найти связь между изотермической сжимаемостью $\gamma_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ и адиабатической сжимаемостью $\gamma_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$. Используя (31,7), имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

С помощью формулы (30,8) и равенства

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S - \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S - \frac{TV^2\alpha^2}{C_p},$$

или

$$\gamma_T = \gamma_S + \frac{TV\alpha^2}{C_p}. \tag{31,16}$$

§ 32. Определение термодинамических величин методами статистической физики

Для определения введенных нами термодинамических величин существуют две возможности:

1) вычисление их методами статистической физики,

2) нахождение их на основе некоторых тепловых измерений.

Мы начнем с разбора методов вычисления термодинамических величин.

Как видно из формулы (21,3), внутренняя энергия любого тела может быть найдена, если известна его функция состояний Z. Согласно (24,8) энтропия также требует для своего нахождения вычисления функции состояний.

Подставляя в определение свободной энергии значение S по (24,8), имеем

$$F = E - TS = -kT \ln Z. \tag{32,1}$$

Выражение F через Z оказывается особенно простым.

Напишем еще явное выражение для давления. Согласно (22,5) и (22,3) можно написать

$$-p\,\delta V = \sum (w_i\,\delta\varepsilon_i)_{w_i},$$

откуда

$$p = -\frac{\sum \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)}{Z}. \tag{32,2}$$