

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ
И СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НИМИ

4.1 Некоторые частные производные от p, v, T, U и S

Обратимся теперь к выводу формул, связывающих друг с другом термодинамические величины: теплоемкости, скрытые теплоты, термические коэффициенты. Все эти формулы представляют собой соотношения между частными производными от термических функций и параметров состояния. Число этих формул велико, но методика их вывода крайне проста. Почти все они получаются применением двух весьма простых математических теорем: теоремы о произведении частных производных и теоремы о приравнении накрест взятых производных. Хотя эти теоремы общеизвестны, но, чтобы освежить их в памяти, воспроизведем их здесь.

Теорема о произведении частных производных гласит, что если три величины x, y, z связаны функциональной зависимостью

$$f(x, y, z) = 0,$$

то между частными производными от этих величин существует соотношение ¹

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (4.1)$$

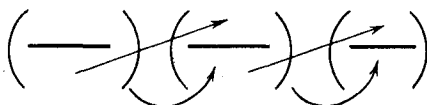
Нетрудно убедиться в справедливости соотношения (4.1.) Поскольку x, y, z связаны функциональной зависимостью, то любую из этих величин можно считать функцией двух других. Будем, например, рассматривать величину x как функцию y и z ; тогда мы можем написать, что

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz.$$

Рассматривая это выражение при $x = \text{const}$, мы должны левую часть положить равной нулю и знаки полных дифференциалов dy и dz заменить знаками частных дифференциалов ∂y_x и ∂z_x ; разделив уравнение на ∂z_x и умножив на $(\partial z/\partial x)_y$, получаем соотношение (4.1).

Теорема о приравнении накрест взятых производных гласит, что когда мы имеем выражение полного

¹ Это соотношение легко запомнить, если обратить внимание на то, как оно построено; схематически левая часть записанного уравнения может быть представлена так:



В качестве первого множителя можно взять любую производную; передвигая буквы, стоящие под знаками дифференциалов в направлении стрелок, легко установить начертание второго и третьего множителей. Так, например, если в качестве первого множителя выбрана производная $(\partial z/\partial y)_x$, то интересующее нас соотношение будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1.$$

дифференциала]

$$dz = Xdx + Ydy,$$

где каждый из коэффициентов X и Y представляет собой функцию двух аргументов x и y :

$$X = f_1'(x, y) \quad \text{и} \quad Y = f_2(x, y),$$

то частная производная от коэффициента при dx , взятая по y при $x = \text{const}$, равна частной производной от коэффициента при dy , взятой по x при $y = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y. \quad (4.2)$$

Действительно, напишем выражение полного дифференциала dz в следующем виде:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

Сопоставляя это выражение с написанным выше, видим, что

$$X = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{и} \quad Y = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}.$$

Учитывая, что мы имеем право изменять порядок дифференцирования, видим, что правые части этих уравнений равны; следовательно, равны и их левые части.

Пояснение смысла простейших термодинамических величин и вывод простейших уравнений термодинамики соде- лятся в любом курсе физики и во всех элементарных учебниках термодинамики. Тем не менее в целях связности и полноты изложения, пожалуй, уместно уделить некоторое место даже общеизвестным сведениям.

Со школьной скамьи для нас становятся привычными такие величины, как коэффициент теплового расширения, сжимаемость, теплоемкость, скрытая теплота и т. д. В данном случае нам важно связать представление об этих величинах с частными производными от термодинамических параметров и выяснить соотношения, существующие между этими величинами. В данном и ближайших разделах мы прежде всего рассмотрим случай, когда изучаемое тело способно производить работу только за счет расширения. Начнем с обзора величин, чаще всего фигурирующих в расчетах.

Изобарным коэффициентом расширения (или коэффициентом объемного термического расширения α) обычно называют величину

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_p, \quad (4.3)$$

где v_0 — объем, занимаемый телом при 0°C и при том же неизменном давлении p , при котором осуществляется расширение. Аналогично *изохорным коэффициентом термического увеличения давления* (или просто *изохорным коэффициентом давления* γ) называют величину

$$\gamma = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_v, \quad (4.4)$$

где p_0 — давление, которое имеет тело при 0°C , занимая тот же неизменный объем v . Коэффициент расширения указывает относительное приращение объема, вызываемое нагреванием тела на один градус при постоянном дав-

лении, а коэффициент давления указывает, насколько относительно надо увеличить давление, чтобы, нагревая тело на один градус, сохранить объем тела неизменным.

Чаще всего лабораторно определяют *средние* коэффициенты расширения и давления для более или менее значительного интервала температур:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{v_2 - v_1}{T_2 - T_1} \right)_p, \quad (4.3')$$

$$\gamma_{\text{ср}} = \frac{1}{p_0} \left(\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} \right)_v. \quad (4.4')$$

Средние коэффициенты удобны для приближенных расчетов, так как с их помощью легко вычислить объем и давление тела для промежуточных температур:

$$v \approx v_0 (1 + \alpha_{\text{ср}} t) \quad \text{при } p = \text{const},$$

$$p \approx p_0 (1 + \gamma_{\text{ср}} t) \quad \text{при } v = \text{const}.$$

Эти формулы были бы точными, если бы *истинные* коэффициенты расширения и давления

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

не зависели от температуры. Но, как известно, только для идеальных газов коэффициенты α и γ (согласно закону Гей-Люсака) неизменны; для всех реальных тел они, подобно остальным термодинамическим величинам, являются более или менее сложными функциями параметров, характеризующих состояние тела; поэтому и средние коэффициенты, конечно, неодинаковы для разных интервалов температур. Лабораторное изучение истинных коэффициентов расширения и давления требует большой точности опытов, и поэтому оно выполнено для меньшего числа тел, чем определение средних коэффициентов. Непосредственно из опыта находят зависимость объема и давления от температуры; когда эта зависимость дана в форме таблиц, то значения α и γ могут быть найдены переходом от конечных разностей к производным.

Для целей термодинамики определение коэффициентов расширения и давления, принятое в физике, в одном отношении неудобно. А именно, то обстоятельство, что в определении этих величин фигурируют значения объема и давления, присущие телу при 0°C , приводит к ничем не оправдываемому усложнению термодинамических формул. В свое время представление о коэффициентах расширения и давления было введено в связи с учением о газах, а для идеальных газов величины α и γ , определенные указанным выше образом, являются (как легко убедиться, высчитав их по уравнению Клапейрона — Менделеева) постоянными величинами

$$\alpha = \gamma = \frac{1}{T} = \frac{1}{273,15},$$

где $T = 0^\circ \text{C}$. Однако нет смысла усложнять начертание многих термодинамических формул только для того, чтобы сохранить всего лишь одно простое соотношение, справедливое для идеальных газов.

Поэтому мы сделаем соглашение — подразумевать под *термодинамическими* коэффициентами расширения и давления величины, определяемые так:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (4.3'')$$

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (4.4'')$$

По уравнению Клапейрона — Менделеева получаем, что для идеального газа

$$\alpha = \gamma = \frac{1}{T}.$$

Почти все величины, анализируемые теорией упругости, — модуль всестороннего сжатия, модуль линейного растяжения (модуль Юнга), модуль сдвига, коэффициент Пуассона и др., — при желании могут быть и должны быть внедрены в термодинамику при исследовании некоторых специальных вопросов. Но для решения большинства термодинамических задач достаточно ввести в рассмотрение всего лишь одну из них, а именно — модуль всестороннего сжатия и всестороннего растяжения или, что то же, просто *модуль упругости*.

Под изотермическим модулем упругости P_T подразумевают отношение элементарно малого приращения давления dp к относительному уменьшению объема, которое вызывается этим приращением давления, причем считают, что сжатие производится изотермически:

$$P_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial v/v} \right)_T, \quad (4.5)$$

или, следовательно,

$$P_T = - v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (4.5')$$

Размерность модуля упругости совпадает с размерностью давления; поэтому модуль упругости выражают в тех же единицах, что и давление. Часто вместо модуля упругости рассматривают величину, обратную ему, — *сжимаемость* $1/P_T$.

Между коэффициентами α и γ и модулем упругости P_T существует простое соотношение, позволяющее вычислить любую из этих трех величин, если известно значение двух других. Действительно, поскольку параметры p , v и T связаны уравнением состояния, то по теореме о произведении трех частных производных

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

или

$$\gamma_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \alpha P_T. \quad (4.6)$$

Экспериментально определяют обычно только α и P_T , а γ вычисляют по формуле (4.6). Эта формула часто применяется в термодинамических преобразованиях; она служит и для решения задач, где требуется определить, насколько нужно увеличить давление, чтобы при нагревании сохранить объем тела неизменным. По аналогии с коэффициентами расширения и давления иногда вводят в рассмотрение адиабатные коэффициенты расширения и давления

$$\alpha_S = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_S \quad \text{и} \quad \gamma_S = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S.$$

Кроме некоторого внешнего сходства в начертании формул, являющихся определением величин α и α_S , γ и γ_S , между этими величинами нет ничего общего. Например, коэффициент расширения α , как правило, представляет собой величину положительную; если он отрицателен, то мы говорим, что тело аномально в отношении термодинамических свойств. Что же касается коэффициента α_S , то он почти всегда представляет собой величину отрицатель-

ную (изоэнтропийное возрастание температуры происходит при сжатии, а не при расширении). Для приложений термодинамики величины α_S и γ_S не являются важными. Поэтому нет смысла обременять ими формулы термодинамики, тем более, что между ними и другими величинами легко может быть установлена простая связь.

Наряду с обыкновенным (изотермическим) модулем упругости часто рассматривают так называемый *адиабатный модуль упругости*

$$P_S = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S. \quad (4.7)$$

Между изотермическим и адиабатным модулями упругости существует глубокая аналогия. Как будет показано ниже, величины P_T и P_S почти пропорциональны друг другу (коэффициентом пропорциональности служит отношение C_p/C_v , которое сравнительно мало изменяется при изменении термодинамического состояния тела). Для приложений термодинамики адиабатный модуль упругости представляет собой не менее важную величину, чем изотермический модуль упругости.

Во многих случаях можно ограничиться рассмотрением двух *теплоемкостей* тела — теплоемкости при постоянном давлении C_p и теплоемкости при постоянном объеме C_v :

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_p, \quad (4.8)$$

$$C_v = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_v. \quad (4.9)$$

Вся теплота, сообщаемая телу при постоянном объеме, идет на увеличение внутренней энергии тела; поэтому теплоемкость при постоянном объеме прямо показывает, как возрастает внутренняя энергия тела при повышении его температуры на один градус. Теплота, сообщаемая телу при постоянном давлении, только в некоторой своей части идет на увеличение внутренней энергии; другая ее часть превращается в работу расширения, направленную на преодоление внешнего давления. Поэтому в отношении физического смысла теплоемкость при постоянном давлении является более сложной величиной, чем теплоемкость при постоянном объеме. Но она легче поддается измерению и может быть измерена более точно и поэтому чаще применяется в расчетах.

Если тело способно производить работу только за счет расширения, то по первому началу (2.2)

$$\delta Q = dU + p dv;$$

разделив обе части уравнения на dT и рассматривая полученное выражение сначала при $p = \text{const}$, потом при $v = \text{const}$, получаем:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (4.8')$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (4.9')$$

Если наряду с теплоемкостями C_p и C_v нас интересует теплоемкость C_x , определяемая условием, что при нагревании остается неизменным некоторый параметр состояния x , то аналогично находим

$$C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x.$$

Связь теплоемкостей с частными производными от энтропии по температуре вытекает из уравнения второго начала (3.8)

$$\delta Q = T dS.$$

Рассматривая это уравнение сначала при $p = \text{const}$ и потом при $v = \text{const}$, получаем

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p}, \quad (4.8'')$$

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{v} \quad (4.9'')$$

и аналогично

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x}.$$

Скрытой теплотой, как известно, называют вообще теплоту, поглощаемую или выделяемую телом без изменения температуры тела. Для характеристики качественных изменений вещества служат скрытые теплоты: плавления, испарения, аллотропного превращения, изотермических реакций, растворения и т. д. Для характеристики термодинамических свойств физически однородного тела служат *скрытая теплота расширения* l и *скрытая теплота давления* h :

$$l = \left. \frac{\delta Q}{\delta v} \right|_T, \quad (4.10)$$

$$h = \left. \frac{\delta Q}{\delta p} \right|_T. \quad (4.11)$$

Допуская обычную в подобных пояснениях неточность, можно сказать, что скрытая теплота расширения представляет собой то количество тепла, которое необходимо сообщить телу, чтобы при неизменной температуре увеличить объем тела на единицу объема. Скрытая теплота давления есть то количество тепла, которое надо сообщить телу (в действительности же обычно — отнять у тела, так как в большинстве случаев h отрицательна), чтобы при увеличении давления на единицу давления температура тела осталась неизменной.

Разделив уравнение первого начала термодинамики (2.2) почленно на dv или dp и положив $T = \text{const}$, находим:

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p, \quad (4.10')$$

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (4.11')$$

Таким образом, скрытые теплоты l и h могут быть представлены каждая в виде двух членов: первый член определяет ту часть скрытой теплоты, которая идет на увеличение внутренней энергии тела (так называемая «внутренняя» скрытая теплота); второй член определяет ту часть скрытой теплоты, которая на каждой ступени единичного увеличения объема или давления превращается при изотермическом процессе в работу (так называемая «внешняя» скрытая теплота).

Из уравнения второго начала, разделив его на dv или dp и рассматривая при $T = \text{const}$, получаем:]

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T, \quad (4.10'')$$

$$h = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (4.11'')$$

Выше были упомянуты скрытые теплоты качественных изменений вещества. Выделим из них простейшую группу — скрытые теплоты перехода вещества из одного агрегатного состояния или модификации в другое. В этом случае мы имеем дело с процессами изотермически-изобарными (плавление, испарение жидкости, сублимация твердого тела, аллотропное превращение). Хотя скрытая теплота расширения l вообще, конечно, не является величиной

постоянной, но она, так же как и температура и давление, остается неизменной до тех пор, пока не завершится превращение одной фазы в другую. Пусть v_1 и v_2 — мольные объемы двух фаз; пусть превращение первой фазы во вторую требует затраты скрытой теплоты превращения, равной r ; этот процесс сопровождается увеличением объема на величину $v_2 - v_1$; расширение на единицу объема требует затраты тепла l , следовательно,

$$r = (v_2 - v_1) l.$$

Из уравнения второго начала (3.8), если его рассматривать при $v = \text{const}$, следует, что

$$\left. \frac{\delta Q}{\delta p} \right|_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v. \quad (4.12)$$

Аналогично при $p = \text{const}$

$$\left. \frac{\delta Q}{\delta v} \right|_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_p. \quad (4.13)$$

Мы видим, что производная $(\partial S/\partial p)_v$, умноженная на абсолютную температуру, указывает, какое количество тепла надо сообщить телу, чтобы при неизменном объеме увеличить давление на единицу давления. Производная $(\partial S/\partial v)_p$, умноженная на абсолютную температуру, определяет количество тепла, которое надо сообщить телу, чтобы при расширении на единицу объема поддержать давление тела неизменным. Первая из двух только что упомянутых величин легко может быть вычислена, если известны теплоемкость тела C_v , коэффициент расширения и модуль упругости. Действительно, умножив числитель и знаменатель отношения (4.12) на ∂T_v , находим, что

$$\left. \frac{\delta Q}{\delta p} \right|_v = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v.$$

Из формулы (4.6) следует, что $(\partial T/\partial p)_v = 1/\alpha P_T$. Значит,

$$\left. \frac{\delta Q}{\delta p} \right|_v = \frac{C_v}{\alpha P_T}. \quad (4.12')$$

Аналогичная формула справедлива и для второй величины. Умножим числитель и знаменатель отношения (4.13) на ∂T_p

$$\left. \frac{\delta Q}{\delta v} \right|_p = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p.$$

Но из определения термодинамического коэффициента расширения α следует, что $(\partial T/\partial v)_p = 1/\alpha v$; значит,

$$\left. \frac{\delta Q}{\delta v} \right|_p = \frac{C_p}{\alpha v}. \quad (4.13')$$

Теперь обратимся к выводу семи уравнений, три из которых важны для статистики, а четыре — для термодинамики. Как будет показано в дальнейшем, статистическая механика указывает способы теоретического вычисления энтропии, если точно известно молекулярное строение термодинамической системы. Обоснование статистических методов вычисления энтропии зиждется на больцмановском уравнении (3.24)

$$S = k \ln W,$$

где W — термодинамическая вероятность. Анализируя термодинамическое равновесие как равновесие статистическое и вычисляя при этом энтропию через термодинамическую вероятность, приходится иметь дело с таким уравнением для энтропии, в которое наряду с некоторыми статистическими пара-

метрами α и β входят в качестве параметров объем v и внутренняя энергия U изолированной системы:

$$S = f(\alpha, \beta, U, v).$$

Для выяснения физического смысла параметров α и β следует связать их с термодинамическими величинами; для этого нужно располагать еще двумя уравнениями. Чтобы получить два таких уравнения, дифференцируют статистическое выражение энтропии по энергии при неизменном объеме, а также и по объему при неизменной энергии, и найденные выражения приравнивают к правым частям следующих термодинамических формул:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T}, \quad (4.14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U = \frac{p}{T}. \quad (4.15)$$

Эти важные для статистики формулы получаются, если основное уравнение термодинамики $\delta Q = TdS = dU + pdv$ переписать так:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dv$$

и в этом виде сопоставить его с выражением полного дифференциала энтропии

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v dU + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U dv.$$

Рассматривая основное уравнение термодинамики как выражение полного дифференциала энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv,$$

мы видим, что

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v, \quad (4.14')$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S. \quad (4.16)$$

Нередко эти два уравнения принимают в статистике как определение понятий абсолютной температуры и равновесного давления.

Обратимся теперь к выводу четырех уравнений, известных в термодинамике под названием *уравнений Максвелла*; два из них определяют изменение температуры при адиабатных процессах, два других — изменение энтропии при изотермических процессах. Уравнения, которые мы сейчас выведем, служат основой для построения множества практически важных термодинамических соотношений. Как будет показано далее, посредством их легко могут быть получены: уравнение Клапейрона — Клаузиуса для скрытой теплоты расширения, уравнение Томсона для скрытой теплоты давления; формулы для вычисления адиабатных коэффициентов расширения и давления, формулы для вычисления производных $(\partial C_p/\partial p)_T$ и $(\partial C_v/\partial v)_T$ и т. д.

Как и ранее, будем иметь в виду термодинамическую систему, которая вследствие обстановки опыта может производить только один вид работы — работу расширения. Для такой системы напомним основное уравнение термодинамики так, чтобы оно представляло собой выражение полного дифференциала энергии

$$dU = TdS - pdv.$$

Приравняем накрест взятые производные от коэффициентов при dS и dv ; тогда получим первое уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v. \quad (4.17)$$

Для вывода трех остальных уравнений Максвелла мы трижды применим теорему о произведении частных производных. В правой части только что выведенной формулы давление рассматривается как функция параметров S и v : $f_1(S, p, v) = 0$. Имея в виду эту функциональную зависимость, напишем произведение трех частных производных так, чтобы первая частная производная в этом произведении могла быть заменена посредством только что выведенной формулы (4.17)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = -1.$$

Подставив сюда на основании (4.17) вместо $(\partial p/\partial S)_v$ производную — $(\partial T/\partial v)_S$ и сократив частный дифференциал ∂v_S , получим второе уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p. \quad (4.18)$$

Уравнения (4.17) и (4.18) определяют *изменение температуры при адиабатных процессах*.

Снова обращаемся к первому из них. В левой части температура рассматривается как функция параметров S и v : $f_2(S, T, v) = 0$. Имея в виду эту функциональную зависимость, напишем произведение трех частных производных так, чтобы первая частная производная в этом произведении могла быть заменена формулой (4.17)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -1.$$

Сократив частный дифференциал ∂S_v , получим третье уравнение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (4.19)$$

Обратимся теперь ко второму уравнению Максвелла. Здесь правая часть относится к уже рассмотренной нами функциональной зависимости $f_1(S, p, v) = 0$. Это не может нам дать ничего нового. Но в левой части представлена еще не рассматривавшаяся нами зависимость $f_3(S, T, p) = 0$. Для нее, аналогично предыдущему, мы напишем произведение трех частных производных, поставив первой ту производную, которая может быть исключена посредством уравнения (4.18):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1.$$

Таким образом, находим четвертое уравнение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.20)$$

Это и предыдущее уравнения определяют *изменение энтропии при изотермических процессах*.

Нетрудно убедиться в том, что если бы мы продолжили избранный прием рассмотрения и обратились к единственной еще не использованной нами зависимости $f_4(p, v, T) = 0$, к которой относятся левые части двух последних уравнений, то это не дало бы нам ничего нового: применив преобразо-

вание, аналогичное предыдущим, мы от четвертого уравнения Максвелла вернулись бы к третьему.

Изложенный вывод был ограничен предположением, что состояние тела характеризуется двумя независимыми параметрами. В более общем случае, как будет показано в гл. VII, посвященной теории потенциалов, взамен рассмотренных уравнений Максвелла имеют место аналогичные по форме законы смещения равновесия. Чтобы закрепить в памяти связь уравнений Максвелла с упомянутыми законами смещения равновесия, полезно иметь в виду, что уравнения Максвелла можно получить непосредственно из выражений полных дифференциалов четырех функций:

$$\begin{aligned} U & & H &= U + pv, \\ F &= U - TS, & Z &= U - TS + pv \end{aligned}$$

(это — четыре потенциала Гиббса). Если продифференцировать эти функции и, пользуясь основным уравнением термодинамики, найденные выражения преобразовать, то получаются четыре уравнения, которые для общего случая будут подробно рассмотрены нами в теории потенциалов и которые в частном случае двух независимых переменных имеют простой вид, а именно:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdv, & dH &= TdS + vdp, \\ dF &= -SdT - pdv, & dZ &= -SdT + vdp. \end{aligned}$$

Приравняв здесь накрест взятые производные, получаем четыре уравнения Максвелла в той же последовательности, в которой они были приведены выше. Отсюда, между прочим, следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial S}, \quad (4.17')$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}, \quad (4.18')$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial T}, \quad (4.19')$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 Z}{\partial p \partial T}. \quad (4.20')$$

4.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса, уравнение Томсона и простейшие формулы для равновесия фаз

Из определения скрытой теплоты расширения (4.10) вытекает, как мы видели, формула (4.10"). На основании третьего уравнения Максвелла (4.19) производную $(\partial S/\partial v)_T$ заменим производной $(\partial p/\partial T)_v$

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (4.21)$$

Это — уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Учитывая (4.6), уравнение Клапейрона — Клаузиуса можно представить также в следующем виде:

$$l = \alpha T \cdot P_{\sigma}. \quad (4.21')$$

Таким образом, зная коэффициент расширения и модуль упругости, всегда можно высчитать скрытую теплоту расширения.

Главное применение уравнения Клапейрона — Клаузиуса заключается в вычислении скрытых теплот испарения, сублимации, плавления и изменения модификации. Во всех этих случаях давление является функцией