

(4.30), чтобы исключить  $l$ , находим

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = -\frac{1}{\kappa - 1} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.37)$$

Аналогично, рассматривая уравнение (d) при  $S = \text{const}$  и исключая  $h$ , получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (4.38)$$

Очевидно, если ввести символы адиабатных коэффициентов  $\alpha_S$  и  $\gamma_S$ , то (4.37) и (4.38) можно переписать так:

$$\alpha_S = -\frac{1}{\kappa - 1} \alpha, \quad (4.37')$$

$$\gamma_S = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \gamma. \quad (4.38')$$

#### 4.4. Вспомогательные таблицы термодинамических формул

Трудно предусмотреть все термодинамические соотношения, которые могут потребоваться при решении весьма разнообразных задач в приложениях термодинамики к химии, физике и теплотехнике. От восьми важнейших термодинамических величин ( $v$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $Z$ ) можно составить 336 частных производных первого порядка типа  $(\partial x/\partial y)_z$  (вместо  $x$  может быть поставлена любая из восьми величин, вместо  $y$  — любая из семи других, вместо  $z$  — любая из шести оставшихся;  $8 \cdot 7 \cdot 6 = 336$ ). Каждую из них можно представить как функцию разнообразных аргументов. Число частных производных второго порядка исчисляется десятками тысяч.

Общее число возможных термодинамических формул грандиозно велико. Бессмысленно было бы заранее выводить все эти соотношения, да это практически и неосуществимо вследствие их чрезмерной многочисленности. Кто желает самостоятельно прилагать термодинамику к решению прикладных или теоретических задач, тому необходимо научиться самому быстро и точно выводить нужные формулы. Это нетрудно, в особенности, если придерживаться того приема вывода формул, который пояснен на важнейших примерах в данной главе. Можно рекомендовать пользоваться при этом вспомогательными таблицами термодинамических формул, например *таблицами Бриджмена*.

Вспомогательная таблица, воспроизведенная ниже (табл. 3), содержит в условном виде компактную запись 84 формул для наиболее «ходовых» частных производных. Каждая строка таблицы означает как бы числитель или же знаменатель формулы. Если, например, нас интересует частная производная от энтальпии по температуре при неизменном объеме, то, обратившись к абзацу табл. 3, озаглавленному  $v = \text{const}$ , мы отыскиваем эту производную как отношение тех строк таблицы, которые условно обозначены символами соответствующих частных дифференциалов, т. е. в данном случае  $(\partial H)_v$  к  $(\partial T)_v$ ; таким образом, получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_v = C_v + \alpha v P_T.$$

Формулы для производных, не представленных во вспомогательной таблице, например при  $U = \text{const}$  или  $H, F, Z = \text{const}$ , нетрудно составить, пользуясь теоремой о трех частных производных. Например, если нас интересует наклон линий уровня энергии в диаграмме  $(p, v)$  и в связи с этим

Соотношения между некоторыми величинами

$p = \text{const}$	$v = \text{const}$
$(\partial T)_p = 1$	$(\partial p)_v = -\alpha v$
$(\partial v)_p = \alpha v$	$(\partial T)_v = -\frac{v}{P_T}$
$(\partial S)_p = \frac{C_p}{T}$	$(\partial S)_v = -\frac{v}{P_T} \frac{C_v}{T}$
$(\partial U)_p = C_p - \alpha p v$	$(\partial U)_v = -\frac{v}{P_T} C_v$
$(\partial H)_p = C_p$	$(\partial H)_v = -\frac{v}{P_T} (C_v + \alpha v P_T)$
$(\partial F)_p = -S - \alpha p v$	$(\partial F)_v = \frac{v}{P_T} S$
$(\partial Z)_p = -S$	$(\partial Z)_v = \frac{v}{P_T} (S - \alpha v P)$
$T = \text{const}$	$S = \text{const}$
$(\partial p)_T = -1$	$(\partial p)_S = -\frac{C_p}{T}$
$(\partial v)_T = \frac{v}{P_T}$	$(\partial T)_S = -\alpha v$
$(\partial S)_T = \alpha v$	$(\partial v)_S = \frac{v}{P_T} \frac{C_v}{T}$
$(\partial U)_T = \frac{v}{P_T} (\alpha T P_T - p)$	$(\partial U)_S = -\frac{v}{P_T} \frac{C_v}{T} p$
$(\partial H)_T = v (\alpha T - 1)$	$(\partial H)_S = -v \frac{C_p'}{T}$
$(\partial F)_T = -\frac{v}{P_T} p$	$(\partial F)_S = \frac{v}{P_T T} (\alpha T S - p C_v)$
$(\partial Z)_T = -v$	$(\partial Z)_S = -\frac{v}{T} (C_p - \alpha T S)$

нам нужно вычислить производную  $(\partial p / \partial v)_U$ , то мы пишем

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

или иначе

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_U = - \left( \frac{\partial p}{\partial U} \right)_v \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_p.$$

Для производных, стоящих в правой части, берем выражения из табл. 3, таким образом сразу получаем

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_U = - \frac{P_T C_p - \alpha p v}{v C_v}.$$

Бриджмен избрал при составлении таблиц в качестве аргументов следующие величины: теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ , производные  $(\partial v / \partial T)_p$  и  $(\partial v / \partial p)_T$  и энтропию. Имея некоторый опыт в применении бриджменовских таблиц, я убедился, что в отношении выбора аргументов и их обозначения бриджменовские таблицы излишне громоздки. Эта гро-

моздкость отчасти объясняется тем, что Бриджмен всюду, где должна была бы фигурировать теплоемкость при постоянном объеме, заменяет ее по формуле (4.33) теплоемкостью при постоянном давлении как более хорошо известной нам из опыта величиной. Рациональнее, однако, такую замену, если она требуется, производить в последней стадии вывода формулы. Производные  $(\partial v/\partial T)_p$  и  $(\partial v/\partial p)_T$  были избраны Бриджменом в качестве аргументов, конечно, потому, что они легко вычисляются по коэффициенту расширения и сжимаемости. Мне кажется, что вместо сжимаемости удобнее пользоваться модулем упругости. В связи со сказанным, чтобы сделать бриджменовские таблицы более удобными для применения, я несколько видоизменил их, выразив все производные через теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  и постоянном объеме  $C_v$ , коэффициент расширения  $\alpha$ , модуль упругости  $P$  и энтропию  $S$ . В таком виде таблица и приведена выше. После того как нужная формула получена, если оказывается желательным исключить из числа аргументов теплоемкость при постоянном объеме, то следует воспользоваться уравнением (4.33').

#### 4.5. Некоторые формулы для вторых производных

В 4.1 был выведен ряд формул, содержащих первые производные. Обратимся теперь к некоторым формулам для вторых производных. Сопоставляя уравнения (b) и (d) и приравнивая накрест взятые производные, получаем

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{h}{T} \right)_p.$$

По уравнению Томсона (4.38)

$$\frac{h}{T} = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

следовательно,

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = - T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (4.39)$$

Таким образом, если известен температурный ход коэффициента расширения, то можно подсчитать, как *изменяется при увеличении давления теплоемкость  $C_p$* .

Сопоставляя уравнения (b) и (c) и приравнивая накрест взятые производные, находим

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{l}{T} \right)_v.$$

По (4.21)

$$\frac{l}{T} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

следовательно,

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (4.40)$$

#### 4.6. Классификация термодинамических величин

В связи с обзором термодинамических формул мне кажется уместно затронуть вопрос о классификации термодинамических величин. В большинстве случаев термодинамику излагают, считая все параметры как бы равноценными; часто выводят формулы термодинамики в обозначениях  $x, y, z$ , обозначающих термодинамические величины, в связи с чем важные величины