

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 α , 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

остаются не выделенными из менее важных. Классификация термодинамических величин полезна, во-первых, для устранения нивелировки физического смысла величин и, во-вторых, для устранения бесцельных усложнений в изложении термодинамики.

Термодинамические величины можно было бы разделить на три класса, распределив величины внутри каждого класса по группам так, что всего образуется 12 групп.

К п е р в о м у классу я причисляю величины, которые можно назвать *основными термодинамическими величинами*, а именно:

1-я группа: энергия U , энтропия S , абсолютная температура T , термодинамические потенциалы;

2-я группа: обобщенные силы системы P_i (к ним, в частности, относится давление p , силы поверхностного натяжения, электрические, магнитные, «химические» силы и т. д.).

3-я группа: обобщенные координаты системы q_i (сюда, в частности, относятся объем системы, площадь поверхности, ограничивающей систему, электрический заряд, электрическая или магнитная поляризация, масса или концентрация реагирующих веществ и т. д.).

Обобщенные силы и обобщенные координаты мы будем называть нормальными параметрами в отличие от *особых*, о которых будет сказано ниже и пользование которыми мне представляется бесполезным.

В т о р о й класс величин — это *производные величины*, а именно:

4-я группа: теплоемкости;

5-я группа: скрытые теплоты;

6-я группа: температурные коэффициенты;

7-я группа: модули (для обобщенных сил и координат — это величины, имеющие различный физический смысл, но аналитически мы определяем их аналогично обычным модулям упругости).

Характеризуется ли система двумя независимыми переменными (как это мы предполагали при выводе формул в предыдущих разделах), или число независимых переменных значительно больше двух, всегда наиболее важными производными величинами являются: теплоемкости, температурные коэффициенты обобщенных координат и изотермические модули. Для многофазных систем к этим величинам нужно присоединить скрытые теплоты, сопряженные с обобщенными координатами. Что же касается скрытых теплот, сопряженных с обобщенными силами, то, так же как и температурные коэффициенты обобщенных сил и адиабатные коэффициенты, эти величины, мне кажется, приносят мало пользы, и поэтому я думаю, что самое обстоятельное изложение термодинамики не пострадало бы, если бы эти величины остались нерассмотренными.

К т р е т ь е м у классу термодинамических величин я отношу *специальные величины*, главным образом специальные величины химической термодинамики, а именно:

8-я группа: максимальная работа и химическое сродство. Чтобы внести ясность в теорию сродства и обеспечить связь между термодинамической теорией сродства и статистической теорией, мне представляется необходимым различать: во-первых, сродство нормальное и основное, во-вторых, сродство полное и, в-третьих, сродство фактическое;

9-я группа: тепловые эффекты, в частности тепловые эффекты реакций (при неизменном объеме и неизменном давлении);

10-я группа: парциальные величины и, в частности, химические потенциалы;

11-я группа: специальные величины термодинамики излучения, термодинамики электрических и магнитных процессов и других ветвей термодинамики;

12-я группа: вспомогательные величины, например активность, летучесть, химические постоянные и т. д.

Обратимся теперь к вопросу об упомянутом расчленении параметров на нормальные и особые.

Работу можно представить различными выражениями: в частности, элементарную работу δA можно представить следующим образом:

$$\delta A = Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + \dots + \Theta dT. \quad (4.41)$$

Если параметры выбраны так, что в выражении для элемента работы содержится температурный член ΘdT , то величины Y и X могут и не являться обобщенными силами и обобщенными координатами. Такие параметры ($Y_1, Y_2, \dots, X_1, X_2$) мы будем называть *особыми*.

Условимся называть *нормальными* такие параметры, посредством которых выражение для элемента работы может быть представлено в виде суммы, не содержащей члена ΘdT . Иначе говоря, мы выбираем нормальные параметры так, чтобы нагревание и охлаждение системы, производимые при неизменности всех обобщенных координат, не сопровождалось производством работы:

$$\delta A = P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \dots \quad (4.42)$$

Термодинамические свойства нормальных и особых параметров далеко не одинаковы, что вполне естественно, потому что и физический смысл их весьма различен. Если нормальные параметры слагаются из обобщенных сил и обобщенных координат, то аналогичные величины в группе особых параметров могут иметь совершенно иной физический смысл. Одновременное пользование как нормальными, так и особыми параметрами приводит к бессмысленным усложнениям термодинамики. Например, Эренфест в работе, посвященной принципу Ле Шателье, ясно показал, с какими трудностями приходится иметь дело при формулировке этого принципа, если не сделать оговорки, какие параметры являются избранными — особые или же нормальные. Мне кажется, было бы полезно установить традицию — пользоваться в термодинамике главным образом нормальными параметрами, применяя особые параметры только в тех случаях, когда по характеру задачи это совершенно необходимо. Принципиальная возможность такого преимущественного применения нормальных параметров существует, поскольку имеются формулы преобразования от нормальных параметров к особым и обратно. Выведем эти формулы.

Пусть выражение для элемента работы дано в нормальных параметрах. Будем рассматривать каждую из обобщенных координат q_1, q_2, \dots как функции особых параметров:

$$q_1(X_1, X_2, \dots, T),$$

$$q_2(X_1, X_2, \dots, T).$$

Выражая дифференциалы dq_1, dq_2 и т. д. через dX_1, dX_2, \dots, dT , уравнение для элемента работы (4.42) можно, очевидно, переписать следующим образом:

$$\delta A = P_1 \left(\frac{\partial q_1}{\partial X_1} dX_1 + \frac{\partial q_1}{\partial X_2} dX_2 + \dots + \frac{\partial q_1}{\partial T} dT \right) +$$

$$+ P_2 \left(\frac{\partial q_2}{\partial X_1} dX_1 + \frac{\partial q_2}{\partial X_2} dX_2 + \dots + \frac{\partial q_2}{\partial T} dT \right) + \dots$$

Собирая в этом уравнении члены по вертикалям, получаем

$$\delta A = \left(P_1 \frac{\partial q_1}{\partial X_1} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial X_1} + \dots \right) dX_1 + \left(P_1 \frac{\partial q_1}{\partial X_2} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial X_2} + \dots \right) dX_2 +$$

$$\dots \dots \dots$$

$$+ \left(P_1 \frac{\partial q_1}{\partial T} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial T} + \dots \right) dT.$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (4.41), находим формулы преобразования от нормальных параметров к особым:

$$\begin{aligned} Y_1 &= P_1 \frac{\partial q_1}{\partial X_1} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial X_2} + \dots \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \Theta &= P_1 \frac{\partial q_1}{\partial T} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial T} + \dots \end{aligned} \quad (4.43)$$

Среди обобщенных координат мы будем различать «прямые» и «инверсированные»: если с ростом координаты работа системой производится, то такую координату мы будем называть *прямой*; если же с ростом координаты работа на систему затрачивается, то такую координату мы назовем *инверсированной* (это разграничение уже было использовано нами при анализе условий стабильности в гл. III). Очевидно, что инверсированную координату q , применяя простейшее преобразование, всегда можно заменить прямой координатой: $q' = \text{const} - q$, при этом знак обобщенной силы меняется на обратный.

Приведем несколько примеров обобщенных сил и координат.

Работа электризации тела может быть представлена так:

$$\delta A = V de;$$

здесь потенциал тела V есть обобщенная сила, заряд e — обобщенная координата.

Работа переноса электричества в электролитах

$$\delta A = (\varphi' - \varphi) de;$$

здесь разность электродных потенциалов $(\varphi' - \varphi)$ — обобщенная сила, абсолютное значение e перенесенного заряда — обобщенная координата.

Работа намагничивания

$$\delta A = B dl;$$

здесь обобщенной силой является магнитная индукция B , обобщенной координатой — намагниченность. Аналогично выражается работа электрической поляризации тела.

Химическую работу (о ней подробно будет сказано в гл. VII, посвященной теории потенциалов) обычно представляют так:

$$\delta A = -(\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots);$$

здесь массы компонентов m_1, m_2, \dots суть обобщенные координаты; величины μ_1, μ_2 носят название химических потенциалов; обобщенной силой («химической силой») является для каждого компонента его химический потенциал, взятый с обратным знаком.

4.7. Обобщенное уравнение Клапейрона — Клаузиуса и закон взаимности

Выведем некоторые соотношения для системы, состояние которой характеризуется тремя, четырьмя или еще большим числом независимых переменных. Совместим уравнения (2.2) и (3.8) первого и второго начал

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

с уравнениями для элементов работы и тепла, выраженных в нормальных