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

$$\begin{aligned} Y_1 &= P_1 \frac{\partial q_1}{\partial X_1} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial X_2} + \ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Theta &= P_1 \frac{\partial q_1}{\partial T} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial T} + \ldots \end{aligned} \tag{4.43}$$

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: $q' = \mathrm{const} - q$, 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

$$\delta A = B dI;$$

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:

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

здесь массы компонентов $m_1, m_2, \ldots$ 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 параметрах:

$$\delta A = P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \ldots,$$
$$\delta Q = r_1 dq_1 + r_2 dq_2 + \ldots + CdT.$$

Среди обобщенных координат (q_1, q_2,...) одна какая-либо означает объем системы; среди обобщенных сил (P_1, P_2,...) одна из сил означает давление. Величины r_1, r_2,... представляют собой скрытые теплоты, сопряженные с обобщенными координатами; одна из этих величин означает скрытую теплоту расширения. Величина C есть теплоемкость при постоянном объеме и при постоянстве всех остальных обобщенных координат. Имеем

$$dU = CdT + (r_1 - P_1)\,dq_1 + (r_2 - P_2)\,dq_2 + \ldots, \tag{4.44}$$
$$dS = \frac{C}{T}dT + \frac{r_1}{T}dq_1 + \frac{r_2}{T}dq_2 + \ldots \tag{4.45}$$

Приравнивая накрест взятые производные от коэффициентов при дифференциалах в первых двух членах уравнения (4.44), получаем

$$\left(\frac{\partial C}{\partial q_1}\right)_{T,\,q_2\ldots} = \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_{q_1,\,q_2\ldots} - \left(\frac{\partial P_1}{\partial T}\right)_{q_1,\,q_2\ldots}$$

Аналогично из уравнения (4.45)

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C}{\partial q_1}\right)_{T,\,q_2\ldots} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_{q_1,\,q_2\ldots} - \frac{r_1}{T^2}.$$

Умножив вторую формулу на T и вычитая ее из первой, находим

$$r_1 = T\left(\frac{\partial P_1}{\partial T}\right)_{q_1,\,q_2\ldots}. \tag{4.46}$$

Уравнение (4.46) представляет собой обобщение уравнения Клапейрона — Клаузиуса (4.21); оно позволяет вычислить *скрытую теплоту, сопряженную с любой обобщенной координатой*, коль скоро известна температурная производная обобщенной силы.

Снова обратимся к уравнениям (4.44) и (4.45) и в каждом из них приравняем накрест взятые производные для любых двух членов, кроме уже рассмотренного первого члена. Таким образом, памятуя, что все производные берутся, в частности, при неизменной температуре, получаем:

$$\frac{\partial (r_1 - P_1)}{\partial q_2} = \frac{\partial (r_2 - P_2)}{\partial q_1},$$
$$\frac{\partial r_1}{\partial q_2} = \frac{\partial r_2}{\partial q_1}.$$

Сопоставляя эти две формулы, находим, что

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial q_2}\right)_{T,\,q_1,\,q_3\ldots} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial q_1}\right)_{T,\,q_2,\,q_3\ldots} \tag{4.47}$$

Это важное для приложений термодинамики уравнение будем называть *законом взаимности*. Учитывая, что одна из обобщенных координат есть объем и одна из обобщенных сил есть давление (например, $q_2 = v$ и $P_2 = p$), закон взаимности в частной форме можно написать так:

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial v}\right)_{T,\,q_1} = \left(\frac{\partial p}{\partial q_1}\right)_{T,\,v}. \tag{4.48}$$