

величин, причем обе они равны нулю. Действительно,

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} - S;$$

если дифференцирование проводится при неизменном объеме, то в правой части приведенного уравнения первые два члена сокращаются и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S;$$

если же дифференцирование проводится при неизменном давлении, то два упомянутых члена могут быть заменены (из уравнения  $TdS = dU + pdv$ ) через  $-p$   $(\partial v/\partial T)_p$  и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Из уравнений (6.5) и (6.7) мы видим, что в обоих случаях температурная производная свободной энергии при  $T \rightarrow 0$  стремится к нулю. Что касается температурной производной внутренней энергии, то ее равенство нулю установлено формулами (6.6) и (6.8). Таким образом, при  $p = \text{const}$  или при  $v = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (6.10)$$

Связанная энергия  $TS$  по абсолютной величине обычно превышает внутреннюю энергию; поэтому при сделанном соглашении и выборе нулевого состояния свободная энергия является величиной отрицательной. Если при неизменном давлении (или при неизменном объеме) понижать температуру, то внутренняя энергия убывает, а свободная энергия возрастает; в графике, где на оси ординат отложены значения  $U$  и  $F$  и на оси абсцисс  $T$ , кривые внутренней энергии и свободной энергии при  $T = 0$  сходятся в одной точке ( $U_0$ ), причем, подходя к ней, они имеют по формуле (6.10) общую горизонтальную касательную (рис. 18).

### 6.3. Вычисление полного термодинамического потенциала (и свободной энергии) на основе закона Нернста

Закон Нернста вносит значительные упрощения вычисление свободной энергии  $F$  и полного термодинамического потенциала  $Z$ . Для конденсированных состояний величина  $pv$ , на которую отличается полный термодинамический потенциал от свободной энергии, весьма мала в сравнении с внутренней энергией. Поэтому формулы, которые мы сейчас выведем для полного термодинамического потенциала, в случае конденсированных состояний обычно применяют также для расчета свободной энергии.

Для какого-либо состояния  $1$  при давлении  $p$  и температуре  $T$  (см. рис. 15)

$$Z = U - TS + pv,$$

а для состояния  $0$  при том же давлении  $p$  и температуре абсолютного нуля

$$Z_0 = U_0 + pv_0,$$

так как по закону Нернста  $S_0 = 0$ . Следовательно,

$$Z - Z_0 = (U - U_0) + p(v - v_0) - TS.$$

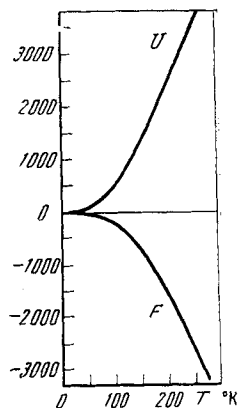


Рис. 18. Температурная зависимость внутренней энергии  $U$  и свободной энергии  $F$  для Fe (в дж)

Первые два члена правой части этого уравнения в сумме представляют собой ту теплоту  $Q_p$ , которую нужно сообщить телу, чтобы нагреть его при неизменном давлении  $p$  от абсолютного нуля до рассматриваемой температуры. Следовательно,  $Q_p = \int_0^T C_p dT$ . Воспользовавшись еще формулой (6.2) для  $S$ , получаем важное выражение для полного термодинамического потенциала

$$Z = Z_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (6.11)$$

(оба интегрирования при  $p = \text{const}$ ). Формулу (6.11) можно преобразовать к виду

$$Z = Z_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT, \quad (6.12)$$

$$Z = Z_0 - \int_0^T dT \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (6.13)$$

Преобразование, позволяющее заменить (6.11) уравнением (6.12) или (6.13) основано на формуле интегрирования по частям<sup>1</sup>.

Для вычисления полного термодинамического потенциала (и свободной энергии) можно с равным основанием пользоваться любой формулой. Если из опытных данных установлен температурный ход энтальпии  $H$

$$H - H_0 = \int_0^T C_p dT,$$

то понятно, что из трех вышеуказанных формул наиболее удобно применить формулу (6.12), которую можно переписать так:

$$Z = Z_0 - \int_0^T \frac{H - H_0}{T^2} dT. \quad (6.12')$$

Если же известно температурное изменение энтропии, то удобна формула (6.13), которая устанавливает, что

$$Z = Z_0 - \int_0^T S dT. \quad (6.13')$$

<sup>1</sup> Эта формула получается, если проинтегрировать дифференциал произведения двух функций  $u$  и  $v$ :

$$d(u \cdot v) = u dv + v du.$$

Отсюда

$$\int v du - uv = - \int u dv. \quad (a)$$

Если положить  $u = \int \frac{C_p dT}{T}$  и  $v = T$  (тогда  $du = \frac{C_p dT}{T}$  и  $dv = T$ ), то левая часть тождества (a) даст два интеграла формулы (6.11), а правая часть — двойной интеграл формулы (6.13).

В тождественности формул (6.11) и (6.12) можно убедиться, если, разделив обе эти формулы на  $T$  и переменяя в них знаки на обратные, положить в (a)  $u = \int C_p dT$  и  $v = 1/T$  (тогда  $du = C_p dT$  и  $dv = -(1/T^2) dT$ ); левая часть тождества (a) даст два интеграла формулы (6.11), правая — двойной интеграл формулы (6.12).

Наконец, если вычисление приходится проводить, исходя из температурного изменения теплоемкости  $C_p$ , то обычно применяют формулу (6.11).

За многие десятилетия со времени установления закона Нернста рядом исследователей были проведены расчеты энтропии и свободной энергии для тех твердых тел, теплоемкость которых при низких температурах была изучена достаточно тщательно. Большую работу в этом направлении проделала Митинг, которая в 1920 г. издала таблицы, содержащие числовые значения внутренней и свободной энергии при низких температурах для 78 тел (H. M i e t h i n g. Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper. Halle, 1920). Эти таблицы воспроизведены и в последующие годы дополнены в справочнике Ландольта.

#### 6.4. Формула Нернста для давления насыщенного пара

Выше мы вывели формулы для полного потенциала (и свободной энергии) непосредственно из выражений энтальпии и энтропии. Но можно прибегнуть и к другому приему вычисления, основанному на том фундаментальном законе термодинамики, что для двух фаз, находящихся в равновесии, полные термодинамические потенциалы равны. Этот закон в простейших случаях, например при равновесии пара и конденсата, легко обосновать интегрированием основного уравнения термодинамики

$$TdS = dU + p dv$$

при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , отнеся пределы интегрирования к переходу одного моля вещества из конденсата в пар:

$$T(S_{\text{пар}} - S_{\text{конд}}) = (U_{\text{пар}} - U_{\text{конд}}) + p(v_{\text{пар}} - v_{\text{конд}}),$$

и, следовательно,  $Z_{\text{конд}} = Z_{\text{пар}}$ .

Допустим, что пар имеет достаточно малую плотность, чтобы к нему можно было прилагать законы квазиклассической теории идеальных газов. Тогда нетрудно вычислить приращение полного потенциала конденсата по приращению полного потенциала насыщенного пара, находящегося в равновесии с этим конденсатом.

С указанной целью проанализируем выражение

$$Z_{\text{пар}} = U_{\text{пар}} + p v_{\text{пар}} - T S_{\text{пар}}.$$

Здесь первый член правой части представляет собой внутреннюю энергию пара. Мы должны помнить, что в качестве начального состояния, которому приписывается нулевое значение внутренней энергии, избрано состояние кристалла при абсолютном нуле. Следовательно,  $U_{\text{пар}} = r_0 + E$ , где  $r_0$  — та энергия, которую надо затратить, чтобы расщепить кристалл на отдельные, удаленные друг от друга покоящиеся молекулы ( $r_0$  — энергия сублимации кристалла при  $0^\circ \text{K}$ ), а  $E$  — молекулярно-кинетическая энергия пара. Если (в отличие от теплоемкости конденсата, которую мы по-прежнему будем обозначать через  $C_p^*$ ) теплоемкость идеального газа, являющуюся постоянной величиной, мы обозначим символом  $C_p^*$ , то, очевидно, что

$$U_{\text{пар}} + p v_{\text{пар}} = r_0 + C_p^* T.$$

Теперь рассмотрим третий член в выражении для  $Z_{\text{пар}}$ , а именно связанную энергию пара  $T S_{\text{пар}}$ . Здесь  $S_{\text{пар}}$  — энтропия пара, причем в качестве нулевого состояния принимается состояние конденсата при  $0^\circ \text{K}$ . Пусть при указанном выборе нулевого состояния  $S_0$  означает энтропию моля пара при температуре  $T_0 = 1^\circ \text{K}$  и при давлении  $p_0 = 1 \text{ атм.}$  Это есть, как мы знаем, не что иное, как энтропийная константа. Если из указанного промежуточного состояния мы переведем пар в интересующее