

Приведем еще без подробных доказательств несколько полезных термодинамических соотношений:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad (47.5)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \quad (47.6)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (47.7)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (47.8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (47.9)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (47.10)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T, \quad (47.11)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad (47.12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = - \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S, \quad (47.13)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \quad (47.14)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \quad (47.15)$$

## § 48. Максимальная работа и свободная энергия

1. Рассмотрим какую-либо термодинамическую систему в произвольном, вообще говоря, неравновесном состоянии. Пусть она граничит со средой, температура  $T_0$  которой поддерживается постоянной. Система может обмениваться теплом только с этой средой. С остальными телами теплообмена нет. Что касается работы, производимой системой, то в общем случае она складывается из двух частей: из работы над рассматриваемой средой и над всеми остальными телами. Эту общую работу, как обычно, будем обозначать буквой  $A$ . Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2. В соответствии с первым началом термодинамики  $A = U_1 - U_2 + Q$ . Работа  $A$  и количество сообщенного тепла  $Q$  зависят от вида процесса, переводящего систему из состояния 1 в состояние 2. Второе начало термодинамики позволяет указать верхний предел для работы  $A$ . Согласно неравенству Клаузиуса

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T_0},$$

или ввиду предполагаемого постоянства температуры  $T_0$

$$S_2 - S_1 \geq \frac{Q}{T_0}.$$

Подставив сюда  $Q = A - U_1 + U_2$  и введя обозначение

$$Y = U - T_0 S, \quad (48.1)$$

получим

$$A \leq Y_1 - Y_2. \quad (48.2)$$

Знак равенства относится к обратимым процессам. Таким образом, работа, которую может совершить система, не может превзойти убыли функции  $Y \equiv U - T_0 S$ .

В частности, когда температура системы  $T$  все время равна температуре окружающей среды  $T_0$ , функция  $Y$  переходит в свободную энергию системы  $Y = \Psi = U - TS$ . В этом случае  $A_{\text{макс}} \leq \Psi_1 - \Psi_2$ . Знак равенства относится к обратимым процессам. Таким образом, для обратимого процесса  $T = T_0$ ,

$$A_{\text{макс}} = \Psi_1 - \Psi_2. \quad (48.3)$$

Если воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца (45.13), то выражение (48.3) легко преобразовать к виду

$$A_{\text{макс}} = U_1 - U_2 + T \left( \frac{\partial (\Psi_1 - \Psi_2)}{\partial T} \right)_V,$$

или

$$A_{\text{макс}} = U_1 - U_2 + T \left( \frac{\partial A_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_V. \quad (48.4)$$

Эта формула называется *уравнением Гиббса — Гельмгольца для максимальной работы*. Она имеет многочисленные применения.

2. Из изложенного становятся ясными мотивы, которыми руководствовался Гельмгольц, назвавший величину  $\Psi = U - TS$  свободной энергией системы. Величина  $U$  есть внутренняя или полная энергия системы. Но если система находится в тепловом контакте со средой, температура которой  $T$  поддерживается постоянной, то только часть этой энергии, а именно  $U - TS$ , может быть использована для получения работы. В этом смысле она и является свободной. Оставшаяся часть при сохранении неизменной температуры среды, с которой установлен тепловой контакт, в работу превращена быть не может. Она называется *связанной энергией*. В предельном случае  $T \rightarrow 0$  различие между внутренней и свободной энергиями пропадает.

3. Наряду с полной работой  $A$  в термодинамике часто рассматривают так называемую *полезную работу*. Хотя это понятие для физических приложений и не необходимо, приведем нужные разъяснения. Понятие полезной работы вводится в тех случаях, когда рассматриваемая (вообще говоря, неравновесная) термодинамическая

система помещена в среду, находящуюся в равновесии и поддерживаемую при постоянной температуре  $T_0$  и постоянном давлении  $P_0$ . Предполагается, что система может производить работу не только против давления среды  $P_0$ , но и над другими телами. Эта последняя, составная часть работы и называется полезной работой. Работа, производимая против давления среды  $P_0$ , представляется выражением  $P_0(V_2 - V_1)$ . Эту часть нужно вычесть из полной работы  $A$ , чтобы получить полезную работу  $A^{\text{полезн}}$ . Для нее из формулы (48.2) получаем

$$A^{\text{полезн}} \leq Z_1 - Z_2, \quad (48.5)$$

где

$$Z = Y + P_0V = U - T_0S + P_0V. \quad (48.6)$$

В частности, когда температура и давление среды равны температуре и давлению самой системы, функция  $Z$  переходит в термодинамический потенциал  $Z = \Phi = U - TS + PV$ . В этом случае

$$A^{\text{полезн}} \leq \Phi_1 - \Phi_2. \quad (48.7)$$

Максимальная полезная работа получается при обратимом процессе и равна  $A^{\text{полезн макс}} = \Phi_1 - \Phi_2$ . Для этой работы по аналогии с формулой (48.4) получаем вторую формулу Гиббса — Гельмгольца

$$A^{\text{полезн макс}} = I_1 - I_2 + T \left( \frac{\partial A^{\text{полезн макс}}}{\partial T} \right)_P. \quad (48.8)$$

Когда термодинамическая система состоит только из твердых и жидких тел, изменением ее объема при всех процессах, как правило, можно пренебречь. В этих случаях различие между полной работой  $A$  и работой  $A^{\text{полезн}}$  пропадает. Для газообразных систем, напротив, это различие может быть существенным.

### ЗАДАЧА

Используя результаты этого параграфа, дать другое решение задачи 2 § 37.

## § 49. Электродвижущая сила гальванического элемента

1. В качестве примера применения термодинамики к электрическим явлениям рассмотрим вопрос об электродвижущей силе гальванического элемента.

Разумеется, термодинамика не может ответить на вопрос, как и почему в гальваническом элементе возникает электрический ток. Опираясь на опыт, она констатирует лишь, что гальванический элемент есть неравновесная термодинамическая система, приближающаяся к состоянию равновесия с возникновением электрического тока. Этого оказывается достаточно для того, чтобы термодинамическими средствами установить количественное соотношение между электродвижущей силой гальванического элемента и некоторыми другими его характеристиками.

Будем считать, что процесс приближения к состоянию равновесия происходит квазистатически. Как и всякий квазистатический процесс, этот процесс является обратимым в узком смысле слова. Изменение направления протекающего тока