

В.В.Сычѳв

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

$$Tds = dU + pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_S + (1 - \alpha) T + \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_T$$

$$v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT} = \frac{2}{T}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

В.В.Сычѳв

**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ
УРАВНЕНИЯ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

3-е издание, переработанное



Москва
Издательский дом МЭИ
2010

УДК 536.7
ББК 22.37
С 958

*Работа выполнена по гранту РФФИ
10-08-07013*

Сычёв В.В.

С 958 Дифференциальные уравнения термодинамики / В.В. Сычёв. — 3-е изд., перераб. — М. : Издательский дом МЭИ, 2010. — 252 с.: ил.

ISBN 978-5-383-00584-2

В книге впервые с исчерпывающей полнотой изложены вопросы использования аппарата дифференциальных уравнений для анализа термодинамических систем. Подробно рассмотрены характеристические функции, дифференциальные уравнения для однофазной области, разрывы термодинамических функций на граничных кривых, уравнения для двухфазной области, особенности математического описания критической точки, уравнения для сложных термодинамических систем. Проанализированы характерные ошибки, допускаемые при расчетах с помощью дифференциальных уравнений термодинамики.

Предназначена для специалистов в области теплофизики, аспирантов и студентов старших курсов теплофизических, инженерно-физических, физико-технических вузов и факультетов.

Ил. 17. Табл. 3.

**УДК 536.7
ББК 22.37**

ISBN 978-5-383-00584-2

© Сычёв В.В., 2010
© ЗАО «Издательский дом МЭИ», 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к третьему изданию	5
Список основных обозначений	6
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	8
1.1. Некоторые основные понятия термодинамики	8
1.2. Уравнения первого и второго законов термодинамики	11
Глава 2. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕРМОДИНАМИКИ	15
2.1. Производные функций нескольких переменных	15
2.2. Пфаффова форма и полный дифференциал	18
2.3. Связи между различными производными	25
2.4. Преобразование Лежандра	28
2.5. Разрывы термодинамических функций	29
2.4. Якобианы	31
Глава 3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ИХ СВОЙСТВА	35
3.1. Основные характеристические функции	35
3.2. Химический потенциал	47
3.3. Функции Массье—Планка	57
3.4. Большой потенциал и функция Крамерса	71
3.5. Другие характеристические функции	76
Глава 4. УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА	90
4.1. Уравнения Максвелла для простых систем	90
4.2. Уравнения Максвелла для сложных систем	93
4.3. Уравнения Максвелла для систем с переменным количеством вещества	97
Глава 5. ВАЖНЕЙШИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	103
5.1. Частные производные термодинамических потенциалов	103
5.2. Уравнения Гиббса—Гельмгольца	110
5.3. Уравнения для теплоемкостей	118
5.4. Уравнения для энтропии	124
5.5. Другие важные частные производные термодинамических функций	127
5.6. Дифференциальное уравнение изоэнтропы. Уравнение Лапласа	130
5.7. Основные термодинамические уравнения процессов течения	132
Глава 6. РАЗРЫВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ НА ПОГРАНИЧНЫХ КРИВЫХ	140
6.1. Изломы и разрывы термодинамических функций при переходе через пограничные кривые	140
6.2. Уравнения скачков термодинамических функций на пограничных кривых	144
Глава 7. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ	153
7.1. Общие сведения	153
7.2. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса и его аналоги	156
7.3. Уравнения фазовых переходов при неодинаковых давлениях фаз	160
7.4. Изолинии в двухфазной области на плоскости p, T	162
7.5. Уравнения для скачков термодинамических величин на границе двухфазной области	168

7.6. Теплоемкости на пограничных кривых	179
7.7. Термодинамические величины внутри двухфазной области	181
7.8. Уравнения связи термодинамических величин на левой и правой пограничных кривых	187
7.9. Уравнения фазовых переходов второго рода	198
Глава 8. КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ОПИСАНИЯ	205
8.1. Термодинамические соотношения для критической точки	205
8.2. Особенности описания термодинамических свойств вещества в критической точке	214
Глава 9. ВАЖНЕЙШИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СЛОЖНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	219
9.1. Общие соотношения для сложных систем	219
9.2. Уравнения систем в магнитном поле	220
9.3. Уравнения систем в электрическом поле	228
9.4. Уравнения систем в поле тяготения	234
9.5. Уравнения упругодеформируемых систем	235
9.6. Уравнения гальваноэлектрических систем	238
9.7. Уравнения двумерных поверхностных систем	240
9.8. Уравнения для излучения в полости как термодинамической системы	244
9.9. Уравнения систем с переменным количеством вещества	246
Заключение	249
Приложение. Готический алфавит	250

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

*Наука лишь постольку
наука, поскольку в нее
входит математика*

Иммануил Кант

Как известно, термодинамика построена весьма просто — опытным путем установлены два ее основных закона, и применение к ним математического аппарата позволяет получить все те разнообразные выводы, которыми так богата термодинамика.

Математический аппарат термодинамики представляется достаточно простым (по сравнению, скажем, с математическим аппаратом ряда разделов современной теоретической физики), но вместе с тем в некоторых своих элементах он весьма изощрен. Неучет ряда этих изощренных «мелочей» часто приводит к грубым ошибкам, даже в солидных термодинамических работах.

Ограниченный объем обычных учебников по термодинамике не позволяет достаточно подробно рассмотреть эти важные вопросы математического аппарата термодинамики*. Именно поэтому было решено посвятить этим вопросам отдельную книгу, достаточно компактную по объему, но в то же время содержащую детальное рассмотрение обсуждаемых проблем.

Первое издание книги было опубликовано в 1981 г., второе — в 1991 г.; вышли в свет и два издания в переводе на английский язык (в 1983 и 1991 гг.).

Разумеется, в задачи книги не входило изложение термодинамики и ее физических, химических, технических приложений — они достаточно подробно изложены в существующих учебниках и монографиях. Задачи книги уже — углубить уже имеющиеся у читателя знания в области математического аппарата термодинамики, систематизировать их, делая при этом акцент на вопросах, зачастую являющихся источником ошибок в термодинамических расчетах. Таким образом, книга рассчитана на подготовленного читателя. Но прежде всего она адресована студентам-старшекурсникам теплофизических, физико-технических и инженерно-физических специальностей, уже прослушавшим общий курс термодинамики, и аспирантам этих специальностей — современной научной молодежи. Как показали отзывы на предыдущие издания этой книги, она оказалась полезной научным работникам, инженерам и преподавателям термодинамики в вузах.

В настоящее издание внесены ряд уточнений и поправок.

Критические замечания читателей будут приняты с благодарностью.

Автор

* В этой книге не приведен, как это обычно принято, список дополнительной литературы. Причина этого элементарно проста — нам не известно ни одной книги, специально посвященной дифференциальным уравнениям термодинамики.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

a — термодинамическая скорость звука;	P — поляризация диэлектрика, отнесенная к единице его объема (§ 9.3);
C_z — теплоемкость системы в процессе $z = \text{const}$;	Q — количество теплоты;
c_z — удельная теплоемкость в процессе $z = \text{const}$;	Q_p — тепловой эффект изобарно-изотермической реакции;
E — напряженность электрического поля;	Q_v — тепловой эффект изохорно-изотермической реакции;
\mathcal{E} — электродвижущая сила на электродах обратимого гальванического элемента;	q — удельное значение количества теплоты;
F — изохорно-изотермический потенциал;	q — теплота фазового перехода сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние (§ 7.2 и 9.2);
\tilde{F} — функция Массье;	R — газовая постоянная;
f — удельный изохорно-изотермический потенциал;	r — теплота фазового перехода;
\tilde{f} — удельная функция Массье;	S — энтропия системы;
G — масса вещества;	s — удельная энтропия;
g — ускорение свободного падения;	T — термодинамическая температура;
H — энтальпия системы;	U — внутренняя энергия системы;
H — напряженность магнитного поля (§ 7.2 и 9.2);	\tilde{U} — характеристическая функция переменных $U, p/T$ и φ/T ;
\tilde{H} — характеристическая функция переменных U, V и φ/T ;	u — удельная внутренняя энергия;
h — удельная энтальпия;	V — объем системы;
I — характеристическая функция переменных U и p/T ;	v — удельный объем;
i — удельное значение характеристической функции I ;	W — любая обобщенная координата, за исключением объема системы;
j — удельная намагниченность магнетика;	w — удельное значение обобщенной координаты W ;
k — показатель изоэнтропы;	w — скорость потока;
L — работа, совершаемая системой;	x — степень сухости двухфазной смеси;
L^* — работа любого вида, совершаемая системой, за исключением работы расширения;	Y — обобщенная координата системы;
l — удельное значение работы L ;	y — удельное значение обобщенной координаты Y ;
l — длина деформируемого стержня (§ 9.5);	Z — заряд обратимого гальванического элемента (§ 9.6);
l^* — удельное значение работы L^* ;	z — высота;
M — коэффициент у дифференциала переменной x в пфаффово́й форме (§ 2.2);	\mathcal{C} — емкость электрического конденсатора;
M — число Маха (§ 5.7);	\mathfrak{M} — крутящий момент;
N — коэффициент у дифференциала переменной y в пфаффово́й форме (§ 2.2);	\mathfrak{P} — поляризация диэлектрика;
	\mathfrak{S} — площадь поверхности;
	\mathfrak{U} — напряжение на обкладках электрического конденсатора;
	α — температурный коэффициент объемного расширения;
	α — диэлектрическая восприимчивость (§ 9.3);

α_l — температурный коэффициент линейного расширения;	Ξ — характеристическая функция переменных S, p, W и φ^* ;
β_T — коэффициент изотермического сжатия;	Π — характеристическая функция переменных S, V и φ ;
β_s — коэффициент адиабатного сжатия;	ρ — плотность;
Γ — большой потенциал;	Σ — площадь сечения канала;
$\tilde{\Gamma}$ — функции Крамерса;	σ — поверхностное натяжение;
ε — диэлектрическая проницаемость диэлектрика (§ 9.3);	Φ — изобарно-изотермический потенциал;
ε — относительное удлинение деформируемого стержня (§ 9.5);	$\tilde{\Phi}$ — функция Планка (термил);
ζ — обобщенная сила;	φ — химический потенциал;
Λ — характеристическая функция переменных S, p и φ ;	$\tilde{\varphi}$ — удельная функция Планка;
λ — интегрирующий множитель;	χ — удельная магнитная восприимчивость;
μ — коэффициент адиабатного дросселирования;	Ψ — растягивающая (сжимающая) сила, действующая на деформируемый стержень;
μ — коэффициент поперечной деформации (§ 9.5);	ψ — напряжение в деформируемом стержне;
ξ — любая обобщенная сила, за исключением давления;	Ω — площадь поперечного сечения деформируемого стержня;
	ω — угол закручивания стержня.

Примечания. Как видно из приведенного списка, для обозначения ряда величин используется готический шрифт. Поскольку некоторые из современных молодых читателей книги могут быть мало знакомы с этим шрифтом, автор счел уместным для удобства чтения привести в приложении к этой книге готический алфавит.

Индексом * снабжаются величины, относящиеся к сложным термодинамическим системам.

Индекс σ относится к величинам на линии насыщения, индекс «дф» — к величинам в двухфазной области, индексы (1) и (2) — к двум сосуществующим фазам, индексы ' и '' — соответственно к жидкой и паровой сосуществующим фазам.

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Эта книга посвящена рассмотрению математического аппарата термодинамики и его приложений. Ее целью, следовательно, не является сколь угодно подробный анализ общих вопросов термодинамики. Поэтому мы ограничимся кратким изложением в этой главе лишь некоторых сведений из курса термодинамики в минимальном объеме, необходимом для последующего изложения.

1.1. Некоторые основные понятия термодинамики

1. Термодинамические свойства вещества подразделяются на два класса — *интенсивные* и *экстенсивные* свойства.

Интенсивными называются свойства, не зависящие от количества вещества в системе (давление, температура и некоторые другие).

Экстенсивными называются свойства, зависящие от количества вещества в системе. Примером экстенсивных свойств может служить объем, который изменяется в данных условиях пропорционально количеству вещества.

Удельные, т.е. отнесенные к единице количества вещества, экстенсивные свойства приобретают смысл интенсивных свойств.

Интенсивные свойства, определяющие состояние тела или группы тел — термодинамической системы, называют *термодинамическими параметрами* состояния тела (системы). Наиболее удобными и поэтому наиболее распространенными параметрами состояния являются температура, давление и удельный объем (плотность) тела.

При отсутствии внешних воздействий на систему состояние чистого вещества однозначно определено, если заданы два интенсивных независимых параметра. (В случае смеси веществ и тогда, когда имеют место внешние воздействия на систему — внешнее электрическое поле, внешнее магнитное поле и т.п., — число параметров, необходимых для однозначного определения состояния системы, соответственно увеличивается. Всюду далее в этой книге мы будем рассматривать лишь чистые вещества.) Любой другой параметр является функцией двух заданных параметров. Таким образом, любые три параметра состояния (например, давление p , удельный объем v и температура T) чистого вещества однозначно связаны между собой. Уравнение, связывающее между собой эти параметры, называется *уравнением состояния* вещества. Для каждого вещества характер функциональной связи между этими параметрами индивидуален и, следовательно, термодинамические свойства описываются своим для каждого вещества уравнением состояния.

Связь между параметрами состояния в системе координат, по осям которой отложены значения этих параметров (например, система координат p, v, T), может быть представлена в виде так называемой *поверхности состояния*. Проекция этой термодинамической поверхности на координатные плоскости (например, на плоскости $p, v; p, T$ или v, T) называются диаграммами состояния вещества.

2. *Термодинамической системой* принято называть совокупность тел, взаимодействующих как между собой, так и с окружающей средой; все другие тела, находящиеся за пределами границ рассматриваемой системы, называются окружающей (или внешней) средой.

Если хотя бы один из параметров состояния системы меняется, то изменяется состояние системы, т.е. происходит *термодинамический процесс*, представляющий собой совокупность изменяющихся состояний рассматриваемой системы.

3. Термодинамические функции делятся на два класса — *функции процесса* и *функции состояния*.

Термодинамические функции, величина изменения которых при изменении состояния системы в термодинамическом процессе от начального состояния 1 до конечного состояния 2 зависит от того, по какому пути идет процесс 1—2, называются функциями процесса. Иными словами, если v — функция процесса, то величина изменения этой функции в процессе 1—2 v_{1-2} , определяемая очевидным соотношением

$$v_{1-2} = \int_{(1-2)} dv, \quad (1.1)$$

будет различной в зависимости от того, по какому пути вычисляется криволинейный интеграл (1.1). Как известно из термодинамики, функциями процесса являются теплота и работа¹.

Термодинамические функции, величина изменения которых при изменении состояния системы в термодинамическом процессе от начального состояния 1 до конечного состояния 2 не зависит от того, по какому пути идет процесс 1—2, а определяется только разностью значений данной функции в

¹ В связи с понятием о функции процесса необходимо сделать следующую оговорку. Когда мы говорим о величинах, являющихся функциями *процесса*, то использование термина «функция» применительно к этим величинам имеет в известной мере условный характер. В самом деле, ведь когда о какой-либо термодинамической величине мы говорим, что она является функцией процесса, то мы лишь отмечаем, что эта величина (теплота, работа) зависит от вида, пути процесса. При этом, однако, не существует такой математической функции, которая выражала бы значение этой термодинамической величины через значения параметров состояния (в каждом данном состоянии). Следует отчетливо представлять себе, что величины, подобные теплоте и работе, «не существуют» до процесса (и вне процесса); поэтому более строго следует говорить о *количестве* работы, теплоты в процессе, а не об *изменении* работы, теплоты в этом процессе.

конечном и начальном состояниях, называются функциями состояния. Иными словами, если μ — функция состояния, то

$$\int_{1-2} d\mu = \int_1^2 d\mu = \mu_2 - \mu_1. \quad (1.2)$$

Примерами функций состояния являются внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и т.п.

4. Термодинамическая система может совершать различные виды работы — это может быть работа расширения против сил внешнего давления, работа увеличения поверхности против сил поверхностного натяжения, работа перемещения тела в поле тяготения, работа поляризации диэлектрика в электрическом поле и т.д. Как известно, несмотря на различия физической сущности всех этих видов работы, общим для них является то, что соотношения для подсчета величины работы L во всех этих случаях будут структурно одинаковыми и имеющими следующий вид:

$$dL = \zeta dY. \quad (1.3)$$

Здесь ζ — внешняя сила, действующая на тело (систему), а Y — параметр состояния (координата) системы, сопряженная с силой ζ . В термодинамике принято называть величину ζ *обобщенной силой*, в величину Y — *обобщенной координатой*¹.

Если система совершает работу, связанную с увеличением объема системы V , против сил внешнего давления p (так называемая работа расширения), то для этого случая соотношение (1.3) принимает, как известно, вид

$$dL = pdV. \quad (1.4)$$

Следует подчеркнуть, что для различных видов обобщенных сил будут различными и сопряженные с ними обобщенные координаты. Рассматривая те или иные конкретные системы, мы каждый раз будем устанавливать, какой параметр состояния данной системы является обобщенной силой и какой — обобщенной координатой.

Если на систему одновременно воздействуют несколько различных типов сил, то очевидно, что работа системы будет равна сумме работ, производимых системой под действием каждой из сил:

$$dL = \sum_{i=1}^n \zeta_i dY_i, \quad (1.5)$$

где ζ_i — обобщенная сила; Y_i — обобщенная координата, сопряженная с i -й силой; n — число обобщенных сил.

¹ Иногда в литературе можно встретиться со следующей терминологией: обобщенную силу называют *фактором интенсивности*, а обобщенную координату — *фактором емкости*. Эти названия определяются тем, что обобщенные силы являются величинами интенсивными, а обобщенные координаты — величинами экстенсивными.

Будем называть термодинамическую систему, единственным видом работы которой является работа расширения, *простой системой*, а термодинамическую систему, совершающую, помимо работы расширения, другие виды работы, — *сложной системой*.

Всюду далее в этой книге мы будем рассматривать такие системы, которые совершают либо только работу расширения (т.е. простые системы), либо одновременно не более двух различных видов работы, одним из которых является работа расширения. В этой связи во втором из названных случаев будет целесообразным работу L , совершаемую сложной системой, представить в виде суммы двух слагаемых — работы расширения и любого другого возможного вида работы. Условимся любой вид работы, за исключением работы расширения pdV , обозначать символом L^* . Тогда, очевидно,

$$dL = pdV + dL^*. \quad (1.6)$$

Далее, условимся о следующих обозначениях:

$$dL^* = \xi dW, \quad (1.7)$$

где ξ — любая обобщенная сила, за исключением давления, а W — любая обобщенная координата, за исключением объема. С учетом этих обозначений уравнение (1.6) можно представить в виде

$$dL = pdV + \xi dW. \quad (1.8)$$

Понятно, что для удельных (отнесенных к единице массы) значений термодинамических величин, фигурирующих в уравнениях (1.3)—(1.8), эти уравнения запишутся следующим образом:

$$dl = \zeta dy, \quad (1.3a)$$

$$dl = pdv, \quad (1.4a)$$

$$dl = \sum_{i=1}^n \zeta_i dy_i, \quad (1.5a)$$

$$dl = pdv + dl^*, \quad (1.6a)$$

$$dl^* = \xi dw, \quad (1.7a)$$

$$dl = pdv + \xi dw; \quad (1.8a)$$

здесь v — удельный объем, а y и w — удельные значения обобщенных координат Y и W ($y = Y/G$, $w = W/G$, где G — масса вещества в системе).

1.2. Уравнения первого и второго законов термодинамики

1. Как известно, уравнение первого закона термодинамики — закона сохранения и превращения энергии — записывается следующим образом:

$$dQ = dU + dL, \quad (1.9)$$

где Q — количество теплоты, подводимой к рассматриваемой термодинамической системе (или отводимого от нее); U — внутренняя энергия системы; L — работа, производимая системой (или производимая над системой).

Выше уже отмечалось, что величины Q и L являются не функциями состояния, а функциями процесса, изменение¹ которых между состояниями 1 и 2 зависит от пути, по которому осуществляется процесс перехода системы из состояния 1 к состоянию 2; тем самым очевидно, что дифференциалы dQ и dL не обладают свойствами полного дифференциала.

Для простых систем уравнение (1.9) с учетом (1.4) записывается в виде

$$dQ = dU + pdV, \quad (1.10)$$

для сложных систем — с учетом соответственно (1.5), (1.6) и (1.8) — в виде

$$dQ = dU + \sum_{i=1}^n \zeta_i dY_i, \quad (1.11)$$

$$dQ = dU + pdV + dL^* \quad (1.12)$$

и

$$dQ = dU + pdY + \xi dW. \quad (1.13)$$

Аналогичным образом в удельных термодинамических величинах эти соотношения записываются в виде

$$dq = du + pdv, \quad (1.10a)$$

$$dq = du + \sum_{i=1}^n \zeta_i dy_i, \quad (1.11a)$$

$$dq = du + pdv + dl^*, \quad (1.12a)$$

$$dq = du + pdv + \xi dw. \quad (1.13a)$$

2. Одной из важных термодинамических функций является энтальпия. Для простых систем энтальпия H , как известно, определяется следующим соотношением:

$$H = U + pV, \quad (1.14)$$

для сложных систем — соотношением

$$H^* = U + pV + \xi W. \quad (1.15)$$

Аналогичным образом удельная энтальпия определяется соотношениями: для простых систем

$$h = u + pv, \quad (1.14a)$$

для сложных систем

$$h^* = u + pv + \xi w. \quad (1.15a)$$

3. Уравнение первого закона термодинамики для стационарного потока жидкости или газа, движущегося в канале, записанное для удельных значений термодинамических величин, имеет, как известно, следующий вид:

$$dq = dh + wdw + gdz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{д}}; \quad (1.16)$$

здесь q — теплота, подводимая к потоку (или отводимая от него); h — энтальпия жидкости или газа; w — скорость потока; z — высота; $l_{\text{техн}}$ — так

¹См. сноску на с. 10.

называемая техническая работа потока; l_d — работа диссипации (например, работа, затрачиваемая потоком на преодоление сил трения); g — ускорение свободного падения¹.

Количество теплоты q , фигурирующее в уравнении (1.16), складывается из двух частей — теплоты $q_{\text{внеш}}$, подводимой к потоку извне (или отводимой от потока в окружающую среду), и теплоты диссипации q_d , выделяющейся, например, при наличии трения в потоке:

$$q = q_{\text{внеш}} + q_d. \quad (1.17)$$

Поскольку количество теплоты диссипации q_d эквивалентно работе l_d , то с учетом этого обстоятельства уравнение (1.16) может быть представлено в следующем виде:

$$dq_{\text{внеш}} = dh + wdw + gdz + dl_{\text{техн}}; \quad (1.18)$$

понятно, что это уравнение справедливо как для течения с трением, так и для течения без трения.

4. Аналитическое выражение второго закона термодинамики имеет, как известно, следующий вид:

$$TdS \geq dQ; \quad (1.19)$$

здесь S — энтропия системы. В удельных величинах это соотношение имеет, естественно, вид

$$Tds \geq dq. \quad (1.19a)$$

В этих соотношениях знак $>$ относится к случаю, когда в системе осуществляются необратимые процессы, а знак равенства — к случаю обратимости процессов в системе.

Таким образом, в случае обратимых процессов

$$dQ = TdS \quad (1.20)$$

и соответственно

$$dq = Tds. \quad (1.20a)$$

5. Из соотношений (1.9) и (1.19) следует, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики записывается таким образом:

$$TdS \geq dU + dL. \quad (1.21)$$

Для простой системы это соотношение с учетом (1.4) преобразуется к виду

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (1.22)$$

¹ Строго говоря, уравнение (1.16) справедливо для *одномерного* стационарного потока жидкости или газа с *неизменным профилем скорости*.

Для сложной системы соотношение (1.21) с учетом (1.5) может быть записано в виде

$$T dS \geq dU + \sum_{i=1}^n \zeta_i dY_i, \quad (1.23)$$

или, что то же самое, с учетом (1.6) в виде

$$TdS \geq dU + pdV + dL^*; \quad (1.24)$$

для сложной системы, совершающей, помимо работы расширения, еще только один вид работы, это соотношение с учетом (1.7) можно записать следующим образом:

$$TdS \geq dU + pdV + \xi dW. \quad (1.25)$$

В соответствии со сказанным выше для случая, когда в системе осуществляются обратимые процессы, соотношения (1.21)—(1.25) имеют вид:

для любой системы

$$TdS = dU + dL, \quad (1.26)$$

для простой системы

$$TdS = dU + pdV, \quad (1.27)$$

для сложной системы

$$TdS = dU + \sum_{i=1}^n \zeta_i dY_i, \quad (1.28)$$

$$TdS = dU + pdV + dL^* \quad (1.29)$$

и

$$TdS = dU + p dV + \xi dW. \quad (1.30)$$

Понятно, что для удельных значений термодинамических величин соотношения (1.21)—(1.25) соответственно записываются следующим образом:

$$Tds \geq du + dl, \quad (1.21a)$$

$$Tds \geq du + pdv, \quad (1.22a)$$

$$Tds \geq du + \sum_{i=1}^n \zeta_i dy_i, \quad (1.23a)$$

$$Tds \geq du + pdv + dl^*, \quad (1.24a)$$

$$Tds \geq du + pdv + \xi dw, \quad (1.25a)$$

а соотношения (1.26) — (1.30) — следующим образом:

$$Tds = du + dl, \quad (1.26a)$$

$$Tds = du + pdv, \quad (1.27a)$$

$$Tds = du + \sum_{i=1}^n \zeta_i dy_i, \quad (1.28a)$$

$$Tds = du + p dv + dl^*, \quad (1.29a)$$

$$Tds = du + p dv + \xi dw. \quad (1.30a)$$

6. Таковы основные исходные термодинамические соотношения, которые понадобятся нам в дальнейшем.

Глава 2

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Производные функций нескольких переменных

1. Термодинамика оперирует главным образом с функциями нескольких переменных. При этом в термодинамике принята следующая символика: частная производная от функции $z(x_1, \dots, x_n)$ по переменной x_i обозначается $(\partial z / \partial x_i)_{x \neq x_i}$; здесь индекс, стоящий у частной производной справа внизу,

показывает, что эта производная взята при условии постоянства той величины, которая стоит в виде индекса. Например, производная от давления по температуре $\partial p / \partial T$, показывающая, как изменяется давление в системе с изменением температуры, может быть вычислена для различных условий: при условии постоянства объема системы V , при условии постоянства энтропии системы S , при условии постоянства энтальпии системы H и т.д. Для каждого из этих случаев рассматриваемая производная, обозначаемая соответственно $(\partial p / \partial T)_V$, $(\partial p / \partial T)_S$, $(\partial p / \partial T)_H$ и т.д., будет иметь, разумеется, разную величину.

При рассмотрении дифференциальных уравнений термодинамики широко используются известные соотношения для производных функций нескольких переменных. Эти соотношения приведены ниже, в пп. 2—5 этого параграфа.

В дальнейшем, как правило, мы будем рассматривать термодинамические величины, являющиеся функцией двух переменных¹. При этом в отдельных случаях мы будем иметь дело с ситуацией, когда одна из переменных является однозначной функцией другой переменной.

В том случае, когда переменная y однозначно связана с x и, таким образом, $y = y(x)$, рассматриваемая функция $z(x, y)$ является в конечном итоге функцией лишь одной переменной и, следовательно, производная $\partial z / \partial x$ будет полной производной dz / dx . Так, например, удельный объем чистого вещества v в общем случае является функцией двух термодинамических параметров (например, давления p и температуры T). Однако удельный объем вещества на пограничной кривой, отделяющей однофазную область от двухфазной, v_σ является функцией лишь одной переменной, ибо, как известно, давление в состоянии насыщения однозначно связано с температурой. Следовательно, применительно к величине удельного объема на пограничной кривой производная, взятая от v по T вдоль этой кривой, представ-

¹ Случаи, когда рассматриваемая термодинамическая величина является функцией более чем двух переменных, будут в дальнейшем особо оговариваться.

ляет собой не частную, а полную производную, dv_G/dT . Таким образом, в дальнейшем (в гл. 6—9) нам придется оперировать не только с частными, но и с полными производными термодинамических величин.

2. В дальнейшем часто будут использоваться известные соотношения для частных производных

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} \quad (2.1)$$

и соответственно для полных производных

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}} \quad (2.2)$$

(эти соотношения иногда называют *теоремой об обратных величинах*). В соответствии с этими соотношениями, например,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}, \quad (2.3)$$

а на линии насыщения

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{\frac{dT}{dp}}. \quad (2.4)$$

3. **Дифференцирование сложной функции.** Если $y = y(u)$, а, в свою очередь, $u = u(x_1, \dots, x_n)$ и, следовательно, $y = y(x_1, \dots, x_n)$, то, как известно, имеет место следующее соотношение (так называемое *цепное правило*):

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i} = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{x \neq x_i} \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i}. \quad (2.5)$$

Для случая двух переменных, когда $y = y(x, z)$ и $u = u(x, z)$, это соотношение запишется в виде

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z. \quad (2.6)$$

Так, например, в соответствии с этим правилом можно записать, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v; \quad (2.7)$$

понятно, что здесь $p = p(T, v)$ и $s = s(T, v)$.

Аналогичным образом, если речь идет о функции одной переменной, $y = y(u)$, причем $u = u(x)$, то

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \frac{du}{dx}. \quad (2.8)$$

Например, вдоль пограничной кривой

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dp}{dv} \frac{dv}{dT} \quad (2.9)$$

и т.д.

Учитывая (2.1) и (2.2), можно записать соответственно (2.6) и (2.8) в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_z = 1 \quad (2.10)$$

и

$$\frac{dy}{dx} \frac{dx}{du} \frac{du}{dy} = 1. \quad (2.11)$$

4. При выводе ряда важных дифференциальных уравнений термодинамики используется *теорема Бернулли—Эйлера о равенстве вторых смешанных производных*, в соответствии с которой вторые смешанные производные функции $z(x, y)$ при условии их непрерывности в точке $P(x, y)$ равны между собой в этой точке. Иными словами, для функции $z(x, y)$ значение ее второй смешанной производной не зависит от порядка дифференцирования, т.е.

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}, \quad (2.12)$$

или, что то же самое,

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y. \quad (2.13)$$

5. Весьма полезным для использования в некоторых термодинамических уравнениях является соотношение, связывающее между собой вторые производные d^2y/dx^2 и d^2x/dy^2 . Из (2.2) очевидно, что

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1}. \quad (2.14)$$

Правая часть этого соотношения в соответствии с (2.8) может быть преобразована следующим образом:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} \frac{dy}{dx}, \quad (2.15)$$

откуда

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} = - \frac{d^2x}{dy^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^3 \quad (2.16)$$

и, следовательно,

$$\frac{d^2y}{dx^2} = - \frac{d^2x}{dy^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^3. \quad (2.17)$$

Аналогичным путем можно показать, что

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right)_z = -\left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^3. \quad (2.18)$$

6. Таковы некоторые математические соотношения, наиболее употребительные при операциях с дифференциальными уравнениями термодинамики.

2.2. Пфаффова форма и полный дифференциал

1. Дифференциальные соотношения, используемые в термодинамике, такие, как рассмотренные в гл. 1 уравнение первого закона термодинамики, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, соотношения для работы термодинамической системы, выражения для дифференциалов различных термодинамических функций, структурно сходны между собой и имеют вид

$$dZ = A_1(x_1, \dots, x_n)dx_1 + \dots + A_n(x_1, \dots, x_n)dx_n, \quad (2.19)$$

где x_1, \dots, x_n — переменные. Стоящее в правой части этого соотношения выражение вида

$$\sum_{i=1}^n A_i(x_1, \dots, x_n)dx_i \quad (2.20)$$

называется *дифференциальным выражением Пфаффа*, или *пфаффовой формой*.

Понятно, что уравнение первого закона термодинамики для простых систем (1.10) представляет собой пфаффову форму двух переменных; для систем, совершающих, помимо работы расширения, еще один вид работы (1.13), — пфаффову форму трех переменных; для систем, совершающих n видов работы (1.11), — пфаффову форму $(n + 1)$ переменной.

Как известно из математического анализа, полным дифференциалом функции нескольких независимых переменных $z = z(x_1, \dots, x_n)$ называется величина вида

$$dz = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i} dx_i. \quad (2.21)$$

Понятно, что это выражение является частным случаем соотношения (2.19); в этом случае

$$A_i(x_1, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial z}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i}. \quad (2.22)$$

В большинстве случаев в дальнейшем мы будем рассматривать функции двух переменных и, следовательно, будем иметь дело с дифференциальными соотношениями вида

$$dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (2.23)$$

и с полными дифференциалами вида

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (2.24)$$

2. При рассмотрении термодинамических соотношений вида (2.19) или (2.23) важнейший вопрос — это вопрос о том, является ли или не является полным дифференциалом функции Z пфаффо́ва форма в правой части этих соотношений. Дело в том, что в случае, когда dZ является полным дифференциалом, величина изменения функции Z при перемещении из точки 1 (x_1, y_1) поверхности состояния в точку 2 (x_2, y_2) равна просто разности значений функции Z в этих точках:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1. \quad (2.25)$$

Если же dZ не является полным дифференциалом, то величина изменения функции Z при перемещении из точки 1 (x_1, y_1) в точку 2 (x_2, y_2)

$$\Delta Z_{1-2} = \int_{(1-2)} dZ \quad (2.26)$$

будет различной в зависимости от того, по какому пути осуществляется это перемещение.

В соответствии с этим, как уже отмечалось выше, в п. 3 § 1.1, в термодинамике принято разделять все термодинамические функции на две категории — функции состояния и функции процесса. С учетом сказанного выше очевидно, что функции состояния — это такие функции, дифференциал которых является полным дифференциалом, а функции процесса — это такие функции, дифференциал которых не является полным дифференциалом.

Понятно, что чрезвычайно важно выяснить признак, который позволил бы однозначно определять, является ли данная пфаффо́ва форма в уравнении типа (2.19) или (2.23) полным дифференциалом или не является. Такой признак был найден Л. Эйлером.

Если пфаффо́ва форма

$$M(x, y) dx + N(x, y) dy \quad (2.27)$$

является полным дифференциалом, то, следовательно, как отмечено выше [см. (2.22)],

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \quad (2.28)$$

и

$$N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x. \quad (2.29)$$

Поскольку, как уже отмечалось, в соответствии с теоремой Бернулли—Эйлера для функции $Z(x, y)$ значение ее второй смешанной производной не зависит от порядка дифференцирования — уравнение (2.12)

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x},$$

то из (2.28) и (2.29) следует, что

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (2.30)$$

Отсюда очевидно, что если для дифференциального соотношения типа (2.23) выполняется условие (2.30), то дифференциал dZ является полным дифференциалом и, следовательно, функция Z является функцией состояния. Если же условие (2.30) не выполняется, т.е. $(\partial M / \partial y)_x$ не равняется $(\partial N / \partial x)_y$, то пфаффа форма в правой части (2.24) не является полным дифференциалом и, следовательно, функция Z является функцией процесса.

Понятно, что *условие Эйлера* (2.30) является важным инструментом математического аппарата термодинамики. Это условие позволяет показать, что дифференциал количества теплоты не является полным дифференциалом.

Рассмотрим уравнение первого закона термодинамики для простой системы (1.10):

$$dQ = dU + p dV.$$

Из этого соотношения следует, что величина Q представлена здесь в виде функции U и V . В обозначениях уравнения (2.23) здесь $M = 1$, $x = U$, $N = p$, $y = V$. Отсюда

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = 0, \quad (2.31)$$

а

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V. \quad (2.32)$$

В свою очередь,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V, \quad (2.33)$$

т.е.

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (2.34)$$

где $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ — полная изохорная теплоемкость рассматриваемой системы. Поскольку (2.31) отличается от (2.34), то, следовательно, дифференциал dQ не является полным дифференциалом, т.е. Q является функцией процесса.

Аналогичным образом можно показать, что дифференциал работы dL не является полным дифференциалом. Покажем это на примере работы расширения. Поскольку работа расширения L является функцией двух переменных — давления p и объема V , то очевидно, что для дифференциала этой функции в общем виде можно записать

$$dL = Md p + Nd V. \quad (2.35)$$

С другой стороны, поскольку в соответствии с (1.4)

$$dL = p d V,$$

очевидно, что в данном случае в обозначениях (2.23) $M = 1$, $x = p$, $N = p$, $y = V$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = 0, \quad (2.36)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = 1. \quad (2.37)$$

Отсюда ясно, что в рассматриваемом случае значения $(\partial M / \partial y)_x$ и $(\partial N / \partial x)_y$ различны и, таким образом, дифференциал dL также не является полным дифференциалом.

(Иногда в курсах термодинамики с целью подчеркнуть то обстоятельство, что величины Q и L не являются дифференциалами в строгом смысле этого понятия, для обозначения бесконечно малых (элементарных) количеств Q и L используют обозначение dQ , dL или δQ , δL .)

Далее можно показать, что для функции трех переменных

$$dZ = Md x + Nd y + Pd u, \quad (2.38)$$

если

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{y, u}, \quad (2.39)$$

$$N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_{x, u}, \quad (2.40)$$

$$P = \left(\frac{\partial Z}{\partial u} \right)_{x, y}, \quad (2.41)$$

условие Эйлера будет выглядеть следующим образом:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_{x,u} = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y,u}, \quad (2.42)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial u}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{x,u}, \quad (2.43)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial u}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,u}. \quad (2.44)$$

Условия (2.42)—(2.44) могут быть компактно представлены в векторной форме

$$\text{rot } \vec{R} = 0, \quad (2.45)$$

где \vec{R} — вектор с компонентами M , N и P .

В общем случае n переменных пфаффова форма (2.20) будет представлять собой полный дифференциал тогда и только тогда, когда для всех i и k будут выполнены соотношения

$$\frac{\partial A_i}{\partial x_k} = \frac{\partial A_k}{\partial x_i}; \quad (2.46)$$

это условие по аналогии с (2.45) может быть компактно записано в тензорной форме.

3. В случае, когда дифференциал (2.23) не является полным дифференциалом, т.е. когда не выполняется условие (2.30), возникает вопрос: нельзя ли каким-либо образом преобразовать (2.23) так, чтобы это (или пропорциональное ему) дифференциальное выражение стало полным дифференциалом? В математическом анализе показывается, что можно найти такую функцию $\lambda(x, y)$, в результате умножения на которую пфаффова форма (2.23) превращается в полный дифференциал некоторой функции $R(x, y)$. Такую функцию $\lambda(x, y)$ принято называть *интегрирующим множителем*. Из сказанного следует, что если для пфаффовой формы

$$dZ = Mdx + Ndy$$

λ является интегрирующим множителем, то

$$\lambda Mdx + \lambda Ndy = dR, \quad (2.47)$$

причем

$$\lambda M = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)_y \quad (2.48)$$

и

$$\lambda N = \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)_x. \quad (2.49)$$

Отсюда очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \lambda M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial \lambda N}{\partial x}\right)_y \quad (2.50)$$

или

$$N\left(\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right)_y - M\left(\frac{\partial \lambda}{\partial y}\right)_x = \left[\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y\right]\lambda, \quad (2.51)$$

т.е.

$$N\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right)_y - M\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (2.52)$$

Это уравнение определяет искомую величину $\lambda(x, y)$.

Можно показать, что любая функция типа

$$\lambda_1 = \lambda \cdot f(R) \quad (2.53)$$

также будет являться интегрирующим множителем. Следовательно, в принципе число интегрирующих множителей бесконечно велико (ибо можно сконструировать бесконечно большое число функций типа λ_1).

Таким образом, мы рассмотрели два класса пфафховых форм:

- пфаффовы формы, являющиеся полным дифференциалом;
- пфаффовы формы, которые не являются полным дифференциалом, но пропорциональны полному дифференциалу, т.е. имеют интегрирующий множитель, умножение на который превращает пфаффову форму в полный дифференциал некоторой функции $R(x, y)$.

Кроме того, существует третий класс пфафховых форм — таких, которые и не являются полными дифференциалами, и не имеют интегрирующего множителя.

Принято называть пфаффовы формы второго класса (имеющие интегрирующий множитель) *голономными*, пфаффовы формы третьего класса (не имеющие интегрирующего множителя) — *неголономными*.

Можно показать (*теорема Коши*), что пфафхова форма двух переменных всегда голономна — это следует из приведенных выше соотношений (2.47)—(2.52).

Что же касается пфафховых форм трех и более переменных, то одни из них голономны, другие — неголономны. В частности, пфафхова форма трех переменных

$$Mdx + Ndy + Pdu \quad (2.54)$$

в одних случаях может быть голономной, в других она неголономна. Как показывается в математическом анализе, пфафхова форма трех переменных голономна в том случае, если выполняется следующее соотношение:

$$M\left[\left(\frac{\partial N}{\partial u}\right)_{x,y} - \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{x,u}\right] + N\left[\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,u} - \left(\frac{\partial M}{\partial u}\right)_{x,y}\right] + P\left[\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_{x,u} - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y,u}\right] = 0. \quad (2.55)$$

Это соотношение может быть записано более компактно в векторной форме:

$$\vec{R} \cdot \text{rot } \vec{R} = 0; \quad (2.56)$$

обозначения те же, что и в (2.45).

Следует подчеркнуть, что вопрос о голономности или неголономности пфаффовых форм трех и более переменных представляет большой интерес для термодинамики. Хотя этот вопрос и не связан непосредственно с основной темой настоящей книги, представляется целесообразным хотя бы кратко рассмотреть содержание данной проблемы.

Как известно, на основе второго закона термодинамики в его традиционной формулировке (формулировка Клаузиуса) вводится понятие об энтропии, определяемой соотношением

$$dS = \frac{1}{T} dQ. \quad (2.57)$$

Энтропия является функцией состояния, следовательно, ее дифференциал (в отличие от dQ) является полным дифференциалом. Это означает, что величина $1/T$ является интегрирующим множителем для пфаффовой формы dQ .

С учетом этого обстоятельства К. Каратеодори (1909 г.) предложил формулировку второго закона термодинамики, альтернативную традиционной (клаузиусовской) формулировке. Существо формулировки Каратеодори, говоря упрощенно, состоит в утверждении о существовании интегрирующего множителя для пфаффовой формы dQ («пфаффова форма dQ голономна»). Каратеодори доказал теорему о следующем признаке существования интегрирующего множителя для пфаффовых форм с числом переменных больше двух: пфаффова форма dQ имеет интегрирующий множитель тогда и только тогда, когда сколь угодно близко от некоторой данной точки (в пространстве переменных, функцией которых является пфаффова форма) существуют точки, которые не могут быть достигнуты путем перемещения из данной точки по поверхности, определяемой уравнением $dQ = 0$.

Смысл этой формулировки состоит в следующем.

Дифференциальное уравнение типа

$$\sum_{i=1}^n A_i dx_i = 0 \quad (2.58)$$

называется *уравнением Пфаффа*. Если пфаффова форма, стоящая в левой части уравнения Пфаффа, голономна, то это уравнение может быть преобразовано к виду

$$dR = 0, \quad (2.59)$$

где

$$dR(x_1, \dots, x_n) = \lambda(x_1, \dots, x_n) \sum_{i=1}^n A_i dx_i. \quad (2.60)$$

Поскольку dR — полный дифференциал, то (2.59) имеет решения в виде

$$R(x_1, \dots, x_n) = C, \quad (2.61)$$

где C — константа (число такого рода констант бесконечно велико). Понятно, что (2.61) является уравнением поверхности в n -мерном пространстве и, следовательно, решениям уравнения (2.61) соответствует семейство поверхностей.

С точки зрения интересующей нас в термодинамике пфаффовы формы dQ уравнение (2.58) соответствует случаю адиабатной системы

$$dQ = 0. \quad (2.62)$$

С этой точки зрения поверхности (2.62), определяемые решением уравнения Пфаффа, называют *адиабатными поверхностями*. Каратеодори постулировал, что эти поверхности не пересекаются между собой. Но если эти поверхности не пересекаются, то очевидно, что данная точка (x_1, \dots, x_n) — а она соответствует определенному состоянию термодинамической системы — может принадлежать только одной такой адиабатной поверхности. Следовательно, сколь угодно близко от рассматриваемого состояния существуют другие состояния (точки, принадлежащие другим адиабатным поверхностям), которых нельзя достичь, перемещаясь по адиабатному пути из рассматриваемой точки. Именно это положение (так называемый *принцип адиабатной недостижимости*) и составляет существо формулировки второго начала термодинамики по Каратеодори (в его формулировке это положение выглядит следующим образом: «В любой близости всякого состояния системы тел существуют смежные состояния, которые из первого состояния не могут быть достигнуты адиабатным путем»).

Смысл этого положения достаточно ясен, поскольку нетрудно показать, что справедливо и обратное положение: если сколь угодно близко от данного состояния существуют другие состояния, недостижимые адиабатным путем, то, следовательно, пфаффова форма dQ голономна. Таким образом, *если справедлив принцип адиабатной недостижимости, то dQ голономно*; из голономности dQ , как было показано Каратеодори, следует существование энтропии термодинамических систем.

Рассматривая теорию Каратеодори, необходимо отчетливо представлять себе следующее обстоятельство. Как известно, второй закон термодинамики — это закон, сформулированный на основе опыта, накопленного при наблюдении макросистем, в пределах, доступных непосредственному наблюдению человека; этот опыт и отражен в традиционной формулировке второго закона (постулат Клаузиуса о том, что теплота не может сама собой переходить от более холодного тела к более нагретому). На первый взгляд может показаться, что Каратеодори сформулировал второй закон термодинамики чисто теоретически, без привлечения каких-либо опытных фактов (т.е. не постулировал, а «доказал» этот закон). В действительности это не так; принцип адиабатной недостижимости является постулатом (т.е. положением, принимаемым без доказательства) в такой же мере, в какой является постулатом принцип Клаузиуса о невозможности самопроизвольного перехода тепла от более холодного к более нагретому телу — ведь принцип Каратеодори в конечном итоге постулирует недоказуемое положение о том, что пфаффова форма dQ от n переменных всегда голономна.

2.3. Связи между различными производными

1. Из выражения для полного дифференциала функции $z(x, y)$, записанного в виде

$$dz = M dx + N dy, \quad (2.63)$$

где $M = (\partial z / \partial x)_y$ и $N = (\partial z / \partial y)_x$, очевидно, что

$$\left(\frac{\partial z}{\partial m}\right)_n = M\left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n + N\left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n. \quad (2.64)$$

Это соотношение часто используется в термодинамике. Так, из уравнения (1.27а)

$$T ds = du + p dv$$

с учетом (2.64) следует, например, что

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (2.65)$$

Понятно, что с учетом $M = (\partial z / \partial x)_y$ и $N = (\partial z / \partial y)_x$ соотношение (2.64) можно записать также и в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial m}\right)_n = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n. \quad (2.66)$$

Если в этом соотношении принять $m = x$, $n = z$, то отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (2.67)$$

Очевидно, если некоторая величина z является функцией двух переменных x и y , т.е. если $z = z(x, y)$, то с таким же основанием можно рассматривать x как функцию переменных y и z , т.е. $x = x(y, z)$, и величину y — как функцию x и z , т.е. $y = y(x, z)$. Уравнение (2.67) однозначно связывает между собой величины всех возможных производных этих трех функций.

Это уравнение (так называемая *связка трех производных*) находит в термодинамике широкое применение. В соответствии с (2.67) для величин p , v и T получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1, \quad (2.68)$$

для величин h , u и s :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_u \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_h \left(\frac{\partial u}{\partial h}\right)_s = -1, \quad (2.69)$$

для величин p , s и v :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = -1 \quad (2.70)$$

и т.д.

2. Из уравнения (2.66) следует еще одно полезное соотношение. Если принять $m = x$, но при этом $n \neq z$, то из (2.66) следует, что

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_m = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_m. \quad (2.71)$$

Это уравнение позволяет установить связь между частными производными одних и тех же величин, но вычисленными при разных постоянных параметрах. Например, если нужно найти, как связаны между собой производные $(\partial p / \partial T)_v$ и $(\partial p / \partial T)_s$, то из (2.71) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v. \quad (2.72)$$

Иногда при ознакомлении с уравнением (2.71) возникает следующий вопрос: ведь z является функцией только двух переменных x и y ; что же представляет собой величина m , при условии постоянства которой вычисляется производная $(\partial z / \partial x)$ в уравнении (2.71), — какую-то новую переменную? Разумеется, нет. Величина z зависит лишь от двух переменных: x и y . Величина же m представляет собой еще одну функцию тех же самых переменных x и y . Поясним это утверждение следующими примерами.

Пусть $m = x^2 + 2y$. Найдем связь между производимыми $(\partial z / \partial x)_y$ и $(\partial z / \partial x)_{x^2+2y}$. Из (2.71) следует, что

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x^2+2y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x^2+2y}. \quad (2.73)$$

В свою очередь, в соответствии с (2.67) можно записать, что

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x^2+2y} = - \frac{\left[\frac{\partial(x^2+2y)}{\partial x}\right]_y}{\left[\frac{\partial(x^2+2y)}{\partial y}\right]_x}, \quad (2.74)$$

откуда нетрудно получить:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x^2+2y} = -x, \quad (2.75)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x^2+2y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x. \quad (2.76)$$

Пусть, далее, $m = xy$. Из (2.71) следует, что

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{xy} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{xy}. \quad (2.77)$$

Из (2.67) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{xy} = - \frac{\left(\frac{\partial xy}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial xy}{\partial y}\right)_x}; \quad (2.78)$$

нетрудно убедиться, что

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{xy} = - \frac{y}{x} \quad (2.79)$$

и, таким образом,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{xy} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - \frac{y}{x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (2.80)$$

и т.д.

Соотношение (2.71), как будет видно из дальнейшего, широко используется при различных преобразованиях дифференциальных уравнений термодинамики.

3. Как уже отмечалось выше (п. 1 § 2.1), в ряде случаев в термодинамике приходится иметь дело с ситуацией, когда в соотношении (2.24) величины x и y однозначно связаны между собой и тем самым величина z является фактически функцией лишь одной переменной x . Для этого случая из (2.71) следует, что

$$\frac{dz}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx}. \quad (2.81)$$

Напомним, что величина dz/dx называется полной производной.

В соответствии с (2.8) можно записать:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dz} \frac{dz}{dx}. \quad (2.82)$$

С учетом этого соотношения из (2.81) получаем следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{dz}{dx}\right)^{-1} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{dz}{dy}\right)^{-1} = 1. \quad (2.83)$$

На основе этого соотношения могут быть получены полезные уравнения для расчетов некоторых термодинамических величин (см. гл. 7).

2.4. Преобразование Лежандра

1. Преобразование, меняющее ролями зависимые и независимые переменные, носит название *преобразования Лежандра*¹.

Рассмотрим произвольную функцию нескольких переменных $F_1(x, y, z, \dots)$. Очевидно, что полный дифференциал этой функции запишется в виде

$$dF_1 = X dx + Y dy + Z dz + \dots, \quad (2.84)$$

где

$$X = \left(\frac{\partial F_1}{\partial x}\right)_{y, z, \dots}, \quad Y = \left(\frac{\partial F_1}{\partial y}\right)_{x, z, \dots}, \quad Z = \left(\frac{\partial F_1}{\partial z}\right)_{x, y, \dots} \quad (2.85)$$

и т.д. Понятно, что $X, Y, Z \dots$ — функции переменных x, y, z, \dots

¹Это преобразование, предложенное А. Лежандром (1789 г.), представляет собой частный случай так называемых преобразований прикосновения.

Введем теперь функцию

$$F_2 = F_1 - Xx. \quad (2.86)$$

Очевидно, что

$$dF_2 = dF_1 - Xdx - xdX, \quad (2.87)$$

откуда с учетом (2.84)

$$dF_2 = -xdX + Ydy + Zdz + \dots \quad (2.88)$$

Таким образом, в результате этого преобразования осуществлен переход от независимых переменных x, y, z, \dots к независимым переменным X, y, z, \dots и, следовательно, переменная x стала зависимой, а переменная X — независимой. Иными словами, для того чтобы поменять ролями зависимую и независимую переменные, необходимо использовать следующее соотношение:

$$XdX = d(Xx) - xdX. \quad (2.89)$$

2. Как будет показано в дальнейшем (гл. 3), применение преобразования Лежандра (2.89) к функции U позволяет получить ряд важнейших термодинамических функций (так называемые характеристические функции); при этом будут использоваться соотношения типа (2.89), заменяющие переменные s, v, w соответственно на T, p, ξ .

Преобразование Лежандра к термодинамическим функциям впервые было применено Ф. Массье (1869 г.).

2.5. Разрывы термодинамических функций

1. Одним из важных математических понятий является понятие непрерывности функции. Напомним, что функция $f(x)$ называется непрерывной в точке a , если, во-первых, эта функция определена в окрестности точки a , если, во-вторых, существуют пределы этой функции $\lim_{x \rightarrow a} f(x)$ слева и

справа от точки a и если, в-третьих, эти пределы совпадают со значением, которое данная функция принимает при $x = a$. Это определение может быть записано в виде соотношения

$$f(a + 0) = f(a - 0) = f(a), \quad (2.90)$$

где приняты следующие обозначения:

$$\lim_{x \rightarrow a+0} f(x) = f(a+0) \quad (2.91)$$

и

$$\lim_{x \rightarrow a-0} f(x) = f(a-0); \quad (2.92)$$

здесь символ $x \rightarrow a + 0$ показывает, что x стремится к a от больших, чем a , значений x , а символ $x \rightarrow a - 0$ — что x стремится к a от меньших, чем a , значений x .

Если условие (2.90) не выполнено, то, следовательно, функция $f(x)$ претерпевает в точке a разрыв.

Принято подразделять точки разрыва на две категории:

— точка a называется точкой разрыва *первого рода*, если существуют пределы функции $f(x)$ слева и справа от точки a , но по крайней мере один из этих пределов, $f(a + 0)$ или $f(a - 0)$, отличен от $f(a)$;

— точками разрыва *второго рода* называются все другие точки разрыва. Очевидно, что в точке разрыва второго рода функция не имеет предела.

Примеры точек разрыва функции показаны на рис. 2.1 (a — разрыв первого рода, b — разрыв второго рода).

2. Аналогично тому, как это сделано выше для функции одной переменной, в математике определяется понятие непрерывности функции двух и более переменных и соответственно классифицируются точки разрыва функции. Понятно, что точки разрыва функции $z = z(x, y)$ могут составить линию разрыва функции — линию, при переходе через которую функция претерпевает разрыв. Именно с линиями разрыва функции зачастую приходится иметь дело в термодинамике.

3. Термодинамические функции непрерывны на термодинамической поверхности состояния всюду, за исключением областей фазовых переходов. При переходе через пограничные кривые, отделяющие однофазную область от двухфазной, термодинамические функции претерпевают разрыв; иными словами, пограничные кривые являются линиями разрыва термодинамических функций. Для одних термодинамических функций этот разрыв оказывается разрывом первого рода; к числу таких функций относятся изохорная теплоемкость c_v , показатель адиабаты, скорость звука, коэффициент Джоули—Томсона и др., меняющиеся скачком при переходе через пограничную кривую. Для других термодинамических функций, таких, как изобарная теплоемкость c_p , величины $(\partial v / \partial T)_p$, $(\partial v / \partial p)_T$ и др., этот разрыв оказывается разрывом второго рода; при этом на пограничной кривой всюду, за исключением критической точки, эти функции имеют предел при подходе к пограничной кривой со стороны однофазной области и обращаются в бесконечность со стороны двухфазной области, тогда как в критической точке не существует пределов этих функций ни справа, ни слева.

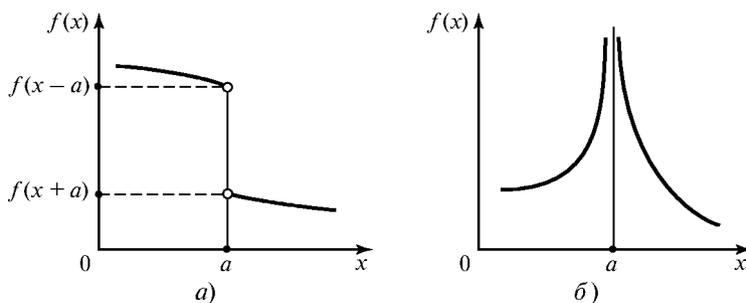


Рис. 2.1

Поведение термодинамических функций на линиях разрыва подробно рассматривается ниже, в гл. 6—8. Заметим, что при этом оказывается удобным изменение термодинамической функции двух переменных $z = z(x, y)$ рассматривать при неизменном значении одной из переменных (например, при $y = \text{const}$), т.е. анализировать изменение термодинамической функции вдоль линии $y = \text{const}$ при пересечении этой линии с линией разрыва функции (пограничной кривой).

2.6. Якобианы

1. Полезным аппаратом для операций с дифференциальными уравнениями термодинамики являются так называемые определители Якоби, или *якобианы*.

Якобианом от x и y для двух независимых переменных m и n называется определитель вида

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \\ \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m \end{vmatrix},$$

где $x = f_1(m, n)$ и $y = f_2(m, n)$.

Его обычно обозначают следующим образом:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(m, n)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \\ \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m \end{vmatrix}. \quad (2.93)$$

Понятно, что

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(m, n)} = \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m - \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n. \quad (2.94)$$

2. Якобианы обладают следующими основными свойствами.

(I) Поскольку в соответствии с (2.93)

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m \\ \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \end{vmatrix} \quad (2.95)$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)} = \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m - \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n, \quad (2.96)$$

то из сравнения (2.95) и (2.96) очевидно, что

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(m, n)}. \quad (2.97)$$

(II) Поскольку в соответствии с (2.93)

$$\frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z & \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z & \left(\frac{\partial z}{\partial z}\right)_x \end{vmatrix} \quad (2.98)$$

или

$$\frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z & \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad (2.99)$$

то, следовательно,

$$\frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \quad (2.100)$$

Отсюда очевидно, что любая частная производная может быть представлена в виде якобиана.

(III) Нетрудно убедиться, что

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(a, b)} \frac{\partial(a, b)}{\partial(m, n)} = \frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)}. \quad (2.101)$$

(IV) Из (2.93) следует также, что

$$\frac{\partial(m, n)}{\partial(m, n)} = 1, \quad (2.102)$$

$$\frac{\partial(x, x)}{\partial(m, n)} = 0, \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial(k, x)}{\partial(m, n)} = 0, \quad \text{если } k = \text{const}. \quad (2.104)$$

3. Использование соотношений (2.100), (2.97) и (2.101) позволяет достаточно просто производить преобразования частных производных термодинамических величин¹.

¹ Использование якобианов для преобразований термодинамических величин впервые было предложено А.Н. Шоу (1934 г.).

Преобразуем, например, величину $(\partial T/\partial p)_s$. В соответствии с (2.100) можно записать, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{\partial(T, s)}{\partial(p, s)}. \quad (2.105)$$

Согласно (2.97)

$$\frac{\partial(T, s)}{\partial(p, s)} = -\frac{\partial(s, T)}{\partial(p, s)}, \quad (2.106)$$

а в соответствии с (2.101)

$$\frac{\partial(s, T)}{\partial(p, s)} = \frac{\frac{\partial(s, T)}{\partial(p, T)}}{\frac{\partial(p, s)}{\partial(p, T)}}. \quad (2.107)$$

Но согласно (2.100)

$$\frac{\partial(s, T)}{\partial(p, T)} = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T, \quad (2.108)$$

а

$$\frac{\partial(p, s)}{\partial(p, T)} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p. \quad (2.109)$$

Следовательно, мы получаем, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = -\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p}. \quad (2.110)$$

Далее, выразим величину $(\partial s/\partial T)_v$ через $(\partial s/\partial T)_p$. Для этого выполним следующие преобразования:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial(s, v)}{\partial(T, v)} \quad (2.111)$$

и в соответствии с (2.101)

$$\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, v)} = \frac{\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(T, v)}{\partial(T, p)}}; \quad (2.112)$$

поскольку согласно (2.94)

$$\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, p)} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (2.113)$$

а

$$\frac{\partial(T, v)}{\partial(T, p)} = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (2.114)$$

то, следовательно, из (2.111) и (2.112) с учетом (2.68) получим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (2.115)$$

4. В заключение следует заметить, что преобразования термодинамических величин могут, разумеется, выполняться и без применения якобианов. В частности, полученное нами в рассмотренных примерах соотношение (2.110) очевидно из (2.67), а соотношение (2.115) — из (2.71).

Глава 3

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ИХ СВОЙСТВА

3.1. Основные характеристические функции

1. Рассмотрение критериев равновесия термодинамических систем приводит к необходимости введения ряда важных термодинамических функций.

Как отмечено в гл. 1, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики в общем случае записывается в виде (1.25):

$$TdS \geq dU + pdV + \xi dW.$$

Из этого уравнения следует важный критерий равновесия для изолированной термодинамической системы. Напомним, что в термодинамике изолированной называется такая система, которая не обменивается с внешней средой ни теплом, ни работой; следовательно, у такой системы постоянны внутренняя энергия U , объем V и обобщенная координата W (соответствующая иному, кроме работы расширения, виду работы).

В соответствии со вторым законом термодинамики энтропия изолированной системы стремится к максимуму; в состоянии равновесия энтропия изолированной системы имеет максимальное значение. В самом деле, поскольку для изолированной системы $dU = 0$, $dV = 0$ и $dW = 0$, то из (1.25) следует, что

$$dS \geq 0; \quad (3.1)$$

это условие определяет эволюцию изолированной системы. Здесь знак $>$ соответствует неравновесному состоянию системы, когда система еще находится «в пути» к состоянию равновесия, а знак равенства — уже достигнутому системой равновесию. Таким образом, в состоянии равновесия для изолированной системы

$$dS = 0; \quad (3.1a)$$

это соотношение является критерием равновесия изолированной системы.

Если же система не изолирована от внешней среды, а каким-либо образом может взаимодействовать с окружающей средой (или, как иногда говорят, сопряжена с окружающей средой), то условия равновесия будут иными, отличными от (3.1). Критерии равновесия будут зависеть от условий взаимодействия (сопряжения) системы с окружающей средой.

2. Для систем, единственным видом работы которых является работа расширения (*простые системы*), наибольший интерес представляют четыре типа условий взаимодействия системы с окружающей средой: $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$; $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$; $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$; $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Критерии равновесия для каждого из этих четырех случаев взаимодействия системы с окружающей средой определяются следующим образом.

(I). Условия взаимодействия: $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для простых систем (1.22)

$$TdS \geq dU + pdV$$

запишем в виде

$$dU \leq TdS - pdV. \quad (3.2)$$

Из этого соотношения очевидно, что эволюция рассматриваемой системы, у которой $dV = 0$ и $dS = 0$, определяется условием

$$dU \leq 0; \quad (3.3)$$

следовательно, в состоянии равновесия

$$dU = 0. \quad (3.3a)$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия внутренняя энергия такой системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

(II) Условия взаимодействия: $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$. Применяя в соответствии с (2.89) к величине pdV преобразование Лежандра

$$pdV = d(pV) - Vdp \quad (3.4)$$

и учитывая определение энтальпии для простых систем (1.14)

$$H = U + pV,$$

можно преобразовать (1.22) к следующему виду:

$$dH \leq TdS + Vdp. \quad (3.5)$$

Отсюда очевидно, что любой процесс в рассматриваемой системе, у которой $dp = 0$ и $dS = 0$, идет таким образом, что выполняется условие

$$dH \leq 0; \quad (3.6)$$

следовательно, в состоянии равновесия

$$dH = 0. \quad (3.6a)$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия энтальпия такой системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

(III). Условия взаимодействия: $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Применяя к величине TdS преобразование Лежандра

$$TdS = d(TS) - SdT, \quad (3.7)$$

преобразуем (1.22) следующим образом:

$$d(U - TS) \leq -SdT - pdV. \quad (3.8)$$

Введя обозначение

$$F = U - TS, \quad (3.9)$$

запишем (3.8) в виде

$$dF \leq -SdT - pdV. \quad (3.10)$$

Термодинамическая функция F называется изохорно-изотермическим потенциалом. Пояснения, почему некоторые термодинамические функции называются термодинамическими потенциалами, см. на с. 38—39.

Из (3.10) очевидно, что эволюция рассматриваемой системы, у которой $dT = 0$ и $dV = 0$, определяется условием

$$dF \leq 0; \quad (3.11)$$

следовательно, в состоянии равновесия

$$dF = 0. \quad (3.11a)$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия изохорно-изотермический потенциал рассматриваемой системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

(IV) Условия взаимодействия: $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. С учетом (3.4) и (3.7) уравнение (1.22) можно записать в следующем виде:

$$d(U + pV - TS) \leq -SdT + Vdp. \quad (3.12)$$

Обозначая

$$\Phi = U + pV - TS, \quad (3.13)$$

можем записать (3.12) в виде

$$d\Phi \leq -SdT + Vdp. \quad (3.14)$$

Термодинамическая функция Φ называется изобарно-изотермическим потенциалом. (Наряду с этой функцией F часто называют также энергией Гельмгольца, функцию Φ — энергией Гиббса.)

Из (3.13), (1.14) и (3.9) ясно, что

$$\Phi = H - TS \quad (3.15)$$

и

$$\Phi = F + pV. \quad (3.16)$$

Из (3.14) очевидно, что в изобарно-изотермической системе любой процесс идет таким образом, что выполняется условие

$$d\Phi \leq 0; \quad (3.17)$$

следовательно, в состоянии равновесия

$$d\Phi = 0. \quad (3.17a)$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия изобарно-изотермический потенциал такой системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

Таковы критерии равновесия для простых термодинамических систем.

3. В случае, когда система, помимо работы расширения, производит и другие виды работы (*сложная система*), критерии равновесия будут несколько иными.

Для такой сложной системы из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики, записанного в виде (1.24)

$$TdS \geq dU + pdV + dL^*,$$

где в соответствии с (1.7)

$$dL^* = \xi dW,$$

для рассмотренных выше четырех случаев взаимодействия системы с окружающей средой получим следующие результаты:

(I) для условий взаимодействия $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$

$$dU + dL^* \leq 0, \quad (3.18)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dU = -dL^*; \quad (3.18a)$$

(II) для условий взаимодействия $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$

$$dH + dL^* \leq 0, \quad (3.19)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dH = -dL^*; \quad (3.19a)$$

(III) для условий взаимодействия $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$dF + dL^* \leq 0, \quad (3.20)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dF = -dL^*; \quad (3.20a)$$

(IV) для условий взаимодействия $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$d\Phi + dL^* \leq 0, \quad (3.21)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$d\Phi = -dL^*. \quad (3.21a)$$

Что касается системы, взаимодействие которой с окружающей средой определяется условиями $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$, то очевидно, что в случае сложной системы эти условия еще не обеспечивают изолированности системы (для этого необходимо выполнить еще и условие $W = \text{const}$). Как видно из (1.24), в этом случае

$$T dS \geq dL^*, \quad (3.22)$$

или, что то же самое,

$$dS \geq \frac{\xi_0}{T} dW; \quad (3.23)$$

отсюда в состоянии равновесия

$$dS = \frac{\xi_0}{T} dW. \quad (3.24)$$

Функции U , H , F и Φ называются *характеристическими функциями*.

Прежде всего необходимо подчеркнуть, что функции F и Φ образованы из функций состояния S , U и H и, следовательно, также являются функциями состояния. Таким образом, все четыре характеристические функции являются функциями состояния и, следовательно, их дифференциал является полным дифференциалом.

Из уравнений (3.18a), (3.19a), (3.20a) и (3.21a) очевидно, что работа, которая может быть совершена сложной системой при данных условиях сопряжения со средой (за вычетом работы расширения¹), равна убыли соот-

¹ В соответствии с (1.6)

$$dL^* = dL - p dV;$$

в этой связи величину L^* иногда называют нетто-работой.

ветствующей характеристической функции. Вследствие этого по известной аналогии с механикой характеристические функции U , H , F и Φ часто именуются *термодинамическими потенциалами*.

4. Характеристические функции обладают следующим важным свойством: *если известна характеристическая функция, выраженная через соответствующие (свои для каждой характеристической функции) переменные, то из нее можно вычислить любую термодинамическую величину.*

В этом нетрудно убедиться.

(I) Из уравнения (1.22), записанного в виде

$$dU = TdS - pdV, \quad (3.25)$$

с учетом (2.63) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (3.26)$$

и

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (3.27)$$

Таким образом, если функция U выражена через переменные V и S , то дифференцирование U по одной из этих переменных при условии неизменности другой позволяет определить значения p и T . В результате оказываются известными значения U , V , S , p и T , а с их помощью без труда могут быть вычислены H , F и Φ .

(II) С учетом (3.4) и (1.14) уравнение (3.25) записывается в виде

$$dH = TdS + Vdp; \quad (3.28)$$

отсюда следует, что¹

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (3.29)$$

и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \quad (3.30)$$

Итак, если функция H выражена через переменные p и S , дифференцирование H по одной из этих переменных при условии неизменности другой переменной дает возможность найти T и V . Следовательно, оказываются известными значения H , V , S , p и T , а по этим значениям нетрудно найти U , F и Φ .

(III) Заменяя в (3.25) TdS с помощью (3.7) и имея в виду (3.9), получаем

$$dF = -SdT - pdV. \quad (3.31)$$

¹ Следует иметь в виду (здесь и в дальнейшем), что, как очевидно, любая функция, образованная простой алгебраической комбинацией функций состояния, сама является функцией состояния и, следовательно, ее дифференциал является полным дифференциалом.

Из этого соотношения очевидно, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (3.32)$$

и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (3.33)$$

Таким образом, если функция F выражена через переменные V и T , то дифференцирование F по одной из этих переменных при условии неизменности другой позволяет найти S и p и в нашем распоряжении оказываются значения F, S, p, V и T , по которым легко можно вычислить U, H и Φ .

(IV) Наконец, используя (3.9) и (3.15), из (3.28) получаем, что

$$d\Phi = -S dT + V dp. \quad (3.34)$$

Отсюда ясно, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S \quad (3.35)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V. \quad (3.36)$$

Следовательно, если функция Φ выражена через переменные p и T , то дифференцирование Φ по одной из этих переменных при условии неизменности другой переменной позволяет найти значения S и V , и в результате оказываются известными значения Φ, S, p, V и T , с помощью которых элементарно определяются значения U, H и F .

5. Характеристические функции являются аддитивными величинами. Следовательно, значения характеристических функций для всей термодинамической системы в целом могут быть представлены в виде произведения удельной (отнесенной к единице массы) характеристики функции на массу вещества в рассматриваемой системе:

внутренняя энергия

$$U = uG; \quad (3.37)$$

энтальпия

$$H = hG, \quad (3.38)$$

где

$$h = u + pv; \quad (3.39)$$

изохорно-изотермический потенциал

$$F = fG, \quad (3.40)$$

где

$$f = u - Ts; \quad (3.41)$$

изобарно-изотермический потенциал

$$\Phi = \varphi G, \quad (3.42)$$

где

$$\varphi = u + pv - Ts, \quad (3.43)$$

или, что то же самое,

$$\varphi = h - Ts \quad (3.44)$$

и

$$\varphi = f + pv. \quad (3.45)$$

Ясно, разумеется, что если количество вещества в системе неизменно ($G = \text{const}$), то соотношения (3.25)—(3.27) можно представить в следующем виде:

$$du = Tds - pdv, \quad (3.25a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T, \quad (3.26a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p; \quad (3.27a)$$

соотношения (3.28)—(3.30) — в виде

$$dh = Tds + vdp, \quad (3.28a)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T, \quad (3.29a)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v; \quad (3.30a)$$

соотношения (3.31)—(3.33) — в виде

$$df = -sdT - pdv, \quad (3.31a)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s, \quad (3.32a)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p \quad (3.33a)$$

и соотношения (3.34)—(3.36) — в виде

$$d\varphi = -sdT + vdp, \quad (3.34a)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s, \quad (3.35a)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v. \quad (3.36a)$$

6. Рассмотрим теперь критерии равновесия сложных термодинамических систем при иных условиях взаимодействия системы с окружающей средой, при которых в дополнение к условиям, перечисленным выше, в п. 3, будут сохраняться постоянными величины либо обобщенной силы ξ , либо обобщенной координаты W , характеризующих тот или иной вид работы системы.

Что касается изолированной системы ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$), то согласно второму закону термодинамики критерием равновесия такой системы, как уже отмечалось, является максимум ее энтропии — это очевидно, в частности, из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для сложной системы, записанного в виде (1.25)

$$TdS \geq dU + pdV + \xi dW.$$

При других условиях взаимодействия системы с окружающей средой представляет интерес рассмотрение систем, у которых $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ и $W = \text{const}$; $p = \text{const}$, $S = \text{const}$ и $\xi = \text{const}$; $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $W = \text{const}$; $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $\xi = \text{const}$.

Для выяснения критериев равновесия таких систем используем тот же метод, который был применен выше.

(I) Условия взаимодействия: $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ и $W = \text{const}$. Из уравнения (1.25), переписанного в виде

$$dU \leq TdS - pdV - \xi dW, \quad (3.46)$$

получаем, что эволюция рассматриваемой системы, у которой $dV = 0$, $dS = 0$ и $dW = 0$, определяется условием

$$dU \leq 0; \quad (3.47)$$

следовательно, в состоянии равновесия

$$dU = 0. \quad (3.47a)$$

Таким образом, критерий равновесия для рассматриваемой сложной системы при условии $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ и $W = \text{const}$ тот же самый, что и для простой системы при условии $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$ [уравнения (3.3) и (3.3a)].

(II) Условия взаимодействия: $p = \text{const}$, $S = \text{const}$ и $\xi = \text{const}$. Фигурирующая в уравнении (1.25) величина ξdW с помощью преобразования Лежандра (2.89) может быть представлена следующим образом:

$$\xi dW = d(\xi W) - Wd\xi. \quad (3.48)$$

Учитывая это соотношение, а также (1.14) и (3.4), можно преобразовать уравнение (1.25) к такому виду:

$$d(H + \xi W) \leq TdS + Vdp + Wd\xi. \quad (3.49)$$

Из (1.15) и (1.14) очевидно, что

$$H + \xi W = H^*; \quad (3.50)$$

с учетом этого соотношения можем записать (3.49) следующим образом:

$$dH^* \leq TdS + Vdp + Wd\xi. \quad (3.51)$$

Отсюда очевидно, что в рассматриваемой нами сложной системе, у которой $dp = 0$, $dS = 0$ и $d\xi = 0$, направление процессов определяется условием

$$dH^* \leq 0; \quad (3.52)$$

следовательно, в состоянии равновесия

$$dH^* = 0. \quad (3.52a)$$

Напомним, что величина H^* представляет собой энтальпию сложной системы; с «обычной» энтальпией H она связана соотношением (3.50), и в соответствии с (1.15)

$$H^* = U + pV + \xi W.$$

Таким образом, критерий равновесия рассматриваемой сложной системы аналогичен условию равновесия простой системы, у которой $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$, — уравнениям (3.6) и (3.6a), с той, однако, разницей, что фигурирующая в (3.52) и (3.52a) величина H^* отлична от обычной энтальпии H .

(III) Условия взаимодействия: $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $W = \text{const}$. С учетом (3.7) и (3.9) уравнение (1.25) записываем в следующем виде:

$$dF \leq -SdT - pdV - \xi dW. \quad (3.53)$$

Отсюда видно, что эволюция рассматриваемой нами сложной системы, у которой $dV = 0$, $dT = 0$ и $dW = 0$, определяется условием

$$dF \leq 0; \quad (3.54)$$

следовательно, в состоянии равновесия

$$dF = 0. \quad (3.54a)$$

Таким образом, критерий равновесия этой сложной системы совпадает с критерием равновесия простой изохорно-изотермической системы [уравнения (3.11) и (3.11a)].

(IV) Условия взаимодействия: $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $\xi = \text{const}$. Учитывая (3.4), (3.7), (3.13) и (3.48), преобразуем уравнение (1.25) к такому виду:

$$d(\Phi + \xi W) \leq -SdT + Vdp + Wd\xi. \quad (3.55)$$

Обозначим, далее,

$$\Phi^* = \Phi + \xi W. \quad (3.56)$$

С учетом этого обозначения (3.55) приобретает следующий вид:

$$d\Phi^* \leq -SdT + Vdp + Wd\xi. \quad (3.57)$$

Отсюда следует, что в рассматриваемой сложной системе, у которой $dp = 0$, $dT = 0$ и $d\xi = 0$, все процессы идут таким образом, что

$$d\Phi^* \leq 0; \quad (3.58)$$

следовательно, в состоянии равновесия

$$d\Phi^* = 0. \quad (3.58a)$$

Величина Φ^* представляет собой аналог изобарно-изотермического потенциала для сложной системы. С «обычным» изобарно-изотермическим потенциалом Φ эта величина связана соотношением (3.56).

Из (3.13), (3.15), (3.16), (3.50) и (3.56) ясно, что

$$\Phi^* = U + pV + \xi W - TS, \quad (3.59)$$

$$\Phi^* = H^* - TS \quad (3.60)$$

и

$$\Phi^* = F + pV + \xi W. \quad (3.61)$$

Таким образом, критерий равновесия рассматриваемой сложной системы аналогичен критерию равновесия простой системы [уравнения (3.17) и (3.17а)], с той, однако, разницей, что вместо обычного изобарно-изотермического потенциала Φ в уравнениях (3.57)—(3.57а) фигурирует величина Φ^* .

Таковы критерии равновесия термодинамических систем, совершающих, помимо работы расширения, работу другого вида, для таких условий взаимодействия системы с окружающей средой, когда в дополнение к обычным условиям взаимодействия сохраняются постоянными либо ξ , либо W .

7. В заключение рассмотрим аналоги уравнений (3.25)—(3.45) для случая сложной термодинамической системы.

(I) Из уравнения (1.30), записанного в виде

$$dU = TdS - pdV - \xi dW, \quad (3.62)$$

имеем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, W} = T, \quad (3.63)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, W} = -p \quad (3.64)$$

и

$$\left(\frac{\partial U}{\partial W}\right)_{S, V} = -\xi. \quad (3.65)$$

Если количество вещества в системе неизменно ($G = \text{const}$), то аналогичные соотношения записываются для удельных величин:

$$du = Tds - pdv - \xi dw, \quad (3.62a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v, w} = T, \quad (3.63a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s, w} = -p, \quad (3.64a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial w}\right)_{s, v} = -\xi. \quad (3.65a)$$

(II) С учетом (3.4), (3.48) и (3.50) уравнение (3.62) может быть преобразовано следующим образом:

$$dH^* = TdS + Vdp + Wd\xi. \quad (3.66)$$

Отсюда очевидно, что

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial S}\right)_{p, \xi} = T, \quad (3.67)$$

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial p}\right)_{S, \xi} = V \quad (3.68)$$

и

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial \xi}\right)_{S, p} = W. \quad (3.69)$$

Аналоги этих соотношений для удельных величин:

$$dh^* = Tds + vdp + wd\xi, \quad (3.66a)$$

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial s}\right)_{p, \xi} = T, \quad (3.67a)$$

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial p}\right)_{s, \xi} = v \quad (3.68a)$$

и

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial \xi}\right)_{s, p} = w; \quad (3.69a)$$

ясно, что здесь

$$h^* = h + \xi w, \quad (3.50a)$$

или

$$h^* = u + pv + \xi w, \quad (3.53a)$$

и что

$$H^* = h^* G. \quad (3.38a)$$

(III) Заменяя в (3.62) величину TdS с помощью (3.7) и учитывая (3.9), находим:

$$dF = -SdT - pdV - \xi dW, \quad (3.70)$$

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, W} = -S, \quad (3.71)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, W} = -p \quad (3.72)$$

и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial W}\right)_{T, V} = -\xi. \quad (3.73)$$

Аналогичным образом можно записать соотношения для удельных величин:

$$df = -sdT - pdv - \xi dw, \quad (3.70a)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v, w} = -s, \quad (3.71a)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T, w} = -p \quad (3.72a)$$

и

$$\left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)_{T, v} = -\xi. \quad (3.73a)$$

(IV) Наконец, заменяя в (3.66) величину $T dS$ с помощью (3.7) и учитывая (3.60), получаем:

$$d\Phi^* = -SdT + Vdp + Wd\xi, \quad (3.74)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial T}\right)_{p, \xi} = -S, \quad (3.75)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{T, \xi} = V \quad (3.76)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \xi}\right)_{T, p} = W. \quad (3.77)$$

Для удельных величин аналогичные соотношения имеют следующий вид:

$$d\phi^* = -sdT + vdp + wd\xi, \quad (3.74a)$$

$$\left(\frac{\partial \phi^*}{\partial T}\right)_{p, \xi} = -s, \quad (3.75a)$$

$$\left(\frac{\partial \phi^*}{\partial p}\right)_{T, \xi} = v \quad (3.76a)$$

и

$$\left(\frac{\partial \phi^*}{\partial \xi}\right)_{T, p} = w. \quad (3.77a)$$

Из (3.56), (3.59) — (3.61) ясно, что

$$\varphi^* = \varphi + \xi w, \quad (3.56a)$$

или, что то же самое,

$$\varphi^* = u + pv + \xi w - Ts, \quad (3.59a)$$

$$\varphi^* = h^* - Ts \quad (3.60a)$$

и

$$\varphi^* = f + pv + \xi w. \quad (3.61a)$$

Понятно также, что

$$\Phi^* = \varphi^* G. \quad (3.42a)$$

3.2. Химический потенциал

1. Одной из важнейших термодинамических функций является *химический потенциал*.

Химическим потенциалом вещества называется удельный изобарно-изотермический потенциал. Для простых систем он определяется соотношением (3.43)

$$\varphi = u + pv - Ts,$$

для сложных систем — соотношением (3.59a)

$$\varphi^* = u + pv + \xi w - Ts.$$

Химический потенциал занимает совершенно особое положение среди других удельных термодинамических потенциалов — внутренней энергии u , энтальпии h (или h^*), изохорно-изотермического потенциала f . Это объясняется следующим.

2. Выше, рассматривая критерии равновесия термодинамических систем при различных условиях взаимодействия с окружающей средой, мы молчаливо предполагали, что количество вещества в системе G неизменно. Однако для решения ряда проблем необходимо установить, как изменяется термодинамический потенциал системы при удалении из системы (или при добавлении к системе¹) некоторого количества вещества. Иными словами, нужно найти величины:

— в случае простых систем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G} \right)_{V, S} \quad \text{для систем } V = \text{const}, S = \text{const},$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G} \right)_{p, S} \quad \text{для систем } p = \text{const}, S = \text{const},$$

¹ Если рассматривается случай, когда в систему добавляется вещество, то, разумеется, речь идет о добавлении вещества, имеющего такие же параметры состояния, как и вещество в системе.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V, T} \text{ для систем } V = \text{const}, T = \text{const}$$

и

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p, T} \text{ для систем } p = \text{const}, T = \text{const};$$

— в случае сложных систем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V, S, W} \text{ для систем } V = \text{const}, S = \text{const}, W = \text{const},$$

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial G}\right)_{p, S, \xi} \text{ для систем } p = \text{const}, S = \text{const}, \xi = \text{const},$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V, T, W} \text{ для систем } V = \text{const}, T = \text{const}, W = \text{const}$$

и

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial G}\right)_{p, T, \xi} \text{ для систем } p = \text{const}, T = \text{const}, \xi = \text{const}.$$

3. Зачастую можно встретиться со следующим довольно распространенным заблуждением. Из приведенных ранее соотношений для простых систем

$$U = uG, \quad (3.37)$$

$$H = hG, \quad (3.38)$$

$$F = fG, \quad (3.40)$$

$$\Phi = \varphi G \quad (3.42)$$

и эквивалентных им соотношений для сложных систем, как может показаться на первый взгляд, должен следовать тривиальный вывод о том, что $(\partial U/\partial G)_{V, S}$ равно u , $(\partial H/\partial G)_{p, S}$ равно h , $(\partial F/\partial G)_{V, T}$ равно f и т.д. Между тем этот вывод **грубо ошибочен**. Рассмотрим, например, производную $(\partial U/\partial G)_{V, S}$. Если бы производная $\partial U/\partial G$ вычислялась при условии неизменности параметров состояния этой системы (скажем, $s = \text{const}$ и $v = \text{const}$), то удельная внутренняя энергия u оставалась бы при этом также неизменной и из (3.37) следовало бы, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{v, s} = u.$$

Дело, однако, в том, что интересующая нас производная $(\partial U/\partial G)_{V, S}$ вычисляется при условии неизменности величин энтропии и объема всей системы в целом ($S = \text{const}$ и $V = \text{const}$); между тем из элементарных соотношений аддитивности энтропии

$$S = sG \quad (3.78)$$

и объема

$$V = vG \quad (3.79)$$

очевидно, что если $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$, а G меняется, то значения удельных величин s и v (и, разумеется, всех других параметров состояния системы) также меняются, а следовательно, меняется значение u . Отсюда ясно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,S} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{v,s}; \quad (3.80)$$

необходимо отчетливо представлять себе глубокую, принципиальную разницу между этими производными. Аналогичным образом различаются величины $(\partial H/\partial G)_{p,S}$ и $(\partial H/\partial G)_{p,s} = h$, величины $(\partial F/\partial G)_{V,T}$ и $(\partial F/\partial G)_{v,T} = f$.

4. Перейдем теперь к вычислению значений производных термодинамических величин, перечисленных выше, в п. 1.

(I) Производная $(\partial U/\partial G)_{V,S}$. С учетом (3.37) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial(uG)}{\partial G}\right)_{V,S}, \quad (3.81)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,S} = u + G\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{V,S}. \quad (3.82)$$

Далее, в соответствии с (2.71) можно записать:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s} + \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,G} \left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{V,S}; \quad (3.83)$$

в свою очередь, аналогичным образом можно записать для величины $(\partial u/\partial G)_{V,s}$, фигурирующей в уравнении (3.83):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{V,s} = \left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{G,s} \left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{V,s}, \quad (3.84)$$

и, следовательно, (3.83) можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{G,s} \left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{V,s} + \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,G} \left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{V,S}. \quad (3.85)$$

Рассмотрим частные производные в правой части этого соотношения.

Во-первых, поскольку очевидно, что если $v = \text{const}$ и $s = \text{const}$, т.е. термодинамические параметры системы неизменны, то тем самым и $u = \text{const}$; следовательно,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s} = 0. \quad (3.86)$$

Во-вторых, применительно к удельным величинам указание о том, что в процессе дифференцирования величина G сохраняется постоянной, является

излишним; следовательно, понятно, что $(\partial u / \partial v)_{G, s}$ — это не что иное, как просто производная $(\partial u / \partial v)_s$. С учетом (3.27а), следовательно,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{G, s} = -p. \quad (3.87)$$

В-третьих, поскольку, как ясно из (3.79),

$$v = V/G, \quad (3.79a)$$

то

$$\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{V, s} = -\frac{V}{G^2}, \quad (3.88)$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{V, s} = -\frac{v}{G}. \quad (3.89)$$

В-четвертых, если при дифференцировании $V = \text{const}$ и $G = \text{const}$, то тем самым $v = \text{const}$ и производную $(\partial u / \partial s)_{V, G}$ можно, имея в виду (3.26а), представить в виде

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V, G} = T. \quad (3.90)$$

В-пятых, поскольку из (3.78) ясно, что

$$s = \frac{S}{G}, \quad (3.78a)$$

то

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{V, S} = -\frac{S}{G^2}, \quad (3.91)$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{V, S} = -\frac{s}{G}. \quad (3.92)$$

Подставляя (3.86), (3.87), (3.89), (3.90) и (3.92) в (3.85), получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{V, S} = \frac{pv - Ts}{G}. \quad (3.93)$$

С учетом этого соотношения из (3.82) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V, S} = u + pv - Ts, \quad (3.94)$$

или, имея в виду (3.43), получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V, S} = \varphi. \quad (3.95)$$

(II) Производная $(\partial H/\partial G)_{p,S}$. Из (3.38) ясно, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial(hG)}{\partial G}\right)_{p,S} \quad (3.96)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,S} = h + G\left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,S}. \quad (3.97)$$

В соответствии с (2.71) записываем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,S} + \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p,G} \left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{p,S}. \quad (3.98)$$

Далее, очевидно, что

$$\left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,S} = 0 \quad (3.99)$$

— ведь если параметры состояния системы неизменны ($p = \text{const}$, $s = \text{const}$), то величина h не может изменяться.

С учетом (3.29а) ясно, что

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p,G} = T, \quad (3.100)$$

а имея в виду (3.78а)

$$s = S/G,$$

получаем

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{p,S} = -\frac{S}{G^2}, \quad (3.101)$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{p,S} = -\frac{s}{G}. \quad (3.102)$$

Подставляя (3.99), (3.100) и (3.102) в (3.98), получаем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,S} = -\frac{Ts}{G}. \quad (3.103)$$

Следовательно, уравнение (3.97) можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,S} = h - Ts, \quad (3.104)$$

откуда с учетом (3.44) ясно, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,S} = \varphi. \quad (3.105)$$

(III) Производная $(\partial F/\partial G)_{V,T}$. Из (3.40) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial(fG)}{\partial G}\right)_{V,T}, \quad (3.106)$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,T} = f + G\left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{V,T}. \quad (3.107)$$

С учетом (2.71) ясно, что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{v,T} + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{G,T} \left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{V,T}. \quad (3.108)$$

Если $v = \text{const}$ и $T = \text{const}$, то и $f = \text{const}$. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{v,T} = 0. \quad (3.109)$$

Из (3.33а) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{G,T} = -p. \quad (3.110)$$

Из (3.79а)

$$v = V/G$$

ясно, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{V,T} = -\frac{V}{G^2} \quad (3.111)$$

или

$$\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{V,T} = -\frac{v}{G}. \quad (3.112)$$

С учетом (3.109), (3.110) и (3.112) из (3.108) следует, что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{V,T} = \frac{pv}{G}. \quad (3.113)$$

Подставляя эту величину в (3.107), получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,T} = f + pv, \quad (3.114)$$

или, учитывая (3.45),

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,T} = \varphi. \quad (3.115)$$

(IV) Наиболее просто вычисляется производная $(\partial \Phi/\partial G)_{p,T}$. В самом деле, из (3.42) ясно, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p,T} = \varphi + G\left(\frac{\partial \varphi}{\partial G}\right)_{p,T}. \quad (3.116)$$

Но поскольку при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ величина ϕ также неизменна, то, естественно,

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial G}\right)_{p, T} = 0 \quad (3.117)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p, T} = \phi. \quad (3.118)$$

5. Таким образом, мы пришли к несколько неожиданному выводу о том, что для систем, в которых $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, производная от соответствующей характеристической функции по количеству вещества в системе равна ϕ , т.е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V, S} = \left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p, S} = \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V, T} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p, T} = \phi. \quad (3.119)$$

Нетрудно показать, что аналогичным образом для соответствующих сложных систем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V, S, W} = \left(\frac{\partial H^*}{\partial G}\right)_{p, S, \xi} = \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V, T, W} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial G}\right)_{p, T, \xi} = \phi^*, \quad (3.120)$$

где величина ϕ^* определяется соотношением (3.59а).

Таким образом, величина ϕ (или ϕ^* в случае сложных систем) обладает замечательным свойством: она позволяет рассчитать изменение характеристической функции любой системы при изменении количества вещества в системе; именно поэтому эта величина и получила название химического потенциала.

6. Уместно отметить, что вопрос о химическом потенциале обычно излагается в курсах термодинамики настолько сжато, что читателю зачастую остается неясным, почему эта, казалось бы, ординарная термодинамическая функция — удельный изобарно-изотермический потенциал — занимает особое место по сравнению с другими удельными характеристическими функциями. В результате нередко можно встретиться с грубыми ошибками как при изложении этих вопросов, так и при использовании этой величины в расчетах. Этому способствует, на наш взгляд, и то обстоятельство, что при использовании традиционного способа вывода соотношений (3.120) в значительной степени затушевывается математический и физический смысл производимых операций. Рассмотрим, как обычно в курсах термодинамики вычисляется, например, величина $(\partial U/\partial G)_{V, S}$.

Из соотношения (3.37)

$$U = uG$$

следует, что

$$dU = Gdu + u dG; \quad (3.121)$$

поскольку в соответствии с (3.25а)

$$du = Tds - pdv,$$

то уравнение (3.80) может быть преобразовано к следующему виду:

$$dU = TGds - pGdv + udG. \quad (3.122)$$

Используя преобразования Лежандра

$$Gds = d(Gs) - sdG, \quad (3.123)$$

$$Gdv = d(Gv) - vdG \quad (3.124)$$

и учитывая при этом (3.78) и (3.79), получаем из (3.122)

$$dU = (u + pv - Ts)dG + TdS - pdV. \quad (3.125)$$

Поскольку в рассматриваемой нами системе $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$, то с учетом (3.43) получаем для данной системы

$$dU = \varphi dG, \quad (3.126)$$

следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{S, V} = \varphi.$$

На наш взгляд, методика получения уравнений (3.120), изложенная выше, в п. 4, обладает по сравнению с рассмотренным здесь способом определенными преимуществами.

7. Целесообразно отметить еще одно важное обстоятельство. Как уже излагалось выше, в п. 1 § 3.1, для изолированной системы величиной, характеризующей состояние равновесия, является энтропия (в состоянии равновесия энтропия такой системы максимальна). *Энтропия не является термодинамическим потенциалом.* Однако интересно отметить, что и для энтропии системы ее производная по G связана с величиной химического потенциала. В самом деле, из (3.78) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U, V} = s + G\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{U, V}. \quad (3.127)$$

В соответствии с (2.71) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{U, V} = \left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{u, V} + \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{G, V}\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{U, V} \quad (3.128)$$

и, в свою очередь,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{u, V} = \left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{u, v} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u, G}\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{u, V}; \quad (3.129)$$

из этих соотношений следует, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{U, V} = \left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{u, v} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u, G}\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{u, V} + \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{G, V}\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{U, V}. \quad (3.130)$$

Далее, поскольку

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{u, v} = 0, \quad (3.131)$$

поскольку из (1.27а) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u, G} = \frac{p}{T}, \quad (3.132)$$

поскольку согласно (3.26)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{G, V} = \frac{1}{T}, \quad (3.133)$$

а из (3.37) и (3.79) следует соответственно, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{U, V} = -\frac{u}{G} \quad (3.134)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{u, V} = -\frac{v}{G}, \quad (3.135)$$

то из (3.130) получаем

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{U, V} = -\frac{u + pv}{TG}. \quad (3.136)$$

Подставляя (3.136) в (3.127), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U, V} = -\frac{u + pv - Ts}{T}, \quad (3.137)$$

или с учетом (3.43)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U, V} = -\frac{\Phi}{T}. \quad (3.138)$$

Понятно, что это соотношение относится к изолированной простой системе ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$). Аналогичное соотношение может быть получено и для изолированной сложной системы ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U, V, W} = -\frac{\Phi^*}{T}. \quad (3.139)$$

Далее, очевидно, что в случае, когда количество вещества в системе изменяется (т.е. когда появляется еще одна переменная, характеризующая состояние системы — количество вещества в системе G), выражение для полного дифференциала энтропии простой системы может быть записано следующим образом:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, G} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, G} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U, V} dG. \quad (3.140)$$

Далее, из (3.26) ясно, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, G} = \frac{1}{T}, \quad (3.141)$$

а из (1.27) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, G} = \frac{p}{T}. \quad (3.142)$$

С учетом этих соотношений и (3.139) из (3.140) следует, что

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\Phi}{T} dG \quad (3.143)$$

или

$$TdS = dU + pdV - \Phi dG. \quad (3.144)$$

Аналогичным образом для сложной системы получим

$$TdS = dU + pdV + \xi dW - \Phi^* dG. \quad (3.145)$$

Соотношения (3.144) и (3.145) представляют собой объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики соответственно для простой и сложной систем с переменным количеством вещества¹. Это уравнение иногда называют *фундаментальным уравнением Гиббса*.

8. С учетом (3.119) и (3.120) ясно, что полные дифференциалы рассмотренных характеристических функций, выраженных через «свои» переменные, для случая, когда количество вещества в системе изменяется, имеют следующий вид для простых систем

$$dU = TdS - pdV + \Phi dG, \quad (3.146)$$

$$dH = TdS + Vdp + \Phi dG, \quad (3.147)$$

$$dF = -SdT - pdV + \Phi dG, \quad (3.148)$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \Phi dG \quad (3.149)$$

и соответственно для сложных систем

$$dU = TdS - pdV - \xi dW + \Phi^* dG, \quad (3.150)$$

$$dH^* = TdS + Vdp + Wd\xi + \Phi^* dG, \quad (3.151)$$

$$dF = -SdT - pdV - \xi dW + \Phi^* dG, \quad (3.152)$$

$$d\Phi^* = -SdT + Vdp + Wd\xi + \Phi^* dG. \quad (3.153)$$

9. Используя преобразования Лежандра (3.7), (3.4) и

$$\Phi dG = d(\Phi G) - Gd\Phi \quad (3.154)$$

¹ Отметим, что в качестве переменной, характеризующей количество вещества в системе, не обязательно использовать массу вещества G . В химической термодинамике в качестве такой переменной обычно используется число молей n .

и учитывая при этом, что в соответствии с (3.42)

$$\Phi = \varphi G,$$

можно преобразовать уравнение (3.144) к следующему виду:

$$d(TS) - SdT = dU + d(pV) - Vdp - d\Phi + Gd\varphi, \quad (3.155)$$

или, что то же самое,

$$SdT - Vdp + Gd\varphi + d(U + pV - TS) - d\Phi = 0. \quad (3.156)$$

С учетом (3.13) отсюда очевидно, что

$$SdT - Vdp + Gd\varphi = 0. \quad (3.157)$$

Это важное термодинамическое соотношение носит название *уравнения Гиббса—Дюгема*. Оно широко используется в химической термодинамике.

Аналогичным образом легко получить уравнение Гиббса—Дюгема для сложных термодинамических систем:

$$SdT - Vdp - Wd\xi + Gd\varphi^* = 0. \quad (3.158)$$

10. Следует подчеркнуть, что полученные выше соотношения

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{V,S} = \frac{pv - Ts}{G}, \quad (3.93)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,S} = -\frac{Ts}{G}, \quad (3.103)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{V,T} = \frac{pv}{G}, \quad (3.113)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{U,V} = -\frac{u + pv}{G} \quad (3.136)$$

и их аналоги для сложных систем представляют несомненный самостоятельный интерес: они показывают, как изменяются удельные значения характеристических функций (и энтропии) при изменении количества вещества в соответствующих термодинамических системах.

3.3. Функции Массье—Планка

1. В свое время делались предложения о введении и других, помимо U , H , F и Φ , характеристических функций. Однако в практике термодинамических расчетов эти функции не «прижились» (по причинам, которые будут рассмотрены далее, см. п. 7 § 3.3). Тем не менее с чисто методических позиций представляется целесообразным хотя бы кратко рассмотреть эти функции.

2. Нетрудно видеть, что метод введения характеристических функций, рассмотренных в § 3.1, был один и тот же — применение преобразований Лежандра (3.4), (3.7) и (3.48) к объединенному уравнению первого и второго

законов термодинамики, записанному в виде (1.27) или (1.30) (соответственно для простых и сложных систем).

Несколько иные характеристические функции, обычно называемые *функциями Массье—Планка*, могут быть получены, если применить преобразование Лежандра к уравнению (1.27), представленному в следующем виде:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (3.159)$$

Рассмотрим это соотношение.

(I) Для простой системы, у которой $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$ (изолированная система), из (3.159) следует, естественно, хорошо знакомое нам условие равновесия (3.1a)

$$dS = 0.$$

Отсюда ясно также, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad (3.160)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}. \quad (3.161)$$

Понятно, что *энтропия является характеристической функцией, если она выражена через переменные U и V* — дифференцирование S по одной из этих переменных при условии неизменности другой переменной позволяет найти значения T и p , и в результате оказываются известными значения S , p , V , T и U . (Вместе с тем подчеркнем еще раз, что энтропия не обладает свойствами термодинамического потенциала.)

Как нетрудно видеть, с учетом (3.4) и (1.14) уравнение (3.159) может быть представлено в следующем виде:

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp. \quad (3.162)$$

Отсюда ясно, что условие (3.1a)

$$dS = 0$$

будет являться условием равновесия также и для такой простой системы, у которой $H = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

Из (3.162) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_p = \frac{1}{T} \quad (3.163)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H = - \frac{V}{T}. \quad (3.164)$$

Следовательно, *энтропия обладает свойствами характеристической функции и в том случае, когда она выражена через переменные H и p .*

Заметим, что как характеристическая функция переменных U и V и переменных H и p энтропия относится к группе функций Массье—Планка.

(II) В соответствии с (2.89) можно записать

$$\frac{1}{T} dU = d\left(\frac{U}{T}\right) - U d\left(\frac{1}{T}\right), \quad (3.165)$$

и тогда (3.159) принимает вид

$$d\left(S - \frac{U}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV. \quad (3.166)$$

Отсюда следует, что для простой изохорно-изотермической системы ($V = \text{const}$ и $T = \text{const}$) в состоянии равновесия

$$d\left(S - \frac{U}{T}\right) = 0. \quad (3.167)$$

Обозначим

$$\tilde{F} = S - \frac{U}{T}. \quad (3.168)$$

С учетом (3.9) очевидно, что

$$\tilde{F} = -\frac{F}{T}. \quad (3.169)$$

Понятно, что для изохорно-изотермической системы функция \tilde{F} играет, по существу, ту же роль, что и изохорно-изотермический потенциал F . Функцию \tilde{F} иногда называют *функцией Массье*¹. Из (3.166) и (3.168) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V = -U \quad (3.170)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial V}\right)_{1/T} = \frac{p}{T}; \quad (3.171)$$

отсюда ясно, что \tilde{F} является характеристической функцией, если она выражена через переменные V и $1/T$.

(III) Далее, в соответствии с (2.89) можно также записать, что

$$\frac{p}{T} dV = d\left(\frac{pV}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right), \quad (3.172)$$

¹ Как уже отмечалось (см. с. 29), Ф. Массье впервые применил преобразование Лежандра к термодинамическим уравнениям; он же впервые сформулировал соотношения, которые в современной литературе обычно называются уравнениями Гиббса—Гельмгольца (см. далее, § 5.2).

и тогда (3.166) можно представить в следующем виде:

$$d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right). \quad (3.173)$$

Понятно отсюда, что для простой изобарно-изотермической системы ($p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) в состоянии равновесия

$$d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}\right) = 0. \quad (3.174)$$

Введем обозначение

$$\tilde{\Phi} = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}. \quad (3.175)$$

С учетом (3.13) ясно, что

$$\tilde{\Phi} = -\frac{\Phi}{T}. \quad (3.176)$$

Ясно, что для изобарно-изотермической системы функция $\tilde{\Phi}$ играет такую же роль, что и обычный изобарно-изотермический потенциал. Функцию $\tilde{\Phi}$ часто называют *функцией Планка*, или *термиалом*.

Из (3.173) и (3.176) следует, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{p/T} = -U \quad (3.177)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \frac{p}{T}}\right)_{1/T} = -V; \quad (3.178)$$

отсюда очевидно, что термиал является характеристической функцией, если он выражен через переменные p/T и $1/T$.

Поскольку, разумеется,

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T} dp + p d\left(\frac{1}{T}\right), \quad (3.179)$$

то уравнение (3.173) с учетом (3.175) можно записать также в следующем виде:

$$d\tilde{\Phi} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dp - pV d\left(\frac{1}{T}\right); \quad (3.180)$$

имея в виду (1.14), получаем отсюда

$$d\tilde{\Phi} = -H d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dp. \quad (3.181)$$

Из этого соотношения следует, что

$$\left(\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\frac{1}{T}}\right)_p = -H \quad (3.182)$$

и

$$\left(\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial p}\right)_{1/T} = -\frac{V}{T}; \quad (3.183)$$

таким образом, термиал является характеристической функцией и в том случае, если он выражен через переменные p и $1/T$.

(IV) Наконец, если подставить (3.172) в (3.159), получаем

$$d\left(S - \frac{pV}{T}\right) = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right). \quad (3.184)$$

Из этого соотношения ясно, что для простой термодинамической системы, у которой $U = \text{const}$ и $p/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\left(S - \frac{pV}{T}\right) = 0. \quad (3.185)$$

Обозначим

$$I = S - \frac{pV}{T}, \quad (3.186)$$

или, что то же самое,

$$I = \frac{TS - pV}{T}. \quad (3.186a)$$

Из (3.13) ясно, что

$$I = -\frac{\Phi - U}{T}. \quad (3.187)$$

Как видно из (3.184),

$$\left(\frac{\partial I}{\partial U}\right)_{p/T} = \frac{1}{T} \quad (3.188)$$

и

$$\left(\frac{\partial I}{\partial\frac{p}{T}}\right)_U = -V; \quad (3.189)$$

таким образом, функция I является характеристической в том случае, если она выражена через переменные U и p/T . В самом деле, найдя величину T с помощью (3.188) и зная p/T , находим затем p ; определив далее величину V с помощью (3.189) и зная p и T , из (3.186) находим S и т.д.

Следует, однако, подчеркнуть, что функция I представляет чисто методический интерес. Из-за вычурности условий сопряжения системы с окружающей средой (помимо $U = \text{const}$, надо выполнить и условие $p/T = \text{const}$) она не находит практического применения.

3. Введем представление об удельных величинах функций Массье—Планка:

$$\tilde{f} = \frac{\tilde{F}}{G}, \quad (3.190)$$

$$\tilde{\varphi} = \frac{\tilde{\Phi}}{G} \quad (3.191)$$

и

$$i = \frac{I}{G}. \quad (3.192)$$

Из этих соотношений с учетом (3.168), (3.175) в (3.186) очевидно, что

$$\tilde{f} = s - \frac{u}{T}, \quad (3.193)$$

$$\tilde{\varphi} = s - \frac{u}{T} - \frac{pv}{T}, \quad (3.194)$$

$$i = s - \frac{pv}{T}. \quad (3.195)$$

Далее, из (3.190), (3.169) и (3.40) ясно, что

$$\tilde{f} = -\frac{f}{T}, \quad (3.196)$$

а из (3.191), (3.176) и (3.42), что

$$\tilde{\varphi} = -\frac{\Phi}{T}. \quad (3.197)$$

Понятно, что если количество вещества в системе неизменно ($G = \text{const}$) то полученные выше, в п. 2, соотношения (3.160) и (3.161) можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{1}{T} \quad (3.160a)$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{p}{T} \quad (3.161a)$$

[см. полученные ранее соотношения (3.133) и (3.132)]; соотношения (3.166), (3.170) и (3.171) — в виде

$$d\tilde{f} = -u d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dv, \quad (3.166a)$$

$$\left(\frac{\partial\tilde{f}}{\partial\frac{1}{T}}\right)_v = -u, \quad (3.170a)$$

$$\left(\frac{\partial\tilde{f}}{\partial v}\right)_{1/T} = \frac{p}{T}; \quad (3.171a)$$

соотношения (3.172), (3.177) и (3.178) — в виде

$$d\tilde{\varphi} = -u d\left(\frac{1}{T}\right) - v d\left(\frac{p}{T}\right), \quad (3.172a)$$

$$\left(\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\frac{1}{T}}\right)_{p/T} = -u, \quad (3.177a)$$

$$\left(\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\frac{p}{T}}\right)_{1/T} = -v \quad (3.178a)$$

и соотношения (3.184), (3.188) и (3.189) — в виде

$$di = \frac{1}{T} du - v d\left(\frac{p}{T}\right), \quad (3.184a)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_{p/T} = \frac{1}{T}, \quad (3.188a)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial\frac{p}{T}}\right)_u = -v. \quad (3.189a)$$

4. Методом, совершенно аналогичным методу, использованному нами выше, в § 3.2, нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U, V} = \left(\frac{\partial\tilde{F}}{\partial G}\right)_{V, 1/T} = \left(\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial G}\right)_{p/T, 1/T} = \left(\frac{\partial I}{\partial G}\right)_{U, p/T} = \tilde{\varphi}. \quad (3.198)$$

Напомним, что ранее уже было получено соотношение (3.138)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U, V} = -\frac{\Phi}{T},$$

которое с учетом (3.197)

$$\tilde{\varphi} = - \frac{\Phi}{T}$$

эквивалентно (3.198). То обстоятельство, что величина изменения этих характеристических функций с изменением количества вещества в системе оказывается связанной с величиной химического потенциала φ , разумеется, не вызывает удивления.

5. С учетом (3.198) очевидно, что полные дифференциалы этих характеристических функций, выраженных через «свои» переменные, для случая, когда количество вещества в системе изменяется, имеют следующий вид:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \tilde{\varphi} dG \quad (3.199)$$

[понятно, что это соотношение эквивалентно (3.143)],

$$d\tilde{F} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \tilde{\varphi} dG, \quad (3.200)$$

$$d\tilde{\Phi} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \tilde{\varphi} dG, \quad (3.201)$$

$$dI = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \tilde{\varphi} dG. \quad (3.202)$$

Поскольку, разумеется,

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T} dp + p d\left(\frac{1}{T}\right), \quad (3.203)$$

то уравнение (3.201) с учетом (1.14) может быть представлено также в следующем виде:

$$d\tilde{\Phi} = -H d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dp + \tilde{\varphi} dG. \quad (3.204)$$

6. Аналогичным образом вводятся функция Массье, функция Планка и функция I для сложных термодинамических систем. Записав уравнение (1.30) в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW, \quad (3.205)$$

рассмотрим, как преобразуется это уравнение для четырех видов условий взаимодействия сложной системы с окружающей средой, соответствующих условиям, о которых шла речь выше, в п. 2, для простой системы.

(I) Для сложной системы, у которой $U = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $W = \text{const}$ (изолированная система), из (3.205) очевидно, что, так же как и для простой изолированной системы, справедливо условие (3.1a).

Из (3.205) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, W} = \frac{1}{T}, \quad (3.206)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, W} = \frac{p}{T} \quad (3.207)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_{U, V} = \frac{\xi}{T}. \quad (3.208)$$

(II) С учетом (3.165) уравнение (3.205) преобразуется к следующему виду:

$$d\left(S - \frac{U}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW, \quad (3.209)$$

или, имея в виду обозначение (3.168), получаем

$$d\tilde{F} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW. \quad (3.210)$$

Отсюда очевидно, что для сложной системы, у которой $1/T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $W = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\tilde{F} = 0. \quad (3.211)$$

Таким образом, выражение для функции Массье в случае сложных систем, разумеется, совпадает с выражениями для этой функции в случае простой системы (3.168), (3.169) [а в удельных величинах это соотношения (3.193) и (3.196)] точно так же, как совпадают выражения для изохорно-изотермического потенциала F , (3.9) и (3.41), в случае простой и сложной систем.

Из (3.210) ясно также, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{V, W} = -U, \quad (3.212)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial V}\right)_{1/T, W} = \frac{p}{T} \quad (3.213)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial W}\right)_{1/T, V} = \frac{\xi}{T}. \quad (3.214)$$

(III) В соответствии с (2.89) можно записать, что

$$\frac{\xi}{T} dW = d\left(\frac{\xi W}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3.215)$$

Используя (3.172) и (3.215), можно преобразовать уравнение (3.209) следующим образом:

$$d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} - \frac{\xi W}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3.216)$$

Введем обозначение

$$\tilde{\Phi}^* = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} - \frac{\xi W}{T}. \quad (3.217)$$

С учетом (3.59) ясно, что

$$\tilde{\Phi}^* = -\frac{\Phi^*}{T}. \quad (3.218)$$

Понятно, что в удельных величинах эти соотношения запишутся следующим образом:

$$\tilde{\phi}^* = s - \frac{u}{T} - \frac{pv}{T} - \frac{\xi w}{T} \quad (3.217a)$$

или

$$\tilde{\phi}^* = -\frac{\phi^*}{T}. \quad (3.218a)$$

Имея в виду (3.218), запишем (3.216) в виде

$$d\tilde{\Phi}^* = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3.219)$$

Ясно, что для сложной системы, у которой $1/T = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\xi/T = \text{const}$ (т.е., попросту говоря, $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $\xi = \text{const}$), в состоянии равновесия

$$d\tilde{\Phi}^* = 0. \quad (3.220)$$

Из (3.219) следует, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^*}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{p/T, \xi/T} = -U, \quad (3.221)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^*}{\partial \frac{p}{T}}\right)_{1/T, \xi/T} = -V \quad (3.222)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^*}{\partial \frac{\xi}{T}}\right)_{1/T, p/T} = -W. \quad (3.223)$$

(IV) Наконец, если преобразовать уравнение (3.205), используя (3.172) и (3.215), получим

$$d\left(S - \frac{pV}{T} - \frac{\xi W}{T}\right) = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3.224)$$

Обозначим

$$I^* = S - \frac{pV}{T} - \frac{\xi W}{T}, \quad (3.225)$$

или, что то же самое,

$$I^* = \frac{TS - pV - \xi W}{T}; \quad (3.225a)$$

с учетом (3.5a) очевидно, что

$$I^* = - \frac{\Phi^* - U}{T}. \quad (3.226)$$

[В удельных величинах эти соотношения, естественно, имеют следующий вид:

$$i^* = s - \frac{pv}{T} - \frac{\xi w}{T} \quad (3.225b)$$

и

$$i^* = - \frac{\Phi^* - u}{T}. \quad (3.226a)]$$

Используя это обозначение, запишем (3.224) в следующем виде:

$$dI^* = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3.227)$$

Понятно, что для сложной системы, у которой $U = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\xi/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$dI^* = 0. \quad (3.228)$$

Из уравнения (3.227) видно, что

$$\left(\frac{\partial I^*}{\partial U}\right)_{p/T, \xi/T} = \frac{1}{T}, \quad (3.229)$$

$$\left(\frac{\partial I^*}{\partial \frac{p}{T}}\right)_{U, \xi/T} = -V \quad (3.230)$$

и

$$\left(\frac{\partial I^*}{\partial \frac{\xi}{T}}\right)_{U, p/T} = -W. \quad (3.231)$$

7. Как уже отмечалось выше, функции \tilde{F} и $\tilde{\Phi}$ в настоящее время не используются в практике термодинамических расчетов (за исключением некоторых задач термодинамики необратимых процессов). Они интересны тем, что это были первые характеристические функции, которые Массье ввел в термодинамику. Термиал $\tilde{\Phi}$ неоднократно применялся в работах Планка. «Современные» характеристические функции (энтальпия, изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы) вошли в употребление значительно позднее функций Массье—Планка.

Характеристические функции U , H , F и Φ имеют по сравнению с характеристическими функциями Массье—Планка важное преимущество: величины U , H , F и Φ являются термодинамическими потенциалами. Напомним, что, как показано в п. 3 § 3.1, признак термодинамического потенциала таков: работа L^* , которая может быть совершена сложной системой при данных условиях сопряжения со средой, равна убыли соответствующей характеристической функции [см. уравнения (3.18a)—(3.21a)]. Что же касается функций Массье—Планка, то они *не обладают свойствами термодинамического потенциала*. Это нетрудно показать.

Из уравнения (1.29)

$$TdS = dU + pdV + dL^*$$

следует, что для сложной системы, у которой $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$,

$$dL^* = TdS. \quad (3.232)$$

Далее, представим уравнение (1.29) в следующем виде:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{1}{T} dL^*. \quad (3.233)$$

С учетом (3.165) и (3.168) это уравнение может быть преобразовано к виду

$$d\tilde{F} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{1}{T} dL^*, \quad (3.234)$$

откуда ясно, что для сложной изохорно-изотермической системы

$$dL^* = Td\tilde{F}. \quad (3.235)$$

В рассматриваемой системе $T = \text{const}$, и поэтому из (3.235) с учетом (3.169) следует, естественно, что

$$dL^* = -dF. \quad (3.235a)$$

Этот результат очевиден а priori, ибо речь ведь идет о той же самой изохорно-изотермической системе, для которой было ранее получено соотношение (3.20a).

Если использовать (3.165) и (3.172), то уравнение (3.233) можно преобразовать следующим образом:

$$d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*, \quad (3.236)$$

или, с учетом (3.175),

$$d\tilde{\Phi} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*; \quad (3.237)$$

из этого соотношения очевидно, что для сложной изобарно-изотермической системы

$$dL^* = T d\tilde{\Phi}. \quad (3.238)$$

Поскольку в рассматриваемой системе $T = \text{const}$, то с учетом (3.176) отсюда следует, что

$$dL^* = -d\Phi \quad (3.238a)$$

— результат, очевидный для изобарно-изотермической системы [см. (3.21a)].

Наконец, если для преобразования уравнения (3.233) использовать лишь (3.172), получим

$$d\left(S - \frac{pV}{T}\right) = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*, \quad (3.239)$$

т.е. с учетом (3.186)

$$dI = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*; \quad (3.240)$$

отсюда следует, что для сложной системы, у которой $U = \text{const}$ и $p/T = \text{const}$,

$$dL^* = T dI. \quad (3.241)$$

Из полученных нами уравнений (3.232), (3.235), (3.238) и (3.241) видно, что работа L^* вовсе не равна убыли соответствующей характеристической функции [как это было в случаях основных характеристических функций, рассмотренных в § 3.1, см. уравнения (3.18a) — (3.21a)].

Следовательно, функции Массье—Планка \tilde{F} и $\tilde{\Phi}$, так же как функция I и энтропия S , действительно не обладают свойствами термодинамического потенциала¹.

¹ Не должны в этой связи вводить в заблуждение соотношения (3.235a) и (3.238a) — ведь характеристической функцией для переменных I/T и V является \tilde{F} , а не F , а характеристической функцией для переменных I/T и p/T является $\tilde{\Phi}$, а не Φ .

О функциях Массье—Планка нам придется еще раз упомянуть ниже, в § 5.2.

8. В связи с рассмотрением функций Массье—Планка целесообразно сделать следующее замечание.

Уравнение (3.199)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \tilde{\varphi} dG$$

с учетом преобразований Лежандра (3.165), (3.172) и

$$\tilde{\varphi} dG = d(\tilde{\varphi} G) - G d\tilde{\varphi}, \quad (3.242)$$

а также того, что согласно (3.191)

$$\tilde{\varphi} G = \tilde{\Phi},$$

может быть представлено в следующем виде:

$$dS = d\left(\frac{U}{T}\right) - U d\left(\frac{1}{T}\right) + d\left(\frac{pV}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + d\tilde{\Phi} - G d\tilde{\varphi}. \quad (3.243)$$

Учитывая (3.175), получаем отсюда

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) + G d\tilde{\varphi} = 0. \quad (3.244)$$

Это соотношение представляет собой просто иную форму записи уже рассмотренного ранее уравнения Гиббса—Дюгема (3.157).

9. Наконец, заканчивая рассмотрение характеристических функций Массье—Планка, сделаем еще одно замечание чисто методического характера.

Основные характеристические функции U , H , F и Φ были введены путем применения преобразований Лежандра к уравнению (3.25)

$$dU = T dS - p dV$$

для четырех пар переменных V и S , p и S , V и T , p и T . Рассмотрение еще двух возможных пар V и p , T и S по очевидным причинам не имеет смысла.

Аналогичным, в общем, был и метод введения функций Массье—Планка — применение преобразований Лежандра к уравнению (3.159)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

для четырех пар переменных: V и U , p/T и U , V и $1/T$, p/T и $1/T$. Рассмотрение пар V и p/T , $1/T$ и U лишено смысла. [Иногда в курсах термодинамики уравнение (3.25) называют *объединенным уравнением первого и второго законов термодинамики в энергетическом выражении*, а (3.159) — *объединенным уравнением в энтропийном выражении*.] Ясно, что аналогичная методическая классификация может быть произведена и для уравнений (3.62) и (3.205), относящихся к сложным системам.

3.4. Большой потенциал и функция Крамерса

1. Рассмотрим объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для системы с переменным количеством вещества (3.144)

$$TdS = dU + pdV - \varphi dG.$$

Применяя для этого уравнения преобразования Лежандра (3.7)

$$TdS = d(TS) - SdT$$

и (3.154)

$$\varphi dG = d(\varphi G) - Gd\varphi$$

и учитывая, что в соответствии с (3.42)

$$\Phi = \varphi G,$$

получаем

$$d(U - TS - \Phi) = -SdT - pdV - Gd\varphi. \quad (3.245)$$

Понятно, что для простой системы, у которой $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\varphi = \text{const}$,

$$d(U - TS - \Phi) = 0. \quad (3.246)$$

Введем следующее обозначение:

$$\Gamma = U - TS - \Phi. \quad (3.247)$$

С учетом (3.9) и (3.13) очевидно, что

$$\Gamma = F - \Phi, \quad (3.248)$$

или, что то же самое,

$$\Gamma = -pV. \quad (3.249)$$

Функцию Γ обычно называют *большим потенциалом*.

С учетом (3.247) можно записать (3.245) в виде

$$d\Gamma = -SdT - pdV - Gd\varphi. \quad (3.250)$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)_{V, \varphi} = -S, \quad (3.251)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T, \varphi} = -p \quad (3.252)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_{V, T} = -G. \quad (3.253)$$

Из полученных соотношений очевидно, что большой потенциал является характеристической функцией, если он выражен через переменные V , T и φ . В самом деле, значения T и V заданы, p определяется из (3.125); найдя G из (3.253) и зная φ , можно найти Φ и затем по известному из (3.251) значению S и значениям p , V , T и Φ определить U и т.д.

2. Аналогичным образом вводится представление о большом потенциале для случая сложной системы.

Из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для сложной системы с переменным количеством вещества (3.145)

$$TdS = dU + pdV + \xi dW - \varphi^* dG$$

с помощью преобразования Лежандра (3.7) и

$$\varphi^* dG = d(\varphi^* G) - Gd\varphi^*, \quad (3.154a)$$

учитывая (3.42a), получим

$$d\Gamma^* = -SdT - pdV - \xi dW - Gd\varphi^*, \quad (3.254)$$

где

$$\Gamma^* = U - TS - \Phi^*, \quad (3.255)$$

или, что то же самое,

$$\Gamma^* = F - \Phi^* \quad (3.256)$$

и

$$\Gamma^* = -pV - \xi W. \quad (3.257)$$

Из (3.254) очевидно, что для сложной системы, у которой $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\Gamma^* = 0. \quad (3.258)$$

Функция Γ^* представляет собой большой потенциал для сложной системы.

Из (3.254) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Gamma^*}{\partial V}\right)_{T, W, \varphi^*} = -p, \quad (3.259)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma^*}{\partial W}\right)_{T, V, \varphi^*} = -\xi, \quad (3.260)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma^*}{\partial T}\right)_{V, W, \varphi^*} = -S \quad (3.261)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Gamma^*}{\partial \varphi^*}\right)_{T, V, W} = -G. \quad (3.262)$$

3. Характеристическая функция Γ^* обладает свойствами термодинамического потенциала. В самом деле, записав уравнение (3.145) с учетом (1.7) в виде

$$TdS = dU + pdV + dL^* - \varphi^* dG, \quad (3.263)$$

можно с помощью (3.7) и (3.154a) преобразовать его к следующему виду:

$$d\Gamma^* = -SdT - pdV - Gd\varphi^* - dL^*. \quad (3.264)$$

Отсюда следует, что для сложной термодинамической системы, у которой $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$,

$$dL^* = -d\Gamma^*, \quad (3.265)$$

т.е. работа L^* , которая может быть произведена такой системой при данных условиях взаимодействия с окружающей средой, равна убыли характеристической функции Γ^* .

Интересно заметить, что если в случае обычных термодинамических потенциалов (H и Φ) работа, которую может совершить сложная система при соответствующих условиях сопряжения с внешней средой, равна — это видно из уравнений (3.19a) и (3.21a) — убыли соответствующего потенциала простой системы, $dL^* = -dH$ и $dL^* = -d\Phi$, то в данном случае работа L^* равна убыли не «простого» большого потенциала Γ , а «сложного» Γ^* . Это обстоятельство не вызывает удивления, поскольку в отличие от использованного в п. 3 § 3.1 уравнения (1.29) для сложной системы с постоянным количеством вещества в системе, здесь мы используем уравнение (3.145), в котором, помимо L^* , фигурирует величина φ^* , которая и приводит к появлению Γ^* вместо Γ в (3.264) и (3.265).

4. Большой потенциал широко используется в статистической термодинамике для расчета так называемого *большого канонического ансамбля*. В классической термодинамике большой потенциал не применяется.

5. Если записать уравнение (3.144) в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\varphi}{T} dG \quad (3.266)$$

и использовать преобразования Лежандра (3.165)

$$\frac{1}{T} dU = d\left(\frac{U}{T}\right) - U d\left(\frac{1}{T}\right)$$

и

$$\frac{\varphi}{T} dG = d\left(\frac{\varphi G}{T}\right) - G d\left(\frac{\varphi}{T}\right), \quad (3.267)$$

то, учитывая (3.42), можно представить (3.266) следующим образом:

$$d\left(S - \frac{U}{T} + \frac{\Phi}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + G d\left(\frac{\varphi}{T}\right). \quad (3.268)$$

Ясно отсюда, что для простой системы, у которой $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\varphi/T = \text{const}$ (а поскольку $T = \text{const}$, то, значит, $\varphi = \text{const}$),

$$d\left(S - \frac{U}{T} + \frac{\Phi}{T}\right) = 0. \quad (3.269)$$

Обозначим

$$\tilde{\Gamma} = S - \frac{U}{T} + \frac{\Phi}{T}. \quad (3.270)$$

С учетом (3.247) очевидно отсюда, что

$$\tilde{\Gamma} = -\frac{\Gamma}{T}. \quad (3.271)$$

Величину $\tilde{\Gamma}$ принято называть *функцией Крамерса*.

Имея в виду (3.270), можно представить уравнение (3.268) в следующем виде:

$$d\tilde{\Gamma} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T} dV + Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right), \quad (3.272)$$

или, учитывая (3.197),

$$d\tilde{\Gamma} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T} dV - Gd\tilde{\varphi}. \quad (3.273)$$

Из (3.272) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{V, \varphi/T} = -U, \quad (3.274)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial V}\right)_{1/T, \varphi/T} = \frac{P}{T} \quad (3.275)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial \frac{\Phi}{T}}\right)_{1/T, V} = G. \quad (3.276)$$

Из полученных соотношений следует, что функция Крамерса является характеристической функцией, если она выражена через переменные V , $1/T$ и φ/T .

Аналогичным образом может быть введена функция Крамерса для сложной системы: записав уравнение (3.145) в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW - \frac{\Phi^*}{T} dG \quad (3.277)$$

и используя преобразования Лежандра (3.165) и

$$\frac{\Phi^*}{T} dG = d\left(\frac{\Phi^* G}{T}\right) - Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right), \quad (3.278)$$

получим из (3.277) с учетом (3.42a)

$$d\tilde{\Gamma}^* = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right), \quad (3.279)$$

или, имея в виду (3.218a),

$$d\tilde{\Gamma}^* = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW - Gd\tilde{\Phi}^*. \quad (3.280)$$

Здесь

$$\tilde{\Gamma}^* = S - \frac{U}{T} + \frac{\Phi^*}{T}, \quad (3.281)$$

или с учетом (3.226)

$$\tilde{\Gamma}^* = -\frac{\Gamma^*}{T}. \quad (3.282)$$

Понятно, что для сложной системы, у которой $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$ и $\Phi^* = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\tilde{\Gamma}^* = 0. \quad (3.283)$$

Из (3.279) ясно, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}^*}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{V, W, \Phi^*/T} = -U, \quad (3.284)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}^*}{\partial V}\right)_{1/T, W, \Phi^*/T} = \frac{p}{T}, \quad (3.285)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}^*}{\partial W}\right)_{1/T, V, \Phi^*/T} = \frac{\xi}{T} \quad (3.286)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}^*}{\partial \frac{\Phi^*}{T}}\right)_{1/T, V, W} = G. \quad (3.287)$$

Нетрудно показать, что функция Крамерса не является термодинамическим потенциалом. Заменяя в уравнении (3.279) ξdW с помощью (1.7), получаем

$$d\tilde{\Gamma}^* = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*. \quad (3.288)$$

Отсюда очевидно, что для рассматриваемой системы, у которой $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$,

$$dL^* = Td\tilde{\Gamma}^*. \quad (3.289)$$

Поскольку в рассматриваемой системе $T = \text{const}$, то с учетом (3.282) можно записать (3.289) в следующем виде:

$$dL^* = -d\tilde{\Gamma}^*; \quad (3.289a)$$

этот результат очевиден а priori.

Следовательно, работа L^* не равна убыли характеристической функции $\tilde{\Gamma}^*$ и тем самым $\tilde{\Gamma}^*$ не обладает свойствами термодинамического потенциала. Понятно, что по отношению к большому потенциалу Γ функция Крамерса $\tilde{\Gamma}$ играет такую же роль, какую по отношению к основным характеристическим функциям (U , H , F и Φ) играют функции Массье—Планка. Сколько-нибудь широкого распространения в практике термодинамических расчетов функция Крамерса не получила.

3.5. Другие характеристические функции

1. Как видно из изложенного выше, в п. 1 § 3.4, большой потенциал Γ был введен путем применения в уравнении (3.144)

$$TdS = dU + pdV - \varphi dG$$

преобразований Лежандра (3.7) для величины TdS и (3.154) для величины φdG . Ранее, в п. 9 § 3.2, было показано, что если наряду с (3.7) и (3.154) использовать еще и преобразование Лежандра (3.4) для величины pdV , то уравнение (3.144) превращается в уравнение Гиббса—Дюгема.

Таким образом, в первом из этих двух случаев в уравнении (3.144), помимо преобразования (3.154) для φdG , использовано преобразование для величины TdS , а во втором случае — и для величины TdS , и для величины pdV . Понятно, что при обработке уравнения (3.144) и в том, и в другом случае главной «изюминкой» является использование преобразования (3.154) для φdG .

Далее, нетрудно видеть, что при обязательном использовании преобразования (3.154) возможны еще два варианта обработки уравнения (3.144): (I) не использовать ни преобразование (3.7), ни преобразование (3.4); (II) использовать лишь преобразование (3.4). Обработка уравнения (3.144) этими двумя способами приводит к еще двум любопытным характеристическим функциям.

2. Выполним соответствующие преобразования.

(I) Заменяя в уравнении (3.144)

$$TdS = dU + pdV - \varphi dG$$

величину φdG с помощью (3.154)

$$\varphi dG = d(\varphi G) - Gd\varphi$$

и учитывая при этом (3.42), получаем

$$d(U - \Phi) = TdS - pdV - Gd\varphi. \quad (3.290)$$

Ясно, что для простой системы, у которой $S = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\varphi = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d(U - \Phi) = 0. \quad (3.291)$$

Введем обозначение

$$\Pi = U - \Phi. \quad (3.292)$$

С учетом (3.13) это соотношение принимает вид

$$\Pi = TS - pV. \quad (3.293)$$

Используя это обозначение, можно записать (3.290) в следующем виде:

$$d\Pi = TdS - pdV - Gd\varphi. \quad (3.294)$$

Отсюда очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial S}\right)_{V, \varphi} = T, \quad (3.295)$$

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial V}\right)_{S, \varphi} = -p \quad (3.296)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi}\right)_{S, V} = -G. \quad (3.297)$$

Из этих соотношений следует, что функция Π является характеристической, если она выражена через переменные S , V и φ .

Точно таким же способом вводится аналогичная характеристическая функция для сложной системы: преобразуя уравнение (3.145) с помощью (3.154a), получаем

$$d\Pi^* = TdS - pdV - \xi dW - Gd\varphi^*, \quad (3.298)$$

где

$$\Pi^* = U - \Phi^*, \quad (3.299)$$

или, что то же самое,

$$\Pi^* = TS - pV - \xi W. \quad (3.300)$$

Из (3.298) очевидно, что для сложной системы, у которой $S = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\Pi^* = 0. \quad (3.301)$$

Из (3.298) следует, что

$$\left(\frac{\partial \Pi^*}{\partial S}\right)_{V, W, \varphi^*} = T, \quad (3.302)$$

$$\left(\frac{\partial \Pi^*}{\partial V}\right)_{S, W, \varphi^*} = -p, \quad (3.303)$$

$$\left(\frac{\partial \Pi^*}{\partial W}\right)_{S, V, \varphi^*} = -\xi \quad (3.304)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Pi^*}{\partial \varphi^*}\right)_{S, V, W} = -G. \quad (3.305)$$

Нетрудно показать, что характеристическая функция Π^* является термодинамическим потенциалом: заменяя в (3.298) величину ξdW с помощью (1.7), получаем

$$d\Pi^* = TdS - pdV - Gd\varphi^* - dL^*; \quad (3.306)$$

отсюда очевидно, что для сложной термодинамической системы, у которой $S = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$,

$$dL^* = -d\Pi^*, \quad (3.307)$$

т.е. работа L^* , которая может быть произведена такой системой при рассматриваемых условиях взаимодействия этой системы с окружающей средой, равна убыли характеристической функции Π^* .

Отметим, что рассмотренные нами здесь функции Π и Π^* однозначно связаны с функциями I и I^* , введенными выше, в § 3.3. В самом деле, сопоставление соотношений (3.186а) и (3.293) показывает, что

$$\Pi = TI, \quad (3.308)$$

а соотношений (3.225а) и (3.300) — что

$$\Pi^* = TI^*. \quad (3.309)$$

(II) Далее, заменяя в (3.144) величину φdG с помощью (3.154), величину pdV — с помощью (3.4) и учитывая (3.42), получаем

$$d(U + pV - \Phi) = TdS + Vdp - Gd\varphi. \quad (3.310)$$

Нетрудно видеть, что для простой системы, у которой $S = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $\varphi = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d(U + pV - \Phi) = 0. \quad (3.311)$$

Обозначим

$$\Lambda = U + pV - \Phi, \quad (3.312)$$

или с учетом (3.13)

$$\Lambda = TS. \quad (3.313)$$

Используя это обозначение, запишем (3.310) в таком виде:

$$d\Lambda = TdS + Vdp - Gd\varphi. \quad (3.314)$$

Отсюда очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial S}\right)_{p, \varphi} = T, \quad (3.315)$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial p}\right)_{S, \varphi} = V \quad (3.316)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi}\right)_{S, p} = -G. \quad (3.317)$$

Таким образом, функция Λ является характеристической, если она выражена через переменные S , p и φ .

Аналогичным образом для сложной системы, преобразуя уравнение (3.145) с помощью (3.4), (3.48) и (3.154а), находим

$$d(U + pV + \xi W - \Phi^*) = TdS + Vdp + Wd\xi - Gd\varphi^*. \quad (3.318)$$

С учетом (3.59) очевидно, что

$$U + pV + \xi W - \Phi^* = TS \quad (3.319)$$

и, следовательно, имея в виду (3.313), можно записать (3.318) в виде

$$d\Lambda = TdS + Vdp + Wd\xi - Gd\varphi^*. \quad (3.320)$$

Понятно, что для сложной системы, у которой $S = \text{const}$, $p = \text{const}$, $\xi = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\Lambda = 0. \quad (3.321)$$

Из (3.320) ясно, что

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial S}\right)_{p, \xi, \varphi^*} = T, \quad (3.322)$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial p}\right)_{S, \xi, \varphi^*} = V, \quad (3.323)$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \xi}\right)_{S, p, \varphi^*} = W, \quad (3.324)$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi^*}\right)_{S, p, \xi} = -G. \quad (3.325)$$

Интересно отметить, что характеристическая функция Λ не является термодинамическим потенциалом. В самом деле, заменяя в уравнении (3.145) величину ξdW с помощью (1.7), запишем (3.145) в следующем виде:

$$TdS = dU + pdV + dL^* - \varphi^* dG. \quad (3.326)$$

Используя преобразования Лежандра (3.4) и (3.154а), получаем

$$d(U + pV - \Phi^*) = TdS + Vdp - Gd\varphi^* - dL^*. \quad (3.327)$$

Отсюда ясно, что для сложной термодинамической системы, у которой $S = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$,

$$dL^* = -d(U + pV - \Phi^*). \quad (3.328)$$

Но из (3.59) очевидно, что

$$U + pV - \Phi^* = TS - \xi W, \quad (3.329)$$

или с учетом (3.313)

$$U + pV - \Phi^* = \Lambda - \xi W. \quad (3.330)$$

Учитывая это соотношение, можно записать уравнение (3.328) в следующем виде:

$$dL^* = -d\Lambda + d(\xi W). \quad (3.331)$$

Отсюда очевидно, что работа L^* , которая может быть произведена сложной системой при рассматриваемых условиях ее взаимодействия с окружающей средой, не равна убыли характеристической функции Λ . Следовательно, функция Λ не обладает свойствами термодинамического потенциала. Роль термодинамического потенциала для этой системы, как видно из (3.331), выполняет функция $\Lambda - \xi W = TS - \xi W$, которая также является характеристической функцией.

В этом нетрудно убедиться следующим образом. Если, преобразуя уравнение (3.145), использовать лишь (3.4) и (3.154а), а величину ξW не заменять с помощью (3.48), то в этом случае вместо (3.318) получим

$$d(U + pV - \Phi^*) = TdS + Vdp - \xi dW - Gd\varphi^*, \quad (3.332)$$

или с учетом (3.329)

$$d(TS - \xi W) = TdS + Vdp - \xi dW - Gd\varphi^*. \quad (3.333)$$

Отсюда ясно, что для системы, у которой $S = \text{const}$, $p = \text{const}$, $W = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$ ¹, в состоянии равновесия

$$d(TS - \xi W) = 0. \quad (3.334)$$

Если обозначить

$$\Xi = TS - \xi W, \quad (3.335)$$

то (3.333) запишется в виде

$$d\Xi = TdS + Vdp - \xi dW - Gd\varphi^*. \quad (3.336)$$

Из этого уравнения следует, что

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial S} \right)_{p, W, \varphi^*} = T, \quad (3.337)$$

¹ Особенность этих условий взаимодействия системы с окружающей средой заключается в том, что наряду с условиями $S = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$ применительно к одному виду работы (работа расширения) сохраняется постоянной величина обобщенной силы — давления p , а применительно к другому виду работы сохраняется постоянной величина не обобщенной силы, а обобщенной координаты W .

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial p}\right)_{S, W, \varphi^*} = V, \quad (3.338)$$

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial W}\right)_{S, p, \varphi^*} = -\xi \quad (3.339)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \varphi^*}\right)_{S, p, W} = -G. \quad (3.340)$$

Полученные соотношения показывают, что функция Ξ действительно является характеристической, если она выражена через переменные S, p, W и φ^* . Понятно, что если в уравнении (3.336) заменить ξdW с помощью (1.7), то с учетом (3.329) это уравнение преобразуется к виду

$$d\Xi = TdS + Vdp - Gd\varphi^* - dL^*. \quad (3.341)$$

Отсюда очевидно, что для термодинамической системы, у которой $S = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$dL^* = -d\Xi, \quad (3.342)$$

т.е. работа L^* , которую может произвести эта система, равна убыли характеристической функции Ξ . Следовательно, функция Ξ является термодинамическим потенциалом. Понятно, что соотношение (3.342) эквивалентно соотношению (3.331).

3. Рассмотрим теперь уравнение (3.144), записанное в виде (3.266):

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\Phi}{T} dG.$$

Если использовать преобразование Лежандра (3.267)

$$\frac{\Phi}{T} dG = d\left(\frac{\Phi G}{T}\right) - Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right)$$

и учесть при этом (3.42), то уравнение (3.266) можно представить в следующем виде:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right) - d\left(\frac{\Phi G}{T}\right), \quad (3.343)$$

или с учетом (3.197)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - Gd\tilde{\varphi} - d\left(\frac{\Phi G}{T}\right). \quad (3.344)$$

Это уравнение можно преобразовать, используя (3.165)

$$\frac{1}{T} dU = d\left(\frac{U}{T}\right) - Ud\left(\frac{1}{T}\right)$$

и (3.172)

$$\frac{p}{T} dV = d\left(\frac{pV}{T}\right) - Vd\left(\frac{p}{T}\right).$$

При этом возможны четыре варианта преобразования уравнения (3.343):

- с использованием и (3.165), и (3.172);
- с использованием лишь (3.165);
- с использованием лишь (3.172);
- без использования (3.165) и (3.172).

Как нетрудно убедиться, первый из этих вариантов — с использованием и (3.165), и (3.172) — приводит к уравнению Гиббса—Дюгема в форме (3.344).

Второй вариант — с использованием лишь (3.165) — приводит к также уже известному нам уравнению (3.268), на основе которого было введено представление о функции Крамерса (3.270).

Рассмотрение же двух оставшихся вариантов приводит к любопытным результатам.

(I) Заменяя в (3.343) величину $(p/T)dV$ с помощью преобразования Лежандра (3.172), получаем

$$d\left(S - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi}{T}\right) = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right). \quad (3.345)$$

Отсюда очевидно, что для простой системы, у которой $U = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\Phi/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\left(S - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi}{T}\right) = 0. \quad (3.346)$$

С учетом (3.13) понятно, что

$$S - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi}{T} = \frac{U}{T}. \quad (3.347)$$

Обозначим

$$\tilde{U} = S - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi}{T}; \quad (3.348)$$

из (3.347) понятно, что

$$\tilde{U} = \frac{U}{T}. \quad (3.349)$$

Запишем теперь (3.345) в виде

$$d\tilde{U} = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right); \quad (3.350)$$

отсюда следуют очевидные соотношения:

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial U}\right)_{p/T, \varphi/T} = \frac{1}{T}, \quad (3.351)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \frac{p}{T}}\right)_{U, \varphi/T} = -V \quad (3.352)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \frac{\Phi}{T}}\right)_{U, p/T} = G. \quad (3.353)$$

Отсюда очевидно, что функция \tilde{U} является характеристической функцией, если она выражена через переменные U , p/T и Φ/T .

Сходным образом для сложной системы уравнение (3.277)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW - \frac{\Phi^*}{T} dG,$$

которое с учетом (3.278) и (3.42a) запишется в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW - d\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right), \quad (3.354)$$

с помощью (3.172) и (3.215) преобразуется к виду

$$d\tilde{U}^* = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right). \quad (3.355)$$

Здесь

$$\tilde{U}^* = S - \frac{pV}{T} - \frac{\xi W}{T} + \frac{\Phi^*}{T}. \quad (3.356)$$

С учетом (3.59) очевидно, что

$$\tilde{U}^* = \tilde{U}. \quad (3.357)$$

Понятно, что для сложной системы, у которой $U = \text{const}$, $p/T = \text{const}$, $\xi/T = \text{const}$ и $\Phi^*/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\tilde{U} = 0. \quad (3.358)$$

Из (3.355) ясно, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial U}\right)_{p/T, \xi/T, \Phi^*/T} = \frac{1}{T}, \quad (3.359)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \frac{p}{T}} \right)_{U, \xi/T, \Phi^*/T} = -V, \quad (3.360)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \frac{\xi}{T}} \right)_{U, p/T, \Phi^*/T} = -W \quad (3.361)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \frac{\Phi^*}{T}} \right)_{U, p/T, \xi/T} = G. \quad (3.362)$$

Нетрудно видеть, что функция \tilde{U} не обладает свойствами термодинамического потенциала. В самом деле, записав соотношение (3.215) с учетом (1.7) в виде

$$-W d\left(\frac{\xi}{T}\right) = \frac{1}{T} dL^* - d\left(\frac{\xi W}{T}\right), \quad (3.363)$$

преобразуем с его помощью уравнение (3.355) к следующему виду:

$$d\tilde{U} = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) + G d\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) - d\left(\frac{\xi W}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*. \quad (3.364)$$

Отсюда очевидно, что для системы, у которой $U = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\Phi^*/T = \text{const}$,

$$dL^* = T \left[d\tilde{U} + d\left(\frac{\xi W}{T}\right) \right], \quad (3.365)$$

или с учетом (3.349)

$$dL^* = T d\frac{U + \xi W}{T}. \quad (3.366)$$

Следовательно, работа L^* не равна убыли характеристической функции \tilde{U} ; это свидетельствует о том, что \tilde{U} не является термодинамическим потенциалом.

(II) Рассмотрим теперь уравнение (3.343), не применяя к нему преобразований Лежандра (3.165) и (3.172). В этом случае уравнение (3.343) можно записать в следующем виде:

$$d\left(S + \frac{\Phi}{T}\right) = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + G d\left(\frac{\Phi}{T}\right). \quad (3.367)$$

Ясно отсюда, что для простой системы, у которой $U = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\varphi/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\left(S + \frac{\Phi}{T}\right) = 0. \quad (3.368)$$

Из (3.15) очевидно, что

$$S + \frac{\Phi}{T} = \frac{H}{T}. \quad (3.369)$$

Введем обозначение

$$\tilde{H} = S + \frac{\Phi}{T}; \quad (3.370)$$

понятно, что

$$\tilde{H} = \frac{H}{T}. \quad (3.371)$$

Используя это обозначение, запишем (3.367) таким образом:

$$d\tilde{H} = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right). \quad (3.372)$$

Очевидно отсюда, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial U}\right)_{V, \varphi/T} = \frac{1}{T}, \quad (3.373)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial V}\right)_{U, \varphi/T} = \frac{p}{T} \quad (3.374)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \frac{\Phi}{T}}\right)_{U, V} = G. \quad (3.375)$$

Из этих соотношений следует, что \tilde{H} является характеристической функцией, если она выражена через переменные U , V и φ/T .

Что касается сложной системы, то уравнение (3.354) можно представить в таком виде:

$$d\tilde{H}^* = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\zeta}{T} dW + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right), \quad (3.376)$$

где

$$\tilde{H}^* = S + \frac{\Phi^*}{T}. \quad (3.377)$$

С учетом (3.60) очевидно, что

$$\tilde{H}^* = \frac{H^*}{T}. \quad (3.378)$$

Из (3.376) следует, что для сложной системы, у которой $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$ и $\varphi^*/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\tilde{H}^* = 0. \quad (3.379)$$

Из (3.376) следует также, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}^*}{\partial U}\right)_{V, W, \varphi^*/T} = \frac{1}{T}, \quad (3.380)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}^*}{\partial V}\right)_{U, W, \varphi^*/T} = \frac{p}{T}, \quad (3.381)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}^*}{\partial W}\right)_{U, V, \varphi^*/T} = \frac{\xi}{T} \quad (3.382)$$

и

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}^*}{\partial \frac{\varphi^*}{T}}\right)_{U, V, W} = G; \quad (3.383)$$

следовательно, функция \tilde{H}^* является характеристической функцией, если она выражена через переменные U , V , W и φ^*/T .

Далее, если с учетом (1.7) записать уравнение (3.376) в виде

$$d\tilde{H}^* = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + Gd\left(\frac{\varphi^*}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*, \quad (3.384)$$

то отсюда очевидно, что для системы, у которой $U = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\varphi^*/T = \text{const}$,

$$dL^* = Td\tilde{H}^*, \quad (3.385)$$

т.е. работа L^* не равна убыли характеристической функции \tilde{H}^* и, следовательно, \tilde{H}^* не является термодинамическим потенциалом.

Характеристические функции, рассмотренные в этом параграфе, представляют интерес прежде всего с методической точки зрения, так как они замыкают группу характеристических функций для термодинамических систем с изменяющимся количеством вещества в системе.

4. В заключение рассмотрим еще один вопрос.

Как было показано ранее, при замене в уравнении (3.144) величин TdS , pdV , ξdW и φ^*dG с помощью преобразований Лежандра (3.7), (3.4), (3.48) и (3.154а) получается уравнение Гиббса—Дюгема для сложных систем (3.158); аналогично, если заменить в уравнении (3.277) величины $(1/T)dU$, $(p/T)dV$, $(\xi/T)dW$ и $(\varphi^*/T)dG$ с помощью преобразований Лежандра (3.165), (3.172), (3.215) и (3.278), получим уравнение Гиббса—Дюгема для сложных систем в форме (3.244). Из этих уравнений Гиббса—Дюгема очевидно, что для группы переменных T , p , ξ и φ^* и равным образом для группы перемен-

3.5. Другие характеристические функции

ных $1/T$, p/T , ξ/T и φ^*/T не существует характеристических функций. Представляет, однако, несомненный интерес вопрос о величине работы L^* , которая может быть произведена сложной системой при условиях взаимодействия с внешней средой $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$, а также при условиях взаимодействия $1/T = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\varphi^*/T = \text{const}$.

Если с учетом (1.7) записать уравнение (3.145) в виде

$$TdS = dU + pdV - \varphi^*dG + dL^*, \quad (3.386)$$

Таблица 3.1

Основные характеристические функции

Термодинамические системы с постоянным количеством вещества			
Простая система		Сложная система	
Переменные	Характеристическая функция	Переменные	Характеристическая функция
S, V	U	S, V, W	U
S, p	$H = U + pV$	S, p, ξ	$H^* = U + pV + \xi W$
T, V	$F = U - TS$	T, V, W	$F = U - TS$
T, p	$\Phi = U + pV - TS$	T, p, ξ	$\Phi^* = U + pV + \xi W - TS$
U, V	S	U, V, W	S
$U, p/T$	$I = \frac{TS - pV}{T}$	$U, p/T, \xi/T$	$I^* = \frac{TS - pV - \xi W}{T}$
$1/T, V$	$\tilde{F} = -\frac{F}{T}$	$1/T, V, W$	$\tilde{F} = -\frac{F}{T}$
$1/T, p/T$	$\tilde{\Phi} = -\frac{\Phi}{T}$	$1/T, p/T, \xi/T$	$\tilde{\Phi}^* = -\frac{\Phi^*}{T}$
Термодинамические системы с переменным количеством вещества			
Простая система		Сложная система	
Переменные	Характеристическая функция	Переменные	Характеристическая функция
S, V, φ	$\Pi = TS - pV$	S, V, W, φ^*	$\Pi^* = TS - pV - \xi W$
S, p, φ	$\Lambda = TS$	S, p, ξ, φ^*	$\Lambda = TS$
T, V, φ	$\Gamma = -pV$	T, V, W, φ^*	$\Gamma^* = -pV - \xi W$
T, p, φ	—	T, p, ξ, φ^*	—
$U, V, \varphi/T$	$\tilde{H} = \frac{H}{T}$	$U, V, W, \varphi^*/T$	$\tilde{H}^* = \frac{H^*}{T}$
$U, p/T, \varphi/T$	$\tilde{U} = \frac{U}{T}$	$U, p/T, \xi/T, \varphi^*/T$	$\tilde{U} = \frac{U}{T}$
$1/T, V, \varphi/T$	$\tilde{\Gamma} = -\frac{\Gamma}{T}$	$1/T, V, W, \varphi^*/T$	$\tilde{\Gamma}^* = -\frac{\Gamma^*}{T}$
$1/T, p/T, \varphi/T$	—	$1/T, p/T, \xi/T, \varphi^*/T$	—

то с помощью преобразований Лежандра (3.4), (3.7) и (3.154а) это уравнение можно представить в следующем виде:

$$d(TS - U - pV + \Phi^*) = SdT - Vdp + Gd\varphi^* + dL^*, \quad (3.387)$$

или с учетом (3.59)

$$d(\xi W) = SdT - Vdp + Gd\varphi^* + dL^*. \quad (3.388)$$

Отсюда очевидно, что для сложной системы, у которой $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $\varphi^* = \text{const}$,

$$dL^* = d(\xi W). \quad (3.389)$$

Аналогичным образом, если (3.277) с учетом (1.7) записать в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\varphi^*}{T} dG + \frac{1}{T} dL^*, \quad (3.390)$$

Таблица 3.2

Условия взаимодействия сложной термодинамической системы с окружающей средой		Соответствующая характеристическая функция	Соотношение для величины работы системы в состоянии равновесия
Системы с постоянным количеством вещества	$S = \text{const}, V = \text{const}$	U	$dL^* = -dU$
	$S = \text{const}, p = \text{const}$	H	$dL^* = -dH$
	$T = \text{const}, V = \text{const}$	F	$dL^* = -dF$
	$T = \text{const}, p = \text{const}$	Φ	$dL^* = -d\Phi$
	$U = \text{const}, V = \text{const}$	S	$dL^* = TdS$
	$U = \text{const}, p/T = \text{const}$	I	$dL^* = TdI$
	$1/T = \text{const}, V = \text{const}$	\tilde{F}	$dL^* = -dF$
	$1/T = \text{const}, p/T = \text{const}$	$\tilde{\Phi}$	$dL^* = -d\Phi$
Системы с переменным количеством вещества	$S = \text{const}, V = \text{const}, \varphi^* = \text{const}$	Π^*	$dL^* = -d\Pi^*$
	$S = \text{const}, p = \text{const}, \varphi^* = \text{const}$	Λ	$dL^* = -d(TS - \xi W)$
	$T = \text{const}, V = \text{const}, \varphi^* = \text{const}$	Γ^*	$dL^* = -d\Gamma^*$
	$T = \text{const}, p = \text{const}, \varphi^* = \text{const}$	—	$dL^* = d(\xi W)$
	$U = \text{const}, V = \text{const}, \varphi^*/T = \text{const}$	\tilde{H}^*	$dL^* = Td\tilde{H}^*$
	$U = \text{const}, p/T = \text{const}, \varphi^*/T = \text{const}$	\tilde{U}	$dL^* = Td\frac{U + \xi W}{T}$
	$1/T = \text{const}, V = \text{const}, \varphi^*/T = \text{const}$	$\tilde{\Gamma}^*$	$dL^* = -d\Gamma^*$
$1/T = \text{const}, p/T = \text{const}, \varphi^*/T = \text{const}$	—	$dL^* = d(\xi W)$	

то с помощью преобразований Лежандра (3.165), (3.172) и (3.278) уравнение (3.390) приводится к следующему виду:

$$d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi^*}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*, \quad (3.391)$$

или с учетом (3.59)

$$d\left(\frac{\xi W}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^*. \quad (3.392)$$

Следовательно, для сложной системы, у которой $1/T = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\Phi^*/T = \text{const}$,

$$dL^* = Td\left(\frac{\xi W}{T}\right) \quad (3.393)$$

или, поскольку в рассматриваемой системе $T = \text{const}$,

$$dL^* = d(\xi W), \quad (3.394)$$

что совпадает с (3.389); это совпадение очевидно а priori, поскольку условия сопряжения обеих рассмотренных систем с окружающей средой одинаковы.

Основные характеристические функции, рассмотренные в этой главе, систематизированы в табл. 3.1.

В табл. 3.2 для различных условий взаимодействия сложной термодинамической системы с окружающей средой приведены:

— характеристические функции для каждого из видов этих условий взаимодействия со средой (вторая графа таблицы);

— соотношения, определяющие величину работы L^* , которую может совершить эта система в состоянии равновесия (третья графа).

Напомним, что если величина L^* равна убыли соответствующей характеристической функции N (т.е. $dL^* = -dN$), то, следовательно, эта функция является термодинамическим потенциалом; в противном случае характеристическая функция не обладает свойствами потенциала. Сопоставление каждой из приведенных во второй графе характеристических функций с соотношением, определяющим величину dL^* для данной системы, позволяет без труда определить, какие из этих функций являются термодинамическими потенциалами, а какие — нет.

Глава 4

УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

4.1. Уравнения Максвелла для простых систем

1. Чрезвычайно важным инструментом термодинамики являются уравнения, впервые сформулированные Дж.К. Максвеллом. Эти уравнения будут широко использоваться нами в последующих главах.

Уравнения Максвелла могут быть получены следующим образом.

Напомним, что, как показано ранее, в гл. 2, если дифференциал какой-либо функции $z = f(x, y)$ записан в виде (2.63)

$$dz = Mdx + Ndy$$

и если известно, что дифференциал этой функции z является полным дифференциалом, то справедливо соотношение (2.30)

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

(I) Сравнение уравнения (3.25a)

$$du = Tds - pdv$$

с (2.63) показывает, что в этом соотношении $M = T$, $N = -p$, $x = s$ и $y = v$. С учетом этого обстоятельства получаем из (2.30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v. \quad (4.1)$$

(II) Сопоставляя уравнение (3.28a)

$$dh = Tds + vdp$$

с (2.63), видим, что в этом случае $M = T$, $N = v$, $x = s$ и $y = p$. Применительно к этому случаю из (2.30) следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p. \quad (4.2)$$

(III) Из сравнения (3.31a)

$$df = -pdv - sdT$$

с (2.63) следует, что в (3.31a) $M = -p$, $N = -s$, $x = v$ и $y = T$. Имея это в виду, получаем из (2.30)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T. \quad (4.3)$$

(IV) Наконец, сравнивая (3.34а)

$$d\varphi = v dp - s dT$$

с (2.63), находим, что для этого случая $M = v$, $N = -s$, $x = p$ и $y = T$. Из (2.30) в этом случае следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T. \quad (4.4)$$

Соотношения (4.1) — (4.4) носят название *уравнений Максвелла*.

2. С учетом (2.1) очевидно, что уравнения (4.1) — (4.4) могут, разумеется, быть записаны и в «перевернутом» виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v, \quad (4.1a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p, \quad (4.2a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T \quad (4.3a)$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T. \quad (4.4a)$$

3. Уравнения (4.1) — (4.4a) записаны для удельных (отнесенных к единице массы) значений v и s . Понятно, что точно такой же вид будут иметь уравнения Максвелла для полных значений V и S , относящихся ко всей термодинамической системе в целом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (4.1б)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (4.2б)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad (4.3б)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \quad (4.4б)$$

и обратные им соотношения.

4. Из приведенного выше вывода уравнений Максвелла следует, что эти уравнения можно рассматривать как частный случай общего соотношения (2.30), записанного для термодинамических величин.

5. Естественно, может возникнуть вопрос: а какое соотношение мы получим в том случае, если наряду с уравнениями (3.25а), (3.28а), (3.31а) и (3.34а) рассмотреть в этом контексте уравнение (1.27а)? Записав это уравнение в виде

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv \quad (4.5)$$

и сопоставив его с (2.63), получим, что $M = 1/T$, $N = p/T$, $x = u$ и $y = v$.

Подставляя эти значения в (2.30), получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = T \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_v - p \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v. \quad (4.6)$$

Учитывая, что в соответствии с (2.67)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = - \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T, \quad (4.7)$$

а в соответствии с (2.6)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v, \quad (4.8)$$

получаем из (4.7)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (4.9)$$

Это соотношение, устанавливающее зависимость внутренней энергии от удельного объема на изотерме, весьма полезно для многих термодинамических расчетов, однако с точки зрения его значимости и универсальности оно не может идти ни в какое сравнение с уравнениями Максвелла; более того, это соотношение без труда может быть получено с помощью одного из уравнений Максвелла (этот вывод см. ниже, в § 5.1).

6. Иногда можно встретить в литературе следующий способ вывода уравнений Максвелла. Обозначим через x и y две переменные, под которыми подразумевается любая пара из четырех величин: p , v , T и s . Из уравнения (3.25а)

$$du = T ds - p dv$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = T \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - p \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \quad (4.10)$$

и

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - p \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x. \quad (4.11)$$

Дифференцируя первое из этих соотношений по y при $x = \text{const}$, а второе по x при $y = \text{const}$, получаем соответственно

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y + T \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \quad (4.12)$$

и

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x + T \frac{\partial^2 s}{\partial y \partial x} - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - p \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}. \quad (4.13)$$

Приравнивая правые части этих уравнений, получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x. \quad (4.14)$$

Заменим теперь в этом соотношении x и y на p , v , T и s . Очевидно, что возможны четыре варианта такой подстановки:

$$\begin{aligned} (1) \quad x = v, \quad y = s; \quad (3) \quad x = v, \quad y = T; \\ (2) \quad x = p, \quad y = s; \quad (4) \quad x = p, \quad y = T \end{aligned}$$

[поскольку уравнение (4.14) симметрично относительно x и y , то понятно, что подстановка $x = s$, $y = v$ вместо $x = v$, $y = s$ и т.д. не приводит к новому результату].

Подставляя в (4.14) $x = v$, $y = s$, получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_s - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_v; \quad (4.15)$$

поскольку, разумеется, $(\partial s/\partial v)_s = 0$ и $(\partial v/\partial s)_v = 0$, а $(\partial v/\partial v)_s = 1$ и $(\partial s/\partial s)_v = 1$, из (4.15) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$$

— уравнение Максвелла (4.1).

Аналогичным образом второй, третий и четвертый варианты подстановок приводят соответственно к уравнениям Максвелла (4.2), (4.3) и (4.4).

Этот метод вывода уравнений Максвелла не лишен, пожалуй, определенного изящества, но с точки зрения ясности принципа вывода он, несомненно, уступает способу, рассмотренному выше, в п. 1.

4.2. Уравнения Максвелла для сложных систем

1. Для случая, когда термодинамическая система, помимо работы расширения, совершает другие виды работы, уравнения Максвелла формулируются следующим образом.

(I) Из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для таких систем (1.30а) следует, что [уравнение (3.62а)]

$$du = Tds - pdv - \xi dw;$$

напомним, что здесь ξ — любая обобщенная сила (за исключением давления p), а w — любая обобщенная координата (за исключением удельного объема v).

Для случая $v = \text{const}$ получаем отсюда

$$du = Tds - \xi dw. \quad (4.16)$$

С помощью метода, изложенного в предыдущем параграфе (п. 1), найдем с помощью (2.30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial w}\right)_{s, v} = - \left(\frac{\partial \xi}{\partial s}\right)_{w, v}; \quad (4.17)$$

аналогичным образом для случая $w = \text{const}$ получаем из (3.62а) и (2.30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{s, w} = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{v, w}. \quad (4.18)$$

(II) Уравнение (3.66а)

$$dh^* = Tds + vdp + wd\xi,$$

где h^* — энтальпия сложной системы, определяемая соотношением (1.15а)

$$h^* = u + pv + \xi w,$$

в случае $p = \text{const}$ запишется в виде

$$dh^* = Tds + wd\xi. \quad (4.19)$$

В соответствии с (2.30) получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{s, p} = \left(\frac{\partial w}{\partial s}\right)_{\xi, p}; \quad (4.20)$$

аналогичным образом для случая $\xi = \text{const}$ получаем из (3.66а) и (2.30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{s, \xi} = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{p, \xi}. \quad (4.21)$$

(III) Уравнение (3.70а)

$$df = -pdv - \xi dw - sdT,$$

где f — свободная энергия сложной системы, которая определяется соотношением (3.41), для случая $v = \text{const}$ принимает вид

$$df = -\xi dw - sdT. \quad (4.22)$$

В соответствии с (2.30) имеем из (4.22)

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{w, v} = \left(\frac{\partial s}{\partial w}\right)_{T, v}; \quad (4.23)$$

аналогичным образом для случая $w = \text{const}$ получаем из (3.70а) и (2.30)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, w} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T, w}. \quad (4.24)$$

(IV) Наконец, уравнение (3.74а)

$$d\phi^* = vdp + wd\xi - sdT$$

для случая $p = \text{const}$ записывается следующим образом:

$$d\phi^* = wd\xi - sdT. \quad (4.25)$$

В соответствии с (2.30) имеем отсюда

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_{\xi, p} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T, p}; \quad (4.26)$$

аналогичным образом для случая $\xi = \text{const}$ получаем из (3.74a) и (2.30)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, \xi} = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T, \xi}. \quad (4.27)$$

Таковы уравнения Максвелла для сложных систем. Очевидно, что уравнения (4.18), (4.21), (4.24) и (4.27) аналогичны ранее полученным уравнениям (4.1) — (4.4), с той лишь разницей, что на частные производные, фигурирующие в (4.18) и (4.24), наложено дополнительное условие — они вычисляются при $w = \text{const}$, а частные производные в (4.21) и (4.27) вычисляются при условии $\xi = \text{const}$.

2. Понятно, что уравнения Максвелла для сложных систем могут быть записаны также в «перевернутом» виде:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_{s, v} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{w, v}, \quad (4.17a)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{s, w} = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{v, w}, \quad (4.18a)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{s, p} = \left(\frac{\partial s}{\partial w}\right)_{\xi, p}, \quad (4.20a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{s, \xi} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{p, \xi}, \quad (4.21a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{w, v} = \left(\frac{\partial w}{\partial s}\right)_{T, v}, \quad (4.23a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{v, w} = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{T, w}, \quad (4.24a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial w}\right)_{\xi, p} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial s}\right)_{T, p}, \quad (4.26a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{p, \xi} = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{T, \xi}. \quad (4.27a)$$

3. Разумеется, так же как и уравнения (4.1б) — (4.4б), уравнения Максвелла для сложных систем, полученные в этом параграфе, могут быть записаны и для полных значений V , W и S , относящихся ко всей термодинамической системе в целом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial W}\right)_{S, V} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial S}\right)_{W, V}, \quad (4.17б)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, W} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V, W}, \quad (4.186)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_{\xi, p}, \quad (4.206)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S, \xi} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p, \xi}, \quad (4.216)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{W, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_{T, V}, \quad (4.236)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, W} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, W}, \quad (4.246)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{\xi, p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, p}, \quad (4.266)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, \xi} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, \xi} \quad (4.276)$$

и аналогичным образом

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{S, V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{W, V}, \quad (4.17B)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S, W} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{V, W}, \quad (4.18B)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_{\xi, p}, \quad (4.20B)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S, \xi} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p, \xi}, \quad (4.21B)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{W, V} = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_{T, V}, \quad (4.23B)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V, W} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{T, W}, \quad (4.24B)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial W}\right)_{\xi, p} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial S}\right)_{T, p}, \quad (4.26B)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p, \xi} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{T, \xi}. \quad (4.27B)$$

4.3. Уравнения Максвелла для систем с переменным количеством вещества

1. Как показано в § 3.2, для систем с переменным количеством вещества объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики записывается применительно к простой системе в виде (3.144)

$$TdS = dU + pdV - \varphi dG$$

и применительно к сложной системе в виде (3.145)

$$TdS = dU + pdV + \xi dW - \varphi^* dG.$$

Методами, аналогичными тем, которые были использованы в § 4.1 и 4.2 применительно к уравнениям (1.27а) и (1.30а), из уравнений (3.144) и (3.145) можно получить уравнения Максвелла для систем с переменным количеством вещества.

2. Запишем уравнение (3.144) в виде (3.146)

$$dU = TdS - pdV - \varphi dG.$$

С учетом (2.30) отсюда очевидно, что при $V = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial S}\right)_{G, V}, \quad (4.28)$$

а при $S = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V, S} = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial V}\right)_{G, S}. \quad (4.29)$$

Если, используя (3.4), представить (3.146) в виде (3.147)

$$dH = TdS + Vdp + \varphi dG,$$

то с учетом (2.30) из этого соотношения следует, что при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial S}\right)_{G, p}, \quad (4.30)$$

а при $S = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p, S} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_{G, S}. \quad (4.31)$$

Далее, записав (4.28) с помощью (3.7) в виде (3.148)

$$dF = -SdT - pdV + \varphi dG$$

и используя (2.30), получаем отсюда, что для $V = \text{const}$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{G, V}, \quad (4.32)$$

а для $T = \text{const}$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V, T} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V}\right)_{G, T}. \quad (4.33)$$

Наконец, представляя (4.28) с помощью (3.4) и (3.7) в виде (3.149)

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \phi dG,$$

получаем отсюда, что для $p = \text{const}$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{G,p}, \quad (4.34)$$

а для $T = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_{G,T}. \quad (4.35)$$

Понятно, что уравнения (4.28)—(4.35) являются уравнениями Максвелла для простой системы с переменным количеством вещества.

3. Значения производных от ϕ , фигурирующих в правых частях уравнений Максвелла для простых систем с переменным количеством вещества, могут быть вычислены следующим образом.

(I) Поскольку производная $(\partial\phi/\partial S)_{G,v}$ вычисляется при $G = \text{const}$, то очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial S}\right)_{G,v} = \frac{1}{G} \left(\frac{\partial \phi}{\partial s}\right)_v. \quad (4.36)$$

Из уравнения (3.43)

$$\phi = u + pv - Ts$$

ясно, что

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v - T - s \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v; \quad (4.37)$$

поскольку в соответствии с (2.6)

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

и поскольку, как будет показано ниже, в п. 1 § 5.3,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}, \quad (4.38)$$

где c_v — изохорная теплоемкость вещества, то с учетом (3.26а) из (4.37) следует, что

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v} \left[v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - s \right]. \quad (4.39)$$

С учетом (4.36) и (4.39) получаем из (4.28)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S,V} = \frac{T}{Gc_v} \left[v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - s \right]. \quad (4.40)$$

(II) Далее очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial V}\right)_{G,S} = \frac{1}{G} \left(\frac{\partial \phi}{\partial v}\right)_s. \quad (4.41)$$

Из уравнения (3.43) следует, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s + p + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s - s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s. \quad (4.42)$$

Учитывая (3.27а) и имея в виду, что в соответствии с (2.6)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s, \quad (4.43)$$

получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left[v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \right]. \quad (4.44)$$

С учетом (4.44) и (4.41) уравнение (4.29) преобразуется к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V,S} = -\frac{1}{G} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left[v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \right]. \quad (4.45)$$

(III) Нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial S}\right)_{G,P} = \frac{1}{G} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_p. \quad (4.46)$$

На уравнения (3.44)

$$\Phi = h - Ts$$

очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p - T - s \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p. \quad (4.47)$$

Учитывая (3.29а) и имея в виду, что, как будет показано ниже, в п. 1 § 5.3,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}, \quad (4.48)$$

получаем из (4.47)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_p = -\frac{Ts}{c_p}. \quad (4.49)$$

Учитывая (4.49) и (4.46), получаем из (4.30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S,P} = -\frac{Ts}{Gc_p}. \quad (4.50)$$

(IV) Понятно, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{G,S} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_s. \quad (4.51)$$

Из (3.44) следует, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (4.52)$$

или с учетом (3.30а)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_s = v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \quad (4.53)$$

Имея в виду этот результат и (4.51), получаем из (4.31)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p,s} = v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \quad (4.54)$$

(V) Понятно далее, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{G,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_v. \quad (4.55)$$

Дифференцируя (3.43), получаем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v - s. \quad (4.56)$$

Поскольку (см. ниже, п. 1 § 5.3)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = c_v, \quad (4.57)$$

имеем отсюда

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_v = v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - s; \quad (4.58)$$

учитывая (4.55) и (4.32), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T,V} = s - v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (4.59)$$

(VI) Нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{G,T} = \frac{1}{G} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_T. \quad (4.60)$$

Из (3.43) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T. \quad (4.61)$$

Поскольку (см. ниже, п. 1 § 5.1)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \quad (4.62)$$

то с учетом уравнения Максвелла (4.3) получаем из (4.62)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (4.63)$$

Следовательно, учитывая (4.60), можем преобразовать уравнение (4.33) к такому виду:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V,T} = -\frac{v}{G} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (4.64)$$

(VII) Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{G,p} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \quad (4.65)$$

Используя (4.65) и (3.35а), получаем из (4.34)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T,p} = s. \quad (4.66)$$

(VIII) Наконец, ясно, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{G,T} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T. \quad (4.67)$$

С учетом этого равенства и (3.36а) получаем из (4.35)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p,T} = v. \quad (4.68)$$

Такова серия соотношений, «конкретизирующих» уравнения Максвелла для простых систем с переменным количеством вещества.

4. Методом, аналогичным использованному выше, в п. 2 этого параграфа, могут быть получены уравнения Максвелла для сложной системы с переменным количеством вещества.

Из уравнения (3.150)

$$dU = TdS - pdV - \xi dW + \Phi^* dG$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S,V,W} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial S}\right)_{G,V,W}, \quad (4.69)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V,W,S} = -\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial V}\right)_{G,W,S}, \quad (4.70)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial G}\right)_{W,V,S} = -\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial W}\right)_{G,V,S}; \quad (4.71)$$

из уравнения (3.151)

$$dH^* = TdS + Vdp + Wd\xi + \Phi^* dG$$

— что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S,p,\xi} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial S}\right)_{G,p,\xi}, \quad (4.72)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p,\xi,S} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{G,\xi,S}, \quad (4.73)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial G}\right)_{\xi,p,S} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \xi}\right)_{G,p,S}; \quad (4.74)$$

из уравнения (3.152)

$$dF = -SdT - pdV - \xi dW + \Phi^* dG$$

— что

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T,V,W} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial T}\right)_{G,V,W}, \quad (4.75)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V, W, T} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial V}\right)_{G, W, T}, \quad (4.76)$$

$$-\left(\frac{\partial \xi}{\partial G}\right)_{W, V, T} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial W}\right)_{G, V, T}; \quad (4.77)$$

из уравнения (3.153)

$$d\Phi^* = -SdT + Vdp + Wd\xi + \Phi^*dG$$

— что

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T, p, \xi} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial T}\right)_{G, p, \xi}, \quad (4.78)$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p, \xi, T} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{G, \xi, T}, \quad (4.79)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial G}\right)_{\xi, p, T} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \xi}\right)_{G, p, T}. \quad (4.80)$$

Понятно, разумеется, что производные от Φ^* в правых частях уравнений (4.69)—(4.80) могут быть вычислены с помощью соотношений, подобных полученным выше уравнениям (4.40), (4.45), (4.50), (4.54), (4.59), (4.64), (4.66) и (4.68).

Глава 5

ВАЖНЕЙШИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

5.1. Частные производные термодинамических потенциалов

Рассмотрим частные производные от каждого из четырех основных термодинамических потенциалов (u , h , f и ϕ) по переменным p , v , T и s . Очевидно, что если мы вычисляем производную по одной из этих переменных, то в качестве величины, при условии постоянства которой вычисляется эта производная, может быть использована одна из трех оставшихся переменных; так, например, если вычисляется производная по T , то она может быть взята либо при $p = \text{const}$, либо при $v = \text{const}$, либо при $s = \text{const}$. Отсюда ясно, что общее число производных для каждой из названных характеристических функций равно двенадцати. Конечно, не все они одинаково важны с точки зрения практической значимости. Поэтому ниже в этом параграфе мы будем акцентировать внимание на наиболее важных соотношениях, приводя остальные лишь как справочный материал.

1. *Частные производные внутренней энергии.* В третьей главе показано, что согласно (3.26а)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$$

и согласно (3.27а)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p.$$

Рассмотрим другие соотношения для частных производных внутренней энергии.

Из уравнения (3.25а)

$$du = Tds - pdv$$

с учетом (2.63), (2.64) получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p. \quad (5.1)$$

Используя уравнение Максвелла (4.3), находим отсюда

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (5.2)$$

Это соотношение характеризует зависимость внутренней энергии от объема в изотермическом процессе.

Аналогичным образом получаем соотношение, характеризующее зависимость внутренней энергии от давления в изотермическом процессе:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (5.3)$$

С учетом уравнения Максвелла (4.4) получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (5.4)$$

Методом, использованным выше — из уравнения (3.25а) с учетом (2.63), (2.64) и уравнений Максвелла, нетрудно показать также, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s - p, \quad (5.5)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s, \quad (5.6)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s = -p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s, \quad (5.7)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_p = T - p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (5.8)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_T = T - p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v. \quad (5.9)$$

Величины $(\partial u/\partial T)_v$, $(\partial u/\partial T)_p$ и $(\partial u/\partial T)_s$ будут рассмотрены ниже, в § 5.3.

2. Частные производные энтальпии. Согласно (3.29а) и (3.30а)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$$

и

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v.$$

Далее, из уравнения (3.28а)

$$dh = Tds + vdp$$

с учетом (2.63), (2.64) находим

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v. \quad (5.10)$$

Учитывая (4.4), получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5.11)$$

Это соотношение характеризует зависимость энтальпии от давления в изотермическом процессе.

Аналогичным образом может быть получено соотношение, характеризующее зависимость энтальпии от объема в изотермическом процессе:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (5.12)$$

Используя (4.3), имеем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (5.13)$$

Используя (3.28a), (2.63), (2.64) и уравнения Максвелла, можно показать, что

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s, \quad (5.14)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_v = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s, \quad (5.15)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_s = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s, \quad (5.16)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = T - v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s, \quad (5.17)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T - v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p. \quad (5.18)$$

Величины $(\partial h/\partial T)_p$, $(\partial h/\partial T)_v$ и $(\partial h/\partial T)_s$ рассматриваются в § 5.3.

Сформулированные в этом параграфе уравнения, особенно уравнения (5.11) и (5.2), имеют большое значение для расчетов термодинамических свойств веществ. Эти уравнения позволяют, используя данные о термических свойствах вещества (данные по p , v , T -зависимости), находить calorические величины — энтальпию и внутреннюю энергию, а также решать и обратную задачу — по известным calorическим величинам вычислять термические свойства вещества.

Величину энтальпии вещества при данных давлении p и температуре T находим, интегрируя уравнение (5.11):

$$h(p, T) = h(p_0, T) + \int_{p_0}^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp; \quad (5.19)$$

здесь $h(p_0, T)$ — энтальпия вещества в некотором начальном состоянии, имеющем ту же температуру, но другое давление p_0 .

Аналогичным образом

$$u(v, T) = u(v_0, T) + \int_{v_0}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv; \quad (5.20)$$

здесь $u(v_0, T)$ — внутренняя энергия вещества в некотором начальном состоянии, имеющем ту же температуру T , но иной удельный объем v_0 .

Располагая данными о термических свойствах вещества, можно вычислить интегралы, стоящие в правых частях уравнений (5.19) и (5.20); очевидно, что при этом, помимо имеющихся данных по p, v, T -зависимости, нужно будет предварительно вычислить величины производных $(\partial v / \partial T)_p$ или $(\partial p / \partial T)_v$. Заметим, что в обоих случаях интегрирование ведется вдоль изотермы — уравнения (5.19) и (5.20) показывают изменение соответственно энтальпии и внутренней энергии при изменении p и v при $T = \text{const}$.

Если за начало отсчета на данной изотерме принято значение calorической величины (h или u) в идеально-газовом состоянии — состоянии, в котором газ имеет нулевое давление и нулевую плотность, то уравнения (5.19) и (5.20) могут быть представлены соответственно в виде

$$h(p, T) = h_0(T) + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (5.21)$$

и

$$u(v, T) = u_\infty(T) + \int_\infty^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv; \quad (5.22)$$

здесь $h_0(T)$ — энтальпия в идеально-газовом состоянии при температуре T ; $u_\infty(T)$ — внутренняя энергия в этом состоянии (при бесконечно большом значении удельного объема). Напомним, что calorические величины идеального газа являются функциями одной лишь температуры. Значения h_0 и u_∞ могут быть с высокой степенью точности рассчитаны с помощью современных методов квантовой статистики на основе сведений о структуре молекул данного вещества.

Уравнения (5.19)—(5.22) широко используются в практике расчетов термодинамических свойств веществ на основе экспериментальных p, v, T -данных.

Для решения обратной задачи, т.е. для вычисления термических величин по известным калорическим свойствам, уравнения (5.11) и (5.2) удобнее преобразовать к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_p \quad (5.23)$$

и

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = - \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_v \quad (5.24)$$

(интересно отметить, что в правых частях этих соотношений фигурируют величины $1/T$, p/T , v/T , являющиеся переменными при рассмотрении функций Массье — Планка). Интегрируя эти уравнения, получаем соответственно

$$\frac{v(p, T)}{T} = \frac{v(p, T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T d\frac{1}{T} \quad (5.25)$$

и

$$\frac{p(v, T)}{T} = \frac{p(v, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T d\frac{1}{T}; \quad (5.26)$$

здесь $v(p, T_0)$ и $p(v, T_0)$ — значения v и p в некотором начальном состоянии, имеющем то же давление [применительно к уравнению (5.25)] или тот же удельный объем [применительно к уравнению (5.26)], что и в искомом состоянии. Подчеркнем, что в уравнении (5.25) интегрирование ведется вдоль изобары, а в уравнении (5.26) — вдоль изохоры. Частные производные калорических величин, стоящие под интегралами, вычисляются из имеющихся данных о калорических свойствах вещества.

Надо сказать, что в истории термодинамических расчетов свойств водяного пара известны случаи, когда расчет удельных объемов водяного пара производился с помощью уравнения (5.25) на основе экспериментальных данных по энтальпии.

Простые соотношения для расчета величины u по известным значениям $p(v)$ на изоэнтропе или $T(s)$ на изохоре и для расчета величины h по известным значениям $v(p)$ на изоэнтропе и $T(s)$ на изобаре могут быть получены из уравнений (3.26а), (3.27а) и (3.29а), (3.30а). Из (3.27а) очевидно, что

$$u(v, s) = u(v_0, s) - \int_{v_0}^v p dv, \quad (5.27)$$

из (3.26a) — что

$$u(v, s) = u(v, s_0) + \int_{s_0}^s T ds, \quad (5.28)$$

из (3.30a) — что

$$h(p, s) = h(p_0, s) + \int_{p_0}^p v dp, \quad (5.29)$$

и из (3.29a) — что

$$h(p, s) = h(p, s_0) + \int_{s_0}^s T ds; \quad (5.30)$$

здесь $u(v_0, s)$ и $h(p_0, s)$ — соответственно внутренняя энергия и энтальпия в некотором начальном состоянии на рассматриваемой изоэнтропе; $u(v, s_0)$ — внутренняя энергия в начальном состоянии на рассматриваемой изохоре, а $h(p, s_0)$ — энтальпия в начальном состоянии на рассматриваемой изобаре.

4. *Частные производные изохорно-изотермического и избарно-изотермического потенциалов.* В соответствии с (3.33a) и (3.32a)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p$$

и

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s.$$

Отсюда следуют соотношения для расчета величины f по известным значениям $p(v)$ на изотерме или $s(T)$ на изохоре: из (3.33a) очевидно, что

$$f(v, T) = f(v_0, T) - \int_{v_0}^v p dv, \quad (5.31)$$

а из (3.32a) — что

$$f(v, T) = f(v, T_0) - \int_{T_0}^T s dT; \quad (5.32)$$

здесь $f(v_0, T)$ и $f(v, T_0)$ — изохорно-изотермический потенциал в некотором начальном состоянии соответственно на изотерме или на изохоре.

Из уравнения (3.31a)

$$df = -sdT - pdv$$

с учетом (2.63), (2.64) и уравнений Максвелла следует, что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T = -v, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s. \quad (5.33)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p = -p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - s, \quad (5.34)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_p = -p - s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad (5.35)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_v = -s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad (5.36)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_T = -p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad (5.37)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_s = -p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s - s, \quad (5.38)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_p = -\frac{Ts}{c_p} - p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (5.39)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_s = -p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (5.40)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_s = -p - s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s, \quad (5.41)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_v = -\frac{Ts}{c_v}. \quad (5.42)$$

Далее, согласно (3.36а) и (3.35а)

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v$$

и

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s;$$

эти уравнения позволяют без труда получить соотношения для расчета величины φ по известным значениям $v(p)$ на изотерме

$$\varphi(p, T) = \varphi(p_0, T) + \int_{p_0}^p v dp \quad (5.43)$$

и по известным значениям $s(T)$ на изобаре

$$\varphi(p, T) = \varphi(p, T_0) - \int_{T_0}^T s dT; \quad (5.44)$$

здесь $\varphi(p_0, T)$ и $\varphi(p, T_0)$ — изобарно-изотермический потенциал в некотором начальном состоянии соответственно на изотерме или на изобаре.

Из уравнения (3.34а)

$$d\varphi = -s dT + v dp,$$

используя (2.63), (2.64) и уравнения Максвелла, нетрудно получить

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad (5.45)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_v = -v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - s, \quad (5.46)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_v = v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad (5.47)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v}\right)_p = -s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad (5.48)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_T = -v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad (5.49)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_s = v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s - s, \quad (5.50)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_v = -\frac{Ts}{c_v} - v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s, \quad (5.51)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v}\right)_s = v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s - s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s, \quad (5.52)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_s = v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (5.53)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_p = -\frac{Ts}{c_p}. \quad (5.54)$$

Соотношения, приведенные в этом разделе, полезны для анализа термодинамических диаграмм, в которых одной из координат является величина f или φ .

5.2. Уравнения Гиббса—Гельмгольца

1. Запишем уравнения (3.41) и (3.44) в следующем виде:

$$u = f + Ts \quad (5.55)$$

и

$$h = \varphi + Ts. \quad (5.56)$$

Заменяя в этих соотношениях значения s соответственно через (3.32а) и (3.35а), получаем

$$u = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v \quad (5.57)$$

и

$$h = \varphi - T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p. \quad (5.58)$$

Если перейти от удельных величин к величинам, относящимся к термодинамической системе в целом, уравнения (5.57) и (5.58), естественно, приобретут следующий вид:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (5.57a)$$

и

$$H = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \quad (5.58a)$$

Заметим попутно, что, как нетрудно убедиться, эти уравнения могут быть представлены также и в такой форме:

$$u = \left(\frac{\partial f}{\partial \frac{1}{T}} \right)_v, \quad (5.59)$$

$$h = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p \quad (5.60)$$

и соответственно

$$U = \left(\frac{\partial F}{\partial \frac{1}{T}} \right)_V, \quad (5.59a)$$

$$H = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p. \quad (5.60a)$$

С учетом определений функции Массье (3.169) и функции Планка (3.176) последние два уравнения могут быть записаны следующим образом:

$$U = - \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_V \quad (5.61)$$

и

$$H = - \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p; \quad (5.62)$$

нетрудно видеть, что эти соотношения совпадают соответственно с уже известными нам уравнениями (3.170) и (3.182).

Уравнения (5.57а) и (5.58а) называются *уравнениями Гиббса—Гельмгольца*. Эти уравнения играют важную роль в химической термодинамике.

2. Рассмотрим термодинамический процесс, протекающий в сложной системе, находящейся в изохорно-изотермических условиях. Очевидно, что для всей системы в целом в соответствии с (5.57а) можно записать для начального состояния этого процесса

$$U_1 = F_1 - T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V, \quad (5.63)$$

а для конечного состояния процесса

$$U_2 = F_2 - T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V; \quad (5.64)$$

почленно вычитая (5.64) из (5.63), получаем

$$-(U_2 - U_1) = (F_1 - F_2) - T \left[\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right]_V. \quad (5.65)$$

Напомним, что в гл. 3 рассмотрен вопрос о величине работы, которую можно получить в сложной системе; объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для такой системы имеет вид (1.24)

$$TdS = dU + pdV + dL^*, \quad (5.66)$$

где $dL^* = \xi dW$. Преобразовав это уравнение с помощью (3.7) к виду

$$dL^* = -dF - SdT - pdV, \quad (5.67)$$

получаем, что если система находится в изохорно-изотермических условиях ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), то

$$dL_{V,T}^* = -dF \quad (5.68)$$

и, следовательно,

$$L_{V,T}^* = F_1 - F_2 \quad (5.69)$$

— работа, которая может быть произведена системой в этих условиях (это может быть любой вид работы, кроме работы расширения), равна убыли изохорно-изотермического потенциала системы.

С учетом (5.69) уравнение (5.65) приобретает следующий вид:

$$-\Delta U = L_{V,T}^* - T \left(\frac{\partial L_{V,T}^*}{\partial T} \right)_V, \quad (5.70)$$

где

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (5.71)$$

— разность внутренних энергий системы в конечном и начальном состояниях процесса.

Аналогичным образом для термодинамического процесса, протекающего в сложной системе, находящейся в изобарно-изотермических условиях, можно записать для начального и конечного состояний этого процесса, что

$$H_1 = \Phi_1 - T \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} \right)_p \quad (5.72)$$

и

$$H_2 = \Phi_2 - T \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right)_p, \quad (5.73)$$

откуда

$$-(H_2 - H_1) = (\Phi_1 - \Phi_2) - T \left[\frac{\partial (\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial T} \right]_p. \quad (5.74)$$

Уравнение (1.24) с помощью (3.7) и (3.4) можно преобразовать к виду

$$dL^* = -d\Phi - S dT + V dp, \quad (5.75)$$

откуда очевидно, что для системы, находящейся в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$),

$$dL_{p,T}^* = -d\Phi \quad (5.76)$$

и, следовательно,

$$L_{p,T}^* = \Phi_1 - \Phi_2 \quad (5.77)$$

— работа, которая может быть произведена системой в этих условиях, равна убыли изобарно-изотермического потенциала этой системы.

Из (5.74) с учетом (5.77) следует, что

$$-\Delta H = L_{p,T}^* - T \left(\frac{\partial L_{p,T}^*}{\partial T} \right)_p. \quad (5.78)$$

В случае, если процесс, протекающий в системе, сопровождается химическими превращениями, величина L^* представляет собой работу, совершающуюся в процессе химической реакции. Как известно, в химической термодинамике широко используются понятия теплового эффекта химической реакции; поскольку тепловой эффект изохорно-изотермической реакции Q_V равен изменению внутренней энергии системы в результате реакции

$$Q_V = U_2 - U_1, \quad (5.79)$$

а тепловой эффект изобарно-изотермической реакции Q_p равен изменению энтальпии системы в результате реакции

$$Q_p = H_2 - H_1, \quad (5.80)$$

уравнения Гиббса—Гельмгольца (5.70) и (5.78) могут быть представлены в следующем виде:

$$-Q_V = L_{V,T}^* - T \left(\frac{\partial L_{V,T}^*}{\partial T} \right)_V \quad (5.81)$$

и

$$-Q_p = L_{p,T}^* - T \left(\frac{\partial L_{p,T}^*}{\partial T} \right)_p. \quad (5.82)$$

Уравнения Гиббса—Гельмгольца в этой форме находят широкое применение в химической термодинамике. Они, в частности, позволяют определять такую важную характеристику химической реакции, как ее тепловой эффект, не путем прямых термохимических измерений, а косвенным образом — измеряя работу L^* в процессе, сопровождающемся этой химической реакцией, и вычисляя величину $(\partial L^*/\partial T)$. Эти уравнения играют важную роль, в частности, в теории обратимых гальванических элементов (см. ниже, гл. 9).

3. Говоря об уравнениях Гиббса—Гельмгольца, интересно рассмотреть группу структурно схожих с ними соотношений. Напомним, что уравнения Гиббса—Гельмгольца (5.57а) и (5.58а) были получены путем замены в соотношениях (3.9) и (3.15) величины S с помощью соответственно соотношений (3.32) и (3.35).

Элементарный анализ показывает, что аналогичным образом можно преобразовать следующие соотношения:

$$H = U + pV, \quad (1.14)$$

$$\Phi = F + pV, \quad (3.16)$$

$$F = U - TS, \quad (3.9)$$

$$\Phi = H - TS. \quad (3.15)$$

Преобразование уравнений (1.14) и (3.16) может быть выполнено путем замены либо p , либо V , а уравнений (3.9) и (3.15) — путем замены либо T , либо S на соответствующие частные производные. В нашем «арсенале» имеются рассмотренные в гл. 3 следующие соотношения, выражающие значения p , V , T и S через частные производные:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (3.26)$$

и

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad (3.29)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (3.27)$$

и

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (3.33)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (3.30)$$

и

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T, \quad (3.36)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (3.32)$$

и

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \quad (3.35)$$

Понятно, что замена p , V , T и S в уравнениях (1.14), (3.16), (3.9) и (3.15) на приведенные здесь частные производные позволит получить 16 уравнений. Два из них — те, которые получаются из (3.9) с учетом (3.32) и из (3.15) с учетом (3.35), — нам уже известны — это уравнения Гиббса—Гельмгольца.

Не представляет труда получение и остальных соотношений этой группы. Мы приведем здесь лишь те из них, которые структурно схожи с уравнениями Гиббса—Гельмгольца.

Из (1.14) с учетом последовательно (3.27) и (3.30) следует, что

$$H = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (5.83)$$

и

$$U = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (5.84)$$

Заменяя в (3.16) p и V с помощью (3.33) и (3.36), получаем

$$\Phi = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (5.85)$$

и

$$F = \Phi - p \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T. \quad (5.86)$$

Подставляя (3.26) в (3.9), находим

$$F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad (5.87)$$

а (3.29) в (3.15) —

$$\Phi = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p. \quad (5.88)$$

Понятно, конечно, что для систем с постоянным количеством вещества эти соотношения могут быть записаны и в удельных величинах:

$$h = u - v \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s, \quad (5.83a)$$

$$u = h - p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s, \quad (5.84a)$$

$$\varphi = f - v \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T, \quad (5.85a)$$

$$f = \varphi - p \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T, \quad (5.86a)$$

$$f = u - s \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad (5.87a)$$

$$\varphi = h - s \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p. \quad (5.88a)$$

Заметим попутно, что из приведенных выше соотношений, выражающих значения p , v , T и s через соответствующие частные производные, можно получить следующие полезные уравнения: из (3.26) и (3.29) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad (5.89)$$

из (3.27) и (3.33) — что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (5.90)$$

из (3.30) и (3.36) — что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T, \quad (5.91)$$

а из (3.32) и (3.35) — что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \quad (5.92)$$

[Кстати, если с помощью этих соотношений заменить частные производные, фигурирующие в уравнениях (5.83)—(5.88) и в уравнениях Гиббса—Гельмгольца (5.57a) и (5.58a), то получим те остальные соотношения из группы упомянутых выше 16 уравнений, вывод которых мы опустили.]

Нетрудно показать, что точно так же, как уравнения Гиббса—Гельмгольца (5.57а) и (5.58а), могут быть представлены в форме (5.59а) и (5.60а), уравнения (5.83)—(5.88) могут быть представлены в следующем виде:

$$H = \left(\frac{\partial U}{\partial \frac{1}{V}} \right)_S, \quad (5.93)$$

$$U = \left(\frac{\partial H}{\partial \frac{1}{p}} \right)_S, \quad (5.94)$$

$$\Phi = \left(\frac{\partial F}{\partial \frac{1}{V}} \right)_T, \quad (5.95)$$

$$F = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \frac{1}{p}} \right)_T, \quad (5.96)$$

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial \frac{1}{S}} \right)_V, \quad (5.97)$$

$$\Phi = \left(\frac{\partial H}{\partial \frac{1}{S}} \right)_p. \quad (5.98)$$

Разумеется, эти соотношения могут быть записаны и в удельных величинах.

Говоря об уравнениях (5.83)—(5.88а), следует отметить, что они представляют несомненный методический интерес; в частности, уравнения (5.84), (5.84а) и (5.83), (5.83а) соответственно для изохорно-изоэнтропной ($V = \text{const}$, $S = \text{const}$) и изобарно-изоэнтропной ($p = \text{const}$, $S = \text{const}$) систем играют ту же роль, которую уравнения Гиббса—Гельмгольца играют для изохорно-изотермической и изобарно-изотермической систем. Однако в отличие от уравнений Гиббса—Гельмгольца эти уравнения не имеют сколько-нибудь существенного значения для практики термодинамических расчетов.

5.3. Уравнения для теплоемкостей

1. Как известно, в термодинамике теплоемкость вещества в наиболее общем виде определяется следующим образом:

$$c_z = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_z, \quad (5.99)$$

где c_z — теплоемкость в таком процессе, в котором сохраняется постоянным параметр z .

Понятно, что в виде z в этом соотношении могут фигурировать любые обобщенные силы и обобщенные координаты. Наиболее распространенными являются изобарная теплоемкость

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad (5.100)$$

и изохорная теплоемкость

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v. \quad (5.101)$$

Поскольку в соответствии с (2.6) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial h} \right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (5.102)$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \quad (5.103)$$

а из (3.29а) и (3.26а) следует, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial h} \right)_p = \frac{1}{T} \quad (5.104)$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{1}{T}, \quad (5.105)$$

то соотношения (5.100) и (5.101) можно записать в виде

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (5.106)$$

и

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (5.107)$$

2. Ниже, в гл. 7, будет введено представление о теплоемкости вдоль пограничной кривой c_s и о теплоемкости двухфазной смеси c_x .

3. Уравнение, устанавливающее связь между теплоемкостями c_p и c_v , может быть получено следующим образом.

В соответствии с уравнением (2.71) можно записать

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5.108)$$

Фигурирующую в этом уравнении производную $(\partial s/\partial v)_T$ заменяем по уравнению Максвелла (4.3)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

С учетом (5.100) и (5.101) получаем из (5.108):

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5.109)$$

Понятно, что с помощью (2.68) это соотношение можно также представить в виде

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \quad (5.110)$$

или в виде

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (5.111)$$

Для идеального газа, состояние которого, как известно, описывается уравнением Клапейрона

$$pv = RT, \quad (5.112)$$

из этих соотношений следует, что

$$c_p - c_v = R \quad (5.113)$$

— соотношение, известное под названием *уравнения Майера*. Уравнения (5.109)—(5.111) часто используются для вычисления теплоемкости c_v , экспериментальное определение которой сопряжено со значительными трудностями, по известным значениям теплоемкости c_p .

4. Уравнение (5.100) с учетом (2.6) может быть преобразовано следующим образом:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5.114)$$

С учетом уравнения Максвелла (4.2а) отсюда следует, что

$$c_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5.115)$$

Аналогичным образом из уравнения (5.101), записанного в виде

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad (5.116)$$

используя уравнение Максвелла (4.1а), получаем

$$c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s. \quad (5.117)$$

Уравнение (5.115) позволяет вскрыть совершенно ясный термодинамический смысл так называемого *закона Грюнайзена* — известного в физике твердого тела эмпирического соотношения, в соответствии с которым для металлов температурный коэффициент объемного расширения

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (5.118)$$

в широком интервале температур однозначно связан с их изобарной теплоемкостью

$$\alpha = \theta c_p, \quad (5.119)$$

где θ — константа, индивидуальная для каждого металла. Связь величин c_p и α очевидна из уравнения (5.115), которое можно представить в виде

$$\alpha = \frac{1}{v T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s c_p. \quad (5.120)$$

Сравнение (5.120) с (5.119) показывает, что для тех металлов, для которых справедлив закон Грюнайзена, в соответствии с (5.120) величина $(1/(vT))(\partial T/\partial p)_s$ просто сохраняет постоянное значение.

5. Еще одно соотношение, связывающее между собой значения c_p и c_v , может быть получено следующим образом: деля уравнение (5.115) на (5.117), получаем

$$\frac{c_p}{c_v} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v, \quad (5.121)$$

откуда с учетом (2.6) и (2.68) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (5.122)$$

6. Дифференцируя уравнение (5.11)

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

по температуре при $p = \text{const}$, получаем

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (5.123)$$

Поскольку порядок дифференцирования не влияет на результат вычисления смешанной производной, то очевидно, что

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \right]_T, \quad (5.124)$$

и с учетом этого соотношения и (5.106) получаем из (5.123)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (5.125)$$

Это соотношение определяет зависимость теплоемкости c_p от давления на изотерме.

Аналогичным образом дифференцируя по температуре при $v = \text{const}$ уравнение (5.2)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v, \quad (5.126)$$

учитывая, что

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right]_v = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \right]_T, \quad (5.127)$$

и имея в виду (5.107), получаем

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (5.128)$$

— соотношение, определяющее зависимость теплоемкости c_v от объема на изотерме.

Из (5.125) очевидно, что

$$c_p(p, T) = c_p(p_0, T) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp; \quad (5.129)$$

это соотношение определяет величину изменения теплоемкости c_p на изотерме при изменении давления от p_0 до p .

Аналогичным образом из (5.128) следует соотношение, определяющее величину изменения теплоемкости c_v на изотерме при изменении удельного объема от v_0 до v :

$$c_v(v, T) = c_v(v_0, T) + T \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv. \quad (5.130)$$

Уравнения (5.129) и (5.130) широко используются в практике расчетов термодинамических свойств веществ. Эти уравнения позволяют, в частности, зная величину теплоемкости вещества при низких давлениях, вычислять теплоемкость при высоких давлениях по известным данным о p , v , T -зависимости вещества. Эти уравнения достаточно удобны для расчета теплоемкостей в конденсированной фазе, где, как известно, весьма мала величина обусловленной влиянием давления «добавки» к значению теплоемкости, например, при атмосферном давлении (эксперимент по определению теплоемкости при атмосферном давлении достаточно прост и точен); благодаря этому обстоятельству расчет теплоемкости конденсированной фазы при высоких давлениях оказывается гораздо более простой операцией, нежели калориметрический эксперимент в этой области состояний вещества.

Аналогичным образом обстоит дело и с расчетом теплоемкости вещества в газовой фазе при высоких давлениях. Применительно к этому случаю уравнения (5.129) и (5.130) удобнее записать в виде

$$c_p(p, T) = c_{p_0}(T) - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (5.131)$$

и

$$c_v(v, T) = c_{v_\infty}(T) + T \int_\infty^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv; \quad (5.132)$$

здесь через $c_{p_0}(T)$ и $c_{v_\infty}(T)$ обозначены соответственно изобарная и изо-хорная теплоемкости вещества в идеально-газовом состоянии. Первое слагаемое правой части этого уравнения представляет собой часть величины теплоемкости реального газа, зависящую только от температуры (теплоемкость идеального газа) и, следовательно, не меняющуюся с давлением, а второе слагаемое — часть, зависящую от давления. Напомним, что, как уже отмечено выше, в § 5.1, калорические свойства вещества в идеально-газовом состоянии с высокой степенью точности вычисляются методами квантовой статистики на основе данных о структуре молекул этого вещества.

7. Уравнения (5.125) и (5.128) позволяют решать и обратную задачу — вычислять термические величины по известным значениям теплоемкостей c_p или c_v .

Дважды интегрируя (5.125), получаем

$$v(p, T) = v(p, T_0) + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{(p, T_0)} (T - T_0) - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T (dT)^2; \quad (5.133)$$

здесь $v(p, T)$ — удельный объем вещества при данных давлении p и температуре T ; $v(p, T_0)$ и $(\partial v / \partial T)_p^{(p, T_0)}$ — величины в некотором начальном состоянии, имеющем то же давление p , но другую температуру T_0 .

Аналогичным образом двойное интегрирование (5.128) приводит к следующему результату:

$$p(v, T) = p(v, T_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{(v, T_0)} (T - T_0) - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T (dT)^2; \quad (5.134)$$

здесь $p(v, T)$ — давление при данных удельном объеме и температуре вещества; $p(v, T_0)$ и $(\partial p / \partial T)_v^{(v, T_0)}$ — величины в начальном состоянии, имеющем то же значение v , но иную температуру T_0 .

Следует заметить, что эти соотношения представляют интерес отнюдь не только с теоретической точки зрения. Известен случай, когда в 1932 г. О. Кноблаух и другие осуществили расчет таблиц удельных объемов водяного пара на основе имевшихся в то время данных по изобарной теплоемкости водяного пара; это был редчайший случай в истории исследований термодинамических свойств веществ, когда в распоряжении составителей таблиц имелись данные по теплоемкости c_p , более точные, чем данные по удельным объемам водяного пара.

8. По известным значениям теплоемкостей c_p и c_v без труда можно определить изменение энтальпии и внутренней энергии вещества соответственно при $p = \text{const}$ и при $v = \text{const}$: из (5.106) и (5.107) очевидно, что

$$h(p, T) = h(p, T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT \quad (5.135)$$

и

$$u(v, T) = u(v, T_0) + \int_{T_0}^T c_v dT; \quad (5.136)$$

здесь $h(p, T_0)$ и $u(v, T_0)$ — соответственно энтальпия и внутренняя энергия вещества в некотором начальном состоянии, имеющем то же давление (удельный объем), но иную температуру.

Понятно, что фигурирующие в уравнениях (5.21) и (5.22) значения $h_0(T)$ и $u_\infty(T)$ связаны с $c_{p_0}(T)$ и $c_{v_\infty}(T)$ очевидными соотношениями:

$$h_0(T) = h_0(0) + \int_0^T c_{p_0}(T) dT \quad (5.137)$$

и

$$u_{\infty}(T) = u_{\infty}(0) + \int_0^T c_{v_{\infty}}(T) dT. \quad (5.138)$$

Здесь $h_0(0)$ и $u_{\infty}(0)$ — соответственно энтальпия и внутренняя энергия идеального газа при температуре $T = 0$ К; обычно эта температура принимается за нуль отсчета величин h_0 и u_{∞} .

9. Приведем еще два соотношения, связанных с теплоемкостями c_v и c_p , — вычислим значения производных $(\partial u / \partial T)_s$ и $(\partial h / \partial T)_s$.

В соответствии с (2.71) запишем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s \quad (5.139)$$

и

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s. \quad (5.140)$$

С учетом соответственно (5.2) и (5.11) получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_s = c_v + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s \quad (5.141)$$

и

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_s = c_p + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s. \quad (5.142)$$

10. Наконец, представим (5.42) и (5.54) в следующем виде:

$$c_v = -Ts \left(\frac{\partial s}{\partial f}\right)_v \quad (5.143)$$

и

$$c_p = -Ts \left(\frac{\partial s}{\partial \phi}\right)_p. \quad (5.144)$$

Эти любопытные соотношения связывают изохорную и изобарную теплоемкости с производными, характеризующими изменения соответственно изохорно-изотермического потенциала (при $v = \text{const}$) и изобарно-изотермического потенциала (при $p = \text{const}$) с изменением энтропии.

5.4. Уравнения для энтропии

1. Изменение энтропии с изменением термических величин (p , v , T) характеризуется рассмотренными в гл. 4 уравнениями Максвелла

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s, \quad (4.1a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s, \quad (4.2a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (4.4)$$

и соотношениями

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad (5.100a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}. \quad (5.101a)$$

2. Из (4.1a) и (5.101a) очевидно, что изменение энтропии в изохорном процессе определяется уравнением

$$s(v, p_2) - s(v, p_1) = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s dp \quad (5.145)$$

или

$$s(v, T_2) - s(v, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT; \quad (5.146)$$

здесь p_1 и T_1 — параметры состояния в начальной точке рассматриваемого изохорного процесса; p_2 и T_2 — в конечной точке этого процесса. Понятно, что результат вычисления изменения энтропии по уравнениям (5.145) и (5.146), конечно, один и тот же. Это, кстати, очевидно из сравнения правых частей уравнений (5.145) и (5.146) с учетом уравнения (5.117).

Аналогичным образом из (4.2a) и (5.100a) следует, что изменение энтропии в изобарном процессе определяется уравнением

$$s(p, v_2) - s(p, v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s dv \quad (5.147)$$

или

$$s(p, T_2) - s(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT; \quad (5.148)$$

здесь v_1 и T_1 — параметры начальной, а v_2 и T_2 — конечной точек рассматриваемого изобарного процесса. Равенство между собой правых частей этих соотношений очевидно из уравнения (5.115).

Наконец, из (4.3) и (4.4) получаем для изменения энтропии в изотермическом процессе

$$s(T, v_2) - s(T, v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (5.149)$$

или

$$s(T, p_2) - s(T, p_1) = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp; \quad (5.150)$$

в этих соотношениях значения p_1 и v_1 относятся к начальной точке изотермического процесса; p_2 и v_2 — к конечной точке этого процесса. Понятно, что правые части этих уравнений равны между собой.

3. Далее, из (1.27а)

$$Tds = du + p dv$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{p}{T}, \quad (5.151)$$

а из (3.28а), записанного в виде

$$Tds = dh - v dp, \quad (5.152)$$

очевидно, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_h = - \frac{v}{T}. \quad (5.153)$$

Эти соотношения используются для расчета изменения энтропии в процессах соответственно $u = \text{const}$ и $h = \text{const}$: из (5.151) очевидно, что

$$s(u, v_2) - s(u, v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T} dv \quad (5.154)$$

(интегрирование ведется вдоль линии $u = \text{const}$), а из (5.153) — что

$$s(h, p_2) - s(h, p_1) = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{v}{T} dp \quad (5.155)$$

(интегрирование осуществляется вдоль изоэнтальпы).

Наконец, из соотношений (5.105)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T}$$

и (5.104)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = \frac{1}{T}$$

следует, что

$$s(u_2, v) - s(u_1, v) = \int_{u_1}^{u_2} \frac{1}{T} du \quad (5.156)$$

и

$$s(h_2, p) - s(h_1, p) = \int_{h_1}^{h_2} \frac{1}{T} dh; \quad (5.157)$$

в первом из этих соотношений интегрирование ведется вдоль изохоры, во втором — вдоль изобары.

5.5. Другие важные частные производные термодинамических функций

1. Сформулируем важные соотношения, определяющие значение производной $(\partial v/\partial p)_s$ и обратной ей величины $(\partial p/\partial v)_s$.

В соответствии с (2.71) можно записать

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \quad (5.158)$$

В соответствии с уравнением Максвелла (4.2)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p.$$

Фигурирующую в этом уравнении производную $(\partial v/\partial s)_p$ в соответствии с (2.6) можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p, \quad (5.159)$$

или, учитывая (5.100а),

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5.160)$$

С учетом (4.2) и (5.160) получаем из (5.158)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5.161)$$

Аналогичным образом можно записать

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s. \quad (5.162)$$

Имея в виду уравнение Максвелла (4.1)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v,$$

в котором в соответствии с (2.6) производную $(\partial p/\partial s)_v$ можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v, \quad (5.163)$$

откуда с учетом (5.101а) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (5.164)$$

получаем из (5.135), (4.1) и (5.137)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2. \quad (5.165)$$

Уравнения (5.161) и (5.165), к сожалению, почти не встречаются в литературе. Между тем, как будет показано в гл. 7, эти соотношения очень полезны для целого ряда термодинамических расчетов.

2. Как известно, в термодинамике используется представление о так называемых *термических коэффициентах*, которые определяются следующим образом:

коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (5.166)$$

коэффициент адиабатной сжимаемости

$$\beta_s = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s, \quad (5.167)$$

температурный коэффициент объемного расширения — его определение было уже приведено выше, в § 5.3, — соотношение (5.118)

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

3. Коэффициент адиабатного дросселирования (коэффициент Джоуля—Томсона) определяется в термодинамике в виде

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h; \quad (5.168)$$

эта величина показывает, как изменяется температура газа или жидкости с изменением давления при адиабатном дросселировании (напомним, что процесс адиабатного дросселирования протекает при постоянном значении энтальпии).

Очевидно, что в соответствии с (2.67) производная $(\partial T/\partial p)_h$ может быть представлена следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = - \left(\frac{\partial T}{\partial h} \right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T. \quad (5.169)$$

Заменяя производные в правой части этого соотношения с помощью (5.106) и (5.11), получаем уравнение, определяющее величину коэффициента Джоуля—Томсона:

$$\mu = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]. \quad (5.170)$$

Как известно, адиабатное дросселирование (в той области состояний, где $\mu > 0$, — область под кривой инверсии эффекта Джоуля—Томсона) используется в качестве способа охлаждения газов. Эффективным способом охлаждения газов является также процесс обратимого адиабатного, т.е. изэнтропного, расширения газа (с отдачей внешней работы); этот эффект характеризуется величиной *коэффициента изэнтропного расширения*

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s. \quad (5.171)$$

Из очевидного соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -1 \quad (5.172)$$

с учетом (5.100) и уравнения Максвелла (4.4а) следует, что

$$\mu_s = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (5.173)$$

Сопоставление величин μ и μ_s позволяет выяснить, какой из двух упомянутых способов охлаждения газов обеспечивает большее понижение температуры. Из (5.170) и (5.173) ясно, что

$$\mu_s - \mu = v/c_p; \quad (5.174)$$

следовательно, всегда

$$\mu_s > \mu, \quad (5.175)$$

т.е. изэнтропное расширение является более эффективным способом охлаждения газа.

4. При рассмотрении процесса адиабатного расширения реального газа в вакуум (*процесса Джоуля*) — процесса, в котором, как известно, внутренняя энергия газа сохраняется постоянной, важную роль играет величина $(\partial T/\partial v)_u$. Эта величина показывает, как изменяется температура газа в этом процессе. Величина $(\partial T/\partial v)_u$ может быть определена следующим образом: согласно (2.67) можно записать, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T. \quad (5.176)$$

С учетом (5.107) и (5.2) получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{1}{c_v} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right]. \quad (5.177)$$

5.6. Дифференциальное уравнение изэнтропы. Уравнение Лапласа

1. Сформулируем дифференциальное уравнение изэнтропного процесса. Из (3.28а)

$$dh = Tds - vdp$$

следует, что для рассматриваемого процесса

$$\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_s = -v \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_s. \quad (5.178)$$

С учетом уравнения (5.7) для величины $(\partial u/\partial p)_s$ получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_s = -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \quad (5.179)$$

— такой вид имеет *уравнение изэнтропы*.

Введем следующее обозначение:

$$k = \left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_s. \quad (5.180)$$

Величина k называется показателем изэнтропного процесса (или *показателем изэнтропы*). С учетом этого обозначения уравнение (5.179) приобретает следующий вид:

$$k = -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s; \quad (5.181)$$

это соотношение широко используется для расчетов показателя изэнтропы вещества в различных состояниях.

2. С помощью (5.122) уравнение (5.181) может быть представлено также в следующем виде:

$$k = -\frac{c_p}{c_v} \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (5.182)$$

Отсюда, в частности, с учетом (5.112) следует, что для идеального газа

$$k = \frac{c_p}{c_v}. \quad (5.183)$$

Далее, используя уравнение (5.165), можно представить (5.181) и в таком виде:

$$k = \frac{v}{p} \left[\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]. \quad (5.184)$$

3. Очевидно, что уравнение (5.181) можно также записать следующим образом:

$$k = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v} \right)_s. \quad (5.185)$$

Интегрируя это соотношение между точками 1 и 2 на изоэнтропе, получаем

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \int_{v_1}^{v_2} k \, d \ln v. \quad (5.186)$$

Величина показателя изоэнтропы k изменяется с изменением параметров состояния; при этом она оказывается существенно различной в разных фазовых состояниях вещества. Если же в рассматриваемом интервале изменения состояний системы (между точками 1 и 2) показатель изоэнтропы k остается практически неизменным, то из (5.186) очевидно, что

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -k \ln \frac{v_2}{v_1}; \quad (5.187)$$

отсюда, в свою очередь, следует, что

$$pv^k = \text{const}. \quad (5.188)$$

Это соотношение (справедливое при условии, что показатель изоэнтропы k остается неизменным) носит название *уравнения адиабаты Пуассона*. Если же в рассматриваемой области состояний показатель изоэнтропы изменяется с изменением параметров состояния и известен характер зависимости k на изоэнтропе, то расчет величины p_2 по известным p_1 , v_1 и v_2 осуществляется с помощью уравнения (5.186).

4. Термодинамическая скорость звука a определяется, как известно, уравнением Лапласа

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}, \quad (5.189)$$

где ρ — плотность вещества, или, поскольку

$$\rho = 1/v, \quad (5.190)$$

то

$$a = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}. \quad (5.191)$$

С учетом (5.181) это уравнение можно представить в виде

$$a = \sqrt{kp v}, \quad (5.192)$$

а с учетом (5.165) также и в виде

$$a = v \sqrt{\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}. \quad (5.193)$$

5.7. Основные термодинамические уравнения процессов течения

1. В гл. 1 отмечено, что уравнение первого закона термодинамики для потока газа или жидкости записывается следующим образом [соотношение (1.16)]:

$$dq = dh + wdw + gdz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{д}};$$

напомним, что здесь w — скорость потока; z — высота; $l_{\text{техн}}$ — техническая работа потока; $l_{\text{д}}$ — работа диссипации (например, работа, затрачиваемая потоком на преодоление сил трения); g — ускорение свободного падения.

Напомним, что поскольку теплота q , фигурирующая в уравнении (1.16), складывается из двух частей — теплоты, подводимой к потоку извне (или отводимой от него во внешнюю среду), $q_{\text{внеш}}$ и теплоты диссипации $q_{\text{д}}$ и поскольку теплота диссипации $q_{\text{д}}$ эквивалентна работе $l_{\text{д}}$, то уравнение (1.16) может быть представлено также в виде (1.18)

$$dq_{\text{внеш}} = dh + wdw + gdz + dl_{\text{техн}};$$

понятно, что это уравнение справедливо как для случая течения с трением, так и для случая течения без трения.

2. Рассмотрим частный случай движения потока, когда рассматриваемый участок потока находится на одном уровне и, следовательно, $dz = 0$ и когда поток не производит технической работы и эта работа не подводится

к нему извне ($dl_{\text{техн}} = 0$). Для этого частного случая уравнение (1.18) записывается в виде

$$dq_{\text{внеш}} = dh + wdw. \quad (5.194)$$

Для большинства технически важных задач наибольший интерес представляет случай адиабатного течения, т.е. течения без подвода и отвода теплоты извне ($dq_{\text{внеш}} = 0$). Для этого случая (5.194) приобретает следующий вид:

$$dh + wdw = 0; \quad (5.195)$$

из этого соотношения очевидно, что если адиабатный поток ускоряется ($dw > 0$), то его энтальпия уменьшается ($dh < 0$), и наоборот. Следовательно, ускорение адиабатного потока происходит за счет уменьшения его энтальпии.

Представим, далее, уравнение (5.194) с учетом (1.14а) в виде

$$dq_{\text{внеш}} = du + d(pv) + wdw. \quad (5.196)$$

Сопоставим это соотношение с уравнением первого закона термодинамики в его обычной форме (1.10а)

$$dq = du + pdv.$$

Понятно, что по своему существу уравнения (5.196) и (1.10а) идентичны — они являются разными формами выражения первого закона термодинамики: уравнение (1.10а) выражает этот закон в наиболее общем виде (для простых систем), а уравнение (5.164) — в виде, конкретизированном для частного случая, когда простая термодинамическая система представляет собой поток газа или жидкости. На этом основании можно приравнять правые части этих уравнений. Тогда

$$pdv = d(pv) + wdw; \quad (5.197)$$

с учетом того, что

$$d(pv) = pdv + vdp, \quad (5.198)$$

отсюда следует

$$wdw = -vdp. \quad (5.199)$$

По смыслу вывода ясно, что уравнение (5.199) справедливо для течения с любыми условиями подвода (отвода) теплоты: в условиях, когда отсутствует трение, поток горизонтален и техническая работа равна нулю. Из этого уравнения следует, что если давление по пути движения потока падает ($dp < 0$), то скорость потока возрастает ($dw > 0$), и наоборот.

Наконец, из (5.195) и (5.199) следует, что

$$dh = vdp. \quad (5.200)$$

Это соотношение справедливо лишь для адиабатного течения без трения, поскольку только к этому случаю относится соотношение (5.195).

Уравнения (5.194), (5.195), (5.199) и (5.200) — это основные уравнения течения для горизонтального потока при отсутствии технической работы потока.

3. Дифференциальное уравнение, чрезвычайно важное для анализа закономерностей адиабатного течения (по-прежнему применительно к случаю горизонтального потока без технической работы), может быть получено следующим образом.

Из соображений неразрывности потока ясно, что при стационарном режиме течения расход газа (жидкости) G одинаков в любом сечении потока, $G = \text{const}$. Поскольку при течении в канале для любого сечения этого канала справедливо очевидное соотношение

$$G = \frac{w\Sigma}{v}, \quad (5.201)$$

где Σ — площадь сечения канала, то из условия $G = \text{const}$ следует, что

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{dv}{v} - \frac{dw}{w}; \quad (5.202)$$

это соотношение называется в гидродинамике *уравнением неразрывности*.

Для рассматриваемого случая (горизонтальный поток при отсутствии технической работы) это уравнение может быть преобразовано следующим образом. Из (5.199) очевидно, что

$$\frac{dw}{w} = -\frac{v}{w} dp \quad (5.203)$$

[напомним, что (5.199) справедливо лишь для случая, когда трение в потоке отсутствует].

Уравнение (5.181) для адиабатного течения ($s = \text{const}$) можно представить в виде

$$\frac{dv}{v} = -\frac{1}{kp} dp. \quad (5.204)$$

Подставляя (5.203) и (5.204) в (5.202) и имея в виду, что в соответствии с уравнением Лапласа (5.192)

$$kpv = a^2, \quad (5.205)$$

получаем

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{a^2 - w^2}{kp w^2} dp, \quad (5.206)$$

или, что то же самое,

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{1}{kp} \left(\frac{1}{M^2} - 1 \right) dp; \quad (5.207)$$

здесь $M = w/a$ — так называемое *число Маха* (отношение скорости течения к местной скорости звука). Это уравнение связывает изменение площади поперечного сечения канала (при адиабатном течении горизонтального потока без трения и без совершения технической работы) с изменением давления в потоке и со значением числа Маха. Заменяя в (5.207) dp с помощью соотношения (5.204) и учитывая (5.205), получаем уравнение, связывающее

изменение площади сечения канала с изменением скорости потока и с числом M :

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = (M^2 - 1) \frac{dw}{w}. \quad (5.208)$$

Из уравнений (5.207) и (5.208) следуют важные выводы о закономерностях течения горизонтального адиабатного потока без технической работы в каналах переменного сечения.

При дозвуковых скоростях течения ($M < 1$) сужение канала ($d\Sigma < 0$) соответствует снижению давления в потоке вдоль канала ($dp < 0$); в этом случае при сужении канала скорость потока увеличивается ($dw > 0$). Если же канал расширяется ($d\Sigma > 0$), то давление вдоль канала возрастает ($dp > 0$), а скорость потока снижается ($dw < 0$).

При сверхзвуковых скоростях течения ($M > 1$) знак перечисленных эффектов меняется — сужение канала ($d\Sigma < 0$) приводит к возрастанию давления в потоке ($dp > 0$) и к замедлению потока ($dw < 0$), а в расширяющемся канале ($d\Sigma > 0$) течение происходит с уменьшением давления вдоль потока ($dp < 0$) и с увеличением скорости ($dw > 0$).

Эти режимы ускорения и замедления потока, как известно, реализуются в хорошо известных устройствах — дозвуковых и сверхзвуковых адиабатных соплах и диффузорах.

4. Рассмотрим важный для практики частный случай адиабатного течения без трения и в отсутствие внешней работы — случай течения несжимаемой жидкости.

Поскольку, как отмечено, рассматривается течение при $dq = 0$, $l_d = 0$ и $l_{\text{техн}} = 0$, то уравнение (1.16) для этого случая записывается в следующем виде:

$$dh + wdw + gdz = 0. \quad (5.209)$$

Из уравнения первого закона термодинамики (1.10а)

$$dq = du + pdv$$

очевидно, что для адиабатных условий

$$du = -pdv, \quad (5.210)$$

и если мы рассматриваем несжимаемую среду ($v = \text{const}$), то для такой среды в адиабатных условиях

$$du = 0. \quad (5.211)$$

Далее, очевидно, что с учетом (1.14а) уравнение (5.209) можно представить таким образом:

$$du + pdv + vdp + wdw + gdz = 0. \quad (5.212)$$

Имея в виду, что для несжимаемой среды $dv = 0$, и учитывая (5.211), получаем отсюда для рассматриваемого случая течения несжимаемой среды

$$vdp + wdw + gdz = 0, \quad (5.213)$$

или, поскольку $v = 1/\rho$,

$$dp + \rho w dw + \rho g dz = 0. \quad (5.214)$$

Это уравнение, представляющее собой запись первого закона термодинамики для адиабатного потока несжимаемой жидкости (при отсутствии трения), носит название *уравнения Бернулли (в дифференциальной форме)*; в гидродинамике это уравнение выводится из законов Ньютона.

5. Рассмотренные выше, в пп. 2 — 4, случаи течения относятся, как уже отмечалось, к различным практически важным, но частным случаям течения. Во всех этих случаях предполагалось, что, во-первых, поток не совершает технической работы и она к потоку не подводится; во-вторых, предполагалось (за исключением случая, рассмотренного в п. 4), что поток горизонтален, т.е. $dz = 0$. При этом уравнение (5.195) относится к случаю лишь адиабатного течения, уравнение (5.199) — к случаю течения без трения, уравнение (5.200) — к случаю адиабатного течения без трения и соответственно уравнение (5.207) — к случаю адиабатного течения, уравнение (5.208) — адиабатного течения без трения.

Сформулируем теперь уравнение, описывающее наиболее общий случай течения, без ограничений, наложенных на перечисленные выше соотношения. Для этого рассмотрим дифференциальное уравнение первого закона термодинамики для потока в его общем виде — соотношение (1.16), выразив в этом соотношении dh с помощью (1.14а):

$$dq = du + d(pv) + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{д}}. \quad (5.215)$$

Заменяя в этом соотношении dq с помощью (1.10а), получаем

$$v dp + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{д}} = 0. \quad (5.216)$$

[Заметим, что для случая горизонтального потока без трения при отсутствии технической работы это соотношение, естественно, преобразуется к виду (5.199).]

Дифференциал dp в уравнении (5.216) удобно в соответствии с (2.24) выразить следующим образом:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s dv + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v ds. \quad (5.217)$$

Далее, в соответствии с (4.1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v = - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s,$$

а согласно (2.6) производную $(\partial T / \partial v)_s$ можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s. \quad (5.218)$$

Фигурирующую в этом соотношении производную $(\partial T/\partial p)_s$, в свою очередь, заменяем с помощью уравнения (5.115), которое может быть записано следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5.219)$$

С учетом (5.218) и (5.219) очевидно, что уравнение (4.1) преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s, \quad (5.220)$$

и тогда из (5.217) следует, что

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left[dv - \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p ds \right]. \quad (5.221)$$

Далее, из (5.191) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{a}{v}\right)^2. \quad (5.222)$$

Поскольку для потока в соответствии с (1.17)

$$dq = dq_{\text{внеш}} + dq_{\text{д}},$$

то с учетом (1.20а)

$$dq = T ds$$

можно записать, что¹

$$ds = \frac{dq_{\text{внеш}} + dq_{\text{д}}}{T}. \quad (5.223)$$

Наконец, фигурирующий в (5.221) дифференциал dv выразим из уравнения неразрывности (5.195)

$$dv = v \left(\frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dw}{w} \right). \quad (5.224)$$

Имея в виду (5.222) — (5.224) и обозначение (5.118), получаем из (5.221)

$$v dp = -a^2 \left[\frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dw}{w} - \frac{\alpha}{c_p} (dq_{\text{внеш}} + dq_{\text{д}}) \right]. \quad (5.225)$$

Подставляя это соотношение в уравнение (5.216) и учитывая при этом, что $q_{\text{д}} = l_{\text{д}}$ и $w/a = M$, получаем

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = \frac{d\Sigma}{\Sigma} - \frac{\alpha}{c_p} dq_{\text{внеш}} - \frac{1}{a^2} dl_{\text{техн}} - \left(\frac{\alpha}{c_p} + \frac{1}{a^2} \right) dl_{\text{д}} - \frac{g}{a^2} dz. \quad (5.226)$$

¹ У читателя может возникнуть следующий вопрос. Как отмечено в гл. 1, уравнение (1.20а) справедливо только для обратимых процессов. Между тем процессы диссипации энергии, в результате которых выделяется теплота $q_{\text{д}}$, существенно необратимы. Какой же смысл имеет в этом случае уравнение (5.223)? Разумеется, уравнение (5.223) записано для обратимого процесса; при этом здесь негласно предполагается, что величина $q_{\text{д}}$ — это не теплота, выделяющаяся в результате трения, а равная этой теплоте по величине теплота, обратимо подводимая к рассматриваемому потоку извне (помимо подводимой извне теплоты $q_{\text{внеш}}$).

Это уравнение, полученное Л.А. Вулисом, позволяет сделать интересные заключения о возможных способах ускорения потока.

Если $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_{\text{техн}} = 0$, $l_{\text{д}} = 0$ и $z = \text{const}$, то уравнение (5.226) преобразуется к виду уже известного нам уравнения (5.208), описывающего рассмотренные выше, в п. 3, закономерности изменения скорости потока в обычном сопле (его иногда называют *геометрическим соплом*).

Если поток течет в канале постоянного сечения ($\Sigma = \text{const}$) и при этом $l_{\text{техн}} = 0$, $l_{\text{д}} = 0$ и $z = \text{const}$, но может иметь место подвод и отвод теплоты, то из (5.226) следует, что

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = - \frac{\alpha}{c_p} dq_{\text{внеш}}. \quad (5.227)$$

Поскольку всегда $c_p > 0$ и, как правило, $\alpha > 0$, то отсюда очевидно, что при дозвуковых скоростях течения ($M < 1$) подвод теплоты к потоку ($dq_{\text{внеш}} > 0$) приводит к его ускорению ($dw > 0$), а отвод теплоты от потока — к его торможению. Соответственно в сверхзвуковом потоке ($M > 1$) подвод теплоты будет приводить к торможению потока, а отвод теплоты — к ускорению потока. На этих выводах основан принцип устройства так называемого *теплового сопла* — канала, поток в котором ускоряется за счет подвода или отвода теплоты.

Если $\Sigma = \text{const}$, $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_{\text{д}} = 0$ и $z = \text{const}$, но поток совершает техническую работу (или эта работа подводится к потоку извне), получаем из (5.226)

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = - \frac{1}{a^2} dl_{\text{техн}}. \quad (5.228)$$

Отсюда следует, что в рассматриваемых условиях дозвуковой поток ($M < 1$), совершающий техническую работу (например, вращающий колесо турбины), ускоряется ($dw > 0$); соответственно подвод технической работы к потоку извне будет приводить к торможению потока. Что же касается сверхзвукового потока ($M > 1$), то подвод технической работы будет приводить к ускорению потока, а совершение потоком работы — к его замедлению. На этих выводах базируется идея так называемого *механического сопла* — теплоизолированного канала постоянного сечения, в котором дозвуковой поток ускоряется за счет отдачи работы на лопатках турбинных колес, а сверхзвуковой — за счет использования нагнетателя, вращаемого от внешнего источника работы.

Если $\Sigma = \text{const}$, $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_{\text{техн}} = 0$ и $l_{\text{д}} = 0$, но канал не горизонтален ($dz \neq 0$), то из (5.226) получаем

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = - \frac{g}{a^2} dz. \quad (5.229)$$

Из этого соотношения следует, что дозвуковой ($M < 1$) поток газа, движущийся вверх ($dz > 0$), ускорится ($dw > 0$), а сверхзвуковой ($M > 1$) поток, движущийся вверх, замедляется. Эти выводы представляют интерес для ана-

лиза процессов истечения природного газа из скважин (сечение которых постоянно по высоте).

Если $\Sigma = \text{const}$, $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_{\text{техн}} = 0$ и $z = \text{const}$, но имеет место диссипация энергии вследствие трения в потоке, уравнение (5.226) преобразуется к следующему виду:

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = - \left(\frac{\alpha}{c_p} + \frac{1}{a^2} \right) dl_{\text{д}}. \quad (5.230)$$

Следует подчеркнуть, что в отличие от всех других дифференциалов, фигурирующих в уравнении (5.226) — $d\Sigma$, $dq_{\text{внеш}}$, $dl_{\text{техн}}$, dz , которые могут быть и положительными, и отрицательными, — работа на преодоление сил трения может быть только положительной, и поэтому всегда $dl_{\text{д}} > 0$. Из (5.230) следует, что дозвуковой адиабатный поток с трением в горизонтальной трубе постоянного сечения ускоряется ($dw > 0$). Очевидно, что в принципе такой поток может ускориться до звуковой скорости, но превысить ее он не сможет — ведь для этого потребовалось бы отводить теплоту от потока, а, как уже отмечено, всегда — и при дозвуковом, и при сверхзвуковом течении — $l_{\text{д}} > 0$.

Наконец, рассмотрим случай, когда $\Sigma = \text{const}$, $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_{\text{д}} = 0$ и $z = \text{const}$, но расход газа в канале меняется. Изменения расхода G можно добиться путем вдува или отсоса этого газа через отверстия в боковой поверхности канала. Очевидно, что для этого случая ($G \neq \text{const}$) из уравнения (5.201) следует, что

$$dv = v \left(\frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dw}{w} - \frac{dG}{G} \right). \quad (5.231)$$

Подставляя в (5.221) это соотношение вместо соотношения (5.224), получаем затем из (5.216) для рассматриваемого случая

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = - \frac{dG}{G}. \quad (5.232)$$

Отсюда следует, что скорость дозвукового ($M < 1$) потока растет при увеличении расхода ($dw > 0$ при $dG > 0$), а в сверхзвуковом потоке ($M > 1$) для увеличения скорости надо уменьшать расход ($dw > 0$ при $dG < 0$).

Уравнения, аналогичные уравнению (5.226) для скорости движения потока, могут быть получены также для давления, температуры и удельного объема в потоке газа (жидкости).

Глава 6

РАЗРЫВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ НА ПОГРАНИЧНЫХ КРИВЫХ

6.1. Изломы и разрывы термодинамических функций при переходе через пограничные кривые

1. Как известно, при различных значениях внешних параметров вещество может находиться в различных физических состояниях. Это могут быть различные фазовые состояния вещества — твердое, жидкое, газообразное, различные аллотропические модификации вещества в твердом состоянии, в сверхпроводнике — сверхпроводящее состояние и нормальное состояние, различные состояния в ферромагнетике (ферромагнитное и парамагнитное), в антиферромагнетике, в сегнетоэлектрике (сегнетоэлектрическое и обычное диэлектрическое), в жидком гелии (гелий-I и гелий-II) и т.д.

Линии, разделяющие области различных физических состояний вещества на термодинамической поверхности состояния этого вещества, условимся называть *пограничными кривыми*¹. Таким образом, по одну сторону пограничной кривой вещество находится в одном физическом состоянии, по другую сторону — в другом. Следовательно, при переходе через пограничную кривую свойства вещества изменяются. Как известно из опыта, это изменение обычно имеет резкий, скачкообразный характер; многие термодинамические величины на пограничных кривых претерпевают разрыв первого рода.

Из термодинамики известно, что при переходе через пограничную кривую не испытывает разрыва величина химического потенциала вещества φ ; у сосуществующих фаз, помимо равенства температур и давлений, всегда одинаковы значения φ . Что касается других термодинамических величин, то в зависимости от типа фазового перехода на пограничной кривой скачком изменяются либо первые производные от химического потенциала (v , s и др.) и производные более высоких порядков, либо только вторые и более высоких порядков производные от φ , тогда как первые производные при переходе через пограничную кривую изменяются непрерывно (подробнее вопрос о различных типах фазовых переходов рассматривается в следующей главе).

Очевидно, что если какая-либо термодинамическая функция претерпевает скачок (разрыв первого рода) при переходе через пограничную кривую,

¹ Обычно в термодинамике пограничными кривыми (левой и правой) принято называть линии, отделяющие область двухфазного состояния вещества от однофазных областей; остальные граничные линии (например, линию фазового перехода в p , T -диаграмме) принято называть кривыми (или линиями) фазового перехода. Разумеется, принципиального значения это не имеет, и всюду далее мы будем пользоваться единым термином «пограничная кривая».

то функция, являющаяся первообразной по отношению к рассматриваемой функции, имеет излом в точке перехода через пограничную кривую. Так, например, изоэнтропа в p, v -диаграмме имеет излом в точке пересечения с пограничной кривой, а в $(\partial p/\partial v)_s, v$ -диаграмме изоэнтропа в этой точке претерпевает разрыв первого рода [рис. 6.1, где a — p, v -диаграмма, b — $(\partial p/\partial v)_s, v$ -диаграмма].

2. Понятно, что на термодинамической поверхности состояния данного вещества каждая пограничная кривая однозначно фиксирована. Но если линия зафиксирована на поверхности состояния, то любая термодинамическая величина в каждой точке этой линии является функцией только одной переменной. Поясним это на простом примере. На рис. 6.2 изображена определенная линия в пространстве x, y, z , принадлежащая поверхности $z(x, y)$. Если задано конкретное значение одной из переменных (например, $y = y_0$), то, разумеется (и это видно из рис. 6.2), однозначно фиксируются координаты рассматриваемой точки этой линии (точка a) в двух других координатах ($x = x_0$ и $z = z_0$). Очевидно, что в этом случае каждая из двух переменных (x и z , x и y , y и z) однозначно связана с другой. Так, например, рассмотрим в координатах p, v, T правую пограничную кривую, отделяющую область газообразного состояния вещества от двухфазной области «жидкость—пар». Понятно, что если задана температура T , то однозначно определены значения и давления в данной точке на пограничной кривой p , и удельного объема v'' ; если задано p , то равным образом однозначно определены значения T и v'' ; если задано v'' , то тем самым однозначно определены p и T .

Если рассмотреть проекцию этой линии на любую из трех координатных плоскостей, очевидно, что поскольку на этой проекции термодинамическая величина, естественно, является функцией одной переменной, то ее производная по этой переменной будет полной (а не частной) производной. Так, в плоскости v, T производная от v'' по T — это полная производная dv''/dT , в плоскости v, p производная от v'' по p — это полная производная dv''/dp , в плоскости p, T производная от p по T — это полная производная dp/dT .

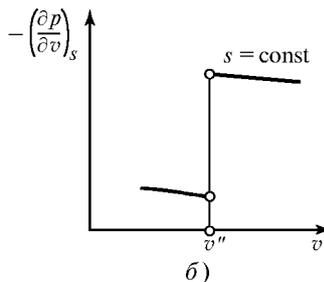
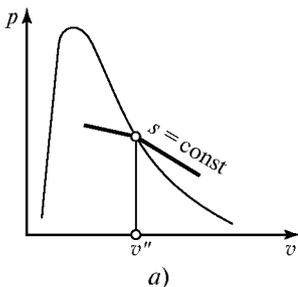


Рис. 6.1

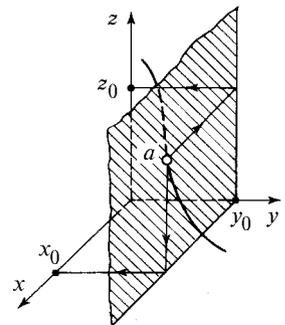


Рис. 6.2

[Впрочем, формально можно было бы записать эти производные и как частные, но тогда надо обязательно указать, что производные берутся вдоль правой пограничной кривой:

$$\frac{dv''}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\substack{\text{правая} \\ \text{погран.} \\ \text{кривая}}}, \quad \frac{dv''}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{\substack{\text{правая} \\ \text{погран.} \\ \text{кривая}}}, \quad \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\substack{\text{погран.} \\ \text{кривая}}} \quad (6.1)$$

Иногда такую символику можно встретить в литературе.]

3. Большой интерес представляет получение дифференциальных соотношений, определяющих величину скачка функции при переходе через пограничную кривую. Общий метод получения этих соотношений таков.

Рассмотрим рис. 6.3. Здесь $a—b$ — некая пограничная кривая на термодинамической поверхности состояния. Линия $y = \text{const}$, образующаяся при сечении этой поверхности плоскостью $y = \text{const}$, имеет излом в точке m . Следовательно, производная $(\partial z / \partial x)_y$ меняется в этой точке скачком. Очевидно (сделайте сечения этой поверхности плоскостями $x = \text{const}$ и $z = \text{const}$), что аналогичным образом скачком в этой точке изменяются и производные $(\partial z / \partial y)_x$ и $(\partial y / \partial x)_z$.

Из соотношения (2.24) для полного дифференциала функции $z(x, y)$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

очевидно, что дифференциал этой функции при ее изменении вдоль кривой $a—b$ может быть вычислен двумя равноправными путями: частные производные в (2.24) можно взять либо с одной стороны пограничной кривой $a—b$, либо с другой стороны (на рис. 6.3 либо сверху от кривой, либо снизу).

Если снабдить величины частных производных, взятых с одной стороны пограничной кривой, индексом (1), а с другой стороны — индексом (2), то соотношение (2.24) можно записать в виде

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(1)} dy \quad (6.2)$$

или в виде

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(2)} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(2)} dy \quad (6.3)$$

Отсюда очевидно, что соотношение, определяющее величину полной производной dz/dx , может быть представлено в виде

$$\frac{dz}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(1)} \frac{dy}{dx} \quad (6.4)$$

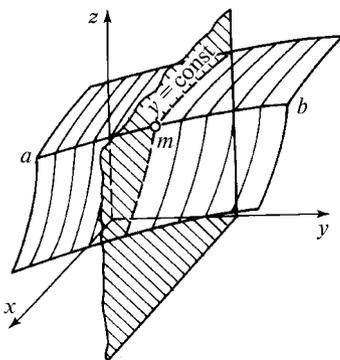


Рис. 6.3

или в виде

$$\frac{dz}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{(2)} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{(2)} \frac{dy}{dx}. \quad (6.5)$$

Здесь $(\partial z/\partial x)_y^{(1)}$ и $(\partial z/\partial x)_y^{(2)}$ — частные производные, взятые в точке пересечения линии $y = \text{const}$ с пограничной кривой, причем первая из них взята с одной стороны кривой, вторая — с другой стороны (рис. 6.4, а); $(\partial z/\partial y)_x^{(1)}$ и $(\partial z/\partial y)_x^{(2)}$ — частные производные, взятые в точке пересечения линии $x = \text{const}$ с пограничной кривой, по одну и по другую сторону от этой кривой (рис. 6.4, б); dy/dx — полная производная функции $y(x)$ вдоль пограничной кривой (рис. 6.4, в).

Подчеркнем еще раз, что результат вычисления производной никоим образом не зависит от того, по какому из двух абсолютно равноправных соотношений (6.4) или (6.5) производится это вычисление.

Приравняв между собой правые части этих соотношений, получаем

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{(1)} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{(1)} \frac{dy}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{(2)} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{(2)} \frac{dy}{dx}, \quad (6.6)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{(2)} = - \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{(2)} \right] \frac{dy}{dx}. \quad (6.7)$$

Это соотношение определяет величину скачка производной $(\partial z/\partial x)_y$ при переходе через пограничную кривую. Оно позволяет вычислить величину скачка любой термодинамической функции, претерпевающей разрыв на пограничной кривой.

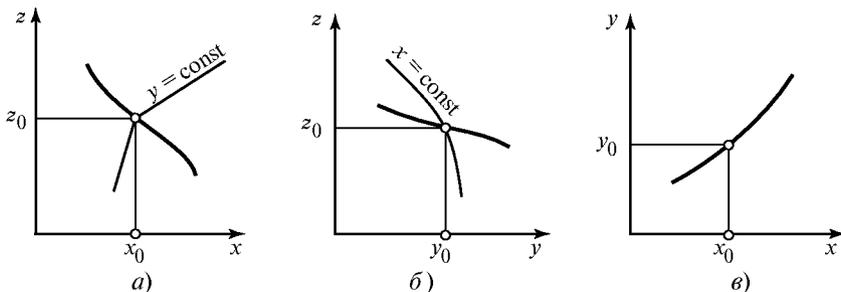


Рис. 6.4

6.2. Уравнения скачков термодинамических функций на пограничных кривых

1. В качестве z , x и y в уравнении (6.7) могут фигурировать различные термодинамические величины. Так, если принять $z = s$, $x = T$, $y = p$, то из (6.7) получим уравнение, определяющее величину скачка изобарной теплоемкости c_p на пограничной кривой; если взять $z = T$, $x = p$, $y = h$, то можно рассчитать величину скачка коэффициента Джоуля—Томсона на пограничной кривой; если $z = \varphi$, $x = T$, $y = p$, то из (6.7) следует важное соотношение, связывающее величину скачков s и v , и т.д.

Наибольший практический интерес представляет анализ уравнения (6.7) для тех случаев, когда роль x , y и z в этом уравнении играют удельная энтропия s , удельный объем v , температура T и давление p .

Нетрудно убедиться в том, что существует 12 различных вариантов выбора значений x , y и z из s , v , T и p ; эти варианты перечислены в табл. 6.1.

Может показаться, что число возможных вариантов вдвое больше, чем приведено в табл. 6.1, ведь, например, наряду с вариантом $z = s$, $x = T$, $y = p$ возможен и вариант $z = s$, $x = p$, $y = T$. Дело, однако, в том, что вследствие симметрии уравнения (6.7) относительно x и y простая перемена местами значений x и y приводит, как нетрудно убедиться, к тому же самому результату.

2. Итак, сформулируем соотношения, получающиеся из уравнения (6.7) в результате каждого из вариантов выбора значений x , y и z .

Введем при этом следующие обозначения для величин скачков производных $(\partial z/\partial x)_y$ и $(\partial z/\partial y)_x$:

$$\Delta \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(2)} \quad (6.8)$$

и

$$\Delta \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(2)}. \quad (6.9)$$

(I) $z = s$, $x = T$, $y = p$.

Уравнение (6.7) приобретает в этом случае следующий вид:

$$\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (6.10)$$

Таблица 6.1

z	x	y									
s	T	p	T	p	v	v	T	p	p	T	v
s	T	v	T	p	s	v	T	s	p	T	s
s	p	v	T	v	s	v	p	s	p	v	s

Поскольку в соответствии с (5.100а)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T},$$

а согласно (4.4)

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

уравнение (6.10) преобразуется к виду

$$\Delta c_p = T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (6.11)$$

(II) $z = s, x = T, y = v.$

Для этих значений z, x и y получаем из (6.7)

$$\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = -\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{dv}{dT}. \quad (6.12)$$

Имея в виду, что согласно (5.101а)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T},$$

а в соответствии с (4.3)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

получаем из (6.12)

$$\Delta c_v = -T \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{dv}{dT}. \quad (6.13)$$

(III) $z = s, x = p, y = v.$

При таком выборе переменных уравнение (6.7) преобразуется к виду

$$\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p \cdot \frac{dv}{dp}. \quad (6.14)$$

Поскольку согласно (4.1а)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s,$$

а согласно (4.2а)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s,$$

из (6.14) следует, что

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \cdot \frac{dv}{dp}. \quad (6.15)$$

(IV) $z = v, x = T, y = p.$

В этом случае уравнение (6.7) приобретает следующий вид:

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (6.16)$$

(V) $z = v, x = T, y = s.$

Для этих значений z, x и y из (6.7) получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s = - \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_T \cdot \frac{ds}{dT}. \quad (6.17)$$

Поскольку в соответствии с (4.3а)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v,$$

то из (6.17) следует, что

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \cdot \frac{ds}{dT}. \quad (6.18)$$

(VI) $z = v, x = p, y = s.$

Если переменные выбраны таким образом, то уравнение (6.7) преобразуется к следующему виду:

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = - \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \cdot \frac{ds}{dp}. \quad (6.19)$$

Имея в виду, что в соответствии с (4.2)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s,$$

получаем из (6.19)

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \cdot \frac{ds}{dp}. \quad (6.20)$$

(VII) $z = T, x = p, y = v.$

Уравнение (6.7) приобретает в этом случае следующий вид:

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \cdot \frac{dv}{dp}. \quad (6.21)$$

(VIII) $z = T, x = p, y = s.$

Для этих значений z, x и y получаем из (6.7)

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p \cdot \frac{ds}{dp}. \quad (6.22)$$

Поскольку, как следует из (5.100а),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p},$$

то уравнение (6.22) может быть преобразовано к виду

$$\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = -T\Delta\left(\frac{1}{c_p}\right) \cdot \frac{ds}{dp}. \quad (6.23)$$

(IX) $z = T$, $x = v$, $y = s$.

При таком выборе переменных уравнение (6.7) преобразуется к виду

$$\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \cdot \frac{ds}{dv}. \quad (6.24)$$

Поскольку, как видно из (5.101а),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v},$$

то из (6.24) следует, что

$$\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -T\Delta\left(\frac{1}{c_v}\right) \cdot \frac{ds}{dv}. \quad (6.25)$$

(X) $z = p$, $x = T$, $y = v$.

В этом случае уравнение (6.7) приобретает следующий вид:

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{dv}{dT}. \quad (6.26)$$

(XI) $z = p$, $x = T$, $y = s$.

Для этих значений z , x и y получаем из (6.7)

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = -\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T \cdot \frac{ds}{dT}. \quad (6.27)$$

Так как согласно (4.4а)

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

то из (6.27) имеем

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \Delta\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \cdot \frac{ds}{dT}. \quad (6.28)$$

(XII) $z = p$, $x = v$, $y = s$.

Если переменные выбраны таким образом, то уравнение (6.7) преобразуется к следующему виду:

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \cdot \frac{ds}{dv}. \quad (6.29)$$

Имея в виду, что в соответствии с (4.1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s,$$

получаем из (6.29)

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \Delta\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \cdot \frac{ds}{dv}. \quad (6.30)$$

Двенадцать полученных нами уравнений (6.10)—(6.30) определяют величины скачков любых производных термодинамических величин — производных, включающих в себя s , v , T и p . Многие из этих уравнений находят широкое применение в термодинамике. Ряд этих уравнений будет использован нами в следующей главе.

3. Рассмотрение полученных выше уравнений для скачков термодинамических величин на пограничных кривых показывает, что эти уравнения можно сгруппировать попарно по признаку наличия в них одинаковых значений полных производных термодинамических величин вдоль пограничной кривой. Так, и в уравнении (6.11), и в уравнении (6.16) фигурирует величина dp/dT ; для уравнений (6.13) и (6.26) общим является наличие в них величины dv/dT и т.д. Группируя пары уравнений по этому признаку и исключая из них общие для них значения полных производных, получаем новый ряд полезных уравнений.

Записав уравнение (6.11) в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}, \quad (6.31)$$

а уравнение (6.16) — в виде

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad (6.32)$$

и приравняв между собой правые части этих соотношений, получим

$$\Delta c_p = -T \frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}. \quad (6.33)$$

Аналогичным образом исключая из уравнений (6.13) и (6.26) величину dv/dT , получаем

$$\Delta c_v = T \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]^2}{\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}. \quad (6.34)$$

Исключая полную производную ds/dp из уравнений (6.20) и (6.23), имеем

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \right]^2}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s}. \quad (6.35)$$

Если исключить ds/dv из уравнений (6.25) и (6.30), находим

$$\Delta \left(\frac{1}{c_v} \right) = - \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \right]^2}{T \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s}. \quad (6.36)$$

Исключая величину dv/dp из уравнений (6.15) и (6.21), получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s \cdot \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \cdot \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s. \quad (6.37)$$

Наконец, исключив величину ds/dT из уравнений (6.18) и (6.28), мы получим уравнение, совпадающее с уравнением (6.37).

Уравнения (6.33)—(6.37) устанавливают связь между величинами скачков различных термодинамических величин на пограничной кривой.

4. Нетрудно видеть, что уравнения (6.10)—(6.30) можно попарно сгруппировать и по другому признаку — по наличию в них величин скачков одних и тех же термодинамических величин. Например, общим для уравнений (6.11) и (6.16) является наличие в них величины $\Delta(\partial v/\partial T)_p$, для уравнений (6.13) и (6.26) — величины $\Delta(\partial p/\partial T)_v$ и т.д. Группируя пары уравнений по этому признаку и исключая из них общие значения величин скачков, получаем еще один ряд полезных уравнений.

Исключая из уравнений (6.11) и (6.16) величину $\Delta(\partial v/\partial T)_p$, получаем

$$\Delta c_p = - T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{dp}{dT} \right)^2. \quad (6.38)$$

Если исключить из уравнений (6.13) и (6.26) величину $\Delta(\partial p/\partial T)_v$, то получим

$$\Delta c_v = T \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT} \right)^2. \quad (6.39)$$

Из уравнений (6.20) и (6.23), общей для которых является величина $\Delta(\partial T/\partial p)_s$, находим

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = \frac{1}{T} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \cdot \left(\frac{dp}{ds} \right)^2, \quad (6.40)$$

а из уравнений (6.25) и (6.30), в каждое из которых входит величина $\Delta(\partial T/\partial v)_s$, имеем

$$\Delta \left(\frac{1}{c_v} \right) = - \frac{1}{T} \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \cdot \left(\frac{dv}{ds} \right)^2. \quad (6.41)$$

Исключая величину $\Delta(\partial v/\partial T)_s$ из уравнений (6.15) и (6.18), получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \cdot \frac{dv}{dp} = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \cdot \frac{ds}{dT}, \quad (6.42)$$

а исключая $\Delta(\partial T/\partial v)_p$ из уравнений (6.21) и (6.28), получаем это же самое соотношение.

Аналогичным образом, если исключить $\Delta(\partial p/\partial T)_s$ из уравнений (6.15) и (6.28), получим

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s \cdot \frac{dp}{dv} = \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \cdot \frac{ds}{dT}, \quad (6.43)$$

а исключение $\Delta(\partial T/\partial p)_v$ из уравнений (6.18) и (6.21) приводит к такому же соотношению.

Уравнения (6.38)—(6.43) завершают собой группу основных соотношений, связывающих между собой величины скачков различных термодинамических величин при переходе через пограничные кривые и полных производных термодинамических величин вдоль пограничных кривых.

5. Понятно, что если рассматриваются термодинамические системы, в которых обобщенной силой является величина ξ , а обобщенной координатой — величина w , то для таких систем полученные выше уравнения записываются в следующем виде.

Первая группа соотношений:

$$\Delta c_\xi = T \Delta \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_\xi \cdot \frac{d\xi}{dT}, \quad (6.44)$$

$$\Delta c_w = -T \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_w \cdot \frac{dw}{dT}, \quad (6.45)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s = \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s \cdot \frac{dw}{dp}, \quad (6.46)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_\xi = -\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_T \cdot \frac{d\xi}{dT}, \quad (6.47)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w \cdot \frac{ds}{dT}, \quad (6.48)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_s \cdot \frac{ds}{d\xi}, \quad (6.49)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_\xi \cdot \frac{dw}{d\xi}, \quad (6.50)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_s = -T \Delta \left(\frac{1}{c_\xi} \right) \cdot \frac{ds}{d\xi}, \quad (6.51)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s = -T \Delta \left(\frac{1}{c_w} \right) \cdot \frac{ds}{dw}, \quad (6.52)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_w = -\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T \cdot \frac{dw}{dT}, \quad (6.53)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s = \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_\xi \cdot \frac{ds}{dT}, \quad (6.54)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s = \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s \cdot \frac{ds}{dw}. \quad (6.55)$$

Вторая группа соотношений:

$$\Delta c_\xi = -T \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_\xi \right]^2}{\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_T}, \quad (6.56)$$

$$\Delta c_w = T \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_w \right]^2}{\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T}, \quad (6.57)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_\xi} \right) = \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_s \right]^2}{T \Delta \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_s}, \quad (6.58)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_w} \right) = - \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s \right]^2}{T \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s}, \quad (6.59)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_s \cdot \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_\xi = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w \cdot \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s. \quad (6.60)$$

Третья группа соотношений:

$$\Delta c_\xi = - T \Delta \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_T \cdot \left(\frac{d\xi}{dT} \right)^2, \quad (6.61)$$

$$\Delta c_w = T \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T \cdot \left(\frac{dw}{dT} \right)^2, \quad (6.62)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_\xi} \right) = \frac{1}{T} \Delta \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_s \cdot \left(\frac{d\xi}{ds} \right)^2, \quad (6.63)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_w} \right) = \frac{1}{T} \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s \cdot \left(\frac{dw}{ds} \right)^2, \quad (6.64)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s \cdot \frac{dw}{d\xi} = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w \cdot \frac{ds}{dT}, \quad (6.65)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s \cdot \frac{d\xi}{dw} = \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_\xi \cdot \frac{ds}{dT}. \quad (6.66)$$

Эти уравнения описывают величины скачков термодинамических величин на пограничных кривых сложных систем.

Глава 7

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

7.1. Общие сведения

1. Как известно, фазой называется гомогенная область в гетерогенной системе, а фазовым переходом — переход вещества из одной фазы в другую, сосуществующую с первой. Вещество может находиться в газовой, жидкой или твердой фазе; при этом некоторые вещества в твердом состоянии имеют несколько фаз.

Термодинамический анализ условий фазового равновесия показывает, что у двух фаз, находящихся в равновесии между собой, равны их температуры, обобщенные силы и химические потенциалы:

$$T_1 = T_2, \quad (7.1)$$

$$\zeta_1 = \zeta_2 \quad (7.2)$$

и

$$\Phi_1 = \Phi_2; \quad (7.3)$$

здесь индексы 1 и 2 относятся к одной и другой сосуществующим фазам.

В частном случае систем, совершающих только работу расширения, а именно такие системы мы в основном и будем рассматривать ниже, условие (7.2), естественно, запишется в виде

$$p_1 = p_2. \quad (7.4)$$

Из (7.1) и (7.4) очевидно, что если фазовый переход происходит при постоянном давлении, то и температура в этом процессе сохраняется постоянной.

Следует заметить, что условия (7.2) и (7.4) справедливы только в том случае, когда поверхность раздела фаз не имеет каких-либо особенностей, которые нужно было учитывать. Если же учесть особенности поверхностного слоя (в частности, действующее в этом слое поверхностное натяжение), то условие (7.4) заменяется следующим образом:

$$p_1 = p_2 + p^*, \quad (7.5)$$

где p^* — дополнительное давление на жидкую фазу, обусловленное действием поверхностного натяжения. Величина p^* определяется известным *уравнением Лапласа*

$$p^* = \sigma \left(\frac{1}{\rho_I} + \frac{1}{\rho_{II}} \right); \quad (7.6)$$

здесь σ — поверхностное натяжение; ρ_I и ρ_{II} — главные радиусы кривизны поверхности раздела фаз. В случае плоской поверхности раздела ($\rho_I = \rho_{II} = \infty$) величина

p^* обращается в нуль и условие (7.5) совпадает с (7.4). В случае же криволинейной поверхности раздела сосуществующих фаз между этими фазами возникает разность давлений, определяемая уравнением (7.6).

2. Область на термодинамической поверхности состояния (и, следовательно, на диаграммах состояния, являющихся проекциями этой поверхности на координатные плоскости), внутри которой вещество находится в виде смеси, состоящей из двух сосуществующих фаз, называется *двухфазной областью*. Двухфазная область отделена от однофазных областей пограничными кривыми — линиями, соединяющими в диаграммах состояния точки начала и конца фазового перехода; для фазового перехода «жидкость — пар» пограничную кривую со стороны жидкости принято называть левой, а пограничную кривую со стороны пара — правой пограничными кривыми.

Поскольку внутри двухфазной области, как отмечено выше, изобара и изотерма совпадают, то очевидно, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{дф}} = 0, \quad (7.7)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{дф}} = 0, \quad (7.8)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{\text{дф}} = 0 \quad (7.9)$$

и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^{\text{дф}} = 0. \quad (7.10)$$

(Здесь и далее индексом «дф» мы обозначаем величины, относящиеся к двухфазной области.)

Значения термодинамических величин на пограничных кривых являются функцией только одной переменной; например, значение удельного объема жидкости на пограничной кривой v' однозначно определяется значением температуры или давления фазового перехода.

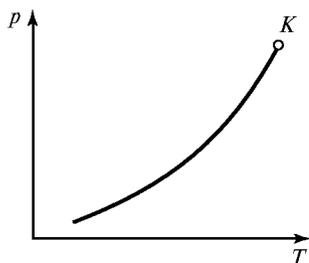


Рис. 7.1

3. В p, T -диаграмму двухфазная область проецируется в виде линии (рис. 7.1); для случая фазового перехода «жидкость — пар» эта линия называется *линией насыщения* или *кривой насыщения*. Важной термодинамической величиной является производная dp/dT , характеризующая наклон кривой фазового перехода в p, T -диаграмме. Для фазовых переходов «жидкость — пар» и «твердая фаза — пар» (сублимация) величина dp/dT всегда положительна. Для фазового перехода «твердая фаза — жидкость» (плавление)

эта величина у одних веществ положительна, у других — отрицательна. Связь между вторыми производными по температуре от величины dp/dT и по давлению от обратной ей величины dT/dp устанавливается в соответствии с (2.17) соотношением

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = - \left(\frac{dp}{dT} \right)^3 \frac{dT}{dp^2} \quad (7.11)$$

(это соотношение понадобится нам в дальнейшем).

4. В процессе фазового перехода величины, являющиеся первыми производными от химического потенциала, — удельный объем v , энтропия s , а также величины внутренней энергии u , энтальпии h , изохорно-изотермического потенциала f , — меняются скачком от значения на одной до значения на другой пограничных кривых. Ниже мы будем рассматривать уравнения фазовых переходов, записывая их, как правило, с помощью обозначений, относящихся к случаю фазового перехода «жидкость — пар»; следует, однако, иметь в виду, что по своему физическому смыслу эти соотношения имеют общий характер и справедливы для любых фазовых переходов. Условимся в дальнейшем величины, относящиеся к левой пограничной кривой, снабжать индексом $'$, а к правой — индексом $''$; в том случае, когда не указывается, к какой конкретно пограничной кривой относится та или иная величина, мы будем снабжать эту величину индексом ϕ .

5. Как известно, термодинамические величины, перечисленные выше, в п. 4, внутри двухфазной области аддитивны:

$$v^{\text{дф}} = v'(1 - x) + v''x, \quad (7.12)$$

$$s^{\text{дф}} = s'(1 - x) + s''x, \quad (7.13)$$

$$u^{\text{дф}} = u'(1 - x) + u''x, \quad (7.14)$$

$$h^{\text{дф}} = h'(1 - x) + h''x, \quad (7.15)$$

$$f^{\text{дф}} = f'(1 - x) + f''x; \quad (7.16)$$

здесь x — так называемая степень сухости двухфазной смеси, представляющая собой отношение массы сухого насыщенного пара, содержащегося в смеси, к общей массе смеси. Из (7.12) — (7.16) следует, что степень сухости может быть выражена таким образом:

$$x = \frac{v^{\text{дф}} - v'}{v'' - v'} = \frac{s^{\text{дф}} - s'}{s'' - s'} = \frac{u^{\text{дф}} - u'}{u'' - u'} = \frac{h^{\text{дф}} - h'}{h'' - h'} = \frac{f^{\text{дф}} - f'}{f'' - f'}. \quad (7.17)$$

6. Специфическими величинами, относящимися только к линии фазового перехода, являются теплоемкость вдоль пограничной кривой c_s , определяемая соотношением

$$c_s = T \frac{ds_\sigma}{dT}, \quad (7.18)$$

где ds_σ/dT — полная производная от энтропии по температуре вдоль пограничной кривой, и теплоемкость двухфазной смеси при постоянной степени сухости x , определяемая в виде

$$c_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_x. \quad (7.19)$$

Понятие об этих теплоемкостях в ряде случаев оказывается полезным при анализе процессов, происходящих в двухфазных системах. Говоря о теплоемкости c_s , следует отметить, что всегда $ds'/dT > 0$ и, следовательно, величина c'_s всегда положительна. Что же касается теплоемкости c''_s , то, как правило¹, $ds''/dT < 0$ и тем самым $c''_s < 0$.

7. В заключение отметим, что своеобразие термодинамических свойств двухфазной области порождает, как нетрудно убедиться из последующих параграфов этой главы, очень широкий спектр чрезвычайно интересных и изящных дифференциальных уравнений, описывающих эти свойства двухфазной области.

7.2. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса и его аналоги

1. Как отмечено выше, у сосуществующих фаз равны между собой значения химического потенциала φ ; при этом значения удельной энтропии s и удельного объема v вещества в процессе фазового перехода меняются скачком. Большой интерес представляет получение соотношения, связывающего между собой величины скачков s и v при фазовом переходе.

Для получения этого соотношения используем сформулированное нами ранее общее уравнение для величины скачков при переходе через пограничную кривую — уравнение (6.7)

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(2)} = - \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(2)} \right] \frac{dy}{dx}.$$

Принимая в этом соотношении $z = \varphi$, $x = T$, $y = p$, получаем

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p^{(1)} - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p^{(2)} = - \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T^{(1)} - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T^{(2)} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (7.20)$$

¹ Для некоторых веществ (для ряда углеводородов) величина ds''/dT проходит через максимум. Следовательно, для таких веществ величина c''_s меняет знак в той точке правой пограничной кривой, в которой величина s'' достигает наибольшего значения.

Поскольку [см. (3.35а) и (3.36а)]

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -s,$$

а

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = v,$$

уравнение (7.20) приобретает следующий вид:

$$s^{(1)} - s^{(2)} = \left(v^{(1)} - v^{(2)}\right) \frac{dp}{dT} \quad (7.21)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}; \quad (7.22)$$

здесь dp/dT — полная производная от давления по температуре вдоль кривой фазового перехода в p, T -диаграмме; $s^{(2)}$ и $s^{(1)}$ — значения энтропии в точке фазового перехода на правой и левой пограничных кривых; $v^{(2)}$ и $v^{(1)}$ — значения удельного объема на правой и левой пограничных кривых.

Это соотношение, связывающее между собой величину наклона кривой фазового перехода в p, T -диаграмме и величины скачков энтропии и удельного объема в точке перехода, носит название *уравнения Клапейрона—Клаузиуса*.

Поскольку, как уже отмечалось в предыдущем параграфе, в двухфазной области изотерма и изобара совпадают, т.е. при $T = \text{const}$ всегда $p = \text{const}$, то из соотношения (3.28а), записанного в виде

$$T ds = dh - v dp,$$

следует, что в этом случае

$$T(s^{(2)} - s^{(1)}) = h^{(2)} - h^{(1)}, \quad (7.23)$$

где $h^{(2)}$ и $h^{(1)}$ — значения энтальпии вещества в точке перехода соответственно на правой и левой пограничных кривых. Величина изменения (скачка) энтальпии при фазовом переходе носит название *теплоты фазового перехода* и обычно обозначается следующим образом:

$$r = h^{(2)} - h^{(1)}. \quad (7.24)$$

Поскольку из (7.23) и (7.24) очевидно, что

$$s^{(2)} - s^{(1)} = \frac{r}{T}, \quad (7.25)$$

то уравнение Клапейрона—Клаузиуса может быть представлено в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v^{(2)} - v^{(1)})}. \quad (7.26)$$

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса описывает различные фазовые переходы — плавление, кипение, сублимацию.

2. Для случая, когда рассматривается фазовый переход в термодинамической системе, совершающей не работу расширения, а работу какого-либо другого вида, т.е. в системе, для которой обобщенной силой является не давление p , а параметр ξ , а обобщенной координатой — не удельный объем v , а параметр w , можно получить уравнение, аналогичное по своему смыслу уравнению Клапейрона—Клаузиуса.

Принимая в уравнении (7.26) в этом случае $z = \varphi^*$, $x = T$, $y = \xi$, получаем

$$\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial T}\right)_{\xi}^{(1)} - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial T}\right)_{\xi}^{(2)} = - \left[\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial \xi}\right)_T^{(1)} - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial \xi}\right)_T^{(2)} \right] \frac{d\xi}{dT};$$

учитывая, что в соответствии с (3.75а)

$$\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial T}\right)_{\xi} = -s$$

и в соответствии с (3.77а)

$$\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial \xi}\right)_T = w,$$

получаем отсюда

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{w^{(2)} - w^{(1)}}; \quad (7.27)$$

по аналогии с тем, как было сделано выше применительно к уравнению Клапейрона—Клаузиуса, уравнение (7.27) можно записать в виде

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{r}{T(w^{(2)} - w^{(1)})}, \quad (7.28)$$

где $d\xi/dT$ — полная производная от обобщенной силы ξ по температуре вдоль кривой фазового перехода; r — теплота фазового перехода; $(w^{(2)} - w^{(1)})$ — величина скачка обобщенной координаты в точке фазового перехода. Очевидно, что для таких термодинамических систем уравнения (7.27)—(7.28) играют ту же роль, что и уравнение Клапейрона—Клаузиуса для обычных систем.

Для того чтобы применительно к той или иной системе перейти от записанных в общем виде уравнений (7.27) или (7.28) к конкретному уравнению

для данной системы, нужно, разумеется, заменить значения ξ и w на величины обобщенной силы и обобщенной координаты для данной системы.

Рассмотрим, например, фазовый переход сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние в магнитном поле. Напомним, что для термодинамической системы «магнетик в магнитном поле» обобщенной силой является напряженность внешнего магнитного поля $-H$, обобщенной координатой — намагниченность j . Следовательно, как видно из (7.28), аналог уравнения Клапейрона—Клаузиуса для такой системы выглядит следующим образом:

$$\frac{dH_{\text{к}}}{dT} = - \frac{q}{T(j_{\text{н}} - j_{\text{с}})}; \quad (7.29)$$

здесь $dH_{\text{к}}/dT$ — величина наклона кривой фазового перехода в H, T -диаграмме ($H_{\text{к}}$ — критическое магнитное поле данного сверхпроводника); q — теплота фазового перехода сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние; $j_{\text{н}}$ и $j_{\text{с}}$ — величины удельной намагниченности соответственно нормальной и сверхпроводящей фаз.

Как известно, удельная (в расчете на единицу массы) намагниченность сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии равна

$$j_{\text{с}} = - \frac{v_{\text{с}} H_{\text{к}}}{4\pi}, \quad (7.30)$$

где $v_{\text{с}}$ — удельный объем сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии. Величина удельной намагниченности сверхпроводника в нормальном состоянии $j_{\text{н}}$ пренебрежимо мала по сравнению с $j_{\text{с}}$, и ее можно не учитывать при вычислении разности $(j_{\text{н}} - j_{\text{с}})$. С учетом этого получаем из (7.29)

$$\frac{dH_{\text{к}}}{dT} = - \frac{4\pi q}{T v_{\text{с}} H_{\text{к}}}. \quad (7.31)$$

Это уравнение, впервые полученное В. Кеезомом в 1924 г., для фазового перехода в сверхпроводнике аналогично уравнению Клапейрона—Клаузиуса для «обычных» систем.

Поскольку теплота фазового перехода q положительна, то из (7.31) следует, что всегда

$$\frac{dH_{\text{к}}}{dT} < 0, \quad (7.32)$$

т.е. напряженность критического магнитного поля сверхпроводника возрастает с уменьшением температуры. Этот вывод находится в полном соответствии с экспериментальными данными по зависимости $H_{\text{к}}(T)$.

7.3. Уравнения фазовых переходов при неодинаковых давлениях фаз

1. Для ряда практических приложений большой интерес представляет анализ случаев, когда на каждую из сосуществующих фаз действуют различные давления. Одним из примеров подобной ситуации является фазовое равновесие при искривленной поверхности раздела фаз; в этом случае разность давлений, действующих в жидкости и в находящемся с ней в равновесии паре, p^* определяется уравнением Лапласа (7.6).

Сформулируем соотношение, выполняющее для фазовых переходов этого типа роль, которую для обычных случаев выполняет уравнение Клапейрона — Клаузиуса.

Особенность рассматриваемого случая состоит в том, что отыскиваемое нами соотношение в отличие от уравнения Клапейрона — Клаузиуса должно связывать между собой значения производных dp_1/dT и dp_2/dT , где, напомним, p_1 и p_2 — различные давления в сосуществующих фазах; понятно, что в общем случае нет никаких оснований считать, что темп изменения величин p_1 и p_2 с температурой будет одинаковым (т.е. нет оснований считать, что величины dp_1/dT и dp_2/dT одинаковы). Указанная особенность не позволяет использовать непосредственно соотношение (6.7), как это было сделано выше при выводе уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Тем не менее вывод требуемого соотношения не представляет труда.

Поскольку всюду на кривой фазового перехода в соответствии с (7.3)

$$\varphi_1 = \varphi_2,$$

то, следовательно, равны между собой и полные производные $d\varphi/dT$, взятые для каждой из двух фаз вдоль кривой фазового перехода:

$$\frac{d\varphi_1}{dT} = \frac{d\varphi_2}{dT}. \quad (7.33)$$

Далее, из (2.8) очевидно, что

$$\frac{d\varphi_1}{dT} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_p^{(1)} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_T^{(1)} \frac{dp_1}{dT} \quad (7.34)$$

и

$$\frac{d\varphi_2}{dT} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_p^{(2)} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_T^{(2)} \frac{dp_2}{dT}; \quad (7.35)$$

подчеркнем еще раз, что в правых частях этих соотношений фигурируют *разные* давления сосуществующих фаз.

Из (7.33), (7.34) и (7.35) с учетом (3.36а), (3.35а) и (7.25) следует

$$v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT} = \frac{r}{T}. \quad (7.36)$$

Это соотношение, до известной степени напоминающее уравнение Клапейрона—Клаузиуса, связывает между собой величины dp/dT для сосуществующих фаз при неодинаковых давлениях в этих фазах. Если давления в сосуществующих фазах одинаковы, то уравнение (7.36) автоматически преобразуется в обычное уравнение Клапейрона—Клаузиуса (7.26).

2. Рассмотрим далее случай, когда температура фаз, находящихся в равновесии, поддерживается постоянной, а давление на одну из фаз возрастает. Выясним, изменяется ли при этом (и если изменяется, то как) давление в другой фазе.

Поскольку очевидно [см. (2.8)], что

$$\frac{dp_2}{dT} = \frac{dp_2}{dp_1} \frac{dp_1}{dT}, \quad (7.37)$$

то, следовательно, уравнение (7.36) может быть представлено в виде

$$v_2 \frac{dp_2}{dp_1} - v_1 = \frac{r}{T} \frac{dT}{dp_1}. \quad (7.38)$$

Если, как отмечено выше, температура в сосуществующих фазах поддерживается постоянной ($dT = 0$), то из (7.38) следует, что

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1} \right)_T = \frac{v_1}{v_2}. \quad (7.39)$$

Это важное соотношение — его обычно называют *уравнением Пойнтинга* — показывает, что если возрастает (при $T = \text{const}$) давление на одну из фаз, находящихся в равновесии, то увеличивается давление и во второй фазе, причем увеличение давления во второй фазе во столько раз меньше (или больше) приращения давления в первой фазе, во сколько раз удельный объем второй фазы больше (или меньше) удельного объема первой фазы.

Если две сосуществующие фазы находились при одинаковом давлении p_0 , а затем давление одной из фаз было увеличено до p_1 , то увеличение давления во второй фазе (от p_0 до p_2) определяется следующим образом:

$$p_2 - p_0 = \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1} \right)_T dp_1, \quad (7.40)$$

откуда с учетом уравнения Пойнтинга

$$p_2 - p_0 = \int_{p_0}^{p_1} \frac{v_1}{v_2} dp_1. \quad (7.41)$$

Если отношение v_1/v_2 не сильно изменяется с изменением p_1 (а в большинстве случаев это справедливо)¹, то с точностью, достаточной для практических расчетов, можно представить (7.41) в виде

$$p_2 - p_0 = \frac{v_1}{v_2} (p_1 - p_0). \quad (7.42)$$

Далее, если разность давлений в сосуществующих фазах обозначить

$$p^* = p_1 - p_2, \quad (7.43)$$

то учетом этого обозначения и (7.42) следует, что

$$p_1 = p_0 + \frac{v_2}{v_2 - v_1} p^*, \quad (7.44)$$

или, что то же самое,

$$p_2 = p_0 + \frac{v_1}{v_2 - v_1} p^*. \quad (7.45)$$

Эти соотношения связывают между собой величины p_1 , p_2 , p^* и p_0 .

7.4. Изолинии в двухфазной области на плоскости p, T

1. Частным, но важным для дальнейшего изложения является вопрос о том, как идут внутри двухфазной области изолинии — такие, как $v = \text{const}$, $s = \text{const}$, $u = \text{const}$, $h = \text{const}$, $f = \text{const}$ (напомним, что при переходе из однофазной в двухфазную область эти изолинии претерпевают излом на пограничной кривой). Иными словами, следует вычислить значения частных производных $(\partial p / \partial T)_v$, $(\partial p / \partial T)_s$, $(\partial p / \partial T)_u$, $(\partial p / \partial T)_h$ и $(\partial p / \partial T)_f$ с двухфазной стороны пограничных кривых.

Эта задача решается следующим образом. В соответствии с уравнением (6.5) соотношение, определяющее величину полной производной от давле-

¹ Применительно к случаям, когда одной из сосуществующих фаз является паровая фаза, не следует путать это утверждение о слабой зависимости отношения v_1/v_2 от p_1 с утверждением о сильной зависимости v_2 (удельный объем паровой фазы) от p_2 .

Из (7.39) очевидно, что в случае равновесия «жидкость — пар» при значительном увеличении давления на жидкость (p_1) давление в паровой фазе (p_2) изменяется слабо — это определяется большой разницей удельных объемов жидкости и ее пара. Следовательно, в этом случае v_2 изменяется сравнительно мало из-за того, что мало меняется p_2 , а v_1 изменяется мало (хотя p_1 и возрастает значительно) из-за слабой сжимаемости жидкости. Таким образом, действительно в случае равновесия «жидкость — пар» (и «твердое тело — пар») отношение v_1/v_2 слабо меняется с изменением p_1 . Что же касается случая равновесия «твердая фаза — жидкость» (в котором из-за близости значений v_1 и v_2 изменение давления на одну из фаз приводит к соизмеримому с ним по величине увеличению давления в другой фазе), то в этом случае отношение v_1/v_2 слабо меняется с ростом p_1 просто из-за малой сжимаемости обеих фаз.

ния по температуре вдоль линии насыщения, может быть записано в следующем виде:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_y^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_T^{\text{дф}} \frac{dy}{dT}; \quad (7.46)$$

здесь $(\partial p/\partial T)_y^{\text{дф}}$ — частная производная в точке пересечения линии $y = \text{const}$ с пограничной кривой, взятая с двухфазной (индекс «дф») стороны этой кривой, и аналогичным образом $(\partial p/\partial y)_T^{\text{дф}}$ — частная производная в точке пересечения изотермы с пограничной кривой, взятая с двухфазной стороны кривой, а dy/dT — полная производная вдоль пограничной кривой. В этом уравнении y может принимать значения v, s, u, h, f и т.д. Рассмотрим, как преобразуется уравнение (7.46) для различных конкретных значений y .

2. Если $y = v$, то из (7.46) следует, что

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{дф}} \frac{dv_\sigma}{dT}. \quad (7.47)$$

Поскольку величина dv_σ/dT на обеих пограничных кривых нигде, кроме критической точки, не обращается в бесконечность, то с учетом (7.7) получаем из (7.47), что

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{дф}}. \quad (7.48)$$

Таким образом, внутри двухфазной области в p, T -диаграмме изохора сливается с кривой фазового перехода.

3. Принимая $y = s$, имеем из (7.46)

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^{\text{дф}} \frac{ds_\sigma}{dT}. \quad (7.49)$$

Поскольку в соответствии с (4.4а)

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

то

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{дф}} \frac{ds_\sigma}{dT}. \quad (7.50)$$

А поскольку ds_σ/dT нигде (за исключением критической точки) не обращается в бесконечность, то, следовательно, с учетом (7.8)

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{дф}} \quad (7.51)$$

— изоэнтропа внутри двухфазной области в p, T -диаграмме, так же как и изохора, сливается с кривой фазового перехода.

4. Для $y = u$ уравнение (7.46) запишется в виде

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T^{\text{дф}} \frac{du_\sigma}{dT}. \quad (7.52)$$

Поскольку в соответствии с (2.6)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial u}\right)_T, \quad (7.53)$$

а согласно (5.2)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p,$$

то, учитывая (7.48), можно преобразовать уравнение (7.52) к следующему виду:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u^{\text{дф}} + \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{дф}}}{T \frac{dp}{dT} - p} \frac{du_\sigma}{dT}. \quad (7.54)$$

Нигде на пограничной кривой (исключая критическую точку) величина du_σ/dT не приобретает бесконечно большого значения. С учетом (7.7) получаем отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u^{\text{дф}} \quad (7.55)$$

— линия $u = \text{const}$ внутри двухфазной области в p, T -диаграмме сливается с кривой фазового перехода.

5. Если принять $y = h$, то уравнение (7.46) принимает следующий вид:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T^{\text{дф}} \frac{dh_\sigma}{dT}. \quad (7.56)$$

Поскольку в соответствии с (5.11)

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

то уравнение (7.56) может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h^{\text{дф}} + \frac{1}{v^{\text{дф}} - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{дф}}} \frac{dh_\sigma}{dT}. \quad (7.57)$$

Величина dh_σ/dT приобретает бесконечно большое значение только в критической точке; во всех остальных точках обеих пограничных кривых она

имеет конечное значение. Учитывая это обстоятельство и имея в виду, что в соответствии с (7.8)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{дф}} = \infty,$$

получаем из (7.57)

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h^{\text{дф}} \quad (7.58)$$

— изоэнтальпа внутри двухфазной области в p, T -диаграмме тоже сливается с кривой фазового перехода.

6. Наконец, если принять $y = f$, то из (7.46) имеем

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial f}\right)_T^{\text{дф}} \frac{df_\sigma}{dT}, \quad (7.59)$$

или, что то же самое,

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f^{\text{дф}} + \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T^{\text{дф}}} \frac{df_\sigma}{dT}. \quad (7.60)$$

Имея в виду, что

$$f = u - Ts,$$

находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T. \quad (7.61)$$

Из (7.53)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (7.62)$$

откуда с учетом (5.2) следует, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (7.63)$$

В соответствии с (4.4)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Подставляя (4.4) и (7.63) в (7.61), получаем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (7.64)$$

откуда после несложных преобразований, учитывая, что

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

находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T = -p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (7.65)$$

С учетом этого результата получаем из (7.60)

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f^{\text{дф}} - \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{дф}} \frac{df_\sigma}{dT}. \quad (7.66)$$

Поскольку величина df_σ/dT и на левой, и на правой пограничных кривых — всюду, за исключением критической точки, имеет конечное значение, то с учетом (7.7) из (7.66) очевидно, что

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f^{\text{дф}} \quad (7.67)$$

— в p, T -диаграмме линия $f = \text{const}$ тоже сливается с линией фазового перехода внутри двухфазной области.

7. Таким образом, как следует из (7.48), (7.51), (7.55), (7.58) и (7.67),

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f^{\text{дф}} \quad (7.68)$$

— все эти изолинии внутри двухфазной области в p, T -диаграмме сливаются с кривой фазового перехода. Это обстоятельство не вызывает удивления, ибо, как показывает рассмотрение термодинамической поверхности состояния вещества в различных системах координат, и в пространстве p, v, T , и в пространствах s, T, p ; u, T, p ; h, T, p ; f, T, p двухфазная область проецируется на координатную плоскость p, T в виде кривой фазового перехода. Понятно, что с этой кривой сливаются и любые линии, проходящие внутри двухфазной области в других координатных плоскостях.

8. В отличие от величин v, s, u, h и f , меняющихся скачком при фазовом переходе, величина химического потенциала φ для сосуществующих фаз, как уже отмечалось ранее, одинакова. Следовательно, на термодинамической поверхности состояния вещества в пространстве φ, T, p двухфазной области как таковой не существует, а есть лишь линия фазового перехода. Ее проекция на координатную плоскость p, T будет, естественно, все той же p, T -кривой фазового перехода, что и в предыдущих случаях; линиями же будут и ее проекции на координатные плоскости φ, T и φ, p [характер зависимости $\varphi(T)$ и $\varphi(p)$ на линии фазового перехода изображен на рис. 7.2].

Из сказанного очевидно, что в p, T -диаграмме линия $\varphi = \text{const}$ будет пересекать кривую фазового перехода. В общем понятно, что в точке пересечения кривой фазового перехода линия $\varphi = \text{const}$ будет иметь излом. Это вытекает из следующих несложных рассуждений.

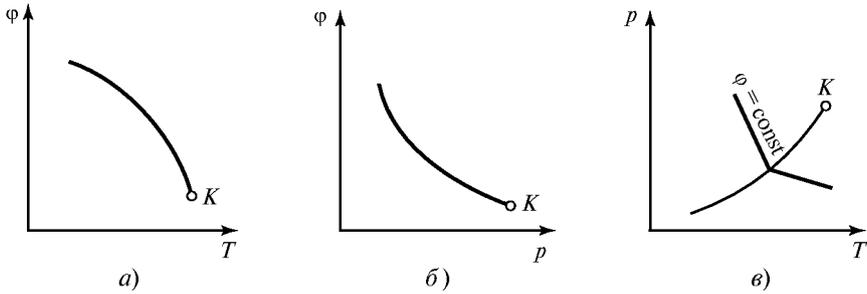


Рис. 7.2

Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\varphi = - \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T}. \quad (7.69)$$

Поскольку в соответствии с (3.35а) и (3.36а)

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s$$

и

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v,$$

то, следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\varphi = \frac{s}{v}. \quad (7.70)$$

Значит, в точке пересечения линии $\varphi = \text{const}$ с кривой перехода в p, T -диаграмме слева от кривой перехода (в области фазы 1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\varphi^{(1)} = \frac{s^{(1)}}{v^{(1)}}, \quad (7.71)$$

а справа от этой кривой (в области фазы 2)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\varphi^{(2)} = \frac{s^{(2)}}{v^{(2)}}. \quad (7.72)$$

Поскольку в общем случае

$$\frac{s^{(1)}}{s^{(2)}} \neq \frac{v^{(1)}}{v^{(2)}}, \quad (7.73)$$

то тем самым очевиден излом линии $\varphi = \text{const}$ в рассматриваемой точке (см. рис. 7.2).

7.5. Уравнения для скачков термодинамических величин на границе двухфазной области

1. Как уже отмечалось, при фазовом переходе скачком изменяются величины первых производных от химического потенциала — удельного объема v , энтропии s , а также величины внутренней энергии u , энтальпии h , изохорно-изотермического потенциала f ; эти величины изменяются от значения на левой пограничной кривой до значения на правой пограничной кривой. Величины же вторых производных от химического потенциала — такие, как, например, c_v , $(\partial p/\partial T)_v$ и другие — меняются скачком прямо при переходе через пограничную кривую. Большой практический интерес представляют соотношения, определяющие величину этого скачка. Получение этих соотношений не представляет большого труда, так как очевидно, что эти соотношения являются частными случаями полученных нами в предыдущей главе общих уравнений для скачков термодинамических величин на пограничных кривых. Рассмотрим эти соотношения.

2. **Скачок изохорной теплоемкости на пограничной кривой.** Полученное ранее уравнение (6.13) с учетом (7.48) записывается следующим образом:

$$c_v^{\sigma \text{ дф}} - c_v^{\sigma \text{ оф}} = -T \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{dv_{\sigma}}{dT} \quad (7.74)$$

(индексы «дф» и «оф» относятся к двухфазной и однофазной сторонам пограничной кривой, индекс « σ » — к величинам на линии насыщения).

Понятно, что для левой пограничной кривой фазового перехода «жидкость — пар» это уравнение имеет вид

$$c_v^{\prime \text{ дф}} - c_v^{\prime \text{ оф}} = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\prime \text{ оф}} - \frac{dp}{dT} \right] \frac{dv'}{dT}, \quad (7.75)$$

для правой пограничной кривой

$$c_v^{\prime \prime \text{ дф}} - c_v^{\prime \prime \text{ оф}} = -T \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\prime \prime \text{ оф}} \right] \frac{dv''}{dT}. \quad (7.76)$$

Поскольку всегда¹

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\prime \text{ оф}} > \frac{dp}{dT} \quad (7.77)$$

и

$$\frac{dv'}{dT} > 0, \quad (7.78)$$

¹ За исключением критической точки (см. гл. 9). Кроме того, в некоторых случаях (например, для воды при $T < 3,98$ °C) $dv'/dT < 0$.

то, следовательно, всегда

$$c_v'_{\text{дф}} - c_v'_{\text{оф}} > 0. \quad (7.79)$$

Аналогичным образом поскольку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v''_{\text{оф}} < \frac{dp}{dT} \quad (7.80)$$

и

$$\frac{dv''}{dT} < 0, \quad (7.81)$$

то всегда

$$c_v''_{\text{дф}} - c_v''_{\text{оф}} > 0. \quad (7.82)$$

Таким образом, при переходе из однофазной в двухфазную область изохорная теплоемкость скачкообразно возрастает. Характер изменения теплоемкости c_v при переходе через пограничную кривую показан на рис. 7.3 (здесь I — двухфазная область, II — однофазная область).

(Еще раз подчеркнем, что этот вывод относится к рассматриваемому фазовому переходу «жидкость — пар». Аналогичный вывод справедлив и для случая сублимации, поскольку для этого фазового перехода $dv_{\text{п}}/dT < 0$ и $dv_{\text{тв}}/dT > 0$. Что же касается случая плавления, то на пограничной кривой для одних веществ $dv_{\text{ж}}/dT$ и $dv_{\text{тв}}/dT$ положительны, для других — отрицательны.)

В предыдущей главе было показано, что уравнения для величины скачка теплоемкости c_v при переходе через пограничную кривую могут быть также записаны в виде (6.34)

$$\Delta c_v = T \frac{\left[\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]^2}{\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}$$

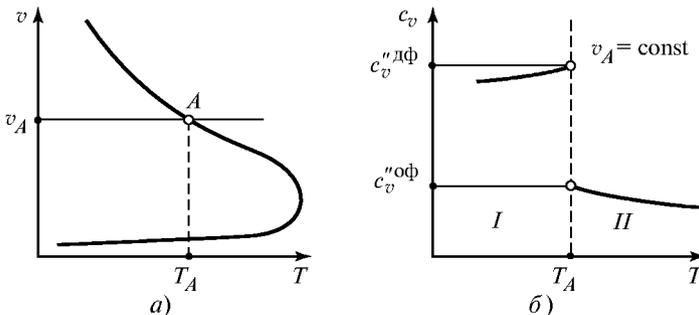


Рис. 7.3

или в виде (6.39)

$$\Delta c_v = T \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT} \right)^2.$$

Применительно к рассматриваемому случаю с учетом (7.48) и (7.7) получаем из этих уравнений соответственно

$$c_v'_{\text{дф}} - c_v'_{\text{оф}} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)'_{\text{оф}} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)'_{\text{оф}} - \frac{dp}{dT} \right]^2 \quad (7.83)$$

и

$$c_v'_{\text{дф}} - c_v'_{\text{оф}} = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)'_{\text{оф}} \left(\frac{dv'}{dT} \right)^2, \quad (7.84)$$

а также

$$c_v''_{\text{дф}} - c_v''_{\text{оф}} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)''_{\text{оф}} \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)''_{\text{оф}} \right]^2 \quad (7.85)$$

и

$$c_v''_{\text{дф}} - c_v''_{\text{оф}} = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)''_{\text{оф}} \left(\frac{dv''}{dT} \right)^2. \quad (7.86)$$

Уравнения (7.75), (7.76) и (7.83)—(7.86) позволяют по известным значениям производных термодинамических величин на пограничной кривой с высокой степенью точности рассчитывать величину скачка теплоемкости Δc_v вместо того, чтобы определять эту величину путем сложного калориметрического эксперимента.

3. Скачок адиабатной сжимаемости, показателя изоэнтропы и скорости звука на границе двухфазной области. Уравнение (6.20) для величины скачка $(\partial v / \partial p)_s$, полученное в предыдущей главе, с учетом (7.49) записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{ds_{\sigma}}{dp}. \quad (7.87)$$

Применительно к левой пограничной кривой это уравнение приобретает вид

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s'_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s'_{\text{оф}} = \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s'_{\text{оф}} \right] \frac{ds'}{dp}, \quad (7.88)$$

для правой пограничной кривой

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s''_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s''_{\text{оф}} = - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s''_{\text{оф}} - \frac{dT}{dp} \right] \frac{ds''}{dp}. \quad (7.89)$$

Полученные ранее уравнения (6.35)

$$\Delta\left(\frac{1}{c_p}\right) = \frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s\right]^2}{T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s}$$

и (6.40)

$$\Delta\left(\frac{1}{c_p}\right) = \frac{1}{T} \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s \cdot \left(\frac{dp}{ds}\right)^2$$

позволяют представить соотношения для расчета скачка величины $(\partial v/\partial p)_s$ в ином виде.

Из (7.9) с учетом (5.100) очевидно, что

$$c_p^{\text{дф}} = \infty, \quad (7.90)$$

и, имея в виду, что в соответствии с (7.51)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} = \frac{dT}{dp},$$

получаем из (6.35)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{оф}} = -\frac{c_p^{\text{оф}}}{T} \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{\text{оф}}\right]^2 \quad (7.91)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{оф}} = -\frac{c_p^{\text{оф}}}{T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{\text{оф}} - \frac{dT}{dp}\right]^2; \quad (7.92)$$

здесь $(\partial T/\partial p)_s^{\sigma \text{ оф}}$ — производная, взятая на изоэнтропе в точке ее пересечения с пограничной кривой со стороны однофазной области, а $c_p^{\sigma \text{ оф}}$ — изобарная теплоемкость на пограничной кривой с ее однофазной стороны.

Величина dp/ds , фигурирующая в уравнении (6.40), может быть преобразована следующим образом:

$$\frac{dp}{ds} = \frac{dp}{dT} \frac{dT}{ds}. \quad (7.93)$$

Имея в виду определение теплоемкости вдоль пограничной кривой (7.18), получаем отсюда

$$\frac{dp}{ds} = \frac{T}{c_s} \frac{dp}{dT}. \quad (7.94)$$

С учетом этого соотношения получаем из (6.40)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{оф}} = -\frac{c_s'^2}{T c_p'_{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \quad (7.95)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{оф}} = -\frac{c_s''^2}{T c_p''_{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2; \quad (7.96)$$

здесь c_s' и c_s'' — теплоемкости вдоль линии насыщения соответственно для левой и правой пограничных кривых.

Из этих уравнений очевидно, что всегда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{оф}} < 0 \quad (7.97)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{оф}} < 0; \quad (7.98)$$

поскольку, как известно, величина $(\partial v/\partial p)_s$ всегда отрицательна, эти соотношения показывают, что по абсолютной величине производная $(\partial v/\partial p)_s$ при переходе через пограничную кривую из однофазной в двухфазную область всегда возрастает:

$$\left| \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)^{\sigma}_{\text{дф}} \right| > \left| \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)^{\sigma}_{\text{оф}} \right|. \quad (7.99)$$

Уравнения (7.88), (7.89) и (7.91), (7.92) и в особенности уравнения (7.95), (7.96) удобно использовать для расчета величины скачка адиабатной сжимаемости, а также показателя изоэнтропы и скорости звука при переходе через пограничную кривую.

Напомним, что коэффициентом адиабатной сжимаемости β_s называется величина (5.167)

$$\beta_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s.$$

Понятно, что, располагая соотношениями для расчета величины скачка $(\partial v/\partial p)_s$, легко рассчитать и величину скачка β_s .

Напомним, далее, что показатель изоэнтропы определяется соотношением (5.181)

$$k = -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s;$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\frac{v}{kp} . \quad (7.100)$$

Подставляя это значение $(\partial v/\partial p)_s$ в уравнения (7.95) и (7.96), получаем соответственно

$$\frac{1}{k'_{\text{дф}}} - \frac{1}{k'_{\text{оф}}} = \frac{pc'_s{}^2}{Tv'c'_p{}^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \quad (7.101)$$

и

$$\frac{1}{k''_{\text{дф}}} - \frac{1}{k''_{\text{оф}}} = \frac{pc''_s{}^2}{Tv''c''_p{}^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 . \quad (7.102)$$

Эти соотношения позволяют рассчитать величину скачка показателя изоэнтропии вещества при переходе через пограничные кривые.

Из этих соотношений, в частности, очевидно, что и для левой, и для правой пограничных кривых показатель изоэнтропии с однофазной стороны пограничной кривой $k^{\sigma \text{оф}}$ всегда больше, чем с ее двухфазной стороны $k^{\sigma \text{дф}}$.

Напомним, что скорость звука в веществе a связана с величиной $(\partial v/\partial p)_s$ уравнением Лапласа (5.191)

$$a = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s} ;$$

отсюда очевидно, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\left(\frac{v}{a}\right)^2 . \quad (7.103)$$

Подставляя выраженное таким образом значение $(\partial v/\partial p)_s$ в (7.95) и (7.96), получаем

$$\frac{1}{(a'_{\text{дф}})^2} - \frac{1}{(a'_{\text{оф}})^2} = \frac{c'_s{}^2}{Tv'^2c'_p{}^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \quad (7.104)$$

и

$$\frac{1}{(a''_{\text{дф}})^2} - \frac{1}{(a''_{\text{оф}})^2} = \frac{c''_s{}^2}{Tv''^2c''_p{}^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 . \quad (7.105)$$

Эти уравнения, определяющие важную величину скачка скорости звука на границе двухфазной области, показывают, в частности, что *скорость звука при переходе из однофазной в двухфазную область всегда уменьшается, т.е. $a^{\sigma \text{оф}} > a^{\sigma \text{дф}}$.*

4. Скачок коэффициента Джоуля—Томсона на границе двухфазной области. В соответствии с (5.168) коэффициент адиабатного дросселирования (коэффициент Джоуля—Томсона) μ определяется следующим образом:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h.$$

Подобно термодинамическим величинам, рассмотренным выше, коэффициент Джоуля—Томсона изменяется скачком при переходе через пограничную кривую. Величина этого скачка может быть определена с помощью уравнения (6.7).

Принимая $z = T$, $x = p$, $y = h$, получаем из (6.7)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h^{\sigma \text{ оф}} = - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial h} \right)_p^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial h} \right)_p^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{dh_\sigma}{dp} \quad (7.106)$$

или с учетом (5.168) и (5.106)

$$\mu^{\sigma \text{ дф}} - \mu^{\sigma \text{ оф}} = \left(\frac{1}{c_p^{\sigma \text{ оф}}} - \frac{1}{c_p^{\sigma \text{ дф}}} \right) \frac{dh_\sigma}{dp}. \quad (7.107)$$

Поскольку в двухфазной области, как уже отмечалось,

$$c_p^{\text{дф}} = \infty,$$

то, следовательно,

$$\mu^{\sigma \text{ дф}} - \mu^{\sigma \text{ оф}} = \frac{1}{c_p^{\sigma \text{ оф}}} \frac{dh_\sigma}{dp}. \quad (7.108)$$

Это соотношение определяет величину скачка коэффициента Джоуля—Томсона на пограничной кривой.

Из (5.168) с учетом (7.58) очевидно, что

$$\mu^{\text{дф}} = \frac{dT}{dp}. \quad (7.109)$$

Ясно отсюда, что значения μ и на левой, и на правой пограничных кривых с их двухфазной стороны одинаковы:

$$\mu'^{\text{дф}} = \mu''^{\text{дф}} = \mu^{\text{дф}}. \quad (7.110)$$

Учитывая это обстоятельство, записываем уравнение (7.108) для левой пограничной кривой

$$\mu^{\text{дф}} - \mu'^{\text{оф}} = \frac{1}{c_p'^{\text{оф}}} \frac{dh'}{dp} \quad (7.111)$$

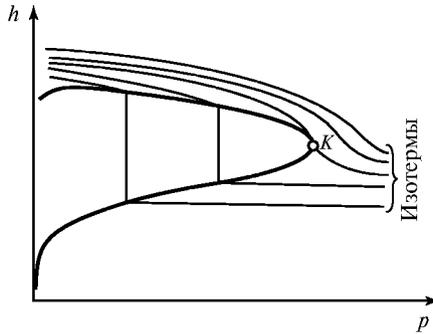


Рис. 7.4

и для правой пограничной кривой

$$\mu^{\text{дф}} - \mu^{\text{''оф}} = \frac{1}{c_p^{\text{''оф}}} \frac{dh''}{dp}. \quad (7.112)$$

Рассмотрение h, p -диаграммы (рис. 7.4) показывает, что величина dh''/dp всегда положительна; следовательно, всегда

$$\mu^{\text{''оф}} < \mu^{\text{дф}}. \quad (7.113)$$

Что же касается величины dh''/dp , то, как видно из h, p -диаграммы, в области давлений, далеких от критического, величина dh''/dp положительна, а с ростом давления меняет знак. Следовательно, при невысоких давлениях

$$\mu^{\text{''оф}} < \mu^{\text{дф}}, \quad (7.114)$$

а при повышенных давлениях

$$\mu^{\text{''оф}} > \mu^{\text{дф}}. \quad (7.115)$$

Понятно, что это неравенство меняет знак в той точке кривой насыщения, в которой энтальпия сухого насыщенного пара h'' достигает наибольшего значения.

5. Об уравнениях для скачков величин $(\partial p/\partial v)_T$, $(\partial T/\partial v)_p$, $1/c_p$ на границе двухфазной области. Уравнения (6.26), (6.21) и (6.23) применительно к переходу из однофазной в двухфазную область приобретают следующий вид:

$$\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\sigma \text{ оф}} - \frac{dp}{dT} \right] \frac{dT}{dv_\sigma}, \quad (7.116)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{\sigma \text{ оф}} - \frac{dT}{dp} \right] \frac{dp}{dv_\sigma} \quad (7.117)$$

и

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} - \frac{dT}{dp} \right] \frac{dp}{ds_\sigma}, \quad (7.118)$$

где в соответствии с (6.8)

$$\Delta \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(2)}.$$

В соответствии с уравнением (6.4) можно записать

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\sigma \text{ оф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\sigma \text{ оф}} \frac{dv_\sigma}{dT}, \quad (7.119)$$

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{\sigma \text{ оф}} + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\sigma \text{ оф}} \frac{dv_\sigma}{dp} \quad (7.120)$$

и

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} + \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p^{\sigma \text{ оф}} \frac{ds_\sigma}{dp}. \quad (7.121)$$

Подставляя (7.119) в (7.116), (7.120) в (7.117) и (7.121) в (7.118), получаем соответственно

$$\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\sigma \text{ оф}}, \quad (7.122)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\sigma \text{ оф}} \quad (7.123)$$

и

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = \frac{1}{c_p^{\sigma \text{ оф}}} \quad (7.124)$$

— результат совершенно очевидный с учетом (7.7), (7.8) и (7.90).

6. Уравнения, выведенные в предыдущей главе, позволяют получить еще несколько полезных соотношений, определяющих величины скачков термодинамических величин на границах двухфазной области.

Соотношения для скачка величины $(\partial v / \partial T)_s$ при переходе через пограничную кривую могут быть получены следующим образом.

Во-первых, из уравнения (6.15) следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ лф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{dv_\sigma}{dp}. \quad (7.125)$$

В соответствии с (6.4) можно записать

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_T^{\sigma \text{ оф}} \frac{ds_\sigma}{dT}; \quad (7.126)$$

с учетом этого соотношения и уравнения Максвелла (4.4а) получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ лф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\sigma \text{ оф}} \frac{c_s}{T} \frac{dv_\sigma}{dp}. \quad (7.127)$$

Во-вторых, из (6.18) очевидно, что эти же величины могут быть представлены в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ лф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = - \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{c_s}{T}; \quad (7.128)$$

если заменить здесь dT/dp с помощью уравнения (7.120), то получим уже известное нам соотношение (7.127).

В-третьих, из (6.37) следует, что

$$\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p^{\sigma \text{ оф}} = \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{\sigma \text{ оф}} \right] \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} \right]; \quad (7.129)$$

заменяя в этом соотношении dT/dp с помощью уравнения (7.120), а dp/dT — с помощью уравнения (7.126), получаем (7.127).

Наконец, из (6.43), естественно, тоже следует (7.127).

Соотношение для скачка величины $(\partial T/\partial v)_s$, получаем из уравнения (6.25), которое применительно к переходу из двухфазной области в однофазную преобразуется к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = \left(\frac{1}{c_v^{\sigma \text{ оф}}} - \frac{1}{c_v^{\sigma \text{ дф}}} \right) c_s \frac{dT}{dv_\sigma}. \quad (7.130)$$

Соотношения для скачка величины $(\partial p/\partial T)_s$ следуют, во-первых, из уравнения (6.23), которое с учетом (7.51) для рассматриваемого случая запишем следующим образом:

$$\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\sigma \text{ оф}} \frac{c_s}{T}; \quad (7.131)$$

во-вторых, из уравнения (6.42) получаем

$$\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = - \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{c_s}{T} \frac{dp}{dv_\sigma}. \quad (7.132)$$

Понятно, что эти уравнения идентичны — в этом нетрудно убедиться, преобразовав (7.132) с помощью (7.120).

Соотношения для скачка величины $(\partial T/\partial p)_s$, находим из уравнения (6.23): имея в виду, что в соответствии с (7.51)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\text{дф}} = \frac{dT}{dp},$$

получаем из (6.23)

$$\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = \frac{T}{c_p^{\sigma \text{ оф}}} \frac{ds_\sigma}{dp}. \quad (7.133)$$

С учетом того, что

$$\frac{ds_\sigma}{dp} = \frac{c_s}{T} \frac{dT}{dp}, \quad (7.134)$$

из (7.133) можно получить любопытное соотношение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = \left(1 - \frac{c_s}{c_p^{\sigma \text{ оф}}} \right) \frac{dT}{dp}. \quad (7.135)$$

Из соотношения (6.30) получаем **уравнение для скачка величины производной $(\partial p/\partial v)_s$** , при переходе через пограничную кривую:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{ds_\sigma}{dv}. \quad (7.136)$$

Имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = - \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T, \quad (7.137)$$

$$\frac{ds_\sigma}{dv} = \frac{ds_\sigma}{dT} \frac{dT}{dv_\sigma}, \quad (7.138)$$

и учитывая (4.3), (5.101a) и (7.18), получаем из (7.136)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\sigma \text{ оф}} = c_s \left[\frac{1}{c_v^{\sigma \text{ оф}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\sigma \text{ оф}} - \frac{1}{c_v^{\sigma \text{ дф}}} \frac{dp}{dT} \right] \frac{dT}{dv_\sigma}. \quad (7.139)$$

Из этого уравнения с учетом (5.181) и (5.191) получаем соотношения соответственно для величины скачка показателя адиабаты

$$k^{\sigma \text{ дф}} - k^{\sigma \text{ оф}} = - \frac{c_s v_\sigma}{P} \left[\frac{1}{c_v^{\sigma \text{ оф}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\sigma \text{ оф}} - \frac{1}{c_v^{\sigma \text{ дф}}} \frac{dp}{dT} \right] \frac{dT}{dv_\sigma} \quad (7.140)$$

и для величины скачка скорости звука

$$(a^{\sigma \text{ дф}})^2 - (a^{\sigma \text{ оф}})^2 = - c_s v_\sigma^2 \left[\frac{1}{c_v^{\sigma \text{ оф}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\sigma \text{ оф}} - \frac{1}{c_v^{\sigma \text{ дф}}} \frac{dp}{dT} \right] \frac{dT}{dv_\sigma}. \quad (7.141)$$

Казалось бы, эти соотношения более удобны, чем полученные ранее уравнения (7.101), (7.102) и (7.104), (7.105), поскольку они позволяют рассчитывать величины скачков непосредственно показателя адиабаты k^σ и квадрата скорости звука $(a^\sigma)^2$, а не $1/k^\sigma$ и $1/(a^\sigma)^2$. Однако, как видно из сравнения уравнений (7.101), (7.102) и (7.104), (7.105) с (7.140) и (7.141), уравнения (7.101), (7.102) и (7.104), (7.105) значительно проще по структуре и яснее по физическому смыслу, чем (7.140) и (7.141).

Полученные выше соотношения определяют величину скачков производных, взятых при пересечении изоэнтропы с пограничной кривой в v , T ; p , T и p , v -диаграммах.

Наряду с уравнениями (7.75), (7.76) и (7.83)—(7.86), определяющими величину скачка теплоемкости c_v при переходе через пограничную кривую, для некоторых случаев представляют интерес **уравнения для скачка величины, обратной c_v** . Эти уравнения получаем следующим образом.

Из (6.36) получаем

$$\frac{1}{c_v^{\sigma \text{ оф}}} - \frac{1}{c_v^{\sigma \text{ дф}}} = \frac{1}{T} \frac{\left[\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{\sigma \text{ оф}} \right]^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\sigma \text{ оф}}}, \quad (7.142)$$

а из (6.41) —

$$\frac{1}{c_v^{\sigma \text{ оф}}} - \frac{1}{c_v^{\sigma \text{ дф}}} = \frac{T}{c_s^2} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\sigma \text{ дф}} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\sigma \text{ оф}} \right] \left(\frac{dv_\sigma}{dT}\right)^2. \quad (7.143)$$

С помощью уравнения (7.130) нетрудно убедиться, что эти соотношения идентичны.

7.6. Теплоемкости на пограничных кривых

1. Как уже отмечалось, теплоемкость вдоль пограничной кривой c_s определяется соотношением (7.18)

$$c_s = T \frac{ds_\sigma}{dT},$$

где ds_σ/dT — полная производная вдоль пограничной кривой.

Из уравнений (6.4) и (6.5) очевидно, что полная производная ds_σ/dT может быть записана в виде следующих (равноправных, разумеется) выражений:

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p^{\sigma \text{ оф}} + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T^{\sigma \text{ оф}} \frac{dp}{dT}, \quad (7.144)$$

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v^{\sigma \text{ оф}} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T^{\sigma \text{ оф}} \frac{dv_\sigma}{dT} \quad (7.145)$$

и

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v^{\sigma \text{ дф}} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T^{\sigma \text{ дф}} \frac{dv_\sigma}{dT}. \quad (7.146)$$

Имея в виду (5.78a), (5.79a), (4.3), (4.4) и (7.48), можем преобразовать эти соотношения следующим образом:

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \frac{c_p^{\sigma \text{ оф}}}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\sigma \text{ оф}} \frac{dp}{dT}, \quad (7.147)$$

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \frac{c_v^{\sigma \text{ оф}}}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\sigma \text{ оф}} \frac{dv_\sigma}{dT} \quad (7.148)$$

и

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \frac{c_v^{\sigma \text{ дф}}}{T} + \frac{dp}{dT} \frac{dv_\sigma}{dT}. \quad (7.149)$$

С учетом этих соотношений получаем из (7.18) для левой пограничной кривой

$$c'_s = c'_p{}^{\text{оф}} - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p{}^{\text{оф}} \frac{dp}{dT}, \quad (7.150)$$

$$c'_s = c'_v{}^{\text{оф}} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v{}^{\text{оф}} \frac{dv'}{dT}, \quad (7.151)$$

$$c'_s = c'_v{}^{\text{дф}} + T \frac{dp}{dT} \frac{dv'}{dT} \quad (7.152)$$

и аналогично для правой пограничной кривой

$$c_s'' = c_p''^{\text{оф}} - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p''^{\text{оф}} \frac{dp}{dT}, \quad (7.153)$$

$$c_s'' = c_v''^{\text{оф}} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v''^{\text{оф}} \frac{dv''}{dT}, \quad (7.154)$$

$$c_s'' = c_v''^{\text{дф}} + T \frac{dp}{dT} \frac{dv''}{dT}. \quad (7.155)$$

Эти соотношения связывают между собой значения теплоемкостей c_s , c_p и c_v на пограничных кривых.

2. Из уравнения (3.28а), записанного в виде

$$Tds = dh - vdp,$$

с учетом (7.18) очевидно, что

$$c_s = \frac{dh_\sigma}{dT} - v_\sigma \frac{dp}{dT}. \quad (7.156)$$

Это соотношение наиболее удобно для практических расчетов теплоемкости c_s .

3. Заметим, что, приравнивая между собой правые части уравнений (7.151) и (7.152) и соответственно правые части уравнений (7.154) и (7.155), мы, разумеется, получаем уравнения (7.75) и (7.76) для величины скачка теплоемкости c_v на пограничных кривых.

Приравнивая же между собой правые части уравнений (7.150) и (7.151) и соответственно правые части уравнений (7.153) и (7.154), мы получаем уравнения для разности теплоемкостей c_p и c_v на пограничных кривых с их однофазной стороны:

$$c_p'{}^{\text{оф}} - c_v'{}^{\text{оф}} = T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p'{}^{\text{оф}} \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v'{}^{\text{оф}} \frac{dv'}{dT} \right] \quad (7.157)$$

и

$$c_p''{}^{\text{оф}} - c_v''{}^{\text{оф}} = T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p''{}^{\text{оф}} \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v''{}^{\text{оф}} \frac{dv''}{dT} \right]. \quad (7.158)$$

Нетрудно показать, что эти соотношения, разумеется, могут быть преобразованы к виду уравнения (5.109), т.е.

$$c_p'{}^{\text{оф}} - c_v'{}^{\text{оф}} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v'{}^{\text{оф}} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p'{}^{\text{оф}} \quad (7.159)$$

и

$$c_p''^{\text{оф}} - c_v''^{\text{оф}} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v''^{\text{оф}} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p''^{\text{оф}}. \quad (7.160)$$

Далее, из (7.150) и (7.152) и соответственно из (7.153) и (7.155) получаем

$$c_p'^{\text{оф}} - c_v'^{\text{дф}} = T \frac{dp}{dT} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p'^{\text{оф}} + \frac{dv'}{dT} \right] \quad (7.161)$$

и

$$c_p''^{\text{оф}} - c_v''^{\text{дф}} = T \frac{dp}{dT} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p''^{\text{оф}} + \frac{dv''}{dT} \right]. \quad (7.162)$$

Интересно отметить, что уравнение (7.161) в свое время было эффективно использовано для доказательства ошибочности экспериментальных данных по теплоемкости c_v для воды, приведенных в одной из работ. Это было сделано следующим образом. Поскольку $(\partial v / \partial T)_p'^{\text{оф}} > 0$ и $dv' / dT > 0$ (для воды эти соотношения справедливы при $T > 3,98$ °C), то из (7.161) очевидно, что

$$c_p'^{\text{оф}} - c_v'^{\text{дф}} > 0. \quad (7.163)$$

А поскольку сопоставление экспериментальных данных по теплоемкости $c_v'^{\text{дф}}$, полученных в анализируемой работе, с прецизионными данными по теплоемкости $c_p'^{\text{оф}}$ воды показало, что эти значения $c_v'^{\text{дф}}$ оказались больше, чем значения $c_p'^{\text{оф}}$, то тем самым была однозначно установлена грубая ошибочность упомянутых данных по теплоемкости c_v .

7.7. Термодинамические величины внутри двухфазной области

1. Как уже отмечалось в § 7.1, термодинамические величины, являющиеся первыми производными от химического потенциала (v , s), а также величины u , h , f внутри двухфазной области аддитивны:

$$v^{\text{дф}} = v'(1 - x) + v''x, \quad (7.12)$$

$$s^{\text{дф}} = s'(1 - x) + s''x, \quad (7.13)$$

$$u^{\text{дф}} = u'(1 - x) + u''x, \quad (7.14)$$

$$h^{\text{дф}} = h'(1 - x) + h''x, \quad (7.15)$$

$$f^{\text{дф}} = f'(1 - x) + f''x. \quad (7.16)$$

Что же касается величин, являющихся вторыми производными от химического потенциала (c_v , $(\partial v/\partial p)_s$, k , a и др.), то их значения внутри двухфазной области, выраженные через значения термодинамических величин на левой и правой пограничных кривых и степень сухости x , определяются соотношениями, рассматриваемыми ниже.

2. Величина $(\partial v/\partial p)_s$ внутри двухфазной области. Дифференцируя (7.12) по давлению при $s = \text{const}$, получаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} = \frac{dv'}{dp}(1-x) + \frac{dv''}{dp}x + (v'' - v')\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_s. \quad (7.164)$$

В связи с вычислением этой производной необходимо подчеркнуть следующее. Мы вычисляем частную производную по p при $s = \text{const}$, но поскольку v' и v'' , как и другие величины на кривой фазового перехода, являются функциями лишь одной переменной, то производные от v' и v'' по p могут быть лишь полными производными dv'/dp и dv''/dp .

Далее, поскольку в соответствии с (7.17)

$$x = \frac{s - s'}{s'' - s'},$$

то, дифференцируя это соотношение по давлению при $s = \text{const}$ и учитывая при этом сделанное выше замечание о дифференцировании v' и v'' , получаем

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_s = -\frac{1}{s'' - s'} \left[\frac{ds'}{dp}(1-x) + \frac{ds''}{dp}x \right]. \quad (7.165)$$

Далее, в соответствии с уравнениями (6.4) и (6.5) можно записать

$$\frac{dv'}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p^{\text{дф}} \frac{ds'}{dp} \quad (7.166)$$

и

$$\frac{dv''}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p^{\text{дф}} \frac{ds''}{dp}. \quad (7.167)$$

Имея в виду уравнения (4.2) и (7.51), преобразуем (7.166) и (7.167) следующим образом:

$$\frac{dv'}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} + \frac{dT}{dp} \frac{ds'}{dp} \quad (7.168)$$

и

$$\frac{dv''}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} + \frac{dT}{dp} \frac{ds''}{dp}. \quad (7.169)$$

Подставляя в уравнение (7.164) эти выражения для dv'/dp и dv''/dp , а также соотношение (7.165) для $(\partial x/\partial p)_s$ и учитывая, что в соответствии с (7.22)

$$\frac{v'' - v'}{s'' - s'} = \frac{dT}{dp}, \quad (7.170)$$

получаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_s^{\text{дф}} (1 - x) + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_s^{\text{дф}} x. \quad (7.171)$$

Таким образом, мы показали, что величина $(\partial v/\partial p)_s$ в двухфазной области обладает свойством аддитивности — важный результат, а priori не очевидный, совершенно новый и неожиданный.

Аналогичным образом, дифференцируя (7.12) по T при $s = \text{const}$, можно показать, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)'_s^{\text{дф}} (1 - x) + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)''_s^{\text{дф}} x. \quad (7.172)$$

Соотношение, определяющее величину $(\partial v/\partial p)_s$ внутри двухфазной области, может быть получено и в ином виде. Сформулированное ранее уравнение (5.165)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2$$

с учетом (7.7) и (7.48) записывается для двухфазной области следующим образом:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{дф}} = -\frac{T}{c_v^{\text{дф}}} \left(\frac{dp}{dT}\right)^2, \quad (7.173)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} = -\frac{c_v^{\text{дф}}}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2; \quad (7.174)$$

здесь $c_v^{\text{дф}}$ — изохорная теплоемкость внутри двухфазной области. Следует заметить, что эти интересные соотношения известны весьма мало; между тем они чрезвычайно полезны для расчета термодинамических свойств в двухфазной области.

Понятно, конечно, что уравнения (7.171) и (7.174), несмотря на все их кажущееся различие, абсолютно идентичны. В этом нетрудно убедиться, если уравнение (7.171) преобразовать следующим образом: поскольку очевидно, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (7.175)$$

а, в свою очередь,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v, \quad (7.176)$$

то с учетом уравнения Максвелла (4.3а), уравнений (5.101а), (7.48) и (7.51) соотношение (7.175) для двухфазной области преобразуется к виду (7.174).

Из (7.171), в частности, следует, что

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s\right]_T = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'{}^{\text{дф}}}{v'' - v'}, \quad (7.177)$$

а из (7.174) — что

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s\right]_T = -\frac{c_v''^{\text{дф}} - c_v'{}^{\text{дф}}}{T(v'' - v')} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (7.178)$$

Эти (также идентичные, разумеется) соотношения определяют характер изменения величины $(\partial v/\partial p)_s$ вдоль изотермы внутри двухфазной области; видно, что эта зависимость имеет линейный характер (ибо величины, фигурирующие в правой части обоих этих уравнений, на изотерме постоянны).

3. Теплоемкость c_x двухфазной смеси. Теплоемкость двухфазной смеси вдоль линии постоянной сухости $x = \text{const}$ определяется в соответствии с общим соотношением (5.99) следующим образом:

$$c_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x. \quad (7.179)$$

Соотношение для расчета c_x по известным значениям термодинамических величин на левой и правой пограничных кривых и степени сухости x получаем, дифференцируя по температуре при $x = \text{const}$ соотношение (7.13):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \frac{ds'}{dT} (1 - x) + \frac{ds''}{dT} x. \quad (7.180)$$

Отсюда с учетом (7.18) следует

$$c_x = c_s'(1 - x) + c_s''x. \quad (7.181)$$

Понятно, что

$$\left(\frac{\partial c_x}{\partial v}\right)_T = \frac{c_s'' - c_s'}{v'' - v'}. \quad (7.182)$$

4. Теплоемкость c_v внутри двухфазной области. Дифференцируя (7.14) по T при $v = \text{const}$ и учитывая при этом замечание, сделанное выше, в п. 2, получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v^{\text{дф}} = \frac{du'}{dT} (1 - x) + \frac{du''}{dT} x + (u'' - u') \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v. \quad (7.183)$$

Далее, из (7.17)

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'}$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v = -\frac{1}{v'' - v'} \left[\frac{dv'}{dT} (1 - x) + \frac{dv''}{dT} x \right]. \quad (7.184)$$

Учитывая, что

$$\frac{du'}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)'_{\text{дф}} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)'_{\text{дф}} \frac{dv'}{dT}, \quad (7.185)$$

$$\frac{du''}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)''_{\text{дф}} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)''_{\text{дф}} \frac{dv''}{dT}, \quad (7.186)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v, \quad (5.107)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (5.2)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{дф}} = T \frac{dp}{dT} - p, \quad (7.187)$$

получаем из (7.183), что

$$c_v^{\text{дф}} = c_v'^{\text{дф}} (1 - x) + c_v''^{\text{дф}} x. \quad (7.188)$$

Отсюда, в частности, очевидно, что

$$\left(\frac{\partial c_v^{\text{дф}}}{\partial v}\right)_T = \frac{c_v''^{\text{дф}} - c_v'^{\text{дф}}}{v'' - v'}. \quad (7.189)$$

Наконец, если в (7.188) заменить $c_v'^{\text{дф}}$ и $c_v''^{\text{дф}}$ с помощью соответственно (7.152) и (7.155):

$$c_v'^{\text{дф}} = c_s' - T \frac{dp}{dT} \frac{dv'}{dT} \quad (7.190)$$

и

$$c_v''^{\text{дф}} = c_s'' - T \frac{dp}{dT} \frac{dv''}{dT}, \quad (7.191)$$

то получим соотношение, связывающее между собой значения $c_v^{\text{дф}}$ и c_x :

$$c_v^{\text{дф}} = c_x - T \frac{dp}{dT} \left[\frac{dv'}{dT} (1 - x) + \frac{dv''}{dT} x \right]. \quad (7.192)$$

Из этого уравнения видно, что за счет несовпадения изохоры с линией $x = \text{const}$, т.е. за счет изменения степени сухости вдоль изохоры (перераспределение вещества между фазами), теплоемкости $c_v^{\text{дф}}$ и c_x отличаются друг от друга на величину второго слагаемого правой части уравнения (7.192).

5. Показатель изэнтропы внутри двухфазной области. В соответствии с общим определением показателя изэнтропы (5.181)

$$k = -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s$$

получаем для величины $k^{\text{дф}}$, учитывая (7.12) и (7.171):

$$k^{\text{дф}} = -\frac{v'(1-x) + v''x}{p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)'_{\text{дф}} (1-x) + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)''_{\text{дф}} x \right]}. \quad (7.193)$$

Используя уравнения (7.174) и (7.188), можно записать соотношение, определяющее величину показателя изэнтропы внутри двухфазной области, в следующем виде:

$$k^{\text{дф}} = -\frac{T}{P} \frac{v'(1-x) + v''x}{c_v'^{\text{дф}}(1-x) + c_v''^{\text{дф}}x} \left(\frac{dp}{dT} \right)^2. \quad (7.194)$$

Известны и другие формы записи уравнения для величины $k^{\text{дф}}$. Однако приведенные два уравнения — (7.193) и (7.194) — являются наиболее простыми по форме, ясными по физическому смыслу и удобными для практических расчетов.

6. Скорость звука внутри двухфазной области. Уравнение Лапласа (5.191) для двухфазной области записывается в виде

$$a^{\text{дф}} = \sqrt{-(v^{\text{дф}})^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s^{\text{дф}}}. \quad (7.195)$$

С учетом (7.12) и (7.171) это уравнение можно преобразовать к виду

$$a^{\text{дф}} = \frac{v'(1-x) + v''x}{\sqrt{- \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)'_{\text{дф}} (1-x) + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)''_{\text{дф}} x \right]}}, \quad (7.196)$$

а с учетом (7.174) — к виду

$$a^{\text{дф}} = T \frac{dp}{dT} \frac{v'(1-x) + v''x}{\sqrt{T \left[c_v'^{\text{дф}}(1-x) + c_v''^{\text{дф}}x \right]}}. \quad (7.197)$$

Эти уравнения определяют величину скорости звука в двухфазной среде¹ по известным значениям термодинамических величин на левой и правой пограничных кривых.

7. Коэффициент Джоуля—Томсона внутри двухфазной области. Как уже отмечалось в § 7.4, в двухфазной области для любых x коэффициент Джоуля—Томсона на изотерме имеет одно и то же значение — в соответствии с (7.109)

$$\mu^{\text{дф}} = \frac{dT}{dp}.$$

Заметим попутно, что обычное соотношение для коэффициента Джоуля—Томсона (5.139)

$$\mu = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p}$$

применительно к двухфазной области теряет смысл, так как в этом случае в правой части данного соотношения, как это следует из (7.8) и (7.90), появляется нераскрываемая неопределенность вида ∞/∞ .

7.8. Уравнения связи термодинамических величин на левой и правой пограничных кривых

1. Термодинамические величины v , s , u , h и f на левой и правой пограничных кривых связаны между собой следующими соотношениями.

Из уравнения Клапейрона—Клаузиуса (7.26) очевидно, что

$$v'' - v' = \frac{r}{T} \frac{dT}{dp}. \quad (7.198)$$

Напомним, что в соответствии с (7.25)

$$s'' - s' = \frac{r}{T} \quad (7.199)$$

и в соответствии с (7.24)

$$h'' - h' = r. \quad (7.200)$$

Поскольку [см. (1.14а)]

$$h = u + pv,$$

то, следовательно,

$$u'' - u' = r - p(v'' - v'); \quad (7.201)$$

¹ Следует оговориться, что здесь речь идет о так называемой *термодинамической скорости звука*, т.е. скорости звука нулевой частоты. Вопрос о влиянии частоты колебаний на скорость звука в двухфазной среде выходит за рамки настоящей книги.

с учетом (7.198) имеем отсюда

$$u'' - u' = r \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp} \right). \quad (7.202)$$

Наконец, поскольку в соответствии с (3.41)

$$f = u - Ts,$$

то, используя (7.201) и (7.25), можно записать

$$f'' - f' = -p(v'' - v'). \quad (7.203)$$

Напомним (см. § 7.1), что внутри двухфазной области величины v , s , u , h и f обладают свойствами аддитивности — они меняются линейно с изменением степени сухости x . При этом, как видно из приведенных выше соотношений, значения v , s , u и h на правой пограничной кривой больше, чем на левой. Что же касается величины f , то, как видно из (7.203),

$$f'' < f'. \quad (7.204)$$

Это обстоятельство не вызывает удивления: ведь из (3.41) следует, что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T, \quad (7.205)$$

а поскольку (5.2)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

и (4.3)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

то

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p \quad (7.206)$$

— величина свободной энергии на изотерме всегда убывает с ростом v .

Эта зависимость имеет также ясный физический смысл: известно, что величина работы системы в изотермическом процессе равна убыли изохорно-изотермического потенциала f системы. Фазовый переход связан с затратой работы, и, следовательно, величина f уменьшается с уменьшением степени упорядоченности системы.

2. Из уравнений (7.198)—(7.201) и (7.203) нетрудно получить соотношения, связывающие между собой величины полных производных от v , s , u , h и f по температуре вдоль пограничных кривых.

Дифференцируя (7.198), получаем

$$\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT} = (v'' - v') \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{dT} - \frac{1}{T} - \frac{dT}{dp} \frac{d^2p}{dT^2} \right). \quad (7.207)$$

Из (7.199) следует, что

$$\frac{ds''}{dT} - \frac{ds'}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \right). \quad (7.208)$$

Из (7.200) —

$$\frac{dh''}{dT} - \frac{dh'}{dT} = \frac{dr}{dT}, \quad (7.209)$$

из (7.201) —

$$\frac{du''}{dT} - \frac{du'}{dT} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + p(v'' - v') \left(\frac{1}{T} + \frac{dT}{dp} \frac{d^2p}{dT^2} - \frac{1}{r} \frac{dr}{dT} \right), \quad (7.210)$$

а из (7.203) —

$$\frac{df''}{dT} - \frac{df'}{dT} = (f'' - f') \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{dT} - \frac{1}{T} - \frac{dT}{dp} \frac{d^2p}{dT^2} \right) - \frac{r}{T}. \quad (7.211)$$

3. Уравнение связи между значениями теплоемкости c_s на пограничных кривых. Теплоемкость вещества вдоль пограничной кривой c_s , как отмечено выше, для левой и правой пограничных кривых определяется следующим образом:

$$c'_s = T \frac{ds'}{dT} \quad (7.212)$$

и

$$c''_s = T \frac{ds''}{dT}. \quad (7.213)$$

Отсюда очевидно, что

$$c''_s - c'_s = T \left(\frac{ds''}{dT} - \frac{ds'}{dT} \right). \quad (7.214)$$

Учитывая уравнение (7.208), получаем отсюда

$$c''_s - c'_s = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \quad (7.215)$$

— таково соотношение, связывающее между собой величины c_s на левой и правой пограничных кривых. Это соотношение носит название *уравнения Клаузиуса*.

Поскольку теплота парообразования убывает с температурой и тем самым всегда $dr/dT < 0$, то, следовательно, всегда

$$c''_s - c'_s < 0; \quad (7.216)$$

напомним, что величина c''_s для большинства веществ всегда отрицательна.

С учетом соотношений (7.215) и (7.198) полученное ранее уравнение (7.182) приобретает следующий вид:

$$\left(\frac{\partial c_x}{\partial v}\right)_T = \frac{dp}{dT} \left(\frac{T}{r} \frac{dr}{dT} - 1\right) \quad (7.217)$$

— величина c_x на изотерме убывает с ростом v .

4. Уравнение связи между значениями теплоемкости c_p на пограничных кривых. Как уже отмечалось выше, при переходе через пограничную кривую теплоемкость c_p изменяется скачком от значения $c_p^{\sigma \text{ оф}}$ в точке пересечения изобары с пограничной кривой со стороны однофазной области до бесконечно большого значения внутри двухфазной области. Найдем соотношение, связывающее между собой величины $c_p^{\prime \text{ оф}}$ и $c_p^{\prime \prime \text{ оф}}$.

В соответствии с уравнением (7.209)

$$\frac{dh''}{dT} - \frac{dh'}{dT} = \frac{dr}{dT}.$$

Выражение для полной производной от энтальпии на линии насыщения по температуре в соответствии с (6.4) может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{dh_\sigma}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p^{\sigma \text{ оф}} + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T^{\sigma \text{ оф}} \frac{dp}{dT}, \quad (7.218)$$

откуда с учетом (5.106) и (5.11) имеем

$$\frac{dh_\sigma}{dT} = c_p^{\sigma \text{ оф}} + \left[v_\sigma - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (7.219)$$

Следовательно, мы можем записать

$$\frac{dh''}{dT} = c_p^{\prime \prime \text{ оф}} + \left[v'' - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\prime \prime \text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT} \quad (7.220)$$

и

$$\frac{dh'}{dT} = c_p^{\prime \text{ оф}} + \left[v' - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\prime \text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (7.221)$$

Подставляя полученные значения dh''/dT и dh'/dT в (7.209), получаем

$$c_p^{\prime \prime \text{ оф}} - c_p^{\prime \text{ оф}} = \frac{dr}{dT} - (v'' - v') \frac{dp}{dT} + T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\prime \prime \text{ оф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\prime \text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT}, \quad (7.222)$$

откуда

$$c_p^{\prime \prime \text{ оф}} - c_p^{\prime \text{ оф}} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\prime \prime \text{ оф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\prime \text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (7.223)$$

Это уравнение, связывающее между собой значения $c_p''^{\text{оф}}$ и $c_p'^{\text{оф}}$, носит название *уравнения Планка*. Оно позволяет согласовать между собой значения $c_p^{\sigma \text{ оф}}$, полученные в результате независимых измерений, а также по известному (например, измеренному в эксперименте) значению $c_p^{\sigma \text{ оф}}$ на одной из пограничных кривых рассчитать значение $c_p^{\sigma \text{ оф}}$ на другой пограничной кривой. Для этих целей уравнение Планка с успехом было использовано в случае воды и водяного пара.

Заметим, что уравнение Планка можно получить и другим путем — подставляя в уравнение (7.215) значения c_s' и c_s'' из уравнений (7.150) и (7.153).

Следует отметить также, что уравнение (7.129), записанное в виде

$$c_p^{\sigma \text{ оф}} = \frac{dh_{\sigma}}{dT} - \left[v_{\sigma} - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT}, \quad (7.224)$$

является очень удобным для практических расчетов теплоемкости на пограничных кривых.

Попутно отметим, что дифференциальные уравнения, рассматриваемые в настоящей главе и относящиеся к «простым» термодинамическим системам (т.е. системам, совершающим только работу расширения), могут быть обобщены и на случаи различных сложных систем. Так, в следующем параграфе будет рассмотрено соотношение, совершенно аналогичное уравнению Планка, — соотношение, связывающее между собой значения теплоемкостей сверхпроводника в сверхпроводящем и нормальном состоянии в точке фазового перехода в сверхпроводнике.

5. Уравнение связи между значениями теплоемкости c_v на пограничных кривых. Как уже отмечалось, при переходе через пограничную кривую изохорная теплоемкость изменяется от значения $c_v^{\sigma \text{ оф}}$ с однофазной стороны пограничной кривой до значения $c_v^{\sigma \text{ дф}}$ с ее двухфазной стороны. Соотношение, связывающее между собой значения $c_v^{\sigma \text{ дф}}$ на левой и правой пограничных кривых, $c_v''^{\text{дф}}$ и $c_v'^{\text{дф}}$, может быть получено следующим образом.

Дифференцируя (7.201) по температуре, получаем

$$\frac{du''}{dT} - \frac{du'}{dT} = T(v'' - v') \frac{d^2 p}{dT^2} + \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) \left(\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT} \right). \quad (7.225)$$

В соответствии с (6.4) для полных производных от внутренней энергии на пограничных кривых по температуре можем записать, учитывая (7.48):

$$\frac{du''}{dT} = c_v''^{\text{дф}} + \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) \frac{dv''}{dT} \quad (7.226)$$

и

$$\frac{du'}{dT} = c_v'^{\text{дф}} + \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) \frac{dv'}{dT} . \quad (7.227)$$

Подставляя эти значения в (7.225), имеем

$$c_v''^{\text{дф}} - c_v'^{\text{дф}} = T (v'' - v') \frac{d^2 p}{dT^2} . \quad (7.228)$$

Это соотношение может быть получено и другим путем. Известное термодинамическое уравнение (5.128)

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$$

с учетом (7.48) применительно к двухфазной области записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial c_v^{\text{дф}}}{\partial v} \right)_T = T \frac{d^2 p}{dT^2} ; \quad (7.229)$$

приравнивая между собой правые части этого уравнения и уравнения (7.189), получаем (7.228).

Из (7.228) очевидно, что для любого вещества всегда

$$c_v''^{\text{дф}} > c_v'^{\text{дф}} . \quad (7.230)$$

Сформулируем теперь соотношение, связывающее между собой значения c_v на правой и левой пограничных кривых с их однофазной стороны ($c_v'^{\text{оф}}$ и $c_v''^{\text{оф}}$). Это соотношение без труда может быть получено из (7.228), (7.84) и (7.86).

Из (7.84) и (7.86) следует, что

$$c_v'^{\text{оф}} = c_v'^{\text{дф}} + T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)'_{\text{оф}} \left(\frac{dv'}{dT} \right)^2 \quad (7.231)$$

и

$$c_v''^{\text{оф}} = c_v''^{\text{дф}} + T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)''_{\text{оф}} \left(\frac{dv''}{dT} \right)^2 . \quad (7.232)$$

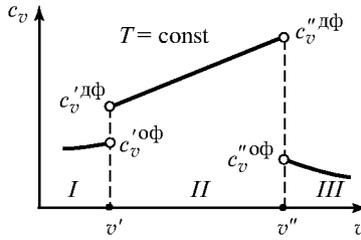


Рис. 7.5

Отсюда очевидно, что

$$c_v^{\text{оф}} - c_v^{\text{дф}} = T \left[(v'' - v') \frac{d^2 p}{dT^2} + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\text{оф}} \left(\frac{dv''}{dT} \right)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\text{дф}} \left(\frac{dv'}{dT} \right)^2 \right]. \quad (7.233)$$

Характер зависимости c_v от v на изотерме на границах и внутри двухфазной области показан на рис. 7.5, где I — жидкость, II — двухфазная область, III — пар.

Ясно, что все соотношения, связывающие между собой значения вторых производных от химического потенциала на левой и правой пограничных кривых с их однофазной стороны, структурно одинаковы — в общем виде они могут быть записаны следующим образом:

$$y^{\text{оф}} - y^{\text{дф}} = \Delta y^{\text{оф-дф}} + (y^{\text{дф}} - y^{\text{дф}}) + \Delta y^{\text{оф-дф}}, \quad (7.234)$$

где y — термодинамическая функция, являющаяся второй производной от потенциала, а $\Delta y^{\text{оф-дф}}$ — величина скачка этой функции при переходе через пограничную кривую из однофазной в двухфазную область.

6. Уравнение связи между значениями $(\partial v/\partial p)_s$ на пограничных кривых. Дифференцируя по давлению уравнение (7.198)

$$v'' - v' = \frac{r}{T} \frac{dT}{dp},$$

получаем

$$\frac{dv''}{dp} - \frac{dv'}{dp} = \frac{1}{T} \frac{dr}{dp} \frac{dT}{dp} + \frac{r}{T} \frac{d^2 T}{dp^2} - \frac{r}{T^2} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2. \quad (7.235)$$

Подставляя в полученное соотношение значения dv'/dp из (7.168) и dv''/dp из (7.169) и имея в виду, что разность

$$\frac{ds''}{dp} - \frac{ds'}{dp}$$

с учетом (7.199)

$$s'' - s' = \frac{r}{T}$$

можно записать в виде

$$\frac{ds''}{dp} - \frac{ds'}{dp} = \frac{1}{T} \frac{dr}{dp} - \frac{r}{T^2} \frac{dT}{dp}, \quad (7.236)$$

получаем из (7.235)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{дф}} = \frac{r}{T} \frac{d^2 T}{dp^2}. \quad (7.237)$$

Это уравнение связывает между собой величины $(\partial v/\partial p)_s$ на левой и правой пограничных кривых со стороны двухфазной области. Поскольку на кривой насыщения, как видно из характера p, T -диаграммы,

$$\frac{d^2 T}{dp^2} < 0 \quad (7.238)$$

и поскольку, как известно, всегда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s < 0,$$

то, следовательно, по абсолютной величине всегда

$$\left| \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{дф}} \right| > \left| \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{дф}} \right|. \quad (7.239)$$

Уравнение, связывающее между собой значения $(\partial v/\partial p)_s''_{\text{дф}}$ и $(\partial v/\partial p)_s'_{\text{дф}}$, может быть представлено и в ином виде. Из (7.174) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{дф}} = -\frac{c_v'_{\text{дф}}}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \quad (7.240)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{дф}} = -\frac{c_v''_{\text{дф}}}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (7.241)$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{дф}} = -\frac{c_v''_{\text{дф}} - c_v'_{\text{дф}}}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2; \quad (7.242)$$

с учетом (7.228) получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{дф}} = -(v'' - v') \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \frac{d^2 p}{dT^2}. \quad (7.243)$$

Уравнения (7.237) и (7.242), разумеется, взаимопреобразуемы. Это нетрудно показать, если воспользоваться соотношением (7.11)

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = -\left(\frac{dp}{dT}\right)^3 \frac{d^2 T}{dp^2}.$$

Далее, уравнение, связывающее между собой значения $(\partial v/\partial p)_s$ на левой и правой пограничных кривых с их однофазной стороны, получаем следующим образом.

Из (7.95) и (7.96) следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{дф}} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{оф}} - \frac{c'_s}{T c'_p \text{оф}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \quad (7.244)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{дф}} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{оф}} - \frac{c''_s}{T c''_p \text{оф}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (7.245)$$

Подставляя эти значения $(\partial v/\partial p)'_{\text{дф}}$ и $(\partial v/\partial p)''_{\text{дф}}$ в (7.237), получаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{оф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{оф}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{c''_s{}^2}{c''_p \text{оф}} - \frac{c'_s{}^2}{c'_p \text{оф}} \right) \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 + r \frac{dT}{dp^2} \right]. \quad (7.246)$$

С учетом (7.11) это соотношение можно записать в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)''_{\text{оф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)'_{\text{оф}} = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \left[\frac{c''_s{}^2}{c''_p \text{оф}} - \frac{c'_s{}^2}{c'_p \text{оф}} - T(v'' - v') \frac{d^2 p}{dT^2} \right]. \quad (7.247)$$

Эти уравнения устанавливают связь между значениями $(\partial v/\partial p)_s$ на левой и правой пограничных кривых со стороны однофазной области.

Характер зависимости $(\partial v/\partial p)_s$ от v на изотерме на границах и внутри двухфазной области показан на рис. 7.6 (обозначения те же, что и на рис. 7.5).

7. Уравнение связи между значениями показателя изэнтропы на пограничных кривых. Учитывая (7.100)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\frac{v}{kp},$$

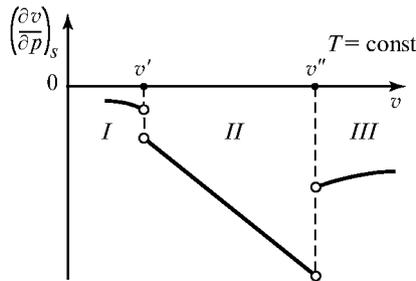


Рис. 7.6

получаем из (7.237)

$$\frac{v''}{k''_{\text{дф}}} - \frac{v'}{k'_{\text{дф}}} = -\frac{rp}{T} \frac{dT^2}{dp^2}; \quad (7.248)$$

если же воспользоваться уравнением (7.242), то это соотношение можно представить в следующем виде:

$$\frac{v''}{k''_{\text{дф}}} - \frac{v'}{k'_{\text{дф}}} = p(v'' - v') \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \frac{d^2p}{dT^2}. \quad (7.249)$$

Эти соотношения связывают значения показателя изоэнтропии на левой и правой пограничных кривых со стороны двухфазной области.

Далее, из (7.246) следует, что

$$\frac{v''}{k''_{\text{оф}}} - \frac{v'}{k'_{\text{оф}}} = \frac{p}{T} \left[\left(\frac{c_s'^2}{c_p'_{\text{оф}}} - \frac{c_s''^2}{c_p''_{\text{оф}}} \right) \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 - r \frac{dT^2}{dp^2} \right]; \quad (7.250)$$

аналогичным образом из (7.247) получаем

$$\frac{v''}{k''_{\text{оф}}} - \frac{v'}{k'_{\text{оф}}} = \frac{p}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \left[\frac{c_s'^2}{c_p'_{\text{оф}}} - \frac{c_s''^2}{c_p''_{\text{оф}}} + T(v'' - v') \frac{d^2p}{dT^2} \right]. \quad (7.251)$$

Таковы соотношения, показывающие, как связаны значения на левой и правой пограничных кривых со стороны однофазной области.

8. Уравнения связи между значениями скорости звука на пограничных кривых. Имея в виду, что согласно (7.103)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\left(\frac{v}{a}\right)^2,$$

из (7.237) находим

$$\left(\frac{v''}{a''_{\text{дф}}}\right)^2 - \left(\frac{v'}{a'_{\text{дф}}}\right)^2 = -\frac{r}{T} \frac{dT^2}{dp^2}. \quad (7.252)$$

Аналогичным образом из (7.243) следует, что

$$\left(\frac{v''}{a''_{\text{дф}}}\right)^2 - \left(\frac{v'}{a'_{\text{дф}}}\right)^2 = (v'' - v') \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \frac{d^2p}{dT^2}. \quad (7.253)$$

Эти соотношения связывают между собой значения скорости звука на левой и правой пограничных кривых со стороны двухфазной области.

Уравнение связи между $a'_{\text{дф}}$ и $a''_{\text{дф}}$ можно получить и, так сказать, в «явном» виде — в виде разности не величин, обратных $(a^{\sigma_{\text{дф}}})^2$, а непосредственно в виде

разности квадратов значений скорости звука $a^{\sigma \text{дф}}$ на пограничных кривых: замена в очевидном из (7.103) соотношении

$$a^2 = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \quad (7.254)$$

значения производной с помощью соотношения (7.173), получаем

$$(a''^{\text{дф}})^2 - (a'^{\text{дф}})^2 = T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 \left(\frac{v''^2}{c_v''^{\text{дф}}} - \frac{v'^2}{c_v'^{\text{дф}}} \right). \quad (7.255)$$

Из этого соотношения очевидно, что всегда

$$a''^{\text{дф}} > a'^{\text{дф}}. \quad (7.256)$$

Далее, из (7.246) и (7.247) получаем соответственно

$$\left(\frac{v''}{a''^{\text{оф}}} \right)^2 - \left(\frac{v'}{a'^{\text{оф}}} \right)^2 = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{c_s'^2}{c_p'^{\text{оф}}} - \frac{c_s''^2}{c_p''^{\text{оф}}} \right) \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 - r \frac{d^2 T}{dp^2} \right] \quad (7.257)$$

и

$$\left(\frac{v''}{a''^{\text{оф}}} \right)^2 - \left(\frac{v'}{a'^{\text{оф}}} \right)^2 = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 \left[\frac{c_s'^2}{c_p'^{\text{оф}}} - \frac{c_s''^2}{c_p''^{\text{оф}}} + T(v'' - v') \frac{d^2 p}{dT^2} \right]. \quad (7.258)$$

Эти соотношения устанавливают связь между величинами скорости звука на левой и правой пограничных кривых со стороны однофазной области.

9. Уравнение связи между значениями коэффициента Джоуля—Томсона μ на пограничных кривых. Ранее было показано [уравнения (7.109), (7.110)], что всюду в двухфазной области величина коэффициента Джоуля—Томсона μ одинакова и равна

$$\mu^{\text{дф}} = \mu'^{\text{дф}} = \mu''^{\text{дф}} = \frac{dT}{dp}.$$

Учитывая это обстоятельство, нетрудно получить из уравнений (7.111) и (7.112)

$$\mu''^{\text{оф}} - \mu'^{\text{оф}} = \frac{1}{c_p'^{\text{оф}}} \frac{dh'}{dp} - \frac{1}{c_p''^{\text{оф}}} \frac{dh''}{dp}. \quad (7.259)$$

Используя (2.8) и (7.109), это соотношение можно представить и в ином виде:

$$\frac{\mu''^{\text{оф}} - \mu'^{\text{оф}}}{\mu^{\text{дф}}} = \frac{1}{c_p'^{\text{оф}}} \frac{dh'}{dT} - \frac{1}{c_p''^{\text{оф}}} \frac{dh''}{dT}. \quad (7.260)$$

Так связаны между собой значения μ на левой и правой пограничных кривых со стороны однофазной области.

10. Таковы соотношения, связывающие значения основных термодинамических величин левой и правой пограничных кривых. Очевидно, что

методами, аналогичными использованным выше, можно получить уравнения связи для любых термодинамических величин.

Соотношения этого типа весьма полезны для использования в тех случаях, когда независимо друг от друга получены значения какой-либо термодинамической величины на левой и на правой пограничных кривых и нужно проверить, насколько эти значения термодинамически увязаны между собой. Эти соотношения оказываются также полезными в случаях, когда известны значения термодинамической величины на одной из пограничных кривых (обычно со стороны жидкой фазы) и требуется вычислить значения этой величины на другой пограничной кривой.

7.9. Уравнения фазовых переходов второго рода

1. В 1933 г. П. Эренфестом было введено представление о так называемых *фазовых переходах второго рода*.

Обычный фазовый переход (по классификации Эренфеста — фазовый переход первого рода) характеризуется, как отмечалось в § 7.1, тем, что в точке перехода претерпевают разрыв первые производные от химического потенциала:

$$v = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T \quad \text{и} \quad s = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p ;$$

величины v и s изменяются скачком от значения в одной из сосуществующих фаз $v^{(1)}$ и $s^{(1)}$ до значения в другой фазе $v^{(2)}$ и $s^{(2)}$.

Фазовым переходом второго рода Эренфест назвал такой переход, при котором первые производные от химического потенциала в точке перехода непрерывны, т.е.

$$v^{(1)} = v^{(2)} \tag{7.261}$$

и

$$s^{(1)} = s^{(2)}, \tag{7.262}$$

а скачком меняются лишь вторые производные от потенциала:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_p, \tag{7.263}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2} \right)_T, \tag{7.264}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p} \tag{7.265}$$

и другие.

Рассмотрение физической сущности вопроса о фазовых переходах второго рода выходит за пределы настоящей книги. Нас интересует здесь лишь вопрос о дифференциальных соотношениях, связывающих между собой значения вторых производных от химического потенциала для сосуществующих фаз в точках фазового перехода второго рода. Иными словами, нужно получить уравнения, определяющие величину скачка термодинамических величин на линии фазового перехода второго рода.

Понятно, что в p, T -диаграмме в случае фазового перехода второго рода, как и в случае обычного фазового перехода, области существования двух фаз будут разделяться кривой фазового перехода. Что же касается диаграмм p, v ; T, v ; T, s и p, s , то применительно к случаю фазового перехода второго рода области существования двух фаз будут разделяться не двухфазной областью, как при обычном фазовом переходе, а кривой фазового перехода — ведь значения v и s в точке перехода второго рода меняются непрерывно.

Далее важно подчеркнуть следующее. С точки зрения формального математического описания скачка второй производной от химического потенциала переход из одной фазы в другую через кривую фазового перехода второго рода в диаграммах p, v ; T, v ; T, s и p, s эквивалентен переходу из однофазной области в двухфазную область через пограничную кривую (левую и правую) при фазовом переходе первого рода. В самом деле, и в том, и в другом случае вторые производные от потенциала изменяются скачком. Отсюда очевидно, что соотношения, описывающие величины скачков этих величин, будут структурно одинаковыми и для пограничных кривых в случае обычного фазового перехода, и для кривых фазового перехода второго рода.

2. Итак, на кривой фазового перехода второго рода претерпевают скачок следующие величины вторых производных от химического потенциала:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}, \quad (7.266)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (7.267)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T, \quad (7.268)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p\right]_v = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = -\frac{c_v}{T}, \quad (7.269)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T\right]_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s, \quad (7.270)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right) \right]_s = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s = - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v, \quad (7.271)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right) \right]_T = - \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad (7.272)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) \right]_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s, \quad (7.273)$$

а также, разумеется, и обратные им величины.

Уравнения, определяющие величину скачков всех этих величин, получены нами ранее, в гл. 6, — это уравнения (6.11), (6.13), (6.15), (6.16), (6.18), (6.20), (6.21), (6.23), (6.25), (6.26), (6.28), (6.30), (6.33)—(6.37) и (6.38)—(6.43), если переход происходит в пространстве p, v, T , или уравнения (6.44)—(6.66), если переход происходит в пространстве ξ, w, T .

Из этих уравнений можно получить и группу соотношений, играющих для фазовых переходов второго рода ту же роль, что уравнение Клапейрона—Клаузиуса для обычных фазовых переходов, — соотношений, определяющих наклон кривой фазового перехода второго рода в диаграммах p, T ; p, v ; T, v ; p, s ; T, s ; v, s .

Из (6.31) и (6.32) следует, что¹

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{(1)} \right]} = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{(1)}}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T^{(1)}}; \quad (7.274)$$

это уравнение носит название *уравнения Эренфеста*. Аналогичным образом из (6.15) и (6.21)

$$\frac{dp}{dv} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{(1)}}{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s^{(1)}} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{(1)}}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{(1)}}, \quad (7.275)$$

из (6.13) и (6.26)

$$\frac{dT}{dv} = - \frac{T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{(2)} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{(1)} \right]}{c_v^{(2)} - c_v^{(1)}} = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{(1)}}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{(2)} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{(1)}}, \quad (7.276)$$

¹ Индексы (1) и (2) относятся соответственно к первой и второй фазам, сосуществующим в точке перехода второго рода.

из (6.20) и (6.23)

$$\frac{dp}{ds} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{(1)}}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{(1)}} = - \frac{T \left[\left(\frac{1}{c_p}\right)^{(2)} - \left(\frac{1}{c_p}\right)^{(1)} \right]}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{(1)}}, \quad (7.277)$$

из (6.18) и (6.28)

$$\frac{dT}{ds} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v^{(1)}}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{(1)}} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{(1)}}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{(1)}} \quad (7.278)$$

и, наконец, из (6.25) и (6.30)

$$\frac{dv}{ds} = - \frac{T \left[\left(\frac{1}{c_v}\right)^{(2)} - \left(\frac{1}{c_v}\right)^{(1)} \right]}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{(1)}} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{(1)}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{(1)}}. \quad (7.279)$$

Уравнения, определяющие наклон кривой фазового перехода второго рода в диаграммах p, T ; T, v ; p, s и v, s , могут быть получены и из соотношений (6.38)—(6.41):

$$\frac{dp}{dT} = \sqrt{- \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(1)} \right]}}, \quad (7.280)$$

$$\frac{dv}{dT} = \sqrt{\frac{c_v^{(2)} - c_v^{(1)}}{T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(1)} \right]}}, \quad (7.281)$$

$$\frac{dp}{ds} = \sqrt{\frac{T \left[\left(\frac{1}{c_p}\right)^{(2)} - \left(\frac{1}{c_p}\right)^{(1)} \right]}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{(1)}}}, \quad (7.282)$$

и

$$\frac{dv}{ds} = \sqrt{- \frac{T \left[\left(\frac{1}{c_v}\right)^{(2)} - \left(\frac{1}{c_v}\right)^{(1)} \right]}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{(1)}}}. \quad (7.283)$$

Аналогичным путем для случая, когда фазовый переход второго рода имеет место в пространстве ξ, w, T , получаем соотношения, определяющие наклон кривой перехода в диаграммах $\xi, T; \xi, w; T, w; \xi, s; T, s; w, s$.

Получаем из (6.44) и (6.47)

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{c_{\xi}^{(2)} - c_{\xi}^{(1)}}{T \left[\left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_{\xi}^{(2)} - \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_{\xi}^{(1)} \right]} = - \frac{\left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_{\xi}^{(2)} - \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_{\xi}^{(1)}}{\left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_T^{(1)}}, \quad (7.284)$$

из (6.46) и (6.50)

$$\frac{d\xi}{dw} = \frac{\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s^{(1)}}{\left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s^{(1)}} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_{\xi}^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_{\xi}^{(1)}}{\left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w^{(1)}}, \quad (7.285)$$

из (6.45) и (6.53)

$$\frac{dT}{dw} = - \frac{T \left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_w^{(2)} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_w^{(1)} \right]}{c_w^{(2)} - c_w^{(1)}} = - \frac{\left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T^{(1)}}{\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_w^{(2)} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_w^{(1)}}, \quad (7.286)$$

из (6.49) и (6.51)

$$\frac{d\xi}{ds} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_s^{(1)}}{\left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_s^{(1)}} = - \frac{T \left[\left(\frac{1}{c_{\xi}} \right)^{(2)} - \left(\frac{1}{c_{\xi}} \right)^{(1)} \right]}{\left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_s^{(1)}}, \quad (7.287)$$

из (6.48) и (6.54)

$$\frac{dT}{ds} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w^{(1)}}{\left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s^{(1)}} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_{\xi}^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_{\xi}^{(1)}}{\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s^{(1)}}, \quad (7.288)$$

из (6.52) и (6.55)

$$\frac{dw}{ds} = - \frac{T \left[\left(\frac{1}{c_w} \right)^{(2)} - \left(\frac{1}{c_w} \right)^{(1)} \right]}{\left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s^{(1)}} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s^{(1)}}{\left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s^{(1)}}. \quad (7.289)$$

Соответственно из уравнений (6.61) — (6.64) получаем

$$\frac{d\xi}{dT} = \sqrt{-\frac{c_{\xi}^{(2)} - c_{\xi}^{(1)}}{T \left[\left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_T^{(1)} \right]}}, \quad (7.290)$$

$$\frac{dw}{dT} = \sqrt{\frac{c_w^{(2)} - c_w^{(1)}}{T \left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T^{(1)} \right]}}, \quad (7.291)$$

$$\frac{d\xi}{ds} = \frac{T \left[\left(\frac{1}{c_{\xi}} \right)^{(2)} - \left(\frac{1}{c_{\xi}} \right)^{(1)} \right]}{\sqrt{\left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_s^{(1)}}} \quad (7.292)$$

и

$$\frac{dw}{ds} = \frac{T \left[\left(\frac{1}{c_w} \right)^{(2)} - \left(\frac{1}{c_w} \right)^{(1)} \right]}{\sqrt{\left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s^{(2)} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s^{(1)}}}. \quad (7.293)$$

Таковы соотношения, определяющие основные закономерности фазовых переходов второго рода.

3. Проиллюстрируем применение этих соотношений на примере фазового перехода второго рода в сверхпроводнике при отсутствии внешнего магнитного поля.

Из уравнения (7.31) следует, что теплота фазового перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние равна

$$q = -\frac{TH_{\kappa}v_c}{4\pi} \frac{dH_{\kappa}}{dT}. \quad (7.294)$$

Отсюда очевидно, что при $H_{\kappa} = 0$ (т.е. при $T = T_{\kappa}$) теплота фазового перехода q обращается в нуль (как показывает опыт, величина dH_{κ}/dT при любых температурах сохраняет конечное значение). Следовательно, обычный фазовый переход, имеющий место в сверхпроводнике, в отсутствие внешнего магнитного поля вырождается в фазовый переход второго рода. Таким образом, на кривой фазового перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние точка $H_{\kappa} = 0$ является особой точкой.

Уравнения, описывающие этот фазовый переход второго рода, могут быть получены из (6.44)—(6.66), если в этих соотношениях принять $\xi = -H$, $w = j$.

В частности, уравнение (6.61) для величины скачка теплоемкости при постоянной обобщенной силе, c_H , применительно к рассматриваемому случаю записывается следующим образом:

$$c_H^c - c_H^n = -T \left[\left(\frac{\partial j_c}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial j_n}{\partial H} \right)_T \right] \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 \quad (7.295)$$

(напомним, что индексы «с» и «н» относятся соответственно к сверхпроводящему и нормальному состояниям сверхпроводника). Имея в виду, что в соответствии с (7.30)

$$j_c = -\frac{v_c H}{4\pi}$$

и что, как отмечено в § 7.2, j_n практически равно нулю:

$$j_n = 0, \quad (7.296)$$

получаем

$$\left(\frac{\partial j_c}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi} \left[\left(\frac{\partial v_c}{\partial H} \right)_T H + v_c \right] \quad (7.297)$$

и

$$\left(\frac{\partial j_n}{\partial H} \right)_T = 0. \quad (7.298)$$

Эксперимент показывает, что изменение удельного объема с изменением напряженности внешнего магнитного поля (так называемая магнитоотрицция) у сверхпроводников в сверхпроводящем состоянии практически отсутствует; иными словами,

$$\left(\frac{\partial v_c}{\partial H} \right)_T = 0. \quad (7.299)$$

С учетом (7.297) — (7.299) получаем из (7.295)

$$c_H^c - c_H^n = \frac{v_c T}{4\pi} \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2. \quad (7.300)$$

Это уравнение, определяющее величину скачка теплоемкости c_H в случае фазового перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние в отсутствие внешнего магнитного поля, носит название формулы Рутгерса. Из этого соотношения очевидно, что поскольку его правая часть всегда положительна, то при рассматриваемом фазовом переходе второго рода из сверхпроводящего в нормальное состояние теплоемкость c_H уменьшается скачком.

Глава 8

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ОПИСАНИЯ

8.1. Термодинамические соотношения для критической точки

1. Как известно, в термодинамике критической точкой называется точка на линии насыщения, в которой исчезает различие между жидкой и газовой фазами. Критическая точка является конечной точкой линии фазового перехода «жидкость — пар», начинающейся в тройной точке. Термодинамические параметры критической точки будем в дальнейшем обозначать $p_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$, $v_{\text{кр}}$ и т.д.

В соответствии со сказанным в критической точке

$$v'' - v' = 0 \quad (8.1)$$

и, следовательно,

$$v'' = v' = v_{\text{кр}}. \quad (8.2)$$

В критической точке обращается в нуль и теплота парообразования r . Это очевидно, в частности, из уравнения Клапейрона—Клаузиуса (7.198). Если записать (7.198) в виде

$$r = T(v'' - v') \frac{dp}{dT}, \quad (8.3)$$

то, имея в виду, что величина dp/dT не может быть бесконечно большой, получаем отсюда с учетом (8.1), что в критической точке

$$r = 0. \quad (8.4)$$

Далее, из эксперимента хорошо известно, что в p, v -диаграмме критическая изотерма ($T_{\text{кр}} = \text{const}$) имеет в критической точке горизонтальную касательную и перегиб и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\text{кр}} = 0, \quad (8.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T^{\text{кр}} = 0. \quad (8.6)$$

Аналогичным образом экспериментальные данные показывают, что в критической точке имеют горизонтальную касательную с перегибом: изобара в T, v -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\text{кр}} = 0 \quad (8.7)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p^{\text{кр}} = 0; \quad (8.8)$$

изотерма в p, s -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^{\text{кр}} = 0 \quad (8.9)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_T^{\text{кр}} = 0; \quad (8.10)$$

изобара в T, s -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{\text{кр}} = 0 \quad (8.11)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_p^{\text{кр}} = 0; \quad (8.12)$$

изобара в T, h -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_p^{\text{кр}} = 0 \quad (8.13)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial h^2}\right)_p^{\text{кр}} = 0; \quad (8.14)$$

изотерма в p, h -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T^{\text{кр}} = 0 \quad (8.15)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial h^2}\right)_T^{\text{кр}} = 0. \quad (8.16)$$

Из (8.11) с учетом (5.100), или, что то же самое, из (8.13) с учетом (5.106), следует, что

$$c_p^{\text{кр}} = \infty. \quad (8.17)$$

Что же касается величины производной от давления на линии насыщения по температуре в критической точке $(dp/dT)_{\text{кр}}$ и величины производной от давления по температуре на изохоре $v = v_{\text{кр}}$ в критической точке $(\partial p/\partial T)_v^{\text{кр}}$,

то важно отметить, что эти величины имеют конечное значение; это ясно и по физическому смыслу указанных величин.

Характер соответствующих кривых в диаграммах состояния в районе критической точки схематически показан на рис. 8.1.

Следует заметить, что уравнения (8.7)—(8.17) не являются отражением различных, независимых друг от друга свойств вещества в критической точке. Все эти соотношения в конечном итоге описывают один и тот же экспериментальный факт — наличие в p, v -диаграмме у критической изотермы горизонтальной касательной и перегиба в критической точке; тем самым уравнения (8.7)—(8.17) могут быть получены из уравнений (8.5) и (8.6).

Проиллюстрируем это утверждение одним примером — покажем, как из (8.5) и (8.6) можно получить, например, (8.7) и (8.8). Из уравнения (2.68) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (8.18)$$

Поскольку, как отмечено выше, величина $(\partial p/\partial T)_v^{\text{KP}}$ имеет конечное значение, то с учетом (8.5) отсюда следует (8.7).

Далее определим значение $(\partial^2 T/\partial v^2)_p$. Дифференцируя (8.18) по v при $p = \text{const}$, получаем

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p = -\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_p. \quad (8.19)$$

В соответствии с (2.71) можно записать, что

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_T + \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad (8.20)$$

или, что то же самое,

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T + \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p. \quad (8.21)$$

С учетом (8.21) получаем из (8.19)

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p = -\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T + \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right]. \quad (8.22)$$

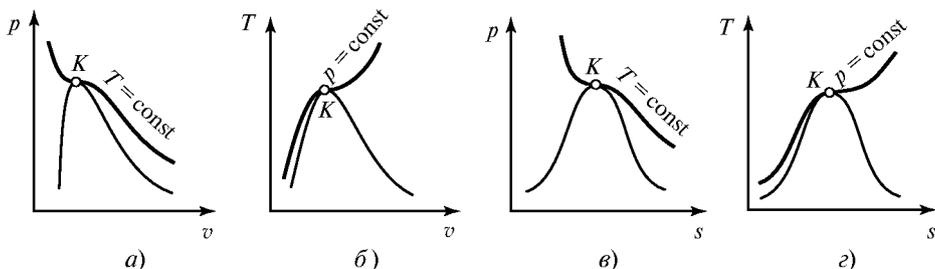


Рис. 8.1

Анализ экспериментальных p , v , T -данных для окологривической области однозначно показывает, что величины $(\partial^2 T / \partial p \partial v)^{кр}$ и $(\partial^2 p / \partial T \partial v)^{кр}$ не равны бесконечности¹. Учитывая это обстоятельство и имея в виду (8.5)—(8.7), получаем из (8.22) соотношение (8.8).

Аналогичным образом из уравнения Максвелла (4.4а) с учетом (8.7) получаем соотношение (8.9) и т.д.

2. Экспериментальные данные показывают (см. рис. 8.1, б), что в критической точке полная производная от удельного объема на линии насыщения по температуре dv_{σ} / dT приобретает бесконечно большое значение. При этом очевидно, что

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{кр}} \frac{dv'}{dT} = \infty, \quad (8.23)$$

а

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{кр}} \frac{dv''}{dT} = -\infty. \quad (8.24)$$

Поскольку в соответствии с (2.8)

$$\frac{dv}{dp} = \frac{dv}{dT} \frac{dT}{dp}, \quad (8.25)$$

а, как уже отмечено, в критической точке величина dT/dp имеет конечное значение, то с учетом (8.23) и (8.24) отсюда следуют соотношения для dv'/dp и dv''/dp , аналогичные (8.23) и (8.24).

Аналогичным образом в критической точке обращается в бесконечность величина ds_{σ} / dT , причем (см. рис. 8.1, в)

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{кр}} \frac{ds'}{dT} = \infty, \quad (8.26)$$

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{кр}} \frac{ds''}{dT} = -\infty. \quad (8.27)$$

С учетом (7.18) отсюда следует, что

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{кр}} c'_s = \infty, \quad (8.28)$$

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{кр}} c''_s = -\infty. \quad (8.29)$$

Так как

$$\frac{ds}{dp} = \frac{ds}{dT} \frac{dT}{dp}, \quad (8.30)$$

¹ Дискутируется вопрос о том, равны ли эти величины нулю или же они отличны от нуля, но однозначно ясно, что в бесконечность они обращаться не могут.

то с учетом сделанных выше замечаний отсюда очевидны соотношения для ds'/dp и ds''/dp , аналогичные (8.26) и (8.27). Точно так же обстоит дело с производными dh_σ/dT , du_σ/dT , df_σ/dT в критической точке.

Из приведенных соотношений, разумеется, ясно (см. также рис. 8.1), что

$$\left(\frac{dT}{dv_\sigma}\right)_{\text{кр}} = 0, \quad (8.31)$$

$$\left(\frac{dT}{ds_\sigma}\right)_{\text{кр}} = 0, \quad (8.32)$$

$$\left(\frac{dp}{dv_\sigma}\right)_{\text{кр}} = 0, \quad (8.33)$$

$$\left(\frac{dp}{ds_\sigma}\right)_{\text{кр}} = 0. \quad (8.34)$$

Интересен и чрезвычайно важен вопрос о кривизне пограничной кривой в критической точке, т.е. о том, каковы значения вторых производных $(d^2T/dv^2)_{\text{кр}}$, $(d^2T/ds^2)_{\text{кр}}$ и т.д. Экспериментальные данные (см. рис. 8.1) свидетельствуют, на первый взгляд, в пользу того, что величины этих производных в критической точке конечны и отрицательны. Однако существуют аргументы и в пользу того, что $(d^2T/dv^2)_{\text{кр}}$, $(d^2T/ds^2)_{\text{кр}}$ и другие аналогичные величины равны нулю. Надо сказать, что по причинам, которые будут рассмотрены ниже, в § 8.2, этот вопрос не поддается однозначному разрешению.

3. Экспериментальные данные показывают, что в критической точке линия насыщения в p, T -диаграмме гладко, без излома сопрягается с критической изохорой ($v_{\text{кр}} = \text{const}$) (рис. 8.2). Это означает, что

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_{\text{кр}}}^\sigma. \quad (8.35)$$

Это соотношение называется *уравнением* (или *правилом*) *Планка—Гиббса*.

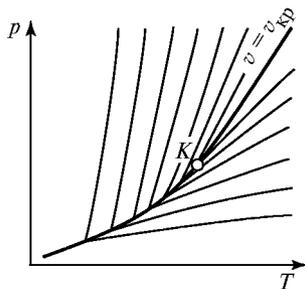


Рис. 8.2

Следует подчеркнуть, что многочисленные экспериментальные данные для огромного количества веществ не оставляют ни малейших сомнений в справедливости уравнения (8.35). Рассмотрим аналитический вывод этого уравнения.

В соответствии с (2.81) можно, разумеется, записать

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^\sigma + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^\sigma \frac{dv_\sigma}{dT}. \quad (8.36)$$

Из (8.5) и (8.23)—(8.24) очевидно, что применительно к критической точке во втором слагаемом правой части уравнения (8.36) появляется неопределенность вида $0 \cdot \infty$. Попытаемся раскрыть эту неопределенность по правилу Лопиталя. Для этого перепишем (8.36) в виде

$$\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^\sigma = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^\sigma}{\frac{dT}{dv_\sigma}} \quad (8.37)$$

и возьмем производные от числителя и знаменателя правой части этого соотношения. Особенность этой операции состоит в том, что в числителе фигурирует частная производная по v при $T = \text{const}$, а в знаменателе — полная производная по v вдоль линии насыщения; между тем очевидно, что в соответствии с правилом Лопиталя и от числителя, и от знаменателя нужно брать производную одного и того же вида. Поэтому возьмем и от числителя, и от знаменателя полную производную по v . Тогда из (8.37) следует, что

$$\lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^\sigma \right] = \lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{\frac{d}{dv_\sigma} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^\sigma}{\frac{d^2 T}{dv_\sigma^2}}. \quad (8.38)$$

Для величины, стоящей в числителе правой части уравнения (8.38), из (2.81) очевидно, что

$$\frac{d}{dv_\sigma} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^\sigma = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^\sigma \right]_T + \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^\sigma \right]_v \frac{dT}{dv_\sigma}, \quad (8.39)$$

или, что то же самое,

$$\frac{d}{dv_\sigma} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^\sigma = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^\sigma + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v}\right)^\sigma \frac{dT}{dv_\sigma}. \quad (8.40)$$

С учетом этого соотношения уравнение (8.38) запишется следующим образом:

$$\lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^\sigma \right] = \lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T^\sigma + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \right)^\sigma \frac{dT}{dv_\sigma}}{\frac{d^2 T}{dv_\sigma^2}}. \quad (8.41)$$

Учитывая (8.6), (8.31) и имея в виду сделанные ранее замечания о том, что $(\partial^2 p / \partial T \partial v)^{\text{кр}}$ не обращается в бесконечность, а величина $(d^2 T / dv^2)_{\text{кр}}$ отлична от нуля, получаем из (8.41) уравнение Планка—Гиббса (8.35).

Следует заметить, что приведенный вывод справедлив постольку, поскольку справедливо утверждение о том, что $(d^2 T / dv^2)_{\text{кр}} \neq 0$. В противном случае в правой части (8.41) появляется нераскрываемая неопределенность вида 0/0. Впрочем, сам по себе факт блестящего экспериментального подтверждения справедливости уравнения Планка—Гиббса (8.35) можно, если угодно, рассматривать как аргумент в пользу того, что $(d^2 T / dv^2)_{\text{кр}} \neq 0$. Тем не менее приведенный вывод уравнения Планка—Гиббса все-таки нельзя считать строгим из-за неполной ясности вопроса о значении $(d^2 T / dv^2)_{\text{кр}}$.

4. Уравнение Планка—Гиббса может быть обобщено и на калорические поверхности состояния. Методом, аналогичным изложенному выше, можно показать, что

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_u^{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_h^{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_f^{\text{кр}}; \quad (8.42)$$

это соотношение показывает, что в критической точке линии $s = \text{const}$, $u = \text{const}$, $h = \text{const}$, $f = \text{const}$, так же как и критическая изохора, имеют общую касательную с линией насыщения.

Эти соотношения великолепно подтверждаются опытными данными (рис. 8.3). Заметим, что для вывода и этих соотношений должны быть сделаны те же оговорки о величине кривизны пограничной кривой в критической точке, что и в случае вывода уравнения (8.35).

5. Как показывают экспериментальные данные по p , v , T -зависимости, критическая изохора вблизи критической точки является практически прямой линией. Это подтверждается и экспериментальными данными по теплоемкости c_v : значения c_v на околочитических изотермах в c_v , v -диаграмме проходят через максимум при $v = v_{\text{кр}}$ (рис. 8.4 иллюстрирует это явление на примере опытных данных для воды); следовательно, в околочитической области

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = 0, \quad (8.43)$$

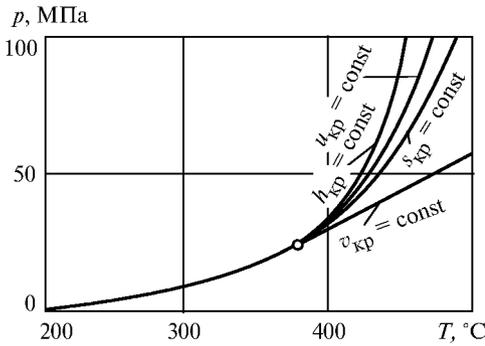


Рис. 8.3

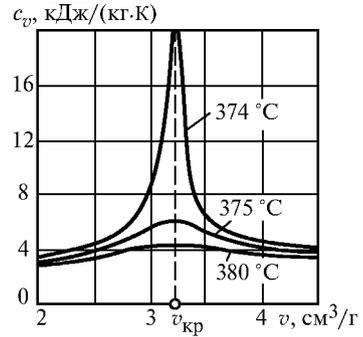


Рис. 8.4

а поскольку в соответствии с (5.128)

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v, \quad (8.44)$$

то отсюда следует, что вблизи критической точки на изохоре $v = v_{кр}$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0. \quad (8.45)$$

(С повышением температуры критическая изохора искривляется.)

6. Следует отметить также, что уравнение (5.165)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2$$

применительно к критической точке с учетом (8.5) и (8.35) приобретает следующий вид:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{кр} = - \frac{T_{кр}}{c_v^{кр}} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{кр}^2. \quad (8.46)$$

7. К настоящему времени термодинамические особенности поведения чистых веществ в критической точке изучены крайне недостаточно. При этом в сущности о критической точке нам известно очень немногое. Как отмечено выше, твердо установленными на опыте можно считать такие факты, как равенство нулю первых и вторых производных от давления по объему или по энтропии при $T = \text{const}$ и от температуры по объему или по энтропии при $p = \text{const}$, бесконечно большое значение теплоемкости c_p в критической точке, гладкое сопряжение линии насыщения и критической изохоры (правило Планка—Гиббса). Этим скудным перечнем, пожалуй, и исчерпываются те достоверные факты, которыми мы располагаем при термодинамическом рассмотрении критической точки чистого вещества.

Гораздо обширнее список вопросов, на которые до сих пор не получено однозначных ответов:

— равны нулю или отличны от нуля значения производных $(\partial^3 p / \partial v^3)_T^{\text{кр}}$, $(\partial^4 p / \partial v^4)_T^{\text{кр}}$ и др.?

— равно нулю или отлично от нуля значение смешанной производной $(\partial^2 p / \partial T \partial v)^{\text{кр}}$?

— скачком или непрерывно меняются при переходе через критическую точку такие величины, как теплоемкость c_v , скорость звука a и др.?

— каков характер кривизны пограничной кривой в критической точке, т.е. отличны ли от нуля значения вторых производных $(d^2 T / dv^2)_{\text{кр}}$, $(d^2 T / ds^2)_{\text{кр}}$ и других, и чему равна в критической точке кривизна линии насыщения в p , T -диаграмме, т.е. равно ли нулю или отлично от нуля значение $(d^2 p / dT^2)_{\text{кр}}$?

— наконец, все еще дискутируется вопрос о том, конечна или бесконечно велика теплоемкость c_v в критической точке; в настоящее время превалирующим является утверждение о бесконечно большой величине $c_v^{\text{кр}}$ (хотя, по мнению некоторых авторов, аргументы в пользу этого утверждения вряд ли можно считать абсолютно бесспорными). И соответственно [см. уравнение (8.46) с учетом (5.191)] отлична от нуля или равна нулю скорость звука в критической точке?

Вопреки категорическим утверждениям некоторых авторов, детальный анализ показывает, что однозначных ответов на эти и ряд других смежных вопросов до сих пор не получено.

Читатель, вероятно, обратил внимание на то обстоятельство, что в этом параграфе, с одной стороны, часто повторяются обороты речи типа «как показывают экспериментальные данные», а с другой стороны, практически не используется аппарат дифференциальных уравнений термодинамики. При этом важно отчетливо представлять себе, что практически все соотношения, приведенные в этом параграфе, — это не более чем простая констатация экспериментальных данных. А те немногие соотношения, вывод которых приведен в этом параграфе, либо небыстречны с точки зрения строгости их вывода [например, уравнение Планка—Гиббса — из-за того, что не известно точно, отлична ли от нуля величина $(d^2 T / dv^2)_{\text{кр}}$], либо бесплодны с позиций анализа критической точки [уравнение (8.46) из-за небыстречности наших знаний о величине $c_v^{\text{кр}}$]. Скудость тех средств, которыми мы располагаем для анализа критической точки, особенно разительна на фоне, например, богатейшего спектра термодинамических соотношений, используемых для анализа поведения вещества на границах и внутри двухфазной области.

В чем же дело? Что является причиной столь странного, особого положения, которое занимает проблема описания термодинамических свойств вещества в критической точке среди других проблем термодинамики? Рассмотрим эти вопросы подробнее.

8.2. Особенности описания термодинамических свойств вещества в критической точке

1. Сложность решения задач термодинамики критической точки, перечисленных в п. 7 предыдущего параграфа, определяется сингулярным характером критической точки на термодинамической поверхности состояния вещества. Вследствие этой сингулярности при попытке применить к критической точке дифференциальные уравнения, справедливые для всех других состояний вещества, во многих из этих соотношений появляются *нераскрываемые неопределенности*, из-за которых математический аппарат термодинамики начинает «буксовать» в критической точке. Эта трудность имеет принципиальный характер; дело не в том, что (как может показаться специалисту) до сих пор не найдено однозначное, без «шероховатостей» доказательство дискутируемых положений термодинамики критической точки, а в том, что обычный аппарат дифференциальных уравнений термодинамики в принципе не позволяет получить подобное доказательство, а равно и интересующие нас соотношения для критической точки, строгим путем.

Приведем лишь один пример бесплодности попыток решения задач термодинамики критической точки с помощью обычного аппарата дифференциальных уравнений термодинамики. Попробуем выяснить, сохраняется ли или обращается в нуль в критической точке величина скачка теплоемкости c_v при переходе через пограничную кривую.

Напомним, что величина скачка c_v на пограничной кривой определяется уравнениями (7.84) и (7.86), которые можно, разумеется, представить в следующем виде:

$$c_v^{\sigma \text{ дф}} - c_v^{\sigma \text{ оф}} = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\sigma} \left(\frac{dv_{\sigma}}{dT} \right)^2. \quad (8.47)$$

Если попытаться применить это уравнение для определения величины $\Delta c_v = c_v^{\sigma \text{ дф}} - c_v^{\sigma \text{ оф}}$ в критической точке и использовать для этого соотношения (8.5) и (8.23), (8.24), то в правой части уравнения (8.47) появляется неопределенность вида $0 \cdot \infty$.

Попробуем раскрыть эту неопределенность обычным способом, по правилу Лопиталя. Записав уравнение (8.47) в виде

$$\frac{c_v^{\sigma \text{ оф}} - c_v^{\sigma \text{ дф}}}{T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\sigma}}{\left(\frac{dT}{dv_{\sigma}} \right)^2}, \quad (8.48)$$

продифференцируем числитель и знаменатель правой части этого соотношения, беря полную производную по v :

$$\lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{c_v^{\sigma \text{ оф}} - c_v^{\sigma \text{ дф}}}{T} = \lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{\frac{d}{dv_{\sigma}} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T}^{\sigma}}{2 \frac{dT}{dv_{\sigma}} \frac{d^2 T}{dv_{\sigma}^2}}. \quad (8.49)$$

Используя (8.40), можно преобразовать это соотношение к следующему виду:

$$\lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{c_v^{\sigma \text{ оф}} - c_v^{\sigma \text{ дф}}}{T} = \lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T}^{\sigma} + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \right)_{T}^{\sigma} \frac{dT}{dv_{\sigma}}}{2 \frac{dT}{dv_{\sigma}} \frac{d^2 T}{dv_{\sigma}^2}}. \quad (8.50)$$

С учетом (8.6), (8.31) и сделанных выше замечаний о величинах $(\partial^2 p / \partial T \partial v)^{\text{кр}}$ и $(d^2 T / dv^2)_{\text{кр}}$ получаем, что в правой части уравнения (8.50) вновь появляется неопределенность вида $0/0$.

Дальнейшие попытки раскрытия этой неопределенности не приводят к позитивному результату.

Таким образом, существующий математический аппарат термодинамики не позволяет раскрыть неопределенности, появляющиеся в обычных термодинамических соотношениях при попытке применить их к критической точке. Между тем до сих пор время от времени появляются работы, авторы которых вполне искренне утверждают, что, используя обычный аппарат дифференциальных уравнений термодинамики, им удалось сформулировать те или иные новые существенные выводы о термодинамических свойствах вещества в критической точке. Понятно, разумеется, что тщательный анализ таких работ всегда обнаруживает в них ту или иную ошибку. В этой связи следует совершенно однозначно представлять себе, что если в какой-либо работе утверждается, что с помощью обычного аппарата дифференциальных уравнений термодинамики получены новые выводы о свойствах веществ в критической точке, значит, в этой работе имеется более или менее завуалированная математическая ошибка.

2. Следует особо остановиться на одном характерном математическом заблуждении, нередко встречающемся в работах по термодинамике критической точки. Причиной этого заблуждения является стереотип, формирующийся у многих из нас в период изучения курса математического анализа. Как известно из этого курса, в точке перегиба функции ее вторая производная обращается в нуль. Однако это положение имеет одно исключение, весьма важное именно для термодинамики критической точки.

Именно на основе упомянутого положения математического анализа были записаны для критической точки соотношение (8.6) и другие, аналогичные ему. Казалось бы, что с той же степенью достоверности, что и соотношение (8.6), можно записать для критической точки соотношение $(\partial^2 v / \partial p^2)_T^{\text{кр}} = 0$ — ведь речь в этом случае тоже идет о второй производной в точке перегиба функции; однако ситуация с величиной $(\partial^2 v / \partial p^2)_T^{\text{кр}}$ гораздо сложнее, чем это может показаться на первый взгляд. Рассмотрим характер v , p -зависимости и зависимости $(\partial v / \partial p)_T = f(p)$ на критической изотерме (рис. 8.5). Из графиков, приведенных на рис. 8.5, очевидно, что поскольку с приближением к критической точке и слева, и справа величина $(\partial v / \partial p)_T$ приобретает бесконечно большое значение, иными словами, функция $(\partial v / \partial p)_T$ претерпевает в критической точке разрыв второго рода, то, следовательно, производная $[\partial(\partial v / \partial p)_T / \partial p]_T = (\partial^2 v / \partial p^2)_T$ в критической точке не определена. Поэтому соотношение $(\partial^2 v / \partial p^2)_T^{\text{кр}} = 0$ не имеет под собой строгих оснований. Очевидно, что подобная ситуация имеет место для всех функций, которые в точке перегиба имеют вертикальную касательную, т.е. бесконечно большое значение первой производной. А поскольку, как уже было отмечено (см. рис. 8.1), критические изотермы в диаграммах v, p ; s, p ; h, p и критические изобары в диаграммах v, T ; s, T ; h, T относятся именно к таким функциям, то эту характерную особенность следует всегда иметь в виду, оперируя с термодинамическими соотношениями применительно к критической точке.

3. У читателя может возникнуть следующий вполне естественный вопрос: если дифференциальные уравнения термодинамики не позволяют получить однозначные заключения о тех или иных свойствах вещества в критической точке, то почему нельзя исследовать эти свойства путем прецизионного эксперимента?

К сожалению, и ситуация с точностью экспериментальных данных катастрофически ухудшается с приближением к критической точке. Объясняя-

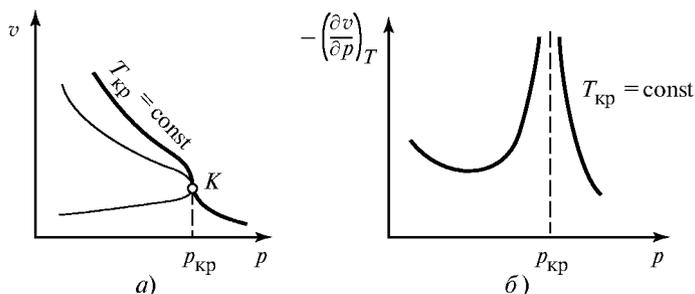


Рис. 8.5

ется это не несовершенством применяемых измерительных приборов, а трудностями принципиального характера. Дело в том, что для подавляющего большинства термодинамических величин с приближением к критической точке возрастает (до бесконечности) так называемая ошибка отнесения измеряемой величины. Следовательно, «обойти» математические сложности путем только лишь прямого эксперимента не удастся.

4. Мы не рассматриваем здесь интересные попытки описания свойств вещества в критической точке с помощью методов статистической физики, а также методов так называемой масштабной теории, во-первых, потому, что этот вопрос выходит за пределы данной книги, и, во-вторых, потому, что степень достоверности результатов, получаемых этими методами, на наш взгляд, недостаточно очевидна.

5. Каким же образом можно обеспечить существенное продвижение вперед в вопросах описания термодинамических свойств вещества в критической точке? По нашему мнению, сколько-нибудь существенный прогресс в решении этой проблемы может быть достигнут лишь путем разработки специального математического аппарата, пригодного для исследования этой сингулярной точки на термодинамической поверхности состояния вещества.

6. В заключение небезынтересно высказать еще одно соображение о подходе к проблеме исследования критической точки (хотя, возможно, оно может показаться спорным). Если у нас в руках в настоящее время нет математического аппарата, специально предназначенного для операций с сингулярностями типа критической точки, то, может быть, окажется плодотворным пойти по пути применения формально нестрогих «предельных» соотношений (каждый раз, разумеется, обосновывая возможность их применения). Под «предельными» соотношениями мы имеем в виду распространение на критическую точку соотношений, строго справедливых сколь угодно близко от этой точки.

Поясним эту мысль на следующем примере. Как уже было отмечено, величина $(\partial^2 v / \partial p^2)_T$ обычными методами строго определена в критической точке быть не может. Однако всюду на линии точек перегиба изотерм (а эта линия, как известно из эксперимента, при приближении к критической точке плавно сопрягается с критической изохорой, рис. 8.6) равенство

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial p^2}\right)_T = 0 \tag{8.51}$$

выполняется вплоть до критической точки. Таким образом, сколь угодно близко от критической точки справедливо равенство (8.51). В самой критической точке критическая изотерма также имеет перегиб. Эти обстоятельства, пожалуй, дают возможность считать в определенной степени обоснованным распространение зависимости (8.51) на собственно критическую точку.

Далее, нетрудно подметить характерную закономерность, в соответствии с которой изобарам — изотермам внутри двухфазной области присущи все признаки, характерные для критической точки.

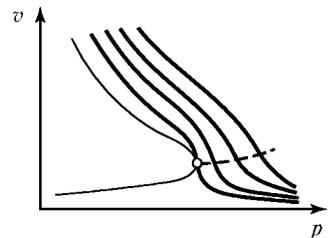


Рис. 8.6

В самом деле, поскольку в диаграммах p, v ; T, v ; p, s ; T, s ; p, h ; T, h изобара — изотерма внутри двухфазной области является горизонтальной прямой, то для нее, естественно, справедливы соотношения, аналогичные соотношениям (8.5) — (8.18); аналогами уравнений Планка—Гиббса (8.36) и (8.43) являются соотношения (7.68). Это обстоятельство позволяет предположить существование и обратной закономерности — критической точке, являющейся предельной точкой двухфазной области, присущи все признаки, характерные для изобар — изотерм внутри двухфазной области. Такое утверждение, вообще говоря, не вызывает удивления: ведь критическая точка — это, по сути дела, выродившаяся («стянутая в нуль») изобарно-изотермическая прямая. Если это утверждение справедливо, то тогда, в частности, можно распространить на критическую точку очевидное для двухфазной области соотношение

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \right)^{\text{дф}} = 0 \quad (8.52)$$

и аналогичные ему.

Конечно, подобные методы подхода к изучению термодинамических особенностей критической точки менее предпочтительны, чем тот, о котором речь шла выше, в п. 5, в силу недостаточно строгого характера ряда используемых положений. Тем не менее пока не создан специальный математический аппарат, пригодный для исследования критической точки, такой подход может оказаться правомерным и полезным. В истории физики известно немало примеров того, когда формальная нестрогость математического инструмента не мешала получению выводов, строгое математическое обоснование которых давалось впоследствии.

Суть такого подхода может быть пояснена с помощью некоторой аналогии с известным методом определения значения функции в точке разрыва первого рода. Напомним (см. с. 30), что разрывом первого рода называется такой разрыв функции, при котором сама функция в точке разрыва, строго говоря, не определена, но существуют пределы этой функции с обеих сторон от точки разрыва; именно эти пределы и принимаются за значения функции в точке разрыва.

В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что соображения, высказанные в п. 6 настоящего параграфа, отнюдь не следует рассматривать как беспорные. Тем не менее их детальное рассмотрение, которое выходит за рамки настоящей книги, явится, по нашему мнению, полезным.

Любые дальнейшие исследования трудных, но чрезвычайно интересных вопросов термодинамики критической точки представляются несомненно важными.

Глава 9

ВАЖНЕЙШИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СЛОЖНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

9.1. Общие соотношения для сложных систем

1. В § 1.1 мы условились называть сложными системами такие термодинамические системы, которые совершают, помимо работы расширения, другие виды работы. Ниже в этой главе рассматриваются только такие сложные системы, которые одновременно совершают не более двух различных видов работы, одним из которых является работа расширения. Для таких систем дифференциал работы, совершаемой системой, определяется соотношением (1.8)

$$dL = pdV + \xi dW$$

или в удельных значениях — соотношением (1.8a)

$$dl = pdv + \xi dw;$$

напомним, что здесь ξ — любая обобщенная сила, за исключением давления, а W (удельное значение w) — любая обобщенная координата, за исключением объема.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для рассматриваемых сложных систем записывается в виде (1.30)

$$TdS = dU + pdV + \xi dW$$

и в удельных величинах — в виде (1.30a)

$$Tds = du + pdv + \xi dw.$$

Уравнения Максвелла для сложных систем получены ранее, в § 4.2, это записанные для удельных величин соотношения (4.17), (4.18); (4.20), (4.21); (4.23), (4.24) и (4.26), (4.27) и аналогичные им соотношения для всей системы в целом.

2. Рассматриваемые ниже в этой главе дифференциальные уравнения, описывающие закономерности поведения различных конкретных сложных систем, будут получены единым методом — путем использования уравнений (1.30) или (1.30a), уравнений Максвелла и уравнения состояния данной сложной системы.

Детальный анализ термодинамических особенностей сложных систем выходит за рамки этой книги¹. Поэтому ниже приведены только основные соотношения для различных сложных систем.

¹ Подробному рассмотрению этих вопросов посвящена книга В.В. Сычева «Сложные термодинамические системы». 5-е изд. М.: Издательский дом МЭИ, 2009.

9.2. Уравнения систем в магнитном поле

1. Как известно, для термодинамической системы «магнетик в магнитном поле» обобщенной силой ξ является напряженность магнитного поля $-H$, а обобщенной координатой w — намагниченность магнетика j . Следовательно, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики — уравнение (1.30а) — для системы, находящейся в магнитном поле, записывается в удельных величинах следующим образом:

$$Tds = du + pdv - Hdj. \quad (9.1)$$

Используя преобразование Лежандра типа (3.48), уравнение (9.1) можно представить в виде

$$Tds = dh^* - vdp + jdH, \quad (9.2)$$

где

$$h^* = u + pv - Hj \quad (9.3)$$

— энтальпия системы, находящейся в магнитном поле [см. уравнение (1.15а)].

Из (4.17а), (4.20), (4.23а) и (4.26) очевидно, что уравнения Максвелла для системы в магнитном поле имеют следующий вид:

$$\left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_{j,v}, \quad (9.4)$$

$$\left(\frac{\partial j}{\partial s}\right)_{H,p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{s,p}, \quad (9.5)$$

$$\left(\frac{\partial j}{\partial s}\right)_{T,v} = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{j,v}, \quad (9.6)$$

$$\left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{H,p} = \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_{T,p}. \quad (9.7)$$

Как известно из физики, уравнение состояния магнетика — соотношение, связывающее между собой намагниченность и напряженность внешнего магнитного поля, записывается в виде

$$j = \chi H, \quad (9.8)$$

где χ — удельная магнитная восприимчивость (отнесенная к единице массы).

2. Из (9.1) с учетом (9.6) и (9.8) следует, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial j}\right)_{T,v} = \frac{j}{\chi} \left[1 + \frac{T}{\chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{j,v} \right]; \quad (9.9)$$

аналогичным образом из (9.2) с учетом (9.7) и (9.8) получаем

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial H}\right)_{T,p} = H \left[T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{H,p} - \chi \right]. \quad (9.10)$$

Теплоемкости магнетика при постоянном значении H и при постоянном значении j (в условиях неизменного давления внешней среды), определяемые в соответствии с (5.99) очевидными соотношениями

$$c_{H,p} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (9.11)$$

и

$$c_{j,p} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{j,p}, \quad (9.12)$$

связаны между собой следующим образом:

$$c_{H,p} - c_{j,p} = T \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{H,p}^2 \left(\frac{\partial H}{\partial j}\right)_{T,p}, \quad (9.13)$$

или, что то же самое,

$$c_{H,p} - c_{j,p} = -T \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{H,p} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{j,p} \quad (9.14)$$

и

$$c_{H,p} - c_{j,p} = T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{j,p}^2 \left(\frac{\partial j}{\partial H}\right)_{T,p}; \quad (9.15)$$

способ вывода этих соотношений аналогичен использованному ранее, в гл. 5, при выводе (5.109) — (5.111).

Из (9.8) очевидно, что частные производные, фигурирующие в уравнениях (9.13) — (9.15), могут быть представлены в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{H,p} = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{H,p}, \quad (9.16)$$

$$\left(\frac{\partial j}{\partial H}\right)_{T,p} = \chi + H \left(\frac{\partial \chi}{\partial H}\right)_{T,p} \quad (9.17)$$

и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{j,p} = -\frac{H}{\chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{j,p}. \quad (9.18)$$

Нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial c_{H,p}}{\partial H}\right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial^2 j}{\partial T^2}\right)_{H,p} \quad (9.19)$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial c_{H,p}}{\partial H} \right)_{T,p} = TH \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2} \right)_{H,p}, \quad (9.20)$$

и что

$$\left(\frac{\partial c_{j,p}}{\partial j} \right)_{T,p} = -T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_{j,p} \quad (9.21)$$

или

$$\left(\frac{\partial c_{j,p}}{\partial j} \right)_{T,p} = -\frac{j}{\chi} \left[\frac{1}{\chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{j,p}^2 - \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2} \right)_{j,p} \right]. \quad (9.22)$$

3. Как известно, характерными термодинамическими эффектами, имеющими место в магнетиках, находящихся в магнитном поле, являются:

— магнитокалорический эффект — изменение температуры магнетика при изменении напряженности внешнего магнитного поля;

— магнитострикционный эффект — изменение объема магнетика при изменении напряженности внешнего магнитного поля;

— магнитоупругий эффект — изменение намагниченности магнетика с изменением внешнего давления.

Магнитокалорический эффект характеризуется величиной производной $(\partial T/\partial H)$. Понятно, что эта величина будет различной для различных термодинамических процессов (с изменением напряженности поля), осуществляемых магнетиком. Среди этих процессов наибольший практический интерес, как известно, представляет магнитокалорический эффект в адиабатном процессе изменения состояния магнетика, характеризующийся величиной $(\partial T/\partial H)_{s,p}$. В соответствии с (2.67) можно записать, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{s,p} = - \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{H,p}, \quad (9.23)$$

откуда с учетом (9.7) и (9.11) следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{s,p} = -\frac{T}{c_{H,p}} \left(\frac{\partial j}{\partial T} \right)_{H,p}, \quad (9.24)$$

или, учитывая (9.16),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{s,p} = -\frac{TH}{c_{H,p}} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{H,p}. \quad (9.25)$$

Поскольку теплоемкость $c_{H,p}$ всегда положительна, то знак адиабатного магнитокалорического эффекта определяется знаком $(\partial \chi/\partial T)_{H,p}$.

Магнитострикционный эффект характеризуется величиной $(\partial v/\partial H)_p$, магнитоупругий эффект — величиной $(\partial j/\partial p)_H$. Так же как и рассмотренная выше величина $(\partial T/\partial H)$, эти величины будут, естественно, различными для разных термодинамических процессов. Наибольший интерес представляет рассмотрение этих эффектов для адиабатных и изотермических условий.

Связь между величинами $(\partial v/\partial H)_p$ для адиабатных и изотермических условий нетрудно установить — в соответствии с (2.71) можно записать, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{s,p} = \left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{H,p} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{s,p}. \quad (9.26)$$

Аналогичным образом можно записать соотношение, связывающее величины $(\partial j/\partial p)_H$ для адиабатных и изотермических условий:

$$\left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_{s,H} = \left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_{T,H} + \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{p,H} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{s,H}. \quad (9.27)$$

Термодинамика позволяет установить однозначную связь между величинами магнитострикционного и магнитоупругого эффектов. Для рассматриваемых систем (магнетики в магнитном поле) соотношения (3.68а)

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial p}\right)_{s,\xi} = v$$

и (3.69а)

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial \xi}\right)_{s,p} = w$$

запишутся соответственно в виде

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial p}\right)_{s,H} = v \quad (9.28)$$

и

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial H}\right)_{s,p} = -j; \quad (9.29)$$

здесь h^* — энтальпия магнетика, определяемая соотношением (9.3).

В соответствии с (2.12), (2.13) из (9.28) и (9.29) следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{s,p} = -\left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_{s,H}. \quad (9.30)$$

Аналогичным образом уравнения (3.76а)

$$\left(\frac{\partial \phi^*}{\partial p}\right)_{T,\xi} = v$$

и (3.77а)

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \xi}\right)_{T,p} = w$$

для рассматриваемых систем запишутся в виде

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{T,H} = v \quad (9.31)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial H}\right)_{T,p} = -j; \quad (9.32)$$

здесь

$$\Phi^* = u + pv - Hj - Ts \quad (9.33)$$

— химический потенциал магнетика [см. (3.59а)].

Согласно (2.12) и (2.13) получаем из (9.31) и (9.32)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_{T,H}. \quad (9.34)$$

Уравнения (9.30) и (9.34) позволяют, в частности, рассчитать изменение объема магнетика вследствие магнитоэстрокиции. В самом деле, очевидно, что

$$v(s, p, H) - v(s, p, H = 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{s,p} dH \quad (9.35)$$

и

$$v(T, p, H) - v(T, p, H = 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{T,p} dH. \quad (9.36)$$

Из (9.8) следует, что

$$\left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_H = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_H. \quad (9.37)$$

Учитывая (9.34), (9.37) и имея в виду, что величину $(\partial \chi / \partial p)_H$ в большинстве случаев можно считать практически не зависящей от H , получаем из (9.35) и (9.36)

$$v(s, p, H) - v(s, p, H = 0) = -\frac{H^2}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{s,H} \quad (9.38)$$

и

$$v(T, p, H) - v(T, p, H = 0) = -\frac{H^2}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{T,H}. \quad (9.39)$$

Аналогичным образом нетрудно получить соотношения, определяющие величину изменения j вследствие магнитоупругого эффекта — изменения внешнего давления от величины p до величины $p + \Delta p$. Из очевидных соотношений

$$j(s, p + \Delta p, H) - j(s, p, H) = \int_p^{p+\Delta p} \left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_{s,H} dp \quad (9.40)$$

и

$$j(T, p + \Delta p, H) - j(T, p, H) = \int_p^{p + \Delta p} \left(\frac{\partial j}{\partial p} \right)_{T, H} dp \quad (9.41)$$

с учетом (9.37) и того обстоятельства, что обычно величина $(\partial \chi / \partial p)_H$ мало изменяется с изменением давления, следует, что

$$j(s, p + \Delta p, H) - j(s, p, H) = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_{s, H} \Delta p \quad (9.42)$$

и

$$j(T, p + \Delta p, H) - j(T, p, H) = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_{T, H} \Delta p. \quad (9.43)$$

4. Особой разновидностью магнетиков являются сверхпроводники. Как уже отмечалось ранее, в § 7.2, удельная намагниченность сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии определяется уравнением (7.30)

$$j_c = - \frac{v_c H_k}{4\pi},$$

где v_c — удельный объем сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии; H_k — критическое магнитное поле сверхпроводника, а удельная намагниченность сверхпроводника в нормальном состоянии j_n пренебрежимо мала по сравнению с j_c (т.е. сверхпроводники в нормальном состоянии практически немагнитны). Иными словами, для сверхпроводников

$$\chi_c = - \frac{v_c}{4\pi} \quad (9.44)$$

и

$$\chi_n = 0. \quad (9.45)$$

В § 7.2 было рассмотрено уравнение для кривой фазового перехода сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние — уравнение Кеззома (7.31)

$$\frac{dH_k}{dT} = - \frac{4\pi q}{Tv_c H_k},$$

где q — теплота этого фазового перехода.

Важное место в термодинамике сверхпроводников занимает соотношение, связывающее между собой значения теплоемкостей $c_{H, p}$ сверхпроводника в сверхпроводящем и в нормальном состояниях на линии фазового перехода [для фазового перехода в сверхпроводнике это соотношение играет такую же роль, как уравнение Планка (7.223) для фазового перехода «жидкость — пар»].

В соответствии с уравнением (7.25) можно записать для фазового перехода в сверхпроводнике

$$s_n - s_c = \frac{q}{T}, \quad (9.46)$$

где индексы «н» и «с» относятся соответственно к нормальной и сверхпроводящей фазам сверхпроводника на линии перехода.

Беря полные производные по температуре вдоль линии фазового перехода от левой и правой частей уравнения (9.46), получаем

$$\frac{ds_{\text{H}}}{dT} - \frac{ds_{\text{C}}}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{dq}{dT} - \frac{q}{T} \right). \quad (9.47)$$

Далее в соответствии с (6.4) и (6.5) можно записать, что

$$\frac{ds_{\text{H}}}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{H,p}^{\text{H}} + \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_{T,p}^{\text{H}} \frac{dH_{\text{K}}}{dT} \quad (9.48)$$

и

$$\frac{ds_{\text{C}}}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{H,p}^{\text{C}} + \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_{T,p}^{\text{C}} \frac{dH_{\text{K}}}{dT}, \quad (9.49)$$

или с учетом (9.11) и (9.7)

$$\frac{ds_{\text{H}}}{dT} = \frac{c_{H,p}^{\text{H}}}{T} + \left(\frac{\partial j_{\text{H}}}{\partial T} \right)_{H,p} \frac{dH_{\text{K}}}{dT} \quad (9.50)$$

и

$$\frac{ds_{\text{C}}}{dT} = \frac{c_{H,p}^{\text{C}}}{T} + \left(\frac{\partial j_{\text{C}}}{\partial T} \right)_{H,p} \frac{dH_{\text{K}}}{dT}. \quad (9.51)$$

Используя (9.50) и (9.51), получаем из (9.47)

$$c_{H,p}^{\text{C}} - c_{H,p}^{\text{H}} = \frac{q}{T} - \frac{dq}{dT} - T \left[\left(\frac{\partial j_{\text{C}}}{\partial T} \right)_{H,p} - \left(\frac{\partial j_{\text{H}}}{\partial T} \right)_{H,p} \right] \frac{dH_{\text{K}}}{dT}, \quad (9.52)$$

откуда, используя (9.8),

$$c_{H,p}^{\text{C}} - c_{H,p}^{\text{H}} = \frac{q}{T} - \frac{dq}{dT} - TH \left[\left(\frac{\partial \chi_{\text{C}}}{\partial T} \right)_{H,p} - \left(\frac{\partial \chi_{\text{H}}}{\partial T} \right)_{H,p} \right] \frac{dH_{\text{K}}}{dT}. \quad (9.53)$$

Учитывая (9.44) и (9.45), можно преобразовать это соотношение к следующему виду:

$$c_{H,p}^{\text{C}} - c_{H,p}^{\text{H}} = \frac{q}{T} - \frac{dq}{dT} + \frac{TH}{4\pi} \left(\frac{\partial v_{\text{C}}}{\partial T} \right)_{H,p}. \quad (9.54)$$

Поскольку для сверхпроводников с высокой степенью точности можно считать, что при температуре перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние $(\partial v_{\text{C}} / \partial T)_{H,p} \approx 0^1$, то (9.54) можно представить в виде

$$c_{H,p}^{\text{C}} - c_{H,p}^{\text{H}} = \frac{q}{T} - \frac{dq}{dT}. \quad (9.55)$$

¹ Напомним в этой связи, что в соответствии с законом Нернста производная $(\partial v / \partial T)_p$ с приближением к $T = 0$ К уменьшается, причем

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 0.$$

Далее, из (7.31) очевидно, что теплота фазового перехода сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние может быть выражена следующим образом:

$$q = - \frac{v_c T H}{4\pi} \frac{dH_k}{dT}. \quad (9.56)$$

Используя это соотношение, получаем из (9.55)

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{v_c T}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 + \frac{H}{v_c} \frac{dv_c}{dT} \frac{dH_k}{dT} + H \frac{d^2 H_k}{dT^2} \right], \quad (9.57)$$

или, имея в виду, что при температуре перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние $dv_c/dT \approx 0$,

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{v_c T}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 + H \frac{d^2 H_k}{dT^2} \right]. \quad (9.58)$$

Таково соотношение, связывающее между собой значения $c_{H,p}$ сверхпроводящей и нормальной фаз на линии фазового перехода.

Для фазового перехода в сверхпроводнике, происходящего в отсутствие внешнего магнитного поля ($H = 0$), уравнение (9.58) приобретает вид

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{v_c T}{4\pi} \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2. \quad (9.59)$$

Это соотношение (так называемая формула Рутгерса) уже было рассмотрено нами ранее, в § 7.9, уравнение (7.300), где оно было получено иным путем, как частный случай уравнения Эренфеста (7.290) для фазового перехода второго рода (напомним, что фазовый переход сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние при $H = 0$ вырождается в фазовый переход второго рода).

Уравнения (9.38), (9.39) с учетом (9.44) и (9.45) позволяют определить величину изменения объема сверхпроводника вследствие магнитоstriction. Из этих соотношений следует, во-первых, что

$$v_c(s, p, H) - v_c(s, p, H = 0) = - \frac{H^2}{8\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial p} \right)_{s, H} \quad (9.60)$$

и

$$v_c(T, p, H) - v_c(T, p, H = 0) = - \frac{H^2}{8\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial p} \right)_{T, H}. \quad (9.61)$$

Поскольку $(\partial v/\partial p)_s$ и $(\partial v/\partial p)_T$ всегда отрицательны, то, следовательно, объем сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии уменьшается с ростом напряженности внешнего магнитного поля. Далее, поскольку согласно (5.122) адиабатная сжимаемость меньше изотермической, то, следовательно, объем сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии при увеличении H на одну и ту же величину в изо-

термических условиях уменьшается сильнее, чем в адиабатных условиях. Во-вторых, поскольку в соответствии с (9.45) сверхпроводник в нормальном состоянии немагнитен, то магнитострикционный эффект для него равен нулю.

Аналогичным образом из (9.42) и (9.43) с учетом (9.44) следует, что для сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии изменение удельной намагниченности вследствие магнитоупругого эффекта определяется следующим образом:

$$j_c(s, p + \Delta p, H) - j_c(s, p, H) = -\frac{H}{4\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial p} \right)_{s, H} \Delta p \quad (9.62)$$

и

$$j_c(T, p + \Delta p, H) - j_c(T, p, H) = -\frac{H}{4\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial p} \right)_{T, H} \Delta p. \quad (9.63)$$

По соображениям, аналогичным изложенным выше, отсюда следует, что, во-первых, намагниченность сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии с ростом давления всегда увеличивается и, во-вторых, в изотермических условиях этот эффект больше по абсолютной величине, чем в адиабатных. Из (9.42) и (9.43) с учетом (9.45) очевидно, что у сверхпроводника в нормальном состоянии магнитоупругий эффект отсутствует.

9.3. Уравнения систем в электрическом поле

1. Для термодинамической системы «диэлектрик в электрическом поле», как известно, обобщенной силой ξ является напряженность электрического поля $-E$, а обобщенной координатой W — поляризация диэлектрика \mathfrak{P} .

Отсюда очевидно, что в соответствии с (1.30) объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для рассматриваемой системы в целом запишется в виде

$$TdS = dU + pdV - Ed\mathfrak{P}, \quad (9.64)$$

а для удельных значений величин, отнесенных к единице объема, в виде

$$Tds_v = du_v + p\frac{dV}{V} - EdP, \quad (9.65)$$

где $s_v = S/V$, $u_v = U/V$ и $P = \mathfrak{P}/V$.

С помощью преобразования Лежандра типа (3.48) соотношения (9.64) и (9.65) можно записать следующим образом:

$$TdS = dH^* - Vdp + \mathfrak{P}dE \quad (9.66)$$

и

$$Tds_v = dh_v^* - dp + PdE; \quad (9.67)$$

здесь

$$H^* = U + pV - E\mathfrak{P} \quad (9.68)$$

и

$$h_v^* = u_v + p - EP \quad (9.69)$$

— соответственно полная и отнесенная к единице объема энтальпия системы в электрическом поле.

Уравнения (4.17в), (4.20б), (4.23в) и (4.26б) для всей системы в целом имеют вид

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathfrak{F}, V}, \quad (9.70)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial S}\right)_{E, P} = -\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S, P}, \quad (9.71)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial S}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{\mathfrak{F}, V}, \quad (9.72)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right)_{E, P} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T, P}; \quad (9.73)$$

для объемных значений уравнения Максвелла имеют аналогичный вид, с той лишь разницей, что значения \mathfrak{F} и S заменяются на P и s_v .

Известно, что поляризация диэлектрика (электрический момент единицы объема диэлектрика) P связана с напряженностью внешнего электрического поля E соотношением

$$P = \alpha E, \quad (9.74)$$

где α — так называемый коэффициент поляризации (диэлектрической восприимчивости). Понятно, что это соотношение является уравнением состояния диэлектрика в электрическом поле. Очень часто из соображений практического удобства в расчетах диэлектриков величина диэлектрической восприимчивости α выражается в виде

$$\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}, \quad (9.75)$$

где ε — так называемая диэлектрическая проницаемость диэлектрика, и, следовательно, уравнение состояния (9.74) записывается в виде

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E. \quad (9.76)$$

Следует заметить, что в отличие от рассмотренных в предыдущем параграфе магнетиков, для которых в расчетах величина обобщенной координаты, намагниченности j , обычно используется в удельных значениях, отнесенных к единице массы магнетика, у диэлектриков по установившейся практике предпочитают применять в расчетах обобщенную координату, поляризацию P , отнесенную к единице объема диэлектрика; именно поэтому здесь используются удельные объемные значения энтальпии, энтропии и других термодинамических величин.

2. Из (9.65) с учетом (9.72), записанного для объемных величин, и (9.76) получаем

$$\left(\frac{\partial u_v}{\partial P}\right)_{T, V} = E \left[1 + \frac{T}{\varepsilon - 1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{P, V} \right]; \quad (9.77)$$

аналогично из (9.67) с учетом (9.73), записанного для объемных значений, и (9.76) следует, что

$$\left(\frac{\partial h_v^*}{\partial P}\right)_{T,p} = \frac{E}{4\pi} \left[T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{E,p} - \varepsilon + 1 \right]. \quad (9.78)$$

В соответствии с (5.99) объемные теплоемкости диэлектрика при $E = \text{const}$ и $P = \text{const}$ определяются очевидным образом:

$$C_{E,p} = T \left(\frac{\partial s_v}{\partial T}\right)_{E,p} \quad (9.79)$$

и

$$C_{P,p} = T \left(\frac{\partial s_v}{\partial T}\right)_{P,p}. \quad (9.80)$$

Методом, аналогичным использованному нами ранее, при выводе уравнений (5.109) — (5.111) нетрудно показать, что

$$C_{E,p} - C_{P,p} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,p}^2 \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,p}, \quad (9.81)$$

или

$$C_{E,p} - C_{P,p} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,p} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,p}, \quad (9.82)$$

или же

$$C_{E,p} - C_{P,p} = T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,p}^2 \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{T,p}. \quad (9.83)$$

Далее, из (9.76) следует, что частные производные в правых частях уравнений (9.81) — (9.83) можно выразить следующим образом:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,p} = \frac{E}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{E,p}, \quad (9.84)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{T,p} = \frac{1}{4\pi} \left[E \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial E}\right)_{T,p} + \varepsilon - 1 \right] \quad (9.85)$$

и

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,p} = -\frac{E}{\varepsilon - 1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{P,p}. \quad (9.86)$$

Из (9.79) нетрудно получить, используя (2.13) и (9.73), что

$$\left(\frac{\partial C_{E,p}}{\partial E}\right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{E,p}, \quad (9.87)$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial C_{E,p}}{\partial E}\right)_{T,p} = \frac{TE}{4\pi} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}\right)_{E,p}; \quad (9.88)$$

сходным образом можно показать, что

$$\left(\frac{\partial C_{P,p}}{\partial P}\right)_{T,p} = -T \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_{P,p}, \quad (9.89)$$

или

$$\left(\frac{\partial C_{P,p}}{\partial P}\right)_{T,p} = \frac{4\pi P}{(\varepsilon - 1)^2} \left[\frac{1}{\varepsilon - 1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{P,p}^2 - \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}\right)_{P,p} \right]. \quad (9.90)$$

3. Известно, что для диэлектриков в электрическом поле характерны следующие термодинамические эффекты:

— пьезоэлектрический эффект — изменение поляризации диэлектрика при изменении внешнего давления;

— в определенном смысле обратный ему электрострикционный эффект — изменение объема диэлектрика при изменении напряженности электрического поля;

— пироэлектрический эффект — изменение поляризации диэлектрика при изменении его температуры;

— обратный ему электрокалорический эффект — изменение температуры диэлектрика при изменении напряженности электрического поля.

Понятно, что *пьезоэлектрический эффект* характеризуется величиной производной $(\partial \mathfrak{P} / \partial p)_E$, а *электрострикционный эффект* — величиной производной $(\partial V / \partial E)_p$. Понятно, далее, что каждая из этих производных будет различной в зависимости от того, в каком термодинамическом процессе имеет место данный эффект. Наибольший практический интерес представляет рассмотрение этих эффектов для адиабатных и изотермических условий.

Соотношения, связывающие между собой величины $(\partial \mathfrak{P} / \partial p)_E$ для адиабатных и изотермических условий, в соответствии с (2.71) могут быть записаны в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial p}\right)_{S,E} = \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial p}\right)_{T,E} + \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_{p,E} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,E}. \quad (9.91)$$

Аналогичным образом нетрудно получить соотношение, связывающее величины $(\partial V / \partial E)_p$ для адиабатных и изотермических условий:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{E,p} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,p}. \quad (9.92)$$

Из общих термодинамических соображений очевидно, что между пьезо-электрическим и электрострикционным эффектами существует однозначная связь, характер которой можно установить следующим образом. Для рассматриваемой системы соотношения (3.68)

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial p}\right)_{S, \xi} = V$$

и (3.69)

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial \xi}\right)_{S, p} = W$$

записываются в виде

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial p}\right)_{S, E} = V \tag{9.93}$$

и

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial E}\right)_{S, p} = -\mathfrak{P}, \tag{9.94}$$

где энтальпия диэлектрика H^* определена уравнением (9.68).

В соответствии с (2.12), (2.13) из (9.93) и (9.94) следует, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{S, p} = -\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial p}\right)_{S, E}. \tag{9.95}$$

Таким же способом из уравнений (3.76)

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{T, \xi} = V$$

и (3.77)

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \xi}\right)_{T, p} = W,$$

которые применительно к данной системе записываются в виде

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{T, E} = V \tag{9.96}$$

и

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial E}\right)_{T, p} = -\mathfrak{P}, \tag{9.97}$$

где в соответствии с (3.59а)

$$\Phi^* = U + pV - E\mathfrak{P} - TS \tag{9.98}$$

— изобарно-изотермический потенциал рассматриваемой системы, с помощью (2.12), (2.13) получаем, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T, p} = -\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial p}\right)_{T, E}. \tag{9.99}$$

Понятно, далее, что *пироэлектрический эффект* характеризуется величиной производной $(\partial P/\partial T)_{E, p}$, а обратный ему *электрокалорический эффект* — величиной производной $(\partial T/\partial E)_p$. При этом очевидно, что в принципе электрокалорический эффект будет иметь место в любом термодинамическом процессе, осуществляемом в диэлектрике (кроме, разумеется, изотермического процесса); наибольший практический интерес представляет рассмотрение электрокалорического эффекта в адиабатном процессе $(\partial T/\partial E)_{s, p}$.

Из уравнения (2.67) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{s, p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial s_v}\right)_{E, p} \left(\frac{\partial s_v}{\partial E}\right)_{T, p}. \quad (9.100)$$

С учетом (9.73), записанного для объемных величин, и (9.79) отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{s, p} = -\frac{T}{C_{E, p}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E, p}. \quad (9.101)$$

Это уравнение устанавливает связь между величинами электрокалорического и пироэлектрического эффектов.

4. Важным частным случаем термодинамической системы «диэлектрик в электрическом поле» является электрический конденсатор. Подробное рассмотрение вопросов термодинамики электрического конденсатора выходит за рамки этой книги, поэтому мы ограничимся лишь краткими исходными сведениями.

Для термодинамической системы «конденсатор в электрическом поле» обобщенной силой ξ является электрическое напряжение на обкладках конденсатора \mathfrak{U} , а обобщенной координатой W — электрический заряд Z . Следовательно, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (1.30) для этой системы записывается в виде

$$TdS = dU + pdV - \mathfrak{U}dZ, \quad (9.102)$$

а система уравнений Максвелла — в виде

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{s, v} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{U}}\right)_{z, v}, \quad (9.103)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_{\mathfrak{U}, p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{U}}\right)_{s, p}, \quad (9.104)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_{T, v} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{U}}\right)_{z, v}, \quad (9.105)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\mathfrak{U}, p} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{U}}\right)_{T, p}. \quad (9.106)$$

Наконец, уравнение состояния такой системы — соотношение, связывающее между собой величину электрического заряда на обкладках конденсатора Z и

величину электрического напряжения на обкладках \mathfrak{W} , имеет, как известно из электростатики, следующий вид:

$$Z = \mathfrak{C} \mathfrak{W}, \quad (9.107)$$

где \mathfrak{C} — емкость конденсатора.

Эти соотношения являются основными для любых термодинамических расчетов процессов в электрическом конденсаторе.

9.4. Уравнения систем в поле тяготения

1. Элементарная работа перемещения тела массой G на высоту dz в поле тяготения, как известно, равна

$$dL^* = gGdz, \quad (9.108)$$

где g — ускорение свободного падения. Следовательно, для термодинамических систем, находящихся в поле тяготения, обобщенной силой ξ является вес gG , а обобщенной координатой W — высота z центра тяжести системы. Отсюда очевидно, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики — уравнение (1.30) — для систем в поле тяготения записывается в следующем виде:

$$TdS = dU + pdV + gGdz, \quad (9.109)$$

или в удельных величинах (если масса системы G остается неизменной)

$$Tds = du + pdv + gdz. \quad (9.110)$$

2. Интересно отметить, что, как видно из (9.109), в случае систем в поле тяготения обобщенная сила, вес тела gG , в отличие от других известных нам обобщенных сил является не интенсивной, а экстенсивной величиной, а обобщенная координата, высота z , напротив, является не экстенсивной, а интенсивной величиной. Заметим в этой связи, что уравнение (9.109) можно преобразовать к более «привычному» (с точки зрения фактора интенсивности и фактора емкости) виду: используя преобразование Лежандра

$$Gdz = d(Gz) - zdG, \quad (9.111)$$

получаем из (9.109):

$$TdS = d(U + gGz) + pdV - gzdG; \quad (9.112)$$

фигурирующую в этом уравнении сумму $(U + gGz)$ можно интерпретировать как «полную» энергию рассматриваемой системы

$$U^* = U + gGz \quad (9.113)$$

по аналогии с «полной» энтальпией такой системы, определяемой для сложных систем в общем виде уравнением (1.15) и применительно к данному типу системы равной

$$H^* = U + pV + gGz. \quad (9.114)$$

Используя преобразование Лежандра (3.4) и учитывая (9.114), получаем из (9.112)

$$TdS = dH^* - Vdp - gzdG. \quad (9.115)$$

Таковы основные термодинамические соотношения для термодинамических систем в поле тяготения.

9.5. Уравнения упругодеформируемых систем

1. Для твердого тела (стержня), находящегося в условиях упругой деформации под действием растягивающей (сжимающей) силы Ψ , обобщенной силой ξ будет являться величина $-\Psi$, а обобщенной координатой W — длина стержня l . Отсюда очевидно, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для такой системы в соответствии с (1.30) записывается в следующем виде:

$$TdS = dU + pdV - \Psi dl. \quad (9.116)$$

Далее, поскольку при упругой деформации стержня его объем, как правило, изменяется очень слабо, то для большинства практически важных случаев с высокой степенью точности можно считать, что $V = \text{const}$, и, следовательно, записать (9.116) в виде

$$TdS = dU - \Psi dl. \quad (9.117)$$

В соответствии с (4.17в), (4.20б), (4.23в) и (4.26б) для упругодеформируемого стержня уравнения Максвелла (для случаев, когда или $p = \text{const}$, или $V = \text{const}$) записываются следующим образом:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \Psi}\right)_{l, V}, \quad (9.118)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{\Psi, p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \Psi}\right)_{S, p}, \quad (9.119)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \Psi}\right)_{l, V}, \quad (9.120)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{\Psi, p} = \left(\frac{\partial S}{\partial \Psi}\right)_{T, p}. \quad (9.121)$$

Очевидно, что растягивающая (сжимающая) сила Ψ , действующая на стержень, может быть выражена следующим образом:

$$\Psi = \psi \Omega, \quad (9.122)$$

где Ω — площадь поперечного сечения стержня, а ψ — сила, приходящаяся на единицу площади поперечного сечения (так называемое напряжение). На практике изменение размеров тел при деформации обычно выражается относительным удлинением ε , определяемым следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (9.123)$$

где l_0 — длина стержня в отсутствие нагрузки; l — длина стержня под нагрузкой. Из (9.123) очевидно, что

$$dl = l_0 d\varepsilon + (1 + \varepsilon) dl_0 \quad (9.124)$$

(величина l_0 изменяется с изменением температуры).

С учетом (9.122) и (9.124) можно представить (9.117) в виде

$$TdS = dU - \psi V_0 \left[d\varepsilon + (1 + \varepsilon) \frac{dl_0}{l_0} \right], \quad (9.125)$$

где $V_0 = \Omega l_0$ — объем стержня до деформирования. Понятно, что это соотношение можно преобразовать к следующему виду:

$$Td s_v = d u_v - \psi [d\varepsilon + (1 + \varepsilon) d \ln l_0], \quad (9.126)$$

где s_v и u_v — объемные энтропия и внутренняя энергия.

Уравнением состояния упругодеформируемого твердого стержня, широко используемым в теории упругости, является известный закон Гука, обычно записываемый в следующем виде:

$$\psi = E\varepsilon, \quad (9.127)$$

где E — так называемый модуль упругих напряжений (модуль Юнга).

2. Из (9.117) с учетом уравнения Максвелла (9.120) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T, V} = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{l, V}. \quad (9.128)$$

Используя (9.122), (9.123) и (9.127), получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T, V} = \Omega \left[\left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \varepsilon + \frac{ET}{l_0} \alpha_l l \right], \quad (9.129)$$

где

$$\alpha_l = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l_0}{\partial T} \right) \quad (9.130)$$

— температурный коэффициент линейного расширения материала стержня.

Аналогичным образом может быть получено соотношение, определяющее характер зависимости энтальпии H^* деформируемого стержня от силы Ψ . При этом энтальпия для рассматриваемой системы в соответствии с (1.15) определяется следующим образом:

$$H^* = H + pV - \Psi(l - l_0). \quad (9.131)$$

Подчеркнем, что в качестве фигурирующей в (1.15) величины W здесь следует рассматривать не длину стержня l , а именно величину $(l - l_0)$ — изменение длины стержня под действием силы Ψ ; физический смысл этого замечания очевиден.

3. В процессе деформации стержня имеет место изменение его температуры — так называемый эластокалорический эффект. Наибольший практический интерес представляет вычисление эластокалорического эффекта в процессе адиабатной деформации стержня (адиабатный эластокалорический

эффект иногда называют *эффектом Джоуля*). Понятно, что адиабатный эластокалорический эффект характеризуется величиной производной $(\partial T/\partial \Psi)_{S,p}$.

Для вычисления $(\partial T/\partial \Psi)_{S,p}$ используем уравнение Максвелла (9.119)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Psi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{\Psi,p}. \quad (9.132)$$

В соответствии с (2.6) можем записать, что

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{\Psi,p} = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{\Psi,p} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\Psi,p}. \quad (9.133)$$

Далее, очевидно, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\Psi,p} = \frac{T}{c_{\Psi,p} G}, \quad (9.134)$$

где

$$c_{\Psi,p} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\Psi,p} \quad (9.135)$$

— удельная теплоемкость материала стержня при постоянной деформирующей силе (численно эта величина практически совпадает с изобарной теплоемкостью c_p), а G — масса стержня.

С учетом (9.133), (9.130) и (9.134) получаем из (9.132)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Psi}\right)_{S,p} = -\frac{\alpha l_0 T}{c_p G}. \quad (9.136)$$

Это соотношение позволяет рассчитать изменение температуры в результате эластокалорического эффекта.

4. Учет влияния изменения объема стержня при деформации может быть выполнен следующим образом. Можно показать, что в изотермических условиях изменение объема стержня связано с изменением его длины соотношением

$$\frac{dV}{V_0} = (1 - 2\mu) d\varepsilon, \quad (9.137)$$

где μ — так называемый *коэффициент поперечной деформации* (*коэффициент Пуассона*); величина μ определяется в теории упругости в виде отношения $\varepsilon_1/\varepsilon$, где ε — относительная продольная деформация [см. (9.123)], а ε_1 — относительная поперечная деформация стержня.

С учетом (9.137) уравнение (9.116) можно записать в виде

$$TdS = dU + V_0[(1 - 2\mu)p - \psi]d\varepsilon, \quad (9.138)$$

или в удельных объемных величинах

$$Tds_v = du_v + [(1 - 2\mu)p - \psi]d\varepsilon; \quad (9.139)$$

в отличие от (9.117) и (9.126) эти соотношения учитывают изменение объема стержня при его упругой деформации.

5. Помимо задач, связанных с продольной деформацией упругого стержня, в ряде случаев представляет интерес рассмотрение упругого стержня, закручиваемого некоторым крутящим моментом \mathcal{M} вокруг оси стержня.

Для такой термодинамической системы обобщенной силой ξ будет являться крутящий момент $-\mathcal{M}$, а обобщенной координатой W — угол ω , на который закручивается стержень под действием момента \mathcal{M} .

Очевидно, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (1.30) для этого случая записывается в следующем виде:

$$TdS = dU + pdV - \mathcal{M}d\omega. \quad (9.140)$$

Термодинамический анализ задачи о кручении стержня выполняется подобно задаче о растяжении (сжатии) стержня — в соответствующих дифференциальных уравнениях нужно заменить Ψ на \mathcal{M} , а l — на ω .

9.6. Уравнения гальваноэлектрических систем

1. Известно, что для обратимого гальванического элемента обобщенной силой является электродвижущая сила на электродах этого элемента $-\mathcal{E}$, обобщенной координатой — заряд элемента Z . Следовательно, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для этой термодинамической системы в соответствии с (1.30) записывается в виде

$$TdS = dU + pdV - \mathcal{E}dZ. \quad (9.141)$$

Если объем системы не изменяется (а именно этот случай рассматривается при термодинамическом анализе процессов в гальваническом элементе), то это соотношение принимает вид

$$TdS = dU - \mathcal{E}dZ. \quad (9.142)$$

Уравнения Максвелла (4.17в), (4.20в), (4.23б) и (4.26б) применительно к обратимому гальваническому элементу записываются следующим образом:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)_{Z, V}, \quad (9.143)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{\mathcal{E}, p} = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{S, p}, \quad (9.144)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{Z, V}, \quad (9.145)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}, p} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)_{T, p}. \quad (9.146)$$

Известно, далее, что ЭДС обратимого гальванического элемента \mathcal{E} является функцией только температуры и не зависит от величины заряда Z . Следовательно, во-первых, уравнение (9.146) лишено смысла, так как если $T =$

$= \text{const}$, то и $\mathcal{E} = \text{const}$; во-вторых, уравнения (9.144) и (9.145) оказываются идентичными и их можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T, p, V} = -\frac{d\mathcal{E}}{dT}. \quad (9.147)$$

Таким образом, для обратимого гальванического элемента система уравнений Максвелла состоит всего из двух соотношений — (9.143) и (9.147).

2. Рассмотрим далее, как изменяется внутренняя энергия U гальванического элемента с изменением заряда элемента при постоянной температуре (считаем при этом, что давление в системе неизменно, $p = \text{const}$, и изменение объема системы пренебрежимо мало, $V = \text{const}$). Из (9.142) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{T, V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T, V} + \mathcal{E}. \quad (9.148)$$

Используя (9.147), получаем отсюда, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{T, V} = \mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}. \quad (9.149)$$

Интегрируя (9.149), получаем соотношение, позволяющее определить, как изменяется внутренняя энергия гальванического элемента с изменением заряда этого элемента, $\Delta Z = Z_2 - Z_1$, при $T = \text{const}$:

$$U_2(T, Z_2) - U_1(T, Z_1) = \int_{Z_1}^{Z_2} \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right) dZ. \quad (9.150)$$

Как уже отмечалось, ЭДС обратимого гальванического элемента \mathcal{E} является функцией одной лишь температуры. С учетом этого обстоятельства из (9.150) следует, что

$$U_2(T, Z_2) - U_1(T, Z_1) = \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)(Z_2 - Z_1). \quad (9.151)$$

Далее, как отмечено выше, в рассматриваемой системе $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$. Из определения «обычной» энтальпии (1.14)

$$H = U + pV$$

следует, что в этих условиях

$$U_2 - U_1 = H_2 - H_1, \quad (9.152)$$

и уравнение (9.151) можно представить в следующем виде:

$$H_2(T, p, Z_2) - H_1(T, p, Z_1) = \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)\Delta Z. \quad (9.153)$$

Фигурирующая в этом уравнении разность энтальпий системы в конечном и начальном состояниях процесса, осуществляемого в изобарно-изотер-

мических условиях, представляет собой в соответствии с (5.80) тепловой эффект изобарно-изотермической реакции

$$Q_p = H_2 - H_1.$$

С учетом этого обстоятельства можно записать уравнение (9.153) таким образом:

$$Q_p = \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right) \Delta Z. \quad (9.154)$$

Это важное уравнение, связывающее между собой величины теплового эффекта Q_p химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и ЭДС \mathcal{E} этого элемента, называется *уравнением Гельмгольца*.

Сравнение этого уравнения с уравнением Гиббса — Гельмгольца (5.82)

$$-Q_p = L_{p,T}^* - T \left(\frac{\partial L_{p,T}^*}{\partial T} \right)_p$$

показывает, что уравнение Гельмгольца для гальванического элемента (9.154) является частным случаем уравнения (5.82).

9.7. Уравнения двумерных поверхностных систем

1. Как известно, поверхность раздела фаз обладает особыми физическими свойствами: на этой поверхности действует так называемое поверхностное натяжение, и поверхностный слой жидкости обладает по сравнению с остальным объемом жидкости избыточной внутренней энергией (она называется *поверхностной энергией*). Этот поверхностный слой очень тонок (он имеет толщину порядка нескольких мономолекулярных слоев), и поскольку его объем обычно ничтожно мал по сравнению со всем объемом жидкости, то можно условно считать, что поверхностный слой имеет нулевую толщину (и, следовательно, его объем равен нулю) и что те особые свойства, о которых идет речь (избыточная энергия и др.), проявляются только на поверхности жидкости. В этой связи в термодинамике используются понятия энергии поверхности, теплоемкости поверхности и т.д.

2. Итак, рассматривается термодинамическая система, представляющая собой поверхность раздела фаз, не имеющую толщины. Известно, что для такой системы обобщенной координатой W является площадь поверхности \mathfrak{S} , а обобщенной силой ξ — коэффициент поверхностного натяжения (или просто поверхностное натяжение) $-\sigma$. Величина σ является однозначной функцией температуры. Функциональная зависимость $\sigma(T)$ для данного вещества играет роль уравнения состояния рассматриваемой системы.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для такой двумерной системы (ее объем V равен нулю) в соответствии с (1.30) записывается в виде

$$TdS = dU - \sigma d\mathfrak{S}. \quad (9.155)$$

Для рассматриваемой системы уравнения Максвелла (4.17в), (4.20б), (4.23в) и (4.26б) запишутся следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_\mathfrak{S}, \quad (9.156)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial S}\right)_\sigma = -\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_S, \quad (9.157)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_\mathfrak{S}, \quad (9.158)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial T}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T. \quad (9.159)$$

С учетом сделанного выше замечания о том, что σ является функцией только температуры, отсюда следует, во-первых, что уравнения (9.157) и (9.158) идентичны — их можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}}\right)_\sigma = -\frac{d\sigma}{dT}. \quad (9.160)$$

Во-вторых, очевидно, что уравнения (9.156) и (9.159) не имеют физического смысла. В самом деле, поскольку условие $T = \text{const}$ автоматически приводит к $\sigma = \text{const}$, то производные в (9.159) равны нулю. Нетрудно убедиться, что так же обстоит дело и с производными в (9.156): из (2.71) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial T}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial \sigma}\right)_T \frac{d\sigma}{dT}; \quad (9.161)$$

поскольку $(\partial \mathfrak{S} / \partial T)_\sigma = 0$ и, разумеется, $(\partial \mathfrak{S} / \partial \sigma)_T = 0$, то, следовательно, равна нулю и производная $(\partial \mathfrak{S} / \partial T)_S$.

3. Энтропию, внутреннюю энергию и другие калорические величины для поверхности можно представить следующим образом:

$$S = s_\sigma \mathfrak{S}, \quad (9.162)$$

$$U = u_\sigma \mathfrak{S} \quad (9.163)$$

и т.д.; здесь s_σ и u_σ — удельные значения S и U , отнесенные к единице поверхности (поскольку для двумерной системы не существует понятия массы и объема, то удельные значения имеет смысл относить только к единице поверхности).

Далее, дифференцируя (9.162) и (9.163) по величине \mathfrak{E} при $T = \text{const}$, получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T = s_\sigma + \mathfrak{E} \left(\frac{\partial s_\sigma}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T, \quad (9.164)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T = u_\sigma + \mathfrak{E} \left(\frac{\partial u_\sigma}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T. \quad (9.165)$$

Величины s_σ и u_σ зависят только от температуры, так как, подобно величине σ , они характеризуют свойства сосуществующих фаз. Следовательно, (9.164) и (9.165) запишутся в виде

$$s_\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T, \quad (9.166)$$

$$u_\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T. \quad (9.167)$$

Величина s_σ определяется с помощью уравнения (9.160): из (9.166) и (9.160) очевидно, что

$$s_\sigma = -\frac{d\sigma}{dT}. \quad (9.168)$$

С учетом (9.168) соотношение (9.162) для полной энтропии поверхности приобретает вид

$$S = -\frac{d\sigma}{dT} \mathfrak{E}. \quad (9.169)$$

Величина u_σ определяется следующим образом. Из (9.155) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T + \sigma. \quad (9.170)$$

С учетом (9.160) и (9.167) имеем отсюда

$$u_\sigma = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (9.171)$$

Следовательно, соотношение (9.163) для полной внутренней энергии поверхности можно записать в следующем виде:

$$U = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) \mathfrak{E}. \quad (9.172)$$

4. Удельная (отнесенная к единице поверхности) теплоемкость поверхностного слоя c_σ определяется в соответствии с (5.99) очевидным равенством

$$c_\sigma = T \left(\frac{\partial s_\sigma}{\partial T}\right)_\mathfrak{E}. \quad (9.173)$$

С учетом (9.168) отсюда следует, что

$$c_{\sigma} = -T \frac{d^2\sigma}{dT^2}. \quad (9.174)$$

5. Из соотношения (3.9)

$$F = U - TS$$

и соотношения (3.59)

$$\Phi^* = U + pV + \xi W - TS,$$

которое применительно к рассматриваемой системе запишется в виде

$$\Phi^* = U - \sigma \mathfrak{S} - TS, \quad (9.175)$$

с учетом (9.169) и (9.172) следует соответственно, что

$$F = \sigma \mathfrak{S} \quad (9.176)$$

и

$$\Phi^* = 0. \quad (9.177)$$

Отсюда очевидно, что удельные (отнесенные к единице поверхности) значения F и Φ^* равны соответственно

$$f_{\sigma} = \sigma \quad (9.178)$$

и

$$\varphi^* = 0; \quad (9.179)$$

равенство (9.179) не вызывает удивления, поскольку масса рассматриваемого поверхностного слоя равна нулю.

6. Если рассмотреть теперь не двумерную, а обычную трехмерную систему, состоящую из чистого вещества, то объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для такой системы (1.30) с учетом поверхностных эффектов запишется следующим образом:

$$TdS = dU + pdV - \sigma d\mathfrak{S}.$$

Что же касается термодинамических свойств такой системы, то соотношения для U , H , F , Φ , S и теплоемкостей системы определяются очевидными соотношениями аддитивности этих величин:

$$U = uG + \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \mathfrak{S}, \quad (9.180)$$

$$H = hG + \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \mathfrak{S}, \quad (9.181)$$

$$F = fG + \sigma \mathfrak{S}, \quad (9.182)$$

$$\Phi = \varphi G, \quad (9.183)$$

$$S = sG - \frac{d\sigma}{dT} \mathfrak{S}, \quad (9.184)$$

$$C_p = c_p G - T \frac{d^2\sigma}{dT^2} \mathfrak{S}, \quad (9.185)$$

$$C_v = c_v G - T \frac{d^2\sigma}{dT^2} \mathfrak{S}. \quad (9.186)$$

Здесь G — масса вещества в системе. Понятно, что в тех случаях, когда отношение поверхности вещества к его объему сравнительно невелико, «вклад» поверхностного слоя в значения термодинамических функций вещества пренебрежимо мал.

9.8. Уравнения для излучения в полости как термодинамической системы

1. Равновесное электромагнитное излучение в замкнутой полости (фотонный газ) представляет собой простую систему, единственным видом работы которой является работа расширения. Своеобразие в термодинамическом описании этой системы по сравнению с обычными простыми системами определяется лишь специфическим характером уравнения состояния. В этой связи целесообразно здесь лишь кратко рассмотреть дифференциальные уравнения, определяющие термодинамические особенности таких систем.

2. В электродинамике используется понятие о плотности излучения u_v , которая определяется как количество энергии излучения в единице объема

$$u_v = \frac{U}{V}, \tag{9.187}$$

где U — полная энергия излучения в рассматриваемой полости, а V — объем полости. Из электродинамики известно, что u_v является функцией только температуры и не зависит от объема. Следовательно, из (9.187), записанного в виде

$$U = u_v V,$$

очевидно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u_v. \tag{9.188}$$

С учетом (5.2) это соотношение может быть представлено в следующем виде:

$$u_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \tag{9.189}$$

Как известно из электродинамики, давление, которое электромагнитное излучение производит на поверхность, отражающую или поглощающую это излучение, однозначно связано с плотностью излучения следующим соотношением:

$$p = \frac{u_v}{3}. \tag{9.190}$$

С учетом этого соотношения уравнение (9.189) преобразуется к виду

$$u_v = \frac{T}{3} \frac{du_v}{dT} - \frac{u_v}{3} \tag{9.191}$$

(поскольку u_v зависит только от температуры, то производная от u_v по T является полной производной).

Решая это дифференциальное уравнение, получаем

$$u_v = a T^4, \tag{9.192}$$

где a — константа. Это уравнение, устанавливающее связь между плотностью излучения и температурой, носит название *закона Стефана — Больцмана*.

Подставляя (9.192) в (9.187), получаем соотношение для полной энергии излучения в полости объемом V в следующем виде:

$$U = aT^4V. \quad (9.193)$$

Далее с учетом (9.192) получаем из (9.190) следующее соотношение для зависимости давления излучения от температуры:

$$p = \frac{a}{3} T^4; \quad (9.194)$$

это соотношение можно рассматривать как уравнение состояния фотонного газа. Следует подчеркнуть, что, как видно из этого уравнения, в фотонном газе изобара излучения совпадает с изотермой.

3. Уравнения Максвелла для рассматриваемой системы используются в их обычном виде — соотношения (4.16) — (4.46).

В частности, из уравнения (4.36)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

с учетом (9.194) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3} aT^3, \quad (9.195)$$

откуда очевидно, что

$$S(V, T) = \frac{4}{3} aT^3V \quad (9.196)$$

— энтропия фотонного газа в объеме V ; понятно, что при $V = 0$ (т.е. в случае, когда системы, содержащей фотонный газ, просто нет) энтропия равна нулю.

Из (9.196) следует, что объемная плотность энтропии излучения равна

$$s_v(T) = \frac{4}{3} aT^3; \quad (9.197)$$

эта величина зависит только от температуры.

4. Изобарно-изотермический потенциал рассматриваемой системы, определяемый общим соотношением (3.13)

$$\Phi = U + pV - TS,$$

для фотонного газа оказывается равным нулю: учитывая (9.193), (9.194) и (9.196), получаем из (3.13)

$$\Phi = 0. \quad (9.198)$$

Отсюда очевидно, что и химический потенциал ϕ для фотонного газа равен нулю.

5. Объемная изохорная теплоемкость C_v фотонного газа, определяемая очевидным соотношением

$$C_v = T \left(\frac{\partial s_v}{\partial T}\right)_v, \quad (9.199)$$

с учетом (9.197) равна

$$C_v = 4aT^3. \quad (9.200)$$

Что же касается изобарной теплоемкости фотонного газа, то поскольку, как отмечено выше, для фотонного газа изобара излучения совпадает с изотермой, а теплоемкость изотермического процесса, как известно, равна бесконечности, то для фотонного газа $C_p = \infty$.

9.9. Уравнения систем с переменным количеством вещества

1. В гл. 3 было приведено уравнение (3.144)

$$TdS = dU + p dV - \phi dG,$$

представляющее собой объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для простой системы с переменным количеством вещества. Сравним это уравнение с объединенным уравнением первого и второго законов термодинамики для сложной системы, совершающей, помимо работы расширения, еще только один вид работы, — уравнением (1.30)

$$TdS = dU + p dV + \xi dW.$$

Из сравнения (3.144) с (1.30) очевидно, что простую систему с переменным количеством вещества можно, вообще говоря, рассматривать как сложную систему, которая помимо работы расширения совершает еще один вид работы, дифференциал которой записывается в следующем виде: $dL^* = -\phi dG$. В этом случае масса вещества в системе G будет играть роль обобщенной координаты ($X = G$), а химический потенциал — роль обобщенной силы ($\xi = -\phi$); знак «минус» в этом соотношении свидетельствует о том, что при подводе вещества к системе ($dG > 0$) работа совершается над системой ($dL^* < 0$), и наоборот.

С точки зрения практики наибольший интерес представляет рассмотрение емкостей фиксированного объема, в которые добавляется или из которых отбирается определенное количество вещества (например, процессы заполнения баллона газом или вывода газа из этого баллона). Применительно к этим случаям ($V = \text{const}$) уравнение (3.144) приобретает более простой вид:

$$TdS = dU - \phi dG, \tag{9.201}$$

2. По аналогии с (4.17в), (4.20в), (4.23в) и (4.26в) записываем уравнения Максвелла для рассматриваемой системы (при $V = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_{G, V}, \tag{9.202}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{\phi, V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \phi}\right)_{S, V}, \tag{9.203}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \phi}\right)_{G, V}, \tag{9.204}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\phi, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_{T, V}. \tag{9.205}$$

Производные, фигурирующие в правых частях уравнений (9.202) и (9.204), берутся, как видно из этих соотношений, при $G = \text{const}$ и $V = \text{const}$; поскольку $V/G = v$, это означает, что указанные производные берутся просто при $v = \text{const}$.

3. Из уравнения (9.201) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{T, V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T, V} + \varphi. \quad (9.206)$$

С учетом (9.204) получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{T, V} = \varphi - T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_v. \quad (9.207)$$

Это соотношение показывает, как изменяется внутренняя энергия системы при изменении количества вещества в системе в изохорно-изотермических условиях.

Используя преобразования Лежандра (3.4) $p dV = d(pV) - V dp$ и (3.154) $\varphi dG = d(\varphi G) - G d\varphi$, получаем из (3.144):

$$TdS = d(U + pV - \varphi G) - V dp + G d\varphi. \quad (9.208)$$

Обозначая

$$H^* = U + pV - \varphi G, \quad (9.209)$$

запишем (9.208) в следующем виде:

$$TdS = dH^* - V dp + G d\varphi. \quad (9.210)$$

С учетом (1.14) и (1.15) очевидно, что

$$H^* = H - \varphi G, \quad (9.211)$$

где H — обычная энтальпия. В соответствии с (3.50) H^* можно рассматривать как энтальпию данной сложной системы. Из (9.210) следует, что

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial \varphi}\right)_{T, p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_{T, p} - G. \quad (9.212)$$

Нетрудно убедиться, что из (4.266) следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\varphi, p}. \quad (9.213)$$

Подставляя (9.213) в (9.212), получаем

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial \varphi}\right)_{T, p} = T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\varphi, p} - G. \quad (9.214)$$

Это соотношение показывает, как изменяется энтальпия системы с изменением обобщенной силы φ в изобарно-изотермических условиях.

4. Полученное ранее соотношение (3.119)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V, S} = \left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p, S} = \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V, T} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p, T} = \varphi$$

показывает, как изменяются с изменением количества вещества в системе значения U , H , F и Φ для всей системы в целом при соответствующих условиях сопряжения системы с окружающей средой.

Как показано в § 3.1, величины U , H , F и Φ являются характеристическими функциями для систем с постоянным количеством вещества. Нетрудно показать, что для систем с переменным количеством вещества характеристическими функциями являются рассмотренные в § 3.4 и 3.5 большой потенциал $\Gamma = -pV$, функция $\Pi = TS - pV$, функция $\Lambda = TS$ и функция Крамерса $\tilde{\Gamma} = S - U/T + \Phi/T$ — определяемые соответственно уравнениями (3.249), (3.293), (3.313) и (3.270) и выраженные через соответствующие (свои для каждой характеристической функции) переменные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, закончено изложение основных вопросов, относящихся к математическому аппарату термодинамики.

Согласитесь, читатель, — нельзя не восхищаться тем, как из «скудного», на первый взгляд, исходного материала — объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики с помощью этого математического аппарата удастся получить богатейший спектр соотношений (и в их числе прежде всего следует упомянуть систему уравнений Максвелла), связывающих между собой самые различные свойства термодинамических систем.

Вместе с тем хотелось бы еще раз подчеркнуть, что кажущаяся простота этого аппарата — при недостаточно внимательном его использовании — нередко способна расставлять достаточно коварные «ловушки», приводящие к грубым ошибкам в термодинамических расчетах. Особенно внимательно следует подходить к таким вопросам, как различия между частными производными термодинамических функций, взятыми при различных величинах, сохраняющихся постоянными при дифференцировании; как связь между полными и частными производными термодинамических функций на линиях фазовых переходов; надо быть очень аккуратными в использовании общеизвестных, казалось бы, положений математического анализа применительно к особым точкам на термодинамической поверхности состояния вещества (см., например, § 8.2), и т.д.

Завершая эту книгу, мне хочется еще раз напомнить читателям замечательные слова Альберта Эйнштейна, написанные им о термодинамике: «Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)».

ГОТИЧЕСКИЙ АЛФАВИТ

Aa	ⱱ a	Nn	ℕ n
Bb	Ɓ b	Oo	Ɔ o
Cc	Ɔ c	Pp	Ʒ p
Dd	Ɔ d	Qq	Ɔ q
Ee	Ɔ e	Rr	℞ r
Ff	Ʒ f	Ss	Ɔ s
Gg	Ɔ g	Tt	Ɔ t
Hh	℥ h	Uu	℥ u
Ii	Ɔ i	Vv	℥ v
Jj	Ɔ j	Ww	℥ w
Kk	℞ k	Xx	℞ x
Ll	℥ l	Yy	℥ y
Mm	℥ m	Zz	Ɔ z

Научное издание

Сычёв Вячеслав Владимирович

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Редактор *Л.Т. Васильева*
Художник *А.Ю. Землеруб*
Технический редактор *Т.А. Дворецкова*
Корректоры *Е.П. Севостьянова, В.В. Сомова*
Компьютерная верстка *В.В. Пак*

Подписано в печать с оригинала-макета 22.11.10 Формат 70×100/16
Бумага офсетная Гарнитура Таймс Печать офсетная
Усл. печ. л. 20,5 Усл. кр.-отт. 21,5 Уч.-изд. л. 17,6
Тираж 400 экз. Заказ

ЗАО «Издательский дом МЭИ», 111250, Москва, Красноказарменная, д. 14,
тел/факс: (495) 361-1681, адрес в Интернете: <http://www.mpei-publishers.ru>,
электронная почта: publish@mpei.ru, publish@mpei-publishers.ru

Отпечатано в ППП «Типография «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., д. 6



Сычев Вячеслав Владимирович — физик, академик, профессор, доктор технических наук. Родился 11.12.1933 в Одессе. После окончания Московского энергетического института по специальности теплофизика (1957) продолжал в нем работать в качестве инженера (1957–1960). Затем перешел в Институт высоких температур Академии наук СССР, где проработал научным сотрудником с 1960 г. по 1974 г., а с 1963 г. был заместителем директора по научной работе. Впоследствии стал директором ВНИИ метрологической службы (1974–1977), затем директором Всесоюзного научно-технического информационного центра (1977–1979). В 1979–1983 гг. работал заместителем председателя Государственного комитета СССР по науке и технике; в 1983–1991 гг. — секретарем СЭВ. С 1974 года и по настоящее время возглавляет кафедру в Московском энергетическом институте. Специалист в области термодинамики, автор нескольких монографий. Дважды удостоен Государственной премии СССР (1976, 1988), Государственной премии Российской Федерации (1996), премии им. И. И. Ползунова Академии наук СССР (1984), премии и медали им. Дж. У. Гиббса Академии Творчества (1993).

Welcome to site

www.twirpx.com

[Annotated bibliography on](#)

[thermodynamics](#)