

В. В. СЫЧЕВ

Дифференциальные

УРАВНЕНИЯ

термодинамики



В. В. СЫЧЕВ

Дифференциальные УРАВНЕНИЯ термодинамики

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ

Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия
для студентов теплоэнергетических
и теплофизических специальностей вузов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1991

ББК 22.37
С95
УДК 536.7

Рецензент — кафедра «Теоретические основы теплотехники» МГТУ им. Н. Э. Баумана (зав. кафедрой — проф. *В. И. Крутов*)

Сычев В. В.
С95 Дифференциальные уравнения термодинамики.
Учеб. пособие для теплоэнергетич. и теплофизич.
спец. вузов. — 2-е изд., перераб. — М.: Высш. шк.,
1991. — 224 с.: ил.
ISBN 5-06-002071-1

В книге рассмотрены характеристические функции, дифференциальные уравнения для однофазной области, разрывы термодинамических функций на пограничных кривых, уравнения для двухфазной области, особенности математического описания критической точки, уравнения для сложных термодинамических систем.

По сравнению с первым изданием в книгу внесены уточнения.

С $\frac{1604110000(4309000000) - 073}{001(01) - 91}$ 8—91

ББК 22.37
531.9

[ISBN 5-06-002071-1

© В. В. Сычев, 1991

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

Иммануил Кант

ПРЕДИСЛОВИЕ

При изучении термодинамики весьма важной задачей является освоение ее математического аппарата. С одной стороны, этот математический аппарат представляется достаточно простым (по сравнению, скажем, с математическим аппаратом ряда разделов современной теоретической физики). С другой стороны, пренебрежение рядом специфических, на первый взгляд не очень важных, «тонкостей» этого аппарата (такими, например, как различия между частными производными термодинамических функций, взятых при разных величинах, сохраняющихся постоянными при дифференцировании, или как связь между полными и частными производными величин на линии насыщения) зачастую приводит к грубым ошибкам в термодинамических расчетах.

В учебниках по курсам общей, технической или химической термодинамики разделы, посвященные изложению математического аппарата термодинамики, как правило, имеют весьма ограниченный объем и поэтому не содержат детального анализа этих важных вопросов. Именно поэтому данная книга была задумана автором как учебное пособие, дополняющее обычные учебники по термодинамике и позволяющее более полно ознакомить читателя с разнообразными аспектами применения дифференциальных уравнений термодинамики.

Автор

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

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

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

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 сосуществующим фазам жидкость — пар.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1

ГЛАВА

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.

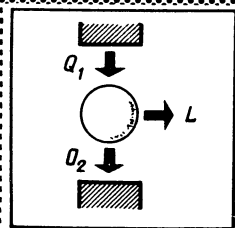
Примером экстенсивных свойств может служить объем, который изменяется в данных условиях пропорционально количеству вещества.

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

Интенсивные свойства, определяющие состояние тела или группы тел — термодинамический системы, называются 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 чи-



стого вещества однозначно определено, если заданы два интенсивных независимых параметра. (Для смеси веществ и в том случае, когда имеются внешние воздействия на систему—внешнее электрическое поле, внешнее магнитное поле и т. п.,—число параметров, необходимых для однозначного определения состояния системы, соответственно увеличивается. 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 *поверхности состояния*. Проекции 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 изменяется, то меняется 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 изменение этой функции в процессе 1—2 v_{1-2} , определяемое соотношением

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

будет различным в зависимости от того, по какому пути вычисляется криволинейный интеграл (1—1). Как известно из термодинамики, функциями процесса являются теплота и работа¹.

Термодинамические функции, изменение 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 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. Несмотря на различия физической сущности всех этих видов работы, общим для них является то, что соотношения для подсчета работы L во всех этих случаях будут структурно одинаковыми и имеющими вид

$$dL = \zeta dY. \quad (1-3)$$

Здесь ζ — внешняя сила, действующая на тело (систему), а Y — параметр состояния (координата) системы, сопряженный

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.

с силой ζ . В термодинамике принято называть величину ζ *обобщенной силой*, а величину Y — *обобщенной координатой*¹.

Если система совершает работу, связанную с увеличением объема системы V , против сил внешнего давления p (работа расширения), то для этого случая соотношение (1—3) принимает вид

$$dL = p dV. \quad (1-4)$$

Следует отметить, что для различных видов обобщенных сил различны 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 воздействует несколько различных типов сил, то работа системы 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.

Термодинамическая система, единственным видом работы которой является работа расширения, называется *простой системой*, а термодинамическая система, совершающая помимо работы расширения другие виды работы, — *сложной системой*.

В этой книге мы рассмотрим 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 случаев целесообразно 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 $p dV$, обозначать символом L^* . Тогда

$$dL = p dV + dL^*. \quad (1-6)$$

Введем следующие обозначения:

$$dL^* = \xi dW, \quad (1-7)$$

где ξ — любая обобщенная сила, за исключением давления, а W — любая обобщенная координата, за исключением объема.

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.

С учетом этих обозначений уравнение (1—6) можно представить в виде

$$dL = p dY + \xi dW. \quad (1—8)$$

Запишем эти уравнения для удельных (отнесенных к единице массы) значений термодинамических величин, фигурирующих в (1—3)—(1—8):

$$dl = \zeta dy, \quad dl = p dv, \quad dl = \sum_{i=1}^n \zeta_i dy_i, \quad (1—3a), (1—4a), (1—5a)$$

$$dl = p dv + dl^*, \quad dl^* = \xi dw, \quad dl = p dv + \xi dw. \quad (1—6a), (1—7a), (1—8a)$$

Здесь v — удельный объем, 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)

$$dQ = dU + dL, \quad (1—9)$$

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

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. Очевидно, что дифференциалы dQ и dL не обладают свойствами полного дифференциала.

Для простых систем уравнение (1—9) с учетом (1—4) имеет вид

$$dQ = dU + p dV, \quad (1—10)$$

для сложных систем с учетом соответственно (1—5), (1—6) и (1—8) — вид

$$dQ = dU + \sum_{i=1}^n \zeta_i dY_i, \quad (1—11)$$

$$dQ = dU + p dV + dL^*, \quad (1—12)$$

$$dQ = dU + p dV + \xi dW. \quad (1—13)$$

¹ См. сноску на с. 8.

В удельных термодинамических величинах эти соотношения принимают вид

$$dq = du + p dv, \quad dq = du + \sum_{i=1}^n \zeta_i dy_i, \quad (1-10a), (1-11a)$$

$$dq = du + p dv + dl^*, \quad dq = du + p dv + \xi dw. \quad (1-12a), (1-13a)$$

② Одной из важных термодинамических функций является *энтальпия*. Энтальпия простых и сложных систем, как известно, определяется соотношениями

$$H = U + pV, \quad (1-14)$$

$$H^* = U + pV + \xi W. \quad (1-15)$$

Аналогично, удельная энтальпия для простых и для сложных систем определяется соотношениями

$$h = u + pv, \quad (1-14a)$$

$$h^* = u + pv + \xi w. \quad (1-15a)$$

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

$$dq = dh + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{д}}. \quad (1-16)$$

Здесь q — количество теплоты, подводимое к потоку (или отводимое от него); h — энтальпия жидкости или газа; 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 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 $q_{\text{д}}$, выделяющейся, например, при наличии трения в потоке:

$$q = q_{\text{внеш}} + q_{\text{д}}. \quad (1-17)$$

Так как количество теплоты диссипации $q_{\text{д}}$ эквивалентно работе $l_{\text{д}}$, то с учетом этого обстоятельства уравнение (1-16) может быть представлено в виде

$$dq_{\text{внеш}} = dh + w dw + g dz + dl_{\text{техн}}. \quad (1-18)$$

Это уравнение справедливо как для течения с трением, так и для течения без трения.

¹ Строго говоря, уравнение (1-16) справедливо для одномерного стационарного потока жидкости или газа с неизменным профилем скорости.

④ Аналитическое выражение второго закона термодинамики

$$TdS \geq dQ, \quad (1-19)$$

где S — энтропия системы. В удельных величинах это соотношение имеет 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

$$TdS \geq dU + p dV. \quad (1-22)$$

Для сложной системы соотношение (1—21) с учетом (1—5) может быть записано в виде

$$TdS \geq dU + \sum_{i=1}^n \zeta_i dY_i, \quad (1-23)$$

или, что то же самое, с учетом (1—6) в виде

$$TdS \geq dU + p dV + dL^*. \quad (1-24)$$

Для сложной системы, совершающей помимо работы расширения еще только один вид работы, это соотношение с учетом (1—7) можно записать следующим образом:

$$TdS \geq dU + p dV + \xi dW. \quad (1-25)$$

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

$$TdS = dU + p dV, \quad (1-27)$$

для сложной системы

$$TdS = dU + \sum_{i=1}^n \zeta_i dY_i, \quad (1-28)$$

$$T dS = dU + p dV + dL^*, \quad (1-29)$$

$$T dS = dU + p dV + \xi dW. \quad (1-30)$$

Для удельных значений термодинамических величин соотношения (1—21)—(1—25) и (1—26)—(1—30) соответственно записываются следующим образом:

$$T ds \geq du + dl, \quad T ds \geq du + p dv, \quad (1-21a), (1-22a)$$

$$T ds \geq du + \sum_{i=1}^n \zeta_i dy_i, \quad T ds \geq du + p dv + dl^*, \quad (1-23a), (1-24a)$$

$$T ds \geq du + p dv + \xi dw, \quad (1-25a)$$

$$T ds = du + dl, \quad T ds = du + p dv, \quad (1-26a), (1-27a)$$

$$T ds = du + \sum_{i=1}^n \zeta_i dy_i, \quad T ds = du + p dv + dl^*, \quad (1-28a), (1-29a)$$

$$T ds = du + p dv + \xi dw. \quad (1-30a)$$

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

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕРМОДИНАМИКИ

2

ГЛАВА

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 производная, обозначаемая соответственно $(\partial p / \partial T)_V$, $(\partial p / \partial T)_S$, $(\partial p / \partial T)_H$ и т. д., будет иметь, разумеется, разное значение.

При рассмотрении дифференциальных уравнений термодинамики широко используются известные соотношения для производных функ-

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

ций нескольких переменных. Эти соотношения приведены в п. 2—5.

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

В том случае, когда переменная y однозначно связана с x и, таким образом, $y=y(x)$, 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 v_σ вещества на пограничной кривой, отделяющей однофазную область от двухфазной, является функцией лишь одной переменной. Известно, что давление в состоянии насыщения однозначно связано с температурой. Следовательно, применительно к удельному объему на пограничной кривой производная, взятая от v по T вдоль этой кривой, представляет собой не частную, а полную производную, dv_σ/dT . Таким образом, в дальнейшем (см. гл. 6—9) нам придется оперировать не только с частными, но и с полными производными термодинамических величин.

② В дальнейшем будут использоваться известные соотношения для частных и полных производных:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{(\partial x/\partial y)_z}, \quad (2-1)$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{dx/dy}. \quad (2-2)$$

(теорема об обратных величинах). В соответствии с этими соотношениями, например,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{(\partial T/\partial p)_v}, \quad (2-3)$$

а на линии насыщения

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{dT/dp}. \quad (2-4)$$

③ **Дифференцирование сложной функции.** Если $y=y(u)$, а $u=u(x_1, \dots, x_n)$ и $y=y(x_1, \dots, x_n)$, то имеет место *цепное правило*:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i} = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{x \neq x_i} \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i}. \quad (2-5)$$

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

Для случая двух переменных, когда $y=y(x, z)$ и $u=u(x, z)$, соотношение (2—5) 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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v, \quad (2—7)$$

где $p=p(T, v)$ и $s=s(T, v)$.

Аналогично, 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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dp}{dr} \frac{dr}{dT} \quad (2—9)$$

и т. д. Учитывая (2—1) и (2—2), можно записать соответственно (2—6) и (2—8) в виде

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_z = 1, \quad (2—10)$$

$$\frac{dy}{dx} \frac{dx}{du} \frac{du}{dy} = 1. \quad (2—11)$$

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y. \quad (2—13)$$

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:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} \frac{dy}{dx}, \quad (2-15)$$

откуда

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} = - \frac{d^2 x}{dy^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^3, \quad (2-16)$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = - \frac{d^2 x}{dy^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^3. \quad (2-17)$$

Аналогично можно показать, что

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)_z = - \left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z^3. \quad (2-18)$$

Таковы некоторые математические соотношения, наиболее часто используемые при операциях с дифференциальными уравнениями термодинамики.

2—2. ПФАФФОВА ФОРМА И ПОЛНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛ

① Дифференциальные соотношения, используемые в термодинамике (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 *пфаффовою формой*.

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 $n+1$ переменных.

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

$$dz = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)_{x \neq x_i} dx_i. \quad (2-21)$$

Это выражение является частным случаем соотношения (2—19):

$$A_i(x_1, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)_{x \neq x_i}. \quad (2—22)$$

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 (2—19) или (2—23) важнейший вопрос—это вопрос о том, является или не является полным дифференциалом функции Z пфафова форма в правой части этих соотношений. Дело в том, что в том случае, когда dZ является полным дифференциалом, изменение функции Z при перемещении из точки 1 (x_1, y_1) поверхности состояния в точку 2 (x_2, y_2) равно разности функции Z в этих точках:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1. \quad (2—25)$$

Если же dZ не является полным дифференциалом, то изменение 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 различным в зависимости от того, по какому пути осуществляется это перемещение.

В соответствии с этим, как уже отмечалось в п. 3 § 1—1, в термодинамике принято разделять все термодинамические функции на две категории: функции состояния и функции процесса. Очевидно, что *функции состояния—это такие функции, дифференциал которых является полным дифференциалом, а функции процесса—это такие функции, дифференциал которых не является полным дифференциалом.*

Чрезвычайно важно выяснить признак, который позволил бы однозначно определять, является пфафова форма в уравнении (2—19) или (2—23) полным дифференциалом или не является. Такой признак был найден Л. Эйлером. Если пфафова форма

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (2—27)$$

является полным дифференциалом, то [см. (2—22)]

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x. \quad (2-28), (2-29)$$

Так как в соответствии с теоремой Бернулли—Эйлера для функции $Z(x, y)$ значение ее второй смешанной производной не зависит от порядка дифференцирования [см. (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

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (2-30)$$

Если для дифференциального соотношения (2—23) выполняется условие (2—30), то dZ —полный дифференциал, а функция Z является функцией состояния. Если же условие (2—30) не выполняется, т. е. $(\partial M / \partial y)_x$ не равно $(\partial N / \partial x)_y$, то пфафова форма в правой части (2—23) не полный дифференциал и функция Z является функцией процесса.

Условие Эйлера (2—30)—важный инструмент математического аппарата термодинамики. Оно показывает, что бесконечно малое количество теплоты не является полным дифференциалом.

Рассмотрим уравнение первого закона термодинамики для простой системы (1—10):

$$dQ = dU + p dV.$$

Из него следует, что величина Q представлена в виде функции U и V . В обозначениях уравнения (2—23) $M=1$, $x=U$, $N=p$, $y=V$. Тогда

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = 0, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V. \quad (2-31), (2-32)$$

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 теплоемкость рассматриваемой системы. Так как (2—31) отличается от (2—34), то dQ не является полным дифференциалом, т. е. Q —функция процесса¹.

¹ См. сноску на с. 8.

Аналогично можно показать, что бесконечно малое количество работы dL не является полным дифференциалом. Покажем это на примере работы расширения. Так как работа расширения L — функция двух переменных (давления p и объема V), то в общем виде

$$dL = M dp + N dV. \quad (2-35)$$

С другой стороны, так как в соответствии с (1—4) $dL = p dV$, то в данном случае [см. (2—23)] $M=0$, $x=p$, $N=p$, $y=V$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = 0, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = 1. \quad (2-36), (2-37)$$

Тогда $(\partial M/\partial y)_x$ и $(\partial N/\partial x)_y$ различны и, таким образом, dL не является полным дифференциалом.

(Иногда в курсе 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 обозначения δQ , δL или δQ , δL .)

Аналогично можно показать, что для функции трех переменных

$$dZ = M dx + N dy + P du, \quad (2-38)$$

если

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{y,u}, \quad N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{x,u}, \quad P = \left(\frac{\partial Z}{\partial u}\right)_{x,y}, \quad (2-39), (2-40), (2-41)$$

условие Эйлера будет выглядеть следующим образом:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_{x,u} = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y,u}, \quad (2-42)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial u}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{x,u}, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial u}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,u}. \quad (2-43), (2-44)$$

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

$$\text{rot } \mathbf{R} = 0, \quad (2-45)$$

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

В общем случае n переменных пфаффа форма (2—20) будет представлять собой полный дифференциал тогда и только тогда, когда для всех i и k 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 том 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 пфафхова форма (2—23) превращается в полный дифференциал некоторой функции $R(x, y)$. Такую функцию $\lambda(x, y)$ принято называть интегрирующим множителем. Следовательно, если для пфафховой формы

$$dZ = M dx + N dy$$

λ является интегрирующим множителем, то

$$\lambda M dx + \lambda N dy = dR, \quad (2—47)$$

причем

$$\lambda M = \left(\frac{\partial R}{\partial x} \right)_y, \quad \lambda N = \left(\frac{\partial R}{\partial y} \right)_x. \quad (2—48), (2—49)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \lambda M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial \lambda N}{\partial x} \right)_y \quad (2—50)$$

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

$$\lambda_1 = \lambda f(R) \quad (2—53)$$

также будет интегрирующим множителем. Следовательно, в принципе число интегрирующих множителей бесконечно велико (так как 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 пфафхову форму в полный дифференциал некоторой функции $R(x, y)$.

Кроме того, существует третий класс пфаффовых форм — *пфаффовы формы, которые 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 *пфаффова форма двух переменных всегда голономна.*

Это следует из приведенных выше соотношений (2—47) — (2—52).

Что же касается пфаффовых форм (трех и более переменных), то одни из них голономны, другие — неголономны.

В частности, пфаффова форма трех переменных

$$Mdx + Ndy + Pdz \quad (2—54)$$

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

$$\mathbf{R} \operatorname{rot} \mathbf{R} = 0 \quad (2—56)$$

[обозначения те же, что и в (2—45)].

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 — функция состояния.

Следовательно, ее дифференциал (в отличие от dQ) является полным дифференциалом. Это означает, что $1/T$ — интегрирующий множитель для пфаффовой формы dQ .

С учетом этого обстоятельства К. Каратеодори (1909) предложил формулировку второго закона термодинамики, альтернативную традиционной (клаузиусовской) формулировке. Существо формулировки Каратеодори 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 простран-

стве переменных, функцией которых является пфафхова 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 пфафхова форма, стоящая в левой части уравнения Пфаффа, голономна, то это уравнение может быть преобразовано к виду

$$dR=0, \quad (2-59)$$

где

$$dR(x_1, \dots, x_n) = \lambda(x_1, \dots, x_n) \sum_{i=1}^n A_i dx_i. \quad (2-60)$$

Так как 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). Это уравнение поверхности в n -мерном пространстве и, следовательно, решениям уравнения (2—61) соответствует семейство поверхностей.

С точки зрения интересующей нас в термодинамике пфафховой формы dQ уравнение (2—58) соответствует случаю адиабатной системы

$$dQ=0. \quad (2-62)$$

Поверхности (2—62), определяемые решением уравнения Пфаффа, называют *адиабатными поверхностями*.

Каратеодори постулировал:

адиабатные 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 адиабатной поверхности.

Следовательно,

сколь угодно близко от данного состояния существуют другие состояния (точки, принадлежащие другим адиабатным поверхностям), которых нельзя достичь, перемещаясь по адиабатному пути из рассматриваемой точки.

Именно это положение (*принцип адиабатной недостижимости*) и есть формулировка второго начала термодинамики по Каратеодори:

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 пфафхова 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. предложением, принимаемым без доказательства) в такой же мере, в какой является постулатом принцип Клаузиуса о невозможности самопроизвольного перехода теплоты от более холодного к более нагретому телу. Ведь *принцип Каратеодори в конечном итоге постулирует недоказуемое положение о том, что пфаффовая 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—27a)

$$T ds = du + p dv$$

с учетом (2—64) следует, например, что

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (2-65)$$

Так как $M = (\partial z / \partial x)_y$ и $N = (\partial z / \partial y)_x$, то соотношение (2—64) можно записать в 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 принять $m = x$, $n = z$, то получаем

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1. \quad (2-67)$$

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 (связка трех производных) находит в термодинамике широкое применение. В соответствии с (2—67) 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 p, v, T ;

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_u \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_h \left(\frac{\partial u}{\partial h}\right)_s = -1 \quad (2-69)$$

для величин h, u и s ;

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = -1 \quad (2-70)$$

для величин p, s и v 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 вычисленных 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) находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v. \quad (2-72)$$

Иногда при ознакомлении с уравнением (2—71) возникает вопрос: если z является функцией только двух переменных x и y , то 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 переменных x и y . Поясним это утверждение.

Пусть $m=x^2+2y$. Найдем связь между производными $(\partial z/\partial x)_y$ 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

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x^2+2y} = -\frac{[\partial(x^2+2y)/\partial x]_y}{[\partial(x^2+2y)/\partial y]_x}, \quad (2-74)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x^2+2y} = -x, \quad (2-75)$$

и тогда

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x^2+2y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x. \quad (2-76)$$

Пусть $m = xy$. Из (2—71) находим

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{xy} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{xy}. \quad (2-77)$$

Из (2—67) получаем

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{xy} = -\frac{(\partial xy / \partial x)_y}{(\partial xy / \partial y)_x}. \quad (2-78)$$

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 В ряде случаев (см. п. 1 § 2—1) в термодинамике приходится иметь дело с ситуацией, когда в соотношении (2—24) величины x и y однозначно связаны между собой и 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—3) можно записать

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dz} \frac{dz}{dx}. \quad (2-82)$$

С учетом (2—82) из (2—81) находим

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{dz}{dx}\right)^{-1} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{dz}{dy}\right)^{-1} = 1. \quad (2-83)$$

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, называется преобразованием Лежандра¹.

Рассмотрим произвольную функцию нескольких переменных $F_1(x, y, z, \dots)$. Полный дифференциал этой функции

$$dF_1 = X dx + Y dy + Z dz + \dots, \quad (2—84)$$

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 $x, y, z, \dots$.

Введем теперь функцию

$$F_2 = F_1 - Xx. \quad (2—86)$$

Очевидно, что

$$dF_2 = dF_1 - X dx - x dX, \quad (2—87)$$

откуда с учетом (2—84)

$$dF_2 = -x dX + Y dy + Z dz + \dots \quad (2—88)$$

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 соотношение

$$X dx = d(Xx) - x dX. \quad (2—89)$$

② Как будет показано в дальнейшем (см. гл. 3), применение преобразования Лежандра (2—89) к функции U позволяет получить ряд важнейших термодинамических функций (*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).

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,

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

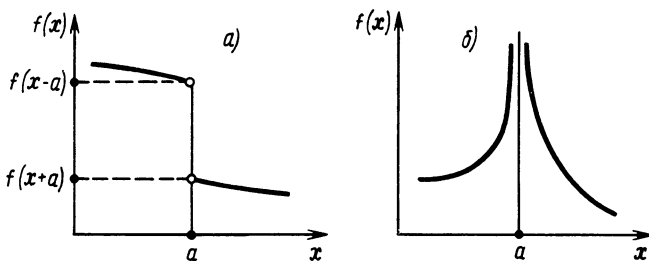


Рис. 2—1

во-первых, эта функция определена в окрестности точки, a , во-вторых, существуют пределы этой функции $\lim_{x \rightarrow a} f(x)$ слева и справа от точки a и, в-третьих, эти пределы совпадают со значением, которое данная функция принимает при $x=a$.

Это определение может быть записано в виде

$$f(a+0)=f(a-0)=f(a), \quad (2-90)$$

где приняты следующие обозначения:

$$\lim_{x \rightarrow a+0} f(x)=f(a+0), \quad (2-91)$$

$$\lim_{x \rightarrow a-0} f(x)=f(a-0). \quad (2-92)$$

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 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 клас-

сифицируются 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_p , показатель адиабаты, скорость звука, коэффициент Джоуля — Томсона и др., изменяющиеся 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.

Поведение термодинамических функций на линиях разрыва подробно рассматривается 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 определители Якоби, или якобианы.

Якобианом от x и y [$x=f_1(m, n)$ и $y=f_2(m, n)$] для двух независимых переменных m и n называется определитель вида

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

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.

1. Так как 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) находим, что

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(m, n)}. \quad (2-97)$$

2. 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

$$\frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \quad (2-100)$$

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

3. Нетрудно убедиться, что

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(a, b)} \frac{\partial(a, b)}{\partial(m, n)} = \frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)}. \quad (2-101)$$

4. Из (2—93) следует, что

$$\frac{\partial(m, n)}{\partial(m, n)} = 1, \quad \frac{\partial(x, x)}{\partial(m, n)} = 0, \quad (2—102), \quad (2—103)$$

$$\frac{\partial(k, x)}{\partial(m, n)} = 0, \quad (2—104)$$

если $k = \text{const}$.

③ Использование соотношений (2—100), (2—97) и (2—101) позволяет достаточно просто производить преобразования частных производных термодинамических величин¹.

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)

$$\frac{\partial(s, T)}{\partial(p, s)} = \frac{\partial(s, T) / \partial(p, T)}{\partial(p, s) / \partial(p, T)}. \quad (2—107)$$

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,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \frac{(\partial s / \partial p)_T}{(\partial s / \partial T)_p}. \quad (2—110)$$

Выразим $(\partial s / \partial T)_v$ через $(\partial s / \partial T)_p$. Для этого выполняем 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)

$$\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, v)} = \frac{\partial(s, v) / \partial(T, p)}{\partial(T, v) / \partial(T, p)}. \quad (2—112)$$

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

Так как, согласно (2—94),

$$\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, p)} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (2—113)$$

$$\frac{\partial(T, v)}{\partial(T, p)} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (2—114)$$

то из (2—111) и (2—112) с учетом (2—68) находим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (2—115)$$

④ В заключение заметим, что преобразования термодинамических величин могут, разумеется, выполняться и без применения якобианов. В частности, полученное нами соотношение (2—110), очевидно, вытекает из (2—67), а соотношение (2—115)—из (2—71).

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):

$$TdS \geq dU + p dV + \xi dW.$$

Из этого уравнения следует важный критерий равновесия для изолированной термодинамической системы. Напомним, что в термодинамике

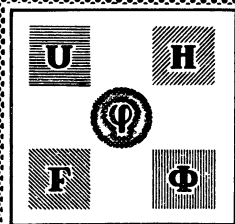
изолированной называется такая система, которая не обменивается с внешней средой ни теплотой, ни работой.

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.*

3

ГЛАВА



В самом деле, так как 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 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.

1. *Условия взаимодействия: $V=\text{const}$ и $S=\text{const}$.* Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для простых систем (1—22)

$$TdS \geq dU + p dV$$

запишем в виде

$$dU \leq TdS - p dV. \quad (3-2)$$

Из этого соотношения очевидно, что эволюция 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.

2. *Условия взаимодействия:* $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$. Применяя в соответствии с (2—89) к величине $p dV$ преобразование Лежандра

$$p dV = d(pV) - V dp \quad (3-4)$$

и учитывая определение энтальпии для простых систем (1—14)

$$H = U + pV,$$

можно преобразовать (1—22) к виду

$$dH \leq T dS + V dp. \quad (3-5)$$

Очевидно, что любой процесс в 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.

3. *Условия взаимодействия:* $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Применяя к величине $T dS$ преобразование Лежандра

$$T dS = d(TS) - S dT, \quad (3-7)$$

преобразуем (1—22) следующим образом:

$$d(U - TS) \leq -S dT - p dV. \quad (3-8)$$

Введя обозначение

$$F = U - TS, \quad (3-9)$$

запишем (3—8) в виде

$$dF \leq -S dT - p dV. \quad (3-10)$$

Термодинамическая функция F называется *изохорно-изотермическим потенциалом*.

Из (3—10) очевидно, что эволюция 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 системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

4. Условия взаимодействия: $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$. С учетом (3—4) и (3—7) уравнение (1—22) можно записать в 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.

Из (3—13), (1—14) и (3—9) ясно, что

$$\Phi = H - TS, \quad \Phi = F + pV. \quad (3-15), (3-16)$$

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 системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

Таковы критерии равновесия для простых термодинамических систем.

③ В том 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)

$$TdS \geq dU + p dV + dL^*,$$

где в соответствии с (1—7)

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

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

1. Для условий взаимодействия $V=\text{const}$ и $S=\text{const}$

$$dU + dL^* \leq 0, \quad (3-18)$$

т. е. в состоянии равновесия

$$dU = -dL^*. \quad (3-18a)$$

$$2. \text{ Для условий взаимодействия } p = \text{const и } S = \text{const} \\ dH + dL^* \leq 0, \quad (3-19)$$

т. е. в состоянии равновесия

$$dH = -dL^*. \quad (3-19a)$$

$$3. \text{ Для условий взаимодействия } V = \text{const и } T = \text{const} \\ dF + dL^* \leq 0, \quad (3-20)$$

т. е. в состоянии равновесия

$$dF = -dL^*. \quad (3-20a)$$

$$4. \text{ Для условий взаимодействия } p = \text{const и } T = \text{const} \\ d\Phi + dL^* \leq 0, \quad (3-21)$$

т. е. в состоянии равновесия

$$d\Phi = -dL^*. \quad (3-21a)$$

Для системы, взаимодействие которой с окружающей средой определяется условиями $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$, 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),

$$TdS \geq dL^* \quad (3-22)$$

или

$$dS \geq \frac{\xi}{T} dW; \quad (3-23)$$

отсюда в состоянии равновесия

$$dS = \frac{\xi}{T} dW. \quad (3-24)$$

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

Прежде всего необходимо отметить, 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—это функции состояния и, следовательно, их дифференциал является полным дифференциалом.

Из уравнений (3—18а), (3—19а), (3—20а) и (3—21а) очевидно, что работа, которая может быть совершена сложной системой при данных условиях сопряжения со средой (за вычетом работы расширения¹), равна убыли соответствующей характеристической функции. Вследствие этого по известной аналогии с механикой характеристические функции U , H , F и Φ часто именуются термодинамическими потенциалами.

¹ В соответствии с (1—6) $dL^* = dL - p dV$; в этой связи величину L^* иногда называют *нетто-работой*.

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.

1. Из уравнения (1—22), записанного в виде

$$dU = T dS - p dV, \quad (3—25)$$

с учетом (2—63) видно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (3—26), (3—27)$$

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 p и T . В результате оказываются известными U , V , S , p и T , а с их помощью без труда могут быть вычислены H , F и Φ .

2. С учетом (3—4) и (1—14) уравнение (3—25) записывается в виде

$$dH = T dS + V dp; \quad (3—28)$$

отсюда следует, что¹

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \quad (3—29), (3—30)$$

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

3. Заменяя в (3—25) $T dS$ с помощью (3—7) и имея в виду (3—9), получаем

$$dF = -S dT - p dV. \quad (3—31)$$

Из этого соотношения очевидно, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (3—32), (3—33)$$

Таким образом, если функция F выражена через переменные V и T , то дифференцирование F по одной из этих переменных

¹ Любая функция, образованная простой алгебраической комбинацией функций состояния, сама является функцией состояния, и, следовательно, ее дифференциал является полным дифференциалом.

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 .

4. Наконец, используя (3—9) и (3—15), из (3—28) получаем, что

$$d\Phi = -SdT + Vdp. \quad (3—34)$$

Отсюда ясно, что

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T = V. \quad (3—35), (3—36)$$

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 значениями 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) характеристической 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,

$$\varphi = h - Ts, \quad \varphi = f + pv. \quad (3—44), (3—45)$$

Если количество вещества в системе неизменно ($G = \text{const}$), то соотношения (3—25)—(3—36) можно представить в следующем виде:

$$du = T ds - p dv, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T, \quad (3—25a), (3—26a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p, \quad dh = T ds + v dp, \quad (3—27a), (3—28a)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s = v, \quad (3—29a), (3—30a)$$

$$df = -s dT - p dv, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = -s, \quad (3—31a), (3—32a)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p, \quad d\phi = -s dT + v dp, \quad (3—33a), (3—34a)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial p} \right)_T = v. \quad (3—35a), (3—36a)$$

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

Для изолированной системы ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$), согласно второму закону термодинамики, критерием равновесия является максимум ее энтропии. Это очевидно, в частности, из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для сложной системы, записанного в виде (1—25):

$$TdS \geq dU + p dV + \xi dW.$$

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.

1. *Условия взаимодействия:* $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ и $W = \text{const}$. Из уравнения (1—25), переписанного в виде

$$dU \leq T dS - p dV - \xi dW, \quad (3—46)$$

получаем, что эволюция 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 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 $S=\text{const}$ [см. (3-3) и (3-3a)].

2. 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:

$$\xi dW = d(\xi W) - W d\xi. \quad (3-48)$$

Учитывая это соотношение, а также (1-14) и (3-4), можно преобразовать уравнение (1-25) к виду

$$d(H + \xi W) \leq T dS + V dp + W d\xi. \quad (3-49)$$

Из (1-15) и (1-14) очевидно, что

$$H + \xi W = H^*. \quad (3-50)$$

С учетом (3-50) можем записать (3-49) следующим образом:

$$dH^* \leq T dS + V dp + W d\xi. \quad (3-51)$$

Тогда в 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 сложной системы аналогичен условию равновесия простой системы, у которой $p=\text{const}$ и $S=\text{const}$, и 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 .

3. 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:

$$dF \leq -S dT - p dV - \xi dW. \quad (3-53)$$

Отсюда видно, что эволюция 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 [см. (3-11) и (3-11a)].

4. 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 виду

$$d(\Phi + \xi W) \leq -S dT + V dp + W d\xi. \quad (3-55)$$

Обозначим

$$\Phi^* = \Phi + \xi W. \quad (3-56)$$

Запишем (3-55) с учетом (3-56):

$$d\Phi^* \leq -S dT + V dp + W d\xi. \quad (3-57)$$

Тогда в 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

$$\Phi^* = U + pV + \xi W - TS, \quad (3-59)$$

$$\Phi^* = H^* - TS, \quad (3-60)$$

$$\Phi^* = F + pV + \xi W. \quad (3-61)$$

Таким образом, критерий равновесия сложной системы аналогичен критерию равновесия простой системы [см. (3-17) и (3-17a)], с той, однако, разницей, что вместо обычного изобарно-изотермического потенциала Φ в уравнениях (3-57) — (3-58a) 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.

1. Из уравнения (1—30), записанного в виде

$$dU = TdS - p dV - \xi dW, \quad (3-62)$$

имеем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v,w} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s,w} = -p, \quad (3-63), (3-64)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial W}\right)_{s,v} = -\xi. \quad (3-65)$$

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

$$du = Tds - p dv - \xi dw, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v,w} = T, \quad (3-62a), (3-63a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s,w} = -p, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial w}\right)_{s,v} = -\xi. \quad (3-64a), (3-65a)$$

2. С учетом (3—4), (3—48) и (3—50) уравнение (3—62) может быть преобразовано:

$$dH^* = TdS + Vdp + Wd\xi. \quad (3-66)$$

Отсюда очевидно, что

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial S}\right)_{p,\xi} = T, \quad \left(\frac{\partial H^*}{\partial p}\right)_{s,\xi} = V, \quad (3-67), (3-68)$$

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial \xi}\right)_{s,p} = W. \quad (3-69)$$

Аналоги этих соотношений для удельных величин:

$$dh^* = Tds + v dp + w d\xi, \quad \left(\frac{\partial h^*}{\partial s}\right)_{p,\xi} = T, \quad (3-66a), (3-67a)$$

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial p}\right)_{s,\xi} = v, \quad \left(\frac{\partial h^*}{\partial \xi}\right)_{s,p} = w. \quad (3-68a), (3-69a)$$

Здесь

$$h^* = h + \xi w \quad \text{или} \quad h^* = u + pv + \xi w, \quad (3-50a), (3-53a)$$

$$H^* = h^* G. \quad (3-38a)$$

3. Заменяя TdS в (3—62) с помощью (3—7) и учитывая (3—9), находим

$$dF = -SdT - p dV - \xi dW, \quad (3—70)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v, w} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, w} = -p, \quad (3—71), (3—72)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial W}\right)_{T, v} = -\xi. \quad (3—73)$$

Аналогично можно записать соотношения для удельных величин:

$$df = -s dT - p dv - \xi dw, \quad (3—70a)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v, w} = -s, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T, w} = -p, \quad (3—71a), (3—72a)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)_{T, v} = -\xi. \quad (3—73a)$$

4. Наконец, заменяя TdS в (3—66) с помощью (3—7) и учитывая (3—60), получаем

$$d\Phi^* = -SdT + Vdp + Wd\xi, \quad (3—74)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial T}\right)_{p, \xi} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{T, \xi} = V, \quad (3—75), (3—76)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \xi}\right)_{T, p} = W. \quad (3—77)$$

Для удельных величин аналогичные соотношения имеют следующий вид:

$$d\phi^* = -s dT + v dp + w d\xi, \quad \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial T}\right)_{p, \xi} = -s, \quad (3—74a), (3—75a)$$

$$\left(\frac{\partial \phi^*}{\partial p}\right)_{T, \xi} = v, \quad \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial \xi}\right)_{T, p} = w. \quad (3—76a), (3—77a)$$

Из (3—56), (3—59)—(3—61) ясно, что

$$\phi^* = \phi + \xi w, \quad (3—56a)$$

или

$$\phi^* = u + pv + \xi w - Ts, \quad \phi^* = h^* - Ts, \quad (3—59a), (3—60a)$$

$$\phi^* = f + pv + \xi w. \quad (3—61a)$$

Понятно также, что

$$\Phi^* = \phi^* G. \quad (3—42a)$$

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), для сложных систем — соотношением (3—59а).

Химический потенциал занимает 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 предполагали, что количество вещества G в системе 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

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

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

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

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

— в случае сложных систем

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

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

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

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

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.

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

$$U=uG, \quad H=hG, \quad F=fG, \quad \Phi=\phi G \quad (3-37), \quad (3-38), \quad (3-40), \quad (3-42)$$

и эквивалентных им соотношений для сложных систем, как может показаться на первый взгляд, должен следовать тривиальный вывод о том, что $(\partial U/\partial G)_{v,s}=u$, $(\partial H/\partial G)_{p,s}=h$, $(\partial F/\partial G)_{v,T}=f$ 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 ($s=\text{const}$ и $v=\text{const}$), то удельная внутренняя энергия u оставалась бы при этом также неизменной и из (3—37) следовало бы, что

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

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

$$S=sG, \quad V=vG \quad (3-78), \quad (3-79)$$

очевидно, что если $S=\text{const}$ и $V=\text{const}$, а G меняется, то удельные величины s и v (и, разумеется, все другие параметры 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 представить 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 в п. 1.

1. **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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{v,s} = u + G \left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s}. \quad (3-82)$$

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, аналогично можно записать, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s} = \left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{G,s} \left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{v,s}. \quad (3—84)$$

Тогда (3—83) можно представить в 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.

I. Если $v = \text{const}$ и $s = \text{const}$, т. е. термодинамические параметры системы неизменны, то и $u = \text{const}$; следовательно,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s} = 0. \quad (3—86)$$

II. Применительно к удельным величинам указание о том, что в процессе дифференцирования величина G сохраняется постоянной, является излишним. Очевидно, что $(\partial u / \partial v)_{G,s}$ — это не что иное, как производная $(\partial u / \partial v)_s$. С учетом (3—27a)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{G,s} = -p. \quad (3—87)$$

III. Так как [см. (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

$$\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{v,s} = -\frac{v}{G}. \quad (3—89)$$

IV. Если при дифференцировании $V = \text{const}$ и $G = \text{const}$, то $v = \text{const}$ и производную $(\partial u / \partial s)_{v,G}$ можно, учитывая (3—26a), представить в виде

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v,G} = T. \quad (3—90)$$

V. Из (3—78) следует, что

$$s = S/G. \quad (3—78a)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{v,s} = -\frac{s}{G^2}, \quad (3-91)$$

или

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{v,s} = -\frac{s}{G}. \quad (3-92)$$

Подставляя (3—86), (3—87), (3—89), (3—90) и (3—92) в (3—85), получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{v,s} = \frac{pu - Ts}{G}. \quad (3-93)$$

Учитывая соотношения (3—93) и (3—43), из (3—82) находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{v,s} = u + pv - Ts, \quad (3-94)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{v,s} = \varphi. \quad (3-95)$$

2. Производная $(\partial H/\partial G)_{p,s}$. Из (3—38) следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,s} = \left(\frac{\partial hG}{\partial G}\right)_{p,s}. \quad (3-96)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,s} = h + G \left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,s}. \quad (3-97)$$

В соответствии с (2—71) записываем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,s} = \left(\frac{\partial h}{\partial G}\right)_{p,s} + \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p,G} \left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{p,s}. \quad (3-98)$$

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 и h не может изменяться. Учитывая (3—29а) и (3—78а), находим

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p,G} = T, \quad (3-100)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{p,s} = -\frac{s}{G^2}, \quad (3-101)$$

или

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{p,s} = -\frac{s}{G}. \quad (3-102)$$

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, учитывая (3—44), находим

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p, s} = \varphi. \quad (3—105)$$

3. 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

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{v, T} = f + G \left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{v, T}. \quad (3—107)$$

Принимая во внимание (2—71), находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{v, T} = \left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{v, T} + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{G, T} \left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{v, T}. \quad (3—108)$$

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{v, T} = 0. \quad (3—109)$$

Из (3—33а) и (3—79а) получаем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{G, T} = -p, \quad (3—110)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{v, T} = -\frac{V}{G^2} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{v, T} = -\frac{v}{G}. \quad (3—111), (3—112)$$

С учетом (3—109), (3—110) и (3—112) из (3—108) находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial G}\right)_{v, T} = \frac{pv}{G}. \quad (3—113)$$

Подставляя (3—113) в (3—107), получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{v, T} = f + pv \quad (3—114)$$

или, учитывая (3—45),

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{v, T} = \varphi. \quad (3—115)$$

4. **Производная** $(\partial\Phi/\partial G)_{p, T}$. Вычисляется она наиболее просто. В самом деле, из (3—42) имеем

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial G}\right)_{p, T} = \Phi + G\left(\frac{\partial\Phi}{\partial G}\right)_{p, T}. \quad (3—116)$$

Но так как при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$ величина Φ также неизменна, то

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial G}\right)_{p, T} = 0, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial G}\right)_{p, T} = \Phi. \quad (3—117), (3—118)$$

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 :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V, S} = \left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p, S} = \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V, T} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial G}\right)_{p, T} = \Phi. \quad (3—119)$$

Нетрудно показать, что аналогично получаются выражения 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 Φ^* определяется (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 встретить 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) следует, что

$$dU = G du + u dG. \quad (3—121)$$

В соответствии с (3—25а)

$$du = T ds - p dv$$

и уравнение (3—121) может быть преобразовано к виду

$$dU = TG ds - pG dv + u dG. \quad (3—122)$$

Используя преобразования Лежандра

$$G ds = d(Gs) - s dG, \quad G dv = d(Gv) - v dG \quad (3—123), (3—124)$$

и учитывая при этом (3—78) и (3—79), получаем из (3—122)

$$dU = (u + pv - Ts) dG + T dS - p dV. \quad (3—125)$$

Так как в рассматриваемой системе $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$, то с учетом (3—43) находим

$$dU = \varphi dG. \quad (3—126)$$

Тогда

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

На наш взгляд, методика получения уравнений (3—120), изложенная в п. 4, обладает по сравнению с рассмотренным здесь способом определенными преимуществами.

⑦ Целесообразно отметить еще одно важное обстоятельство. Как уже излагалось 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 химическим потенциалом. В самом деле, из (3—78) имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G} \right)_{U, V} = s + G \left(\frac{\partial s}{\partial G} \right)_{U, V}. \quad (3—127)$$

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 находим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G} \right)_{U, V} = \left(\frac{\partial s}{\partial G} \right)_{u, v} + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, G} \left(\frac{\partial v}{\partial G} \right)_{u, v} + \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{G, V} \left(\frac{\partial u}{\partial G} \right)_{U, V}. \quad (3—130)$$

Так как

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G} \right)_{u, v} = 0, \quad (3—131)$$

а из (1—27а), (3—26), и из (3—37) и (3—79) следует соответственно, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u, G} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{G, v} = \frac{1}{T}, \quad (3—132), (3—133)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G}\right)_{u, v} = -\frac{u}{G}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial G}\right)_{u, v} = -\frac{v}{G}, \quad (3—134), (3—135)$$

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)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{u, v} = -\frac{\Phi}{T}. \quad (3—138)$$

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

$$\left(\frac{\partial s}{\partial G}\right)_{u, v, w} = -\frac{\Phi^*}{T}. \quad (3—139)$$

В том 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:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{v, G} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{u, G} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{u, v} dG. \quad (3—140)$$

Из (3—26) и из (1—27) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{v, G} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{u, G} = \frac{p}{T}. \quad (3—141), (3—142)$$

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

$$T dS = dU + p dV - \Phi dG. \quad (3—144)$$

Аналогичным образом для сложной системы получим

$$T dS = dU + p dV + \xi dW - \phi^* dG. \quad (3-145)$$

Соотношения (3—144) и (3—145) представляют соответственно для простой и сложной систем объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для систем с переменным количеством вещества¹. Это уравнение иногда называют *фундаментальным уравнением Гиббса*.

⑧ Полные дифференциалы характеристических функций, выраженных через «свои» переменные, для случая, когда количество вещества в системе изменяется, имеют следующий вид для простых систем:

$$dU = T dS - p dV + \phi dG, \quad dH = T dS + V dp + \phi dG, \quad (3-146), \quad (3-147)$$

$$dF = -S dT - p dV + \phi dG, \quad d\Phi = -S dT + V dp + \phi dG, \quad (3-148), \quad (3-149)$$

соответственно для сложных систем:

$$dU = T dS - p dV - \xi dW + \phi^* dG, \quad (3-150)$$

$$dH^* = T dS + V dp + W d\xi + \phi^* dG, \quad (3-151)$$

$$dF = -S dT - p dV - \xi dW + \phi^* dG, \quad (3-152)$$

$$d\Phi^* = -S dT + V dp + W d\xi + \phi^* dG. \quad (3-153)$$

⑨ Используя преобразования Лежандра (3—7), (3—4) и

$$\phi dG = d(\phi G) - G d\phi \quad (3-154)$$

и учитывая при этом, что в соответствии с (3—42)

$$\Phi = \phi G,$$

можно преобразовать уравнение (3—144) к виду

$$d(TS) - S dT = dU + d(pV) - V dp - d\Phi + G d\phi, \quad (3-155)$$

или

$$S dT - V dp + G d\phi + d(U + pV - TS) - d\Phi = 0. \quad (3-156)$$

Тогда [см. (3—13)]

$$S dT - V dp + G d\phi = 0. \quad (3-157)$$

Это важное термодинамическое соотношение названо *уравнением Гиббса—Дюгема*. Оно широко используется в химической термодинамике. Аналогичным образом легко получить

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

уравнение Гиббса—Дюгема для сложных термодинамических систем:

$$SdT - Vdp - Wd\xi + Gd\phi^* = 0. \quad (3-158)$$

Следует отметить, что соотношения (3—93), (3—103), (3—113), (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 в п. 7 § 3—3). Тем не менее с чисто методических позиций представляется целесообразным хотя бы кратко их рассмотреть.

② Нетрудно заметить, что метод введения характеристических функций (см. § 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 виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (3-159)$$

Рассмотрим это соотношение.

1. Для простой системы, у которой $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$ (изолированная система), из (3—159) следует хорошо известное нам условие равновесия (3—1а):

$$dS = 0.$$

Отсюда ясно также, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}. \quad (3-160), (3-161)$$

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 отметим еще раз, что энтропия не обладает свойствами термодинамического потенциала.)

С учетом (3—4) и (1—14) уравнение (3—159) может быть представлено в виде

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp. \quad (3—162)$$

Тогда (3—1а) будет условием равновесия также и для такой простой системы, у которой $H = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Из (3—162) находим, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T}. \quad (3—163), (3—164)$$

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.

2. В соответствии с (2—89) можно записать

$$\frac{1}{T} dU = d\left(\frac{U}{T}\right) - U d\left(\frac{1}{T}\right). \quad (3—165)$$

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

$$d(S - U/T) = 0. \quad (3—167)$$

Обозначим

$$\tilde{F} = S - U/T. \quad (3—168)$$

Учитывая (3—9), получаем

$$\tilde{F} = -F/T. \quad (3—169)$$

Для изохорно-изотермической системы функция $\tilde{F}$ играет, по существу, ту же роль, что и изохорно-изотермический потенциал $\tilde{F}$. Функцию $\tilde{F}$ иногда называют *функцией Массье*¹. Из (3—166) и (3—168) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V = -U, \quad \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial V}\right)_{1/T} = \frac{p}{T}. \quad (3—170), (3—171)$$

¹ Массье впервые (1865) применил преобразование Лежандра к термодинамическим уравнениям. Он же впервые сформулировал соотношения, которые в современной литературе обычно называются уравнениями Гиббса — Гельмгольца (см. § 5—2).

Следовательно,

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

3. В соответствии с (2—89) можно записать, что

$$\frac{p}{T} dV = d\left(\frac{pV}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right). \quad (3-172)$$

Тогда (3—166) можно представить в виде

$$d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right). \quad (3-173)$$

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

$$\tilde{\Phi} = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}. \quad (3-175)$$

Тогда [см. (3—13)]

$$\tilde{\Phi} = -\Phi/T. \quad (3-176)$$

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 *терминалом*.

Из (3—173) и (3—176) следует, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{p/T} = -U, \quad \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \frac{p}{T}}\right)_{1/T} = -V. \quad (3-177), (3-178)$$

Терминал является характеристической функцией, если он выражен через переменные p/T и $1/T$. Поскольку

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T} dp + p d\left(\frac{1}{T}\right), \quad (3-179)$$

уравнение (3—173) с учетом (3—176) можно записать в виде

$$d\tilde{\Phi} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dp - pV d\left(\frac{1}{T}\right). \quad (3-180)$$

Учитывая (1—14), получаем

$$d\tilde{\Phi} = -H d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dp. \quad (3-181)$$

Из (3—181) следует, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial (1/T)}\right)_p = -H, \quad \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial p}\right)_{1/T} = -\frac{V}{T}. \quad (3—182), (3—183)$$

Таким образом,

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

4. 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 (3—184) 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

$$I = S - \frac{pV}{T}, \quad I = \frac{TS - pV}{T}. \quad (3—186), (3—186a)$$

Из (3—13) имеем

$$I = -\frac{\Phi - U}{T}. \quad (3—187)$$

Как видно из (3—184),

$$\left(\frac{\partial I}{\partial U}\right)_{p/T} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial I}{\partial (p/T)}\right)_U = -V. \quad (3—188), (3—189)$$

Таким образом,

функция I является характеристической в том случае, если она выражена через переменные U и p/T .

В самом деле, найдя T с помощью (3—188) и зная p/T , находим p ; определив V с помощью (3—189) и зная p и T , из (3—186) находим S и т. д. Следует, однако, отметить, 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
Массе — Планка:

$$\tilde{f} = \frac{\tilde{F}}{G}, \quad \tilde{\Phi} = \frac{\tilde{\Phi}}{G}, \quad i = \frac{I}{G}. \quad (3—190), (3—191), (3—192)$$

Из этих соотношений с учетом (3—168), (3—175) и (3—186) очевидно, что

$$\tilde{f} = s - u/T, \quad \tilde{\Phi} = s - u/T - pv/T, \quad (3—193), (3—194)$$

$$i = s - pv/T. \quad (3—195)$$

Из (3—190), (3—169) и (3—40) имеем

$$\tilde{f} = -f/T, \quad (3—196)$$

а из (3—191), (3—176) и (3—42) —

$$\tilde{\phi} = -\phi/T. \quad (3—197)$$

Если количество вещества в системе неизменно ($G = \text{const}$), то

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T} \quad (3—160a), (3—161a)$$

[см. (3—133) и (3—132)],

$$d\tilde{f} = -u d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dv, \quad (3—166a)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial (1/T)}\right)_v = -u, \quad \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial v}\right)_{1/T} = \frac{p}{T}, \quad (3—170a), (3—171a)$$

$$d\tilde{\phi} = -u d\left(\frac{1}{T}\right) - v d\left(\frac{p}{T}\right), \quad (3—173a)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial (1/T)}\right)_{p/T} = -u, \quad \left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial (p/T)}\right)_{1/T} = -v, \quad (3—177a), (3—178a)$$

$$di = \frac{1}{T} du - v d\left(\frac{p}{T}\right), \quad (3—184a)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_{p/T} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial i}{\partial (p/T)}\right)_u = -v. \quad (3—188a), (3—189a)$$

④ Методом, аналогичным методу, использованному нами в § 3—2, нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{u,v} = \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial G}\right)_{v, 1/T} = \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial G}\right)_{p/T, 1/T} = \left(\frac{\partial I}{\partial G}\right)_{u, p/T} = \tilde{\phi}. \quad (3—198)$$

Напомним, что ранее уже было получено соотношение (3—138), которое с учетом (3—197) эквивалентно (3—198). То обстоятельство, что изменение этих характеристических функций с изменением количества вещества в системе оказывается связанным с химическим потенциалом 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:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \tilde{\phi} dG. \quad (3—199)$$

[это соотношение эквивалентно (3—143)],

$$d\tilde{F} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \tilde{\phi} dG, \quad (3—200)$$

$$d\tilde{\Phi} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \tilde{\phi} dG, \quad (3—201)$$

$$dI = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \tilde{\phi} dG. \quad (3—202)$$

Поскольку

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T} dp + p d\frac{1}{T}, \quad (3—203)$$

уравнение (3—201) с учетом (1—14) может быть представлено также в виде

$$d\tilde{\Phi} = -H d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dp + \tilde{\phi} dG. \quad (3—204)$$

⑥ Аналогично вводятся 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 в п. 2 для простой системы.

1. 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—1а). Из (3—205) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{v, w} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{u, w} = \frac{p}{T}, \quad (3—206), \quad (3—207)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_{u, v} = \frac{\xi}{T}. \quad (3—208)$$

2. С учетом (3—165) уравнение (3—205) преобразуется к 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),

$$d\tilde{F} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW. \quad (3—210)$$

Для сложной системы ($1/T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $W = \text{const}$) в состоянии равновесия

$$d\tilde{F} = 0. \quad (3-211)$$

Таким образом, выражение для функции Массье в случае сложных систем 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 (3—9) и (3—41) для изохорно-изотермического потенциала F в случае простой и сложных систем. Из (3—210) ясно также, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial (1/T)}\right)_{V, W} = -U, \quad \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial V}\right)_{1/T, W} = \frac{p}{T}, \quad (3-212), (3-213)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial W}\right)_{1/T, V} = \frac{\xi}{T}. \quad (3-214)$$

3. В соответствии с (2—89) запишем

$$\frac{\xi}{T} dW = d\left(\frac{\xi W}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3-215)$$

Используя (3—172) и (3—215), преобразуем уравнение (3—209):

$$d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} - \frac{\xi W}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3-216)$$

Введем обозначение

$$\tilde{\Phi}^* = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} - \frac{\xi W}{T}. \quad (3-217)$$

Учитывая (3—59), находим

$$\tilde{\Phi}^* = -\Phi^*/T. \quad (3-218)$$

В удельных величинах эти соотношения имеют вид

$$\tilde{\Phi}^* = s - \frac{u}{T} - \frac{pv}{T} - \frac{\xi w}{T} \quad (3-217a)$$

или

$$\tilde{\Phi}^* = -\phi^*/T. \quad (3-218a)$$

Учитывая (3—218), запишем (3—216) в виде

$$d\tilde{\Phi}^* = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3-219)$$

Для сложной системы, у которой $1/T = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\xi/T = \text{const}$ (т. е. $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $\xi = \text{const}$), в состоянии равновесия

$$d\tilde{\Phi}^* = 0. \quad (3-220)$$

Из (3—219) следует, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^*}{\partial (1/T)}\right)_{p/T, \xi/T} = -U, \quad \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^*}{\partial (p/T)}\right)_{1/T, \xi/T} = -V, \quad (3—221), \quad (3—222)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^*}{\partial (\xi/T)}\right)_{1/T, p/T} = -W. \quad (3—223)$$

4. Если преобразовать уравнение (3—205), используя (3—172) и (3—215), то 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

$$I^* = \frac{TS - pV - \xi W}{T}. \quad (3—225a)$$

Учитывая (3—59), находим

$$I^* = -\frac{\Phi^* - U}{T}. \quad (3—226)$$

В удельных величинах эти соотношения имеют вид

$$i^* = s - \frac{pv}{T} - \frac{\xi w}{T}, \quad i^* = -\frac{\Phi^* - u}{T}. \quad (3—225b), \quad (3—226a)$$

Используя это обозначение, запишем (3—224) в виде

$$dI^* = \frac{1}{T} dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) - W d\left(\frac{\xi}{T}\right). \quad (3—227)$$

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

$$\left(\frac{\partial I^*}{\partial U}\right)_{p/T, \xi/T} = \frac{1}{T}, \quad (3—229)$$

$$\left(\frac{\partial I^*}{\partial (p/T)}\right)_{U, \xi/T} = -V, \quad \left(\frac{\partial I^*}{\partial (\xi/T)}\right)_{U, p/T} = -W. \quad (3—230), \quad (3—231)$$

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.

Терминал $\tilde{\Phi}$ 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. (3—18a) — (3—21a)]. Функции Массье — Планка не обладают свойствами термодинамического потенциала. Это нетрудно показать. Из уравнения (1—29)

$$T dS = dU + p dV + dL^*$$

следует, что для сложной системы, у которой $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$,

$$dL^* = T dS. \quad (3—232)$$

Представим уравнение (1—29) в 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:

$$d\tilde{F} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{1}{T} dL^*, \quad (3—234)$$

откуда для сложной изохорно-изотермической системы находим

$$dL^* = T d\tilde{F}. \quad (3—235)$$

В рассматриваемой системе $T = \text{const}$, и поэтому из (3—235) с учетом (3—169) следует, что

$$dL^* = -dF. \quad (3—235a)$$

Этот результат очевиден a priori, так как речь 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:

$$d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + \frac{1}{T} dL^* \quad (3—236)$$

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 следует, что для сложной изобарно-изотермической системы

$$dL^* = T d\tilde{\Phi}. \quad (3-238)$$

Так как в рассматриваемой системе $T = \text{const}$, то с учетом (3-176) находим

$$dL^* = -d\Phi \quad (3-238a)$$

— результат, очевидный для изобарно-изотермической системы [см. (3-21a)]. Наконец, если для преобразования уравнения (3-233) использовать лишь (3-172), то 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 уравнений (3-232), (3-235), (3-238) и (3-241) видно, что работа L^* не равна убыли соответствующей характеристической функции [как это было в случаях основных характеристических функций, рассмотренных в § 3-1; см. (3-18a) — (3-21a)]. Следовательно, функции Массье — Планка S , $\tilde{F}$, Φ и I действительно не обладают свойствами термодинамического потенциала¹ (см. § 5-2).

⑧ В связи с рассмотрением функций Массье — Планка целесообразно сделать следующее замечание. Уравнение (3-199) с учетом (3-165), (3-172), (3-191) и выражения

$$\tilde{\Phi} dG = d(\tilde{\Phi} G) - G d\tilde{\Phi}, \quad (3-242)$$

может быть представлено в виде

$$dS = d\left(\frac{U}{T}\right) - U d\left(\frac{1}{T}\right) + d\left(\frac{pV}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) + d\tilde{\Phi} - G d\tilde{\Phi}. \quad (3-243)$$

Используя (3-175), получаем

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) + G d\tilde{\Phi} = 0. \quad (3-244)$$

¹ Не должны в этой связи вводить в заблуждение соотношения (3-235a) и (3-238a). Ведь характеристической функцией для переменных $1/T$ и V является $\tilde{F}$, а не F , а характеристической функцией для переменных $1/T$ и p/T является $\tilde{\Phi}$, а не Φ .

Это соотношение представляет собой просто иную форму записи уравнения Гиббса — Дюгема (3—157).

⑨ 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) для четырех пар переменных: V и S ; p и S ; V и T ; p и T . Рассмотрение еще двух возможных пар V , p и T , S по очевидным причинам не имеет смысла.

Аналогичным, в общем, был и метод введения функций Массье — Планка — применение преобразований Лежандра к уравнению (3—159) 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*.]

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)

$$TdS = dU + p dV - \phi dG.$$

Применяя для этого уравнения преобразования Лежандра (3—7) и (3—154) и учитывая, что в соответствии с (3—42)

$$\Phi = \phi G,$$

получаем

$$d(U - TS - \Phi) = -SdT - p dV - G d\phi. \quad (3—245)$$

Для простой системы, у которой $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\phi = \text{const}$,

$$d(U - TS - \Phi) = 0. \quad (3—246)$$

Введем следующее обозначение:

$$\Gamma = U - TS - \Phi. \quad (3—247)$$

Учитывая (3—9) и (3—43), находим

$$\Gamma = F - \Phi, \quad (3—248)$$

или

$$\Gamma = -pV. \quad (3—249)$$

Функцию Γ обычно называют *большим потенциалом*. Учитывая (3—247), запишем (3—245) в виде

$$d\Gamma = -SdT - p dV - G d\phi, \quad (3—250)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)_{V, \Phi} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T, \Phi} = -p, \quad (3-251), (3-252)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi}\right)_{V, T} = -G. \quad (3-253)$$

Из полученных соотношений следует, 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—252). Найдя G из (3—253) и зная Φ , можно вычислить Φ и затем по известному из (3—251) значению S и значениям p , V , T и Φ определить U и т. д.

② Аналогично 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)

$$TdS = dU + p dV + \xi dW - \Phi^* dG$$

с помощью преобразования Лежандра (3—7) и

$$\Phi^* dG = d(\Phi^* G) - G d\Phi^*, \quad (3-154a)$$

учитывая (3—42a), получаем

$$d\Gamma^* = -S dT - p dV - \xi dW - G d\Phi^*, \quad (3-254)$$

где

$$\Gamma^* = U - TS - \Phi^*, \quad (3-255)$$

или

$$\Gamma^* = F - \Phi^*, \quad \Gamma^* = -pV - \xi W. \quad (3-256), (3-257)$$

Из (3—254) находим, что для сложной системы, у которой $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$ и $\Phi^* = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\Gamma^* = 0. \quad (3-258)$$

Функция Γ^* представляет собой большой потенциал для сложной системы. Из (3—254) имеем

$$\left(\frac{\partial \Gamma^*}{\partial V}\right)_{T, W, \Phi^*} = -p, \quad \left(\frac{\partial \Gamma^*}{\partial W}\right)_{T, V, \Phi^*} = -\xi, \quad (3-259), (3-260)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma^*}{\partial T}\right)_{V, W, \Phi^*} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Gamma^*}{\partial \Phi^*}\right)_{T, V, W} = -G. \quad (3-261), (3-262)$$

③ Характеристическая функция Γ^* обладает свойствами термодинамического потенциала. Записав (3—145) с учетом (1—7) в виде

$$TdS = dU + p dV + dL^* - \Phi^* dG, \quad (3-263)$$

можно с помощью (3—7) и (3—154a) преобразовать его:

$$d\Gamma^* = -SdT - p dV - G d\varphi^* - dL^*. \quad (3—264)$$

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 (3—19a) и (3—21a)] убыли соответствующего потенциала простой системы, т. е. $dL^* = -dH$ и $dL^* = -d\Phi$, то здесь 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 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^* , приводящая к появлению Γ^* вместо Γ в (3—264) и (3—265). Из (3—157) очевидно, что величина Γ не является термодинамическим потенциалом (для рассматриваемой сложной системы $dL^* \neq d\Gamma$).

Большой потенциал широко используется в статистической термодинамике для расчета *большого канонического ансамбля*. В классической термодинамике большой потенциал не применяется.

④ 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) и уравнение

$$\frac{\varphi}{T} dG = d\left(\frac{\varphi G}{T}\right) - G d\left(\frac{\varphi}{T}\right), \quad (3—267)$$

то, учитывая (3—42), можно представить (3—266) следующим образом:

$$d\left(S - \frac{U}{T} + \frac{\Phi}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + G d\left(\frac{\varphi}{T}\right). \quad (3—268)$$

Для простой системы, у которой $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\varphi/T = \text{const}$ (а поскольку $T = \text{const}$, то $\varphi = \text{const}$),

$$d\left(S - \frac{U}{T} + \frac{\Phi}{T}\right) = 0. \quad (3—269)$$

Обозначим

$$\tilde{\Gamma} = S - \frac{U}{T} + \frac{\Phi}{T}. \quad (3—270)$$

Учитывая (3—247), находим, что

$$\tilde{\Gamma} = -\Gamma/T, \quad (3—271)$$

где $\tilde{\Gamma}$ — функция Крамерса. Принимая во внимание (3—270) и (3—197), можно представить уравнение (3—268) в виде

$$d\tilde{\Gamma} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + G d\left(\frac{\varphi}{T}\right), \quad (3—272)$$

или

$$d\tilde{\Gamma} = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV - G d\check{\varphi}. \quad (3—273)$$

Из (3—272) находим

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial (1/T)}\right)_{V, \varphi/T} = -U, \quad \left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial V}\right)_{1/T, \varphi/T} = \frac{p}{T}, \quad (3—274), \quad (3—275)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial \frac{\varphi}{T}}\right)_{1/T, V} = G. \quad (3—276)$$

Из полученных соотношений следует, что функция Крамерса является характеристической, если она выражена через переменные V , $1/T$ и φ/T . Аналогично может быть введена функция Крамерса для сложной системы. Записав (3—145) в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW - \frac{\varphi^*}{T} dG \quad (3—277)$$

и используя преобразования Лежандра (3—165) и

$$\frac{\varphi^*}{T} dG = d\left(\frac{\varphi^* G}{T}\right) - G d\left(\frac{\varphi^*}{T}\right), \quad (3—278)$$

получим из (3—277) с учетом (3—42а) и (3—218а)

$$d\tilde{\Gamma}^* = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW + G d\left(\frac{\varphi^*}{T}\right), \quad (3—279)$$

$$d\tilde{\Gamma}^* = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \frac{\xi}{T} dW - G d\check{\varphi}^*. \quad (3—280)$$

Здесь

$$\tilde{\Gamma}^* = S - \frac{U}{T} + \frac{\Phi^*}{T}, \quad (3—281)$$

или [см. (3—255)]

$$\tilde{\Gamma}^* = -\Gamma^*/T. \quad (3—282)$$

Для сложной системы в состоянии равновесия

$$d\tilde{\Gamma}^* = 0. \quad (3—283)$$

Из (3—279) находим:

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}^*}{\partial (1/T)}\right)_{V, W, \Phi^*/T} = -U, \quad \left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}^*}{\partial V}\right)_{1/T, W, \Phi^*/T} = \frac{p}{T}, \quad (3—284), (3—285)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}^*}{\partial W}\right)_{1/T, V, \Phi^*/T} = \frac{\xi}{T}, \quad \left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}^*}{\partial (\Phi^*/T)}\right)_{1/T, V, W} = G. \quad (3—286), (3—287)$$

Нетрудно показать, что функция Крамерса не является термодинамическим потенциалом. Заменяя в уравнении (3—279) ξdW с помощью (1—7), получаем

$$d\tilde{\Gamma}^* = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) + \frac{1}{T}dL^*. \quad (3—288)$$

Для рассматриваемой системы

$$dL^* = Td\tilde{\Gamma}^*. \quad (3—289)$$

Так как в этой системе $T = \text{const}$, то [см. (3—282)] можно записать (3—289) в виде

$$dL^* = -d\Gamma^*; \quad (3—289a)$$

этот результат очевиден а priori.

Следовательно, работа L^* не равна убыли характеристической функции Γ^* , поэтому Γ^* не обладает свойствами термодинамического потенциала. По отношению к большому потенциалу Γ функция Крамерса $\tilde{\Gamma}$ играет такую же роль, какую по отношению к основным термодинамическим 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 п. 1 § 3—4, большой потенциал Γ был введен применением в уравнении (3—144) преобразований Лежандра (3—7) для TdS и (3—154) для ΦdG . В п. 9 § 3—2 было показано, что если наряду с (3—7) и (3—154) использовать еще и преобразование Лежандра (3—4) для $p dV$, то (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 TdS , а во втором случае—и для TdS , и для $p dV$. При обработке уравнения (3—144) и в том, и в другом случае главной «изюминкой» является использование преобразования (3—154) для ΦdG .

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.

1. Заменяя в уравнении (3—144) ϕdG с помощью (3—154) $\phi dG = d(\phi G) - G d\phi$

и учитывая при этом (3—42), находим

$$d(U - \Phi) = T dS - p dV - G d\phi. \quad (3—290)$$

Для простой системы, у которой $S = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\phi = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d(U - \Phi) = 0. \quad (3—291)$$

Введем обозначение

$$\Pi = U - \Phi. \quad (3—292)$$

Принимая во внимание (3—13), имеем

$$\Pi = TS - pV. \quad (3—293)$$

Используя это обозначение, можно записать (3—290) в виде

$$d\Pi = T dS - p dV - G d\phi. \quad (3—294)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial S}\right)_{V, \phi} = T, \quad \left(\frac{\partial \Pi}{\partial V}\right)_{S, \phi} = -p, \quad (3—295), (3—296)$$

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi}\right)_{S, V} = -G. \quad (3—297)$$

Из этих соотношений следует, что функция Π является характеристической, если она выражена через переменные S , V и ϕ . Так же вводится характеристическая функция для сложной системы: преобразуя (3—145) с помощью (3—154а), получаем

$$d\Pi^* = T dS - p dV - \xi dW - G d\phi^*, \quad (3—298)$$

где

$$\Pi^* = U - \Phi^*, \quad (3—299)$$

или

$$\Pi^* = TS - pV - \xi W. \quad (3—300)$$

Из (3—298) очевидно, что для сложной системы, у которой $S = \text{const}$, $V = \text{const}$, $W = \text{const}$ и $\phi^* = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\Pi^* = 0. \quad (3—301)$$

Из (3—298) находим:

$$\left(\frac{\partial \Pi^*}{\partial S}\right)_{V, W, \phi^*} = T, \quad \left(\frac{\partial \Pi^*}{\partial V}\right)_{S, W, \phi^*} = -p, \quad (3—302), (3—303)$$

$$\left(\frac{\partial \Pi^*}{\partial W}\right)_{S, V, \phi^*} = -\xi, \quad \left(\frac{\partial \Pi^*}{\partial \phi^*}\right)_{S, V, W} = -G. \quad (3—304), (3—305)$$

Нетрудно показать, что характеристическая функция Π^* является термодинамическим потенциалом: заменяя в (3—298) величину ξdW с помощью (1—7), получаем

$$d\Pi^* = TdS - p dV - G d\varphi^* - dL^*. \quad (3—306)$$

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^* .*

Вместе с тем из (3—307) очевидно, что величина Π не является термодинамическим потенциалом (так как $dL^* \neq -d\Pi$). Отметим, что функции Π и Π^* однозначно связаны с функциями I и I^* [см. в § 3—3]. В самом деле, сопоставление соотношений (3—186a) и (3—293), (3—225a) и (3—300) показывает, что

$$\Pi = TI, \quad \Pi^* = TI^*. \quad (3—308), (3—309)$$

2. Заменяя в (3—144) величину φdG с помощью (3—154), величину $p dV$ 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 виде

$$d\Lambda = TdS + Vdp - Gd\varphi. \quad (3—314)$$

Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial S}\right)_{p, \varphi} = T, \quad \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial p}\right)_{S, \varphi} = V, \quad (3—315), (3—316)$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi}\right)_{S, p} = -G. \quad (3—317)$$

Таким образом, функция Λ является характеристической, если она выражена через переменные S , p и φ . Аналогично, для сложной системы, преобразуя (3—145) с помощью (3—4), (3—48) и (3—154a), находим

$$d(U + pV + \xi W - \Phi^*) = TdS + Vdp + Wd\xi - Gd\varphi^*. \quad (3—318)$$

Учитывая (3—59), находим

$$U + pV + \xi W - \Phi^* = TS. \quad (3—319)$$

Тогда, принимая во внимание (3—313), можно записать (3—318) в виде

$$d\Lambda = TdS + Vdp + Wd\xi - Gd\varphi. \quad (3—320)$$

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) имеем

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial S}\right)_{p, \xi, \varphi^*} = T, \quad \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial p}\right)_{S, \xi, \varphi^*} = V, \quad (3—322), (3—323)$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \xi}\right)_{S, p, \varphi^*} = W, \quad \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi^*}\right)_{S, p, \xi} = -G. \quad (3—324), (3—325)$$

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 виде

$$TdS = dU + p dV + dL^* - \varphi^* dG. \quad (3—326)$$

Используя преобразования Лежандра (3—4) и (3—154а), получаем

$$d(U + pV - \Phi^*) = TdS + Vdp - Gd\varphi^* - dL^*. \quad (3—327)$$

Итак, 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) видно, что

$$U + pV - \Phi^* = TS - \xi W, \quad (3—329)$$

или [см. (3—313)]

$$U + pV - \Phi^* = \Lambda - \xi W. \quad (3—330)$$

Учитывая это соотношение, можно записать уравнение (3—328) в виде

$$dL^* = -d\Lambda + d(\xi W). \quad (3—331)$$

Значит, 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 [см. (3—331)] выполняет функция $\Lambda - \xi W = TS - \xi W$, которая также является характеристической.

В этом нетрудно убедиться. 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) получаем

$$d(U + pV - \Phi^*) = TdS + Vdp - \xi dW - Gd\varphi^*, \quad (3—332)$$

или с учетом (3—329)

$$d(TS - \xi W) = TdS + Vdp - \xi dW - Gd\varphi^*. \quad (3—333)$$

Итак, 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 [см. (3—333)]

$$d\Xi = TdS + Vdp - \xi dW - Gd\varphi^*. \quad (3—336)$$

Из этого уравнения следует:

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial S}\right)_{p, W, \varphi^*} = T, \quad \left(\frac{\partial \Xi}{\partial p}\right)_{S, W, \varphi^*} = V, \quad (3—337), (3—338)$$

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial W}\right)_{S, p, \varphi^*} = -\xi, \quad \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \varphi^*}\right)_{S, p, W} = -G. \quad (3—339), (3—340)$$

Полученные соотношения показывают, что функция Ξ действительно является характеристической, если она выражена через переменные S , p , W и φ^* . Если в уравнении (3—336) заменить ξdW с помощью (1—7), то с учетом (3—329) оно преобразуется к виду

$$d\Xi = TdS + Vdp - Gd\varphi^* - dL^*. \quad (3—341)$$

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).

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 обобщенная сила — давление p , а применительно к другому виду работы сохраняется постоянной не обобщенная сила, а обобщенная координата W .

③ Рассмотрим теперь уравнение (3—144), записанное в виде (3—266). Если использовать преобразование Лежандра (3—267) и учесть при этом (3—42) и (3—197), то уравнение (3—266) можно представить в виде

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV + Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right) - d\left(\frac{\Phi}{T}\right), \quad (3—343)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - Gd\tilde{\Phi} - d\left(\frac{\Phi}{T}\right). \quad (3—344)$$

Это уравнение можно преобразовать, используя (3—165) и (3—172):

$$\frac{1}{T}dU = d\left(\frac{U}{T}\right) - Ud\left(\frac{1}{T}\right), \quad \frac{p}{T}dV = d\left(\frac{pV}{T}\right) - Vd\left(\frac{p}{T}\right).$$

При этом возможны четыре варианта преобразования уравнения (3—343) с использованием: а) и (3—165), и (3—172); б) лишь (3—165); в) лишь (3—172); г) без использования (3—165) и (3—172).

Как нетрудно убедиться, первый из этих вариантов приводит к уравнению Гиббса — Дюгема в форме (3—344).

Второй вариант дает уже известное нам уравнение (3—268), на основе которого было введено представление о функции Крамерса (3—270).

Рассмотрение же двух оставшихся вариантов приводит к любопытным результатам.

1. Заменяя в (3—343) величину $(p/T)dV$ с помощью преобразования Лежандра (3—172), получаем

$$d\left(S - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi}{T}\right) = \frac{1}{T}dU - Vd\left(\frac{p}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right). \quad (3—345)$$

Очевидно, что для простой системы, у которой $U = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\Phi/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\left(S - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi}{T}\right) = 0. \quad (3—346)$$

Учитывая (3—13), находим

$$S - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi}{T} = \frac{U}{T}. \quad (3—347)$$

Обозначим

$$\tilde{U} = S - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi}{T}. \quad (3—348)$$

Из (3—347) имеем

$$\tilde{U} = U/T. \quad (3—349)$$

Запишем теперь (3—345) в виде

$$d\tilde{U} = \frac{1}{T}dU - Vd\left(\frac{p}{T}\right) + Gd\left(\frac{\varphi}{T}\right), \quad (3—350)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial U}\right)_{p/T, \varphi/T} = \frac{1}{T}, \quad (3—351)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial (p/T)}\right)_{U, \varphi/T} = -V, \quad \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial (\varphi/T)}\right)_{U, p/T} = G. \quad (3—352), (3—353)$$

Значит, функция $\tilde{U}$ является характеристической, если она выражена через переменные U , p/T и φ/T . Аналогично, для сложной системы уравнение (3—277), записанное с учетом (3—278) и (3—42а), имеет вид

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV + \frac{\xi}{T}dW - d\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) + Gd\left(\frac{\varphi^*}{T}\right). \quad (3—354)$$

При помощи (3—172) и (3—215) преобразуется (3—354) к виду

$$d\tilde{U}^* = \frac{1}{T}dU - Vd\left(\frac{p}{T}\right) - Wd\left(\frac{\xi}{T}\right) + Gd\left(\frac{\varphi^*}{T}\right). \quad (3—355)$$

Здесь

$$\tilde{U}^* = S - \frac{pV}{T} - \frac{\xi W}{T} + \frac{\Phi^*}{T}. \quad (3—356)$$

Тогда [см. (3—59)]

$$\tilde{U}^* = \tilde{U}. \quad (3—357)$$

Для сложной системы, у которой $U = \text{const}$, $p/T = \text{const}$, $\xi/T = \text{const}$ и $\varphi^*/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d\tilde{U} = 0. \quad (3—358)$$

Из (3—355) имеем:

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial U}\right)_{p/T, \xi/T, \varphi^*/T} = \frac{1}{T}, \quad (3—359)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial (p/T)}\right)_{U, \xi/T, \varphi^*/T} = -V, \quad (3—360)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial(\xi/T)}\right)_{U, p/T, \Phi^*/T} = -W, \quad (3-361)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial(\Phi^*/T)}\right)_{U, p/T, \xi/T} = G. \quad (3-362)$$

Итак, функция $\tilde{U}$ не обладает свойствами термодинамического потенциала. В самом деле, записав соотношение (3—215) с учетом (1—7) в виде

$$-Wd\left(\frac{\xi}{T}\right) = \frac{1}{T}dL^* - d\left(\frac{\xi W}{T}\right), \quad (3-363)$$

преобразуем с его помощью уравнение (3—355):

$$d\tilde{U} = \frac{1}{T}dU - Vd\left(\frac{p}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) - d\left(\frac{\xi W}{T}\right) + \frac{1}{T}dL^*. \quad (3-364)$$

Для системы, у которой $U = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\Phi^*/T = \text{const}$, имеем

$$dL^* = T \left[d\tilde{U} + d\left(\frac{\xi W}{T}\right) \right], \quad (3-365)$$

или [см. (3—349)]

$$dL^* = Td\frac{U + \xi W}{T}. \quad (3-366)$$

Следовательно, работа L^* не равна убыли характеристической функции $\tilde{U}$. Это свидетельствует о том, что $\tilde{U}$ не является термодинамическим потенциалом

2. 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 виде

$$d\left(S + \frac{\Phi}{T}\right) = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV + Gd\left(\frac{\Phi}{T}\right). \quad (3-367)$$

Тогда для простой системы, у которой $U = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\Phi/T = \text{const}$, в состоянии равновесия

$$d(S + \Phi/T) = 0. \quad (3-368)$$

Из (3—15) находим

$$S + \Phi/T = H/T. \quad (3-369)$$

Введем обозначение

$$\tilde{H} = S + \Phi/T, \quad (3-370)$$

где

$$\tilde{H} = H/T. \quad (3-371)$$

Используя это обозначение, запишем (3—367) таким образом:

$$d\tilde{H} = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV + Gd\left(\frac{\varphi}{T}\right). \quad (3—372)$$

При этом

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial U}\right)_{V, \varphi/T} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial V}\right)_{U, \varphi/T} = \frac{p}{T}, \quad (3—373), \quad (3—374)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial(\varphi/T)}\right)_{U, V} = G. \quad (3—375)$$

Из этих соотношений следует, что

$\tilde{H}$ является характеристической функцией, если она выражена через переменные U , V и φ/T .

Для сложной системы уравнение (3—354) можно представить в виде

$$d\tilde{H}^* = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV + \frac{\xi}{T}dW + Gd\left(\frac{\varphi^*}{T}\right), \quad (3—376)$$

где

$$\tilde{H}^* = S + \Phi^*/T. \quad (3—377)$$

Учитывая (3—60), находим

$$\tilde{H}^* = H^*/T. \quad (3—378)$$

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

$$d\tilde{H}^* = 0, \quad (3—379)$$

а также что

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}^*}{\partial U}\right)_{V, W, \varphi^*/T} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial \tilde{H}^*}{\partial V}\right)_{U, W, \varphi^*/T} = \frac{p}{T}, \quad (3—380), \quad (3—381)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}^*}{\partial W}\right)_{U, V, \varphi^*/T} = \frac{\xi}{T}, \quad \left(\frac{\partial H^*}{\partial(\varphi^*/T)}\right)_{U, V, W} = G. \quad (3—382), \quad (3—383)$$

Итак,

функция $\tilde{H}^*$ является характеристической, если она выражена через переменные U , V , W и φ^*/T .

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 для системы, у которой $U=\text{const}$, $V=\text{const}$ и $\Phi^*/T=\text{const}$, имеем

$$dL^* = Td\tilde{H}^*, \quad (3-385)$$

т. е. работа L^* не равна убыли характеристической функции $\tilde{H}^*$ и $\tilde{H}^*$ 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 , $p dV$, ξdW и $\Phi^* dG$ 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 $(\Phi^*/T)dG$ 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 для группы переменных $1/T$, p/T , ξ/T и Φ^*/T не существует характеристических функций. Представляет, однако, несомненный интерес вопрос о работе L^* , которая может быть произведена сложной системой при условиях взаимодействия с внешней средой $T=\text{const}$, $p=\text{const}$ и $\Phi^*=\text{const}$, а также при условиях взаимодействия $1/T=\text{const}$, $p/T=\text{const}$ и $\Phi^*/T=\text{const}$.

Если с учетом (1—7) записать уравнение (3—145) в виде

$$TdS = dU + p dV - \Phi^* dG + dL^*, \quad (3-386)$$

то с помощью преобразований Лежандра (3—4), (3—7) и (3—154а) это уравнение можно преобразовать:

$$d(TS - U - pV + \Phi^*) = SdT - Vdp + Gd\Phi^* + dL^* \quad (3-387)$$

или [см. (3—59)]

$$d(\xi W) = SdT - Vdp + Gd\Phi^* + dL^*. \quad (3-388)$$

Следовательно, для сложной системы, у которой $T=\text{const}$, $p=\text{const}$ и $\Phi^*=\text{const}$,

$$dL^* = d(\xi W). \quad (3-389)$$

Таблица 3—1

Простая система		Сложная система	
переменные	характеристическая функция	переменные	характеристическая функция
<i>Термодинамические системы с постоянным количеством вещества</i>			
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
$U, p/T$	$I = \frac{TS - pV}{T}$	$U, p/T, \xi/T$	$I^* = \frac{TS - pV - \xi W}{T}$
$1/T, V$	$\tilde{F} = -F/T$	$1/T, V, W$	$\tilde{F} = -F/T$
$1/T, p/T$	$\tilde{\Phi} = -\Phi/T$	$1/T, p/T, \xi/T$	$\tilde{\Phi}^* = -\Phi^*/T$
<i>Термодинамические системы с переменным количеством вещества</i>			
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^*	—
$U, V, \phi/T$	$\tilde{H} = H/T$	$U, V, W, \phi^*/T$	$\tilde{H}^* = H^*/T$
$U, p/T, \phi/T$	$\tilde{U} = U/T$	$U, p/T, \xi/T, \phi^*/T$	$\tilde{U} = U/T$
$1/T, V, \phi/T$	$\tilde{\Gamma} = -\Gamma/T$	$1/T, V, W, \phi^*/T$	$\tilde{\Gamma}^* = -\Gamma^*/T$
$1/T, p/T, \phi/T$	—	$1/T, p/T, \xi/T, \phi^*/T$	—

Аналогично, если (3—277) с учетом (1—7) записать в виде

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\Phi^*}{T}dG + \frac{1}{T}dL^*, \quad (3—390)$$

то с помощью преобразований Лежандра (3—165), (3—172) и (3—278) уравнение (3—390) преобразуется:

$$\begin{aligned} d\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} + \frac{\Phi^*}{T}\right) &= -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - Vd\left(\frac{p}{T}\right) + \\ &+ Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) + \frac{1}{T}dL^*, \end{aligned} \quad (3—391)$$

или [см. (3—59)]

$$d\left(\frac{\xi W}{T}\right) = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - Vd\left(\frac{p}{T}\right) + Gd\left(\frac{\Phi^*}{T}\right) + \frac{1}{T}dL^*. \quad (3—392)$$

Следовательно, для сложной системы, у которой $1/T = \text{const}$, $p/T = \text{const}$ и $\Phi^* = \text{const}$, имеем

$$dL^* = Td\left(\frac{\xi W}{T}\right) \quad (3—393)$$

или, поскольку $T = \text{const}$,

$$dL^* = d(\xi W), \quad (3-394)$$

что совпадает с (3—389). Это совпадение очевидно а priori, так как условия сопряжения обеих рассмотренных систем с окружающей средой одинаковы. Характеристические функции, рассмотренные в этой главе, систематизированы в табл. 3—1.

Таблица 3—2

Условия взаимодействия сложной термодинамической системы с окружающей средой	Соответствующая характеристическая функция	Соотношение для величины работы системы в состоянии равновесия
<i>Системы с постоянным количеством вещества</i>		
$S = \text{const}, V = \text{const}$	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	$dL^* = TdI$
$1/T = \text{const}, V = \text{const}$	$\tilde{F}$	$dL^* = -d\tilde{F}$
$1/T = \text{const}, p/T = \text{const}$	$\tilde{\Phi}$	$dL^* = -d\tilde{\Phi}$
<i>Системы с переменным количеством вещества</i>		
$S = \text{const}, V = \text{const}, \varphi^* = \text{const}$	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	$dL^* = -d\Gamma^*$
$T = \text{const}, p = \text{const}, \varphi^* = \text{const}$	$-$	$dL^* = d(\xi W)$
$U = \text{const}, V = \text{const}, \varphi^*/T = \text{const}$	$\tilde{H}$	$dL^* = Td\tilde{H}^*$
$U = \text{const}, p/T = \text{const}, \varphi^*/T = \text{const}$	$\tilde{U}$	$dL^* = Td \frac{U + \xi W}{T}$
$1/T = \text{const}, V = \text{const}, \varphi^*/T = \text{const}$	$\tilde{\Gamma}$	$dL^* = -d\tilde{\Gamma}^*$
$1/T = \text{const}, p/T = \text{const}, \varphi^*/T = \text{const}$	$-$	$dL^* = d(\xi W)$

В табл. 3—2 для различных условий взаимодействия сложной термодинамической системы с окружающей средой приведены соотношения, определяющие работу L^* , которую может совершить эта система в состоянии равновесия. Напомним, что если L^* равна убыли соответствующей характеристической функции N (т. е. $dL^* = -dN$), то эта функция является термодинамическим потенциалом; в противном случае характеристическая функция не обладает свойствами потенциала.

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 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)

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

1. 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 получаем из (2—30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v. \quad (4—1)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

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

2. Сопоставляя уравнение (3—28a)

$$dh = Tds + vdp$$

с (2—63), видим, что в этом случае $M = T$, $N = v$, $x = s$ и $y = p$. Тогда из (2—30) следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p. \quad (4—2)$$

3. Из сравнения (3—31a)

$$df = -p dv - s dT$$

с (2—63) следует, что в (3—31a) $M = -p$, $N = -s$, $x = v$ и $y = T$. Тогда из (2—30) получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T. \quad (4—3)$$

4. Сравнивая (3—34a)

$$d\phi = v dp - s dT$$

с (2—63), находим, что $M = v$, $N = -s$, $x = p$ и $y = T$. Из (2—30) 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) называются *уравнениями Максвелла*.

② Уравнения (4—1)—(4—4) с учетом (2—1) могут быть записаны и в «перевернутом» виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p, \quad (4—1a), (4—2a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_T. \quad (4—3a), (4—4a)$$

③ Уравнения (4—1)—(4—4a) записаны для удельных (отнесенных к единице массы) значений v и s . Точно такой же вид будут иметь уравнения Максвелла для полных значений V и S , относящихся ко всей термодинамической системе в целом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (4—16), (4—26)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (4—36), (4—46)$$

и обратные им соотношения. Из вывода уравнений Максвелла следует, что эти уравнения можно рассматривать как частный случай общего соотношения (2—30), записанного для термодинамических величин.

④ Может возникнуть вопрос: а какое соотношение мы получим в том случае, если наряду с (3—25а), (3—28а), (3—31а) и (3—34а) рассмотрим 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), находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = T \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_v - p \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v. \quad (4—6)$$

Учитывая, что в соответствии с (2—62) и (2—6)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = - \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \quad (4—7)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v, \quad (4—8)$$

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. в § 5—1).

⑤ 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

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = T \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - p \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y, \quad (4—10)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - p \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x. \quad (4—11)$$

Дифференцируя первое из этих соотношений по y при $x=\text{const}$, а второе по x при $y=\text{const}$, получаем

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y + T \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}, \quad (4—12)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x + T \frac{\partial^2 s}{\partial y \partial x} - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - p \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}. \quad (4—13)$$

Приравнивая правые части этих уравнений, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x. \quad (4-14)$$

Заменяем теперь в этом соотношении x и y на p , v , T и s . Очевидно, что возможны четыре варианта такой подстановки:

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1) $x=v$, $y=s$; | 3) $x=v$, $y=T$; |
| 2) $x=p$, $y=s$; | 4) $x=p$, $y=T$ |

[поскольку уравнение (4—14) симметрично относительно x и y , то подстановка $x=s$, $y=v$ вместо $x=v$, $y=s$ и т. д. не приводит к новому результату].

Подставляя $x=v$, $y=s$ в (4—14), получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_s - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)_v. \quad (4-15)$$

Так как $(\partial s/\partial v)_s=0$ и $(\partial v/\partial s)_v=0$, а $(\partial v/\partial v)_s=1$ и $(\partial s/\partial s)_v=1$, то 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). Аналогично, 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 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.

1. Из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для таких систем (1—30а) следует, что [уравнение (3—62а)]

$$du = Tds - p dv - \xi dw,$$

где ξ —любая обобщенная сила (за исключением давления p), w —любая обобщенная координата (за исключением удельного объема v).

Для случая $v=\text{const}$ получаем

$$du = Tds - \xi dw. \quad (4-16)$$

С помощью метода, изложенного в п. 1 § 4—1, находим [см. (2—30)]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial w}\right)_{s,v} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial s}\right)_{w,v}. \quad (4-17)$$

Аналогично для случая $w = \text{const}$ получаем из (3—62а) и (2—30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{s, w} = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{v, w}. \quad (4-18)$$

2. Уравнение (3—66а)

$$dh^* = Tds + vdp + wd\xi,$$

где h^* — энтальпия сложной системы, определяемая соотношением (1—15а)

$$h^* = u + pv + \xi w,$$

для случая $p = \text{const}$ запишем в виде

$$dh^* = Tds + wd\xi. \quad (4-19)$$

В соответствии с (2—30) получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{s, p} = \left(\frac{\partial w}{\partial s}\right)_{\xi, p}. \quad (4-20)$$

Аналогично для случая $\xi = \text{const}$ получаем из (3—66а) и (2—30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{s, \xi} = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{p, \xi}. \quad (4-21)$$

3. Уравнение (3—70а)

$$df = -p dv - \xi dw - s dT,$$

где f — свободная энергия сложной системы [см. (3—41)], для случая $v = \text{const}$, принимает вид

$$df = -\xi dw - s dT. \quad (4-22)$$

В соответствии с (2—30) имеем из (4—22)

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{w, v} = \left(\frac{\partial s}{\partial w}\right)_{T, v}. \quad (4-23)$$

Аналогично для случая $w = \text{const}$ получаем из (3—70а) и (2—30)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, w} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T, w}. \quad (4-24)$$

4. Наконец, уравнение (3—74а)

$$d\phi^* = v dp + wd\xi - s dT$$

для случая $p = \text{const}$ записывается следующим образом:

$$d\phi^* = wd\xi - s dT. \quad (4-25)$$

В соответствии с (2—30) имеем

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_{\xi, p} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T, p}. \quad (4-26)$$

Аналогично для случая $\xi = \text{const}$ находим 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 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 Уравнения Максвелла для сложных систем могут быть записаны также в «перевернутом» виде:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_{s, v} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{w, v}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{s, w} = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{v, w}, \quad (4-17a), (4-18a)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{s, p} = \left(\frac{\partial s}{\partial w}\right)_{\xi, p}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{s, \xi} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{p, \xi}, \quad (4-20a), (4-21a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{w, v} = \left(\frac{\partial w}{\partial s}\right)_{T, v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{v, w} = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{T, w}, \quad (4-23a), (4-24a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial w}\right)_{\xi, p} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial s}\right)_{T, p}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{p, \xi} = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{T, \xi}. \quad (4-26a), (4-27a)$$

③ Так же как и уравнения (4—16)—(4—46), уравнения Максвелла для сложных систем могут быть записаны и для полных значений V , W и S , относящихся ко всей термодинамической системе в целом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial W}\right)_{S, V} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial S}\right)_{W, V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, W} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V, W}, \quad (4-17b), (4-18b)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_{\xi, p}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S, \xi} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p, \xi}, \quad (4-20b), (4-21b)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{W, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_{T, V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, W} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, W}, \quad (4-23b), (4-24b)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{\xi, p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, \xi} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, \xi} \quad (4-26b), (4-27b)$$

и, аналогично,

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{S, V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{W, V}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S, W} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{V, W}, \quad (4-17b), (4-18b)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_{\xi, p}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S, \xi} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p, \xi}, \quad (4-20\text{в}), (4-21\text{в})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{W, V} = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_{T, V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V, W} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{T, W}, \quad (4-23\text{в}), (4-24\text{в})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial W}\right)_{\xi, p} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial S}\right)_{T, p}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p, \xi} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{T, \xi}. \quad (4-26\text{в}), (4-27\text{в})$$

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) и применительно к сложной системе в виде (3—145). Методами, аналогичными тем, которые были использованы в § 4—1 и 4—2 применительно к (1—27а) и (1—30а), из (3—144) и (3—145) можно получить уравнения Максвелла для систем с переменным количеством вещества.

② Запишем уравнение (3—144) в виде (3—146) $dU = TdS - pdV + \phi dG$. С учетом (2—30) отсюда следует, что при $V = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial S}\right)_{G, V}, \quad (4-28)$$

а при $S = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V, S} = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial V}\right)_{G, S}. \quad (4-29)$$

Если, используя (3—4), представить (3—146) в виде (3—147)

$$dH = TdS + Vdp + \phi dG,$$

то с учетом (2—30) из этого соотношения следует, что при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial S}\right)_{G, p}, \quad (4-30)$$

а при $S = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p, S} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_{G, S}. \quad (4-31)$$

Записав (4—28) с помощью (3—7) в виде (3—148)

$$dF = -SdT - pdV + \phi dG$$

и используя (2—30), находим, что для $V = \text{const}$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{G, V}, \quad (4—32)$$

а для $T = \text{const}$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V, T} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{G, T}. \quad (4—33)$$

Наконец, представляя (4—28) с помощью (3—4) и (3—7) в виде (3—149)

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \phi dG,$$

получаем, 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.

1. Так как производная $(\partial\Phi/\partial S)_{G, V}$ находится при $G = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial S}\right)_{G, V} = \frac{1}{G} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_v. \quad (4—36)$$

Из уравнения (3—43)

$$\Phi = u + pv - Ts$$

имеем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v - T - s \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v. \quad (4—37)$$

Так как 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, как будет показано 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

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v} \left[v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - s \right]. \quad (4-39)$$

Используя (4—36) и (4—39), получаем из (4—28)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{s,v} = \frac{T}{G c_v} \left[v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - s \right]. \quad (4-40)$$

2. 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) имеем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s + p + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s - s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s. \quad (4-42)$$

Учитывая (3—27а) и имея в виду, что в соответствии с (2—6)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s, \quad (4-43)$$

находим

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left[v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \right]. \quad (4-44)$$

Преобразуем уравнение (4—29) с учетом (4—44) и (4—41):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{v,s} = -\frac{1}{G} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left[v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \right]. \quad (4-45)$$

3. Нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial S}\right)_{G,p} = \frac{1}{G} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_p. \quad (4-46)$$

Из уравнения (3—44)

$$\Phi = h = Ts$$

следует

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p - T - s \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p. \quad (4-47)$$

Используя (3—29а) и (см. п. 1 § 5—3)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}, \quad (4-48)$$

получаем из (4—47)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_p = -\frac{Ts}{c_p}. \quad (4-49)$$

Принимая во внимание (4—49) и (4—46), находим из (4—30)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{s,p} = -\frac{Ts}{G c_p}. \quad (4-50)$$

4. Мы знаем, 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)

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_s = v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \quad (4-53)$$

Используя этот результат и (4—51), получаем из (4—31):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p, S} = v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \quad (4-54)$$

5. Понятно, что

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{G, V} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_v. \quad (4-55)$$

Дифференцируя (3—43), находим

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v - s. \quad (4-56)$$

Так как (см. п. 1 § 5—3)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = c_v, \quad (4-57)$$

то

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_v = v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - s. \quad (4-58)$$

Учитывая (4—55) и (4—32), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T, V} = s - v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (4-59)$$

6. 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) следует, что

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T. \quad (4-61)$$

Так как (см. 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, используя 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 виду

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{v, T} = -\frac{v}{G}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (4-64)$$

7. 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 (4—35a), получаем из (4—34)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T, p} = -s. \quad (4-66)$$

8. Наконец,

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_{G, T} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_T. \quad (4-67)$$

Учитывая равенства (4—67) и (3—36a), 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 в п. 2, 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)

$$dH^* = TdS + Vdp + Wd\xi + \phi^* dG$$

находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_{S, p, \xi} = \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial S}\right)_{G, p, \xi}, \quad (4-72)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p, \xi, S} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{G, \xi, S}, \quad (4-73)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial G}\right)_{\xi, p, S} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \xi}\right)_{G, p, S}. \quad (4-74)$$

Из уравнения (3-152)

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

$$d\Phi^* = -SdT + Vdp + Wd\xi + \Phi^* dG$$

находим, что

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T, p, \xi} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial T}\right)_{G, p, \xi}, \quad (4-78)$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_{p, \xi, T} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{G, \xi, T}, \quad (4-79)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial G}\right)_{\xi, p, T} = \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial \xi}\right)_{G, p, T}. \quad (4-80)$$

Производные от Φ^* в правых частях уравнений (4-69) — (4-80) могут быть вычислены с помощью соотношений, подобных (4-40), (4-45), (4-50), (4-54), (4-59), (4-64), (4-66) и (4-68).

ВАЖНЕЙШИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

5—1. ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

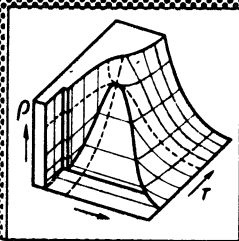
① Рассмотрим частные производные от каждого из четырех термодинамических потенциалов (u , h , f и ϕ) по переменным p , v , T и s . Очевидно, что если мы вычисляем производную по одной из этих переменных, то в качестве величины, при условии постоянства которой вычисляется эта производная, может быть использована 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 в этом параграфе мы будем акцентировать внимание на наиболее важных соотношениях, приводя остальные лишь как справочный материал.

Частные производные внутренней энергии. В гл. 3 показано, что, согласно (3—26a) и (3—27a),

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p.$$

5

ГЛАВА



Рассмотрим другие соотношения для частных производных внутренней энергии.

Из уравнения (3—25а) 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

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (5-2)$$

Это соотношение характеризует зависимость внутренней энергии от объема в изотермическом процессе. Аналогично 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

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (5-4)$$

Из уравнений (3—25а) с учетом (2—63)—(2—64) и уравнений Максвелла нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s - p, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s, \quad (5-5), (5-6)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s = -p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_p = T - p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (5-7), (5-8)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_T = T - p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v. \quad (5-9)$$

Величины $(\partial u/\partial T)_v$, $(\partial u/\partial T)_p$ и $(\partial u/\partial T)_s$ рассмотрены в § 5—3.

② **Частные производные энтальпии.** Согласно (3—29а) и (3—30а), $(\partial h/\partial s)_p = T$, $(\partial h/\partial p)_s = v$. Из уравнений (3—28а), (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

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5-11)$$

Это соотношение характеризует зависимость энтальпии от давления в изотермическом процессе. Аналогично может быть

выведено 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—28а), (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.

③ Полученные в этом параграфе уравнения, особенно (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 калорические величины—энтальпию и внутреннюю энергию, а также решать и обратную задачу—по известным калорическим величинам вычислять термические свойства вещества.

Энтальпию 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 . Аналогично,

$$u(v, T) = u(v_0, T) + \int_{v_0}^v \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv; \quad (5-20)$$

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 предварительно вычислить производные $(\partial v / \partial T)_p$ 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 калорической 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

$$h(p, T) = h_0(T) + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (5-21)$$

$$u(v, T) = u_\infty(T) + \int_\infty^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv; \quad (5-22)$$

здесь $h_0(T)$ — энтальпия в идеально-газовом состоянии при температуре T ; $u_\infty(T)$ — внутренняя энергия в этом состоянии (при бесконечно большом удельном объеме). Напомним, что калорические 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. вычисления термических величин по известным калорическим свойствам, уравнения (5—11) и (5—2) удобнее преобразовать к виду

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial (v/T)}{\partial (1/T)} \right)_p, \quad (5-23)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial (p/T)}{\partial (1/T)} \right)_v \quad (5-24)$$

(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

$$\frac{v(p, T)}{T} = \frac{v(p, T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T d \frac{1}{T}, \quad (5-25)$$

$$\frac{p(v, T)}{T} = \frac{p(v, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T d \frac{1}{T}; \quad (5-26)$$

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. Отметим, 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.

Известны случаи, когда расчет удельных объемов водяного пара производился с помощью уравнения (5—25) на основе экспериментальных данных по энтальпии.

Простые соотношения для определения u по известным значениям $p(v)$ на изоэнтропе или $T(s)$ на изохоре и 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):

$$u(v, s) = u(v_0, s) - \int_{v_0}^v p dv, \quad (5-27)$$

$$u(v, s) = u(v, s_0) + \int_{s_0}^s T ds, \quad (5-28)$$

$$h(p, s) = h(p_0, s) + \int_{p_0}^p v dp, \quad (5-29)$$

$$h(p, s) = h(p, s_0) + \int_{s_0}^s T ds; \quad (5-30)$$

здесь $u(v_0, s)$ и $h(p_0, s)$ —внутренняя энергия и энтальпия в некотором начальном состоянии на изоэнтропе; $u(v, s_0)$ —внутренняя энергия в начальном состоянии на изохоре, а $h(p, s_0)$ —энтальпия в начальном состоянии на изобаре.

④ Частные производные изохорно-изотермического и изобарно-изотермического потенциалов. В соответствии с (3—33а) и (3—32а)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s.$$

Отсюда следуют соотношения для расчета f по известным значениям $p(v)$ на изотерме или $s(T)$ на изохоре. Из (3—33а) и (3—32а) имеем

$$f(v, T) = f(v_0, T) - \int_{v_0}^v p dv, \quad (5-31)$$

$$f(v, T) = f(v, T_0) - \int_{T_0}^T s dT. \quad (5-32)$$

Здесь $f(v_0, T)$ и $f(v, T_0)$ — изохорно-изотермический потенциал в некотором начальном состоянии на изотерме или на изохоре. Из (3—31а), (2—63) — (2—64) и уравнений Максвелла следует, что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T = -p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p = -p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - s, \quad (5-33), (5-34)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_p = -p - s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_v = -s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad (5-35), (5-36)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_T = -p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_s = -p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s - s, \quad (5-37), (5-38)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_p = -\frac{Ts}{c_p} - p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_s = -p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad (5-39), (5-40)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_s = -p - s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_v = -\frac{Ts}{c_v}. \quad (5-41), (5-42)$$

Согласно (3—36а) и (3—35а),

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

Из этих уравнений можно получить соотношения для расчета ϕ по известным значениям $v(p)$ на изотерме и по известным значениям $s(T)$ на изобаре:

$$\phi(p, T) = \phi(p_0, T) + \int_{p_0}^p v dp, \quad (5-43)$$

$$\phi(p, T) = \phi(p, T_0) - \int_{T_0}^T s dp. \quad (5-44)$$

Здесь $\phi(p_0, T)$ и $\phi(p, T_0)$ — изобарно-изотермический потенциал в некотором начальном состоянии на изотерме или изобаре. Из уравнений (3—34а), используя (2—63), (2—64) и уравнения Максвелла, находим:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_v = -v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - s, \quad (5-45), (5-46)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_v = v - s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_p = -s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad (5-47), (5-48)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial s}\right)_T = -v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_s = v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s - s, \quad (5-49), (5-50)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_v = -\frac{Ts}{c_v} - v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_s = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s - s\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s, \quad (5-51), (5-52)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_s = v - s\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_p = -\frac{Ts}{c_p}. \quad (5-53), (5-54)$$

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 виде

$$u = f + Ts, \quad h = \Phi + Ts. \quad (5-55), (5-56)$$

Заменяя в этих соотношениях значения s соответственно через (3—32а) и (3—35а), получаем

$$u = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v, \quad h = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \quad (5-57), (5-58)$$

Если перейти от удельных величин к величинам, относящимся к термодинамической системе в целом, уравнения (5—57) и (5—58) приобретут вид

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad H = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \quad (5-57a), (5-58a)$$

Заметим, что эти уравнения могут быть представлены также и в форме

$$u = \left(\frac{\partial(f/T)}{\partial(1/T)}\right)_v, \quad h = \left(\frac{\partial(\Phi/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \quad (5-59), (5-60)$$

и соответственно

$$U = \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_V, \quad H = \left(\frac{\partial(\Phi/T)}{\partial(1/T)}\right)_p. \quad (5-59a), (5-60a)$$

С учетом определений функции Массье (3—169) и функции Планка (3—176) последние два уравнения могут быть записаны следующим образом:

$$U = -\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial(1/T)}\right)_V, \quad H = -\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial(1/T)}\right)_p. \quad (5-61), (5-62)$$

Эти соотношения совпадают с уравнениями (3—170) и (3—182). Уравнения (5—57а) и (5—58а) называются *уравнениями Гиббса—Гельмгольца*. Они 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) для начального и конечного состояний этого процесса можно записать:

$$U_1 = F_1 - T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V, \quad (5-63)$$

$$U_2 = F_2 - T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V. \quad (5-64)$$

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 работе, 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 любая работа, кроме работы расширения), равна убыли изохорно-изотермического потенциала системы.

С учетом (5—69) уравнение (5—65) приобретает 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 в начальном состояниях процесса.

Аналогично, для начального и конечного состояний термодинамического процесса, протекающего в сложной системе, находящейся в изобарно-изотермических условиях, можно записать

$$H_1 = \Phi_1 - T \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} \right)_p, \quad H_2 = \Phi_2 - T \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right)_p, \quad (5-72), (5-73)$$

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:

$$dL^* = -d\Phi - SdT + Vdp, \quad (5-75)$$

откуда очевидно, что для системы, находящейся в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$),

$$dL_{p, T}^* = -d\Phi. \quad (5-76)$$

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) и (5—77) находим, что

$$-\Delta H = L_{p, T}^* - T \left(\frac{\partial L_{p, T}^*}{\partial T} \right)_p. \quad (5-78)$$

Если процесс, протекающий в системе, сопровождается химическими превращениями, то L^* —работа, совершающаяся в процессе химической реакции. В химической термодинамике широко используются понятия теплового эффекта химической реакции. Так как тепловой эффект изохорно-изотермической реакции равен изменению внутренней энергии системы в результате реакции

$$Q_V = U_2 - U_1, \quad (5-79)$$

а тепловой эффект изобарно-изотермической реакции равен изменению энтальпии системы в результате реакции

$$Q_p = H_2 - H_1, \quad (5-80)$$

то уравнения Гиббса — Гельмгольца (5—70) и (5—78) могут быть представлены в виде

$$-Q_V = L_{V, T}^* - T \left(\frac{\partial L_{V, T}^*}{\partial T} \right)_V, \quad (5-81)$$

$$-Q_p = L_{p, T}^* - T \left(\frac{\partial L_{p, T}^*}{\partial T} \right)_p. \quad (5-82)$$

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 косвенно — измеряя работу L^* в процессе, сопровождающемся этой химической реакцией, и вычисляя $(\partial L^* / \partial T)$. Эти уравнения играют важную роль, в частности, в теории обратимых гальванических элементов (см. гл. 9).

③ Говоря об уравнениях Гиббса — Гельмгольца, интересно рассмотреть группу структурно схожих с ними соотношений. Напомним, что уравнения Гиббса — Гельмгольца (5—57) и (5—58) были получены заменой в соотношениях (3—9) и (3—15) величины S с помощью соответственно соотношений (3—32) и (3—35).

Элементарный анализ показывает, что аналогично можно преобразовать следующие соотношения:

$$H = U + pV, \quad \Phi = F + pV, \quad (1-14), (3-16)$$

$$F = U - TS, \quad \Phi = H - TS. \quad (3-9), (3-45)$$

Преобразование уравнений (1—14) и (3—16) может быть выполнено заменой либо p , либо V , а уравнений (3—9)

и (3—15)—заменой 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:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad (3—26), (3—29)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (3—27), (3—33)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T, \quad (3—30), (3—36)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \quad (3—32), (3—35)$$

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—22) 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 (3—27) и (3—30) следует, что

$$H = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad U = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (5—83), (5—84)$$

Заменяя в (3—16) p и V с помощью (3—33) и (3—36), получаем

$$\Phi = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad F = \Phi - p \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T. \quad (5—85), (5—86)$$

Подставляя (3—26) в (3—9), а (3—29) в (3—15), находим

$$F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad \Phi = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p. \quad (5—87), (5—88)$$

Для систем с постоянным количеством вещества эти соотношения могут быть записаны в удельных величинах:

$$h = u - v \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s, \quad u = h - p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s, \quad (5—83a), (5—84a)$$

$$\varphi = f - v \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T, \quad f = \varphi - p \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T, \quad (5—85a), (5—86a)$$

$$f = u - s \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad \varphi = h - s \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p. \quad (5—87a), (5—88a)$$

Заметим, что из приведенных выше соотношений, выражающих значения p , v , T и s через соответствующие частные производные, можно получить следующие полезные уравнения:

а) из (3—26) и (3—29)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p; \quad (5-89)$$

б) из (3—27) и (3—33)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \quad (5-90)$$

в) из (3—30) и (3—36)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T; \quad (5-91)$$

г) из (3—32) и (3—35)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \quad (5-92)$$

[Кстати, если с помощью этих соотношений заменить частные производные, фигурирующие в (5—83)—(5—88) и в уравнениях Гиббса—Гельмгольца (5—57а) и (5—58а), то получим те остальные соотношения из группы 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 таком виде:

$$H = \left(\frac{\partial(U/V)}{\partial(1/V)}\right)_s, \quad U = \left(\frac{\partial(H/p)}{\partial(1/p)}\right)_s, \quad (5-93), (5-94)$$

$$\Phi = \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial(1/V)}\right)_T, \quad F = \left(\frac{\partial(\Phi/p)}{\partial(1/p)}\right)_T, \quad (5-95), (5-96)$$

$$F = \left(\frac{\partial(U/S)}{\partial(1/S)}\right)_v, \quad \Phi = \left(\frac{\partial(H/S)}{\partial(1/S)}\right)_p. \quad (5-97), (5-98)$$

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, какую уравнения Гиббса—Гельмгольца играют для изохорно-изотермической и изобарно-изотермической систем. Однако в отличие от уравнений Гиббса—Гельмгольца эти уравнения не имеют 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:

$$c_z = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_z. \quad (5—99)$$

Здесь c_z — теплоемкость в таком процессе, в котором сохраняется постоянным параметр z , где z — любые обобщенные силы и обобщенные координаты. Наиболее распространенными являются изобарная теплоемкость и изохорная теплоемкость:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p, \quad c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v. \quad (5—100), (5—101)$$

Так как в соответствии с (2—6)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial h} \right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p, \quad (5—102)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \quad (5—103)$$

а из (3—29а) и (3—26а) следует, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial h} \right)_p = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{1}{T}, \quad (5—104), (5—105)$$

то соотношения (5—100) и (5—101) можно записать в виде

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p, \quad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (5—106), (5—107)$$

В гл. 7 будет введено представление о теплоемкости вдоль пограничной кривой c_s и о теплоемкости двухфазной смеси c_x .

② Уравнение, устанавливающее связь между теплоемкостями c_p и c_v , может быть получено следующим образом. В соответствии с уравнением (2—71) можно записать

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (5—108)$$

Заменим производную $(\partial s / \partial v)_T$ 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)

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (5-109)$$

С помощью (2—68) это соотношение можно 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

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (5-111)$$

Для идеального газа, состояние которого, как известно, описывается уравнением Клапейрона

$$pv = RT, \quad (5-112)$$

находим

$$c_p - c_v = R \quad (5-113)$$

— уравнение 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 .

③ Уравнение (5—100) с учетом (2—6) может быть преобразовано:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (5-114)$$

С учетом уравнения Максвелла (4—2а) отсюда следует, что

$$c_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (5-115)$$

Аналогично 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 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

$$\alpha = \frac{1}{vT} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s c_p. \quad (5-120)$$

Сравнение (5—120) с (5—119) показывает, что у тех металлов, для которых справедлив закон Грюнайзена, в соответствии с (5—120) величина $[1/(vT)] (\partial T/\partial p)_s$ сохраняет постоянное значение.

④ Еще одно соотношение, связывающее между собой значения c_p и c_v , может быть получено следующим образом. Разделив уравнение (5—115) на (5—117), получим

$$\frac{c_p}{c_v} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v, \quad (5-121)$$

откуда с учетом (2—6) и (2—68) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (5-122)$$

⑤ 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

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (5-123)$$

Так как порядок дифференцирования не влияет на результат вычисления смешанной производной, то

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \right]_T. \quad (5-124)$$

С учетом (5—124) 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.

Аналогично, 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

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (5—128)$$

— выражение, определяющее зависимость теплоемкости c_v от объема на изотерме. Из (5—125) находим

$$c_p(p, T) = c_p(p_0, T) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp. \quad (5—129)$$

Это соотношение определяет изменение теплоемкости c_p на изотерме при изменении давления от p_0 до p .

Аналогично, из (5—128) следует, что изменение теплоемкости на изотерме при изменении удельного объема от v_0 до v равно

$$c_v(v, T) = c_v(v_0, T) + T \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv. \quad (5—130)$$

Уравнения (5—129) и (5—130) широко используются в практике расчетов термодинамических свойств веществ. Эти уравнения позволяют, в частности, зная теплоемкость вещества при низких давлениях, вычислять теплоемкость при высоких давлениях по известным данным о p , v , T -зависимости вещества. Эти уравнения 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.

Так же рассчитывается теплоемкость вещества в газовой фазе при высоких давлениях. Применительно к этому случаю уравнения (5—129) и (5—130) удобнее записать в виде

$$c_p(p, T) = c_{p_0}(T) - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp, \quad (5—131)$$

$$c_v(v, T) = c_{v_\infty}(T) + T \int_\infty^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv. \quad (5—132)$$

Здесь $c_{p_0}(T)$ и $c_{v_\alpha}(T)$ — соответственно изобарная и изохорная теплоемкости вещества в идеально-газовом состоянии. Первое слагаемое правой части этих уравнений представляет собой часть 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 (см. § 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.

⑥ 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 .

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. В 1932 г. О. Кноблаух осуществил 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.

⑦ 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

$$h(p, T) = h(p, T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT, \quad (5-135)$$

$$u(v, T) = u(v, T_0) + \int_{T_0}^T c_v dT. \quad (5-136)$$

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. 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:

$$h_0(T) = h_0(0) + \int_0^T c_{p_0}(T) dT, \quad (5-137)$$

$$u_\infty(T) = u_\infty(0) + \int_0^T c_{v_\infty}(T) dT. \quad (5-138)$$

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_∞ .

⑧ Приведем еще два соотношения, связанных с теплоемкостями c_v и c_p . Вычислим производные $(\partial u / \partial T)_s$ и $(\partial h / \partial T)_s$. В соответствии с (2—71) запишем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_s = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s, \quad (5-139)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_s = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s. \quad (5-140)$$

Учитывая соответственно (5—2) и (5—11) получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_s = c_v + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s, \quad (5-141)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_s = c_p + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s. \quad (5-142)$$

Наконец, представим (5—42) и (5—54) в виде

$$c_v = -Ts \left(\frac{\partial s}{\partial f} \right)_v, \quad c_p = -Ts \left(\frac{\partial s}{\partial \varphi} \right)_p. \quad (5-143), (5-144)$$

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 уравнениями Максвелла

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s, \quad (4—1a), (4—2a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (4—3), (4—4)$$

и соотношениями

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}. \quad (5—100a), (5—101a)$$

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 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).

Аналогично, 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 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. Из (2—68) видно, что правые части этих уравнений равны между собой.

③ Из уравнения (1—27a) $T ds = du + p dv$ следует, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{p}{T}, \quad (5—151)$$

а из уравнения (3—28a), записанного в виде

$$T ds = dh - v dp, \quad (5—152)$$

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 $u = \text{const}$ и $h = \text{const}$. Из (5—151) и из (5—153) соответственно имеем

$$s(u, v_2) - s(u, v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T} dv, \quad (5—154)$$

$$s(h, p_2) - s(h, p_1) = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{v}{T} dp. \quad (5—155)$$

В первом из этих соотношений интегрирование ведется вдоль линии $u = \text{const}$, во втором — вдоль изоэнтальпы.

Наконец, из соотношений (5—105) и (5—104)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = \frac{1}{T}$$

находим

$$s(u_2, v) - s(u_1, v) = \int_{u_1}^{u_2} \frac{1}{T} du, \quad (5—156)$$

$$s(h_2, p) - s(h_1, p) = \int_{h_1}^{h_2} \frac{1}{T} dh. \quad (5—157)$$

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 производную $(\partial v / \partial p)_s$ и обратную ей величину $(\partial p / \partial v)_s$. Исходя из (2—71) можно записать, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \quad (5—158)$$

Тогда [см. (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 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), в виде

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (5—160)$$

Принимая во внимание (4—2) и (5—160), получаем из (5—158)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2. \quad (5—161)$$

Аналогично можно записать

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s. \quad (5-162)$$

Используя уравнение Максвелла (4—1)

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

в котором в соответствии с (2—6) производную $(\partial p / \partial s)_v$ можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_T, \quad (5-163)$$

откуда с учетом (5—101a) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T = \frac{T}{c_T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T, \quad (5-164)$$

получаем из (5—162), (4—1) и (5—164)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T^2. \quad (5-165)$$

Уравнения (5—161) и (5—165), к сожалению, почти не встречаются в литературе, между тем, как будет показано в гл. 7, очень полезны для целого ряда термодинамических расчетов.

② В термодинамике используется представление о *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 дано в § 5—3; см. (5—118)]

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

③ *Коэффициент адиабатного дросселирования (коэффициент Джоуля—Томсона)* показывает, как изменяется температура газа или жидкости с изменением давления при адиабатном дросселировании:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h. \quad (5-168)$$

Напомним, что процесс адиабатного дросселирования протекает при постоянной энтальпии.

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 (5—169) с помощью (5—106) и (5—11), получаем уравнение, определяющее коэффициент 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 коэффициентом 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 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

$$\mu_s > \mu. \quad (5-175)$$

Изэнтропное расширение является более эффективным способом охлаждения газа.

④ При рассмотрении процесса адиабатного расширения реального газа в вакууме (процесса Джоуля) — процесса, в котором, как известно, внутренняя энергия газа сохраняется постоянной, важную роль играет величина $(\partial T/\partial v)_u$. Она 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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T. \quad (5-176)$$

Учитывая (5—107) и (5—2), получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{1}{c_v} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]. \quad (5-177)$$

5—6. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ИЗОЭНТРОПЫ. УРАВНЕНИЕ ЛАПЛАСА

① Сформулируем дифференциальное уравнение изоэнтропного процесса. Из (3—28a) $dh = T ds + v dp$ 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

$$\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_s = -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s. \quad (5-179)$$

Такой вид имеет *уравнение изоэнтропы*. Введем следующее обозначение:

$$k = \left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_s. \quad (5-180)$$

Величина k называется *показателем изоэнтропного процесса (или показателем изоэнтропы)*. С учетом этого обозначения уравнение (5—179) приобретает вид

$$k = -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s. \quad (5-181)$$

Это соотношение широко используется для расчетов показателя изоэнтропы вещества в различных состояниях.

② С помощью (5—122) уравнение (5—181) может быть представлено также в 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

$$k = \frac{c_p}{c_v}. \quad (5-183)$$

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 и на изэнтропе, получаем

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \int_{v_1}^{v_2} k d \ln v. \quad (5—186)$$

Показатель изэнтропы k изменяется с изменением параметров состояния. При этом он оказывается существенно различным в различных фазовых состояниях вещества. Если же в рассматриваемом интервале изменения состояний системы (между точками 1 и 2) показатель изэнтропы 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 изэнтропы k остается неизменным) называется *уравнением адиабаты Пуассона*. Если же в рассматриваемой области состояний показатель изэнтропы изменяется с изменением параметров состояния и известен характер зависимости k на изэнтропе, 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 так как

$$\rho = 1/v, \quad (5—190)$$

то

$$a = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s}. \quad (5—191)$$

Используя (5—181) или (5—165), это уравнение можно представить в виде

$$a = \sqrt{kpv} \quad (5—192)$$

или

$$a = v \sqrt{\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}. \quad (5—193)$$

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)]:

$$dq = dh + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_d.$$

Напомним, что здесь w — скорость потока; z — высота; $l_{\text{техн}}$ — техническая работа потока; l_d — работа диссипации (например, работа, затрачиваемая потоком на преодоление сил трения); g — ускорение свободного падения. Количество теплоты q , фигурирующее в уравнении (1—16), складывается из двух частей: количества теплоты $q_{\text{внеш}}$, подводимого к потоку извне (или отводимого от него во внешнюю среду), и количества теплоты диссипации q_d , — и так как количество теплоты диссипации q_d эквивалентно работе l_d , то уравнение (1—16) может быть представлено также в виде (1—18):

$$dq_{\text{внеш}} = dh + w dw + g dz + dl_{\text{техн}}.$$

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

$$dq_{\text{внеш}} = dh + w dw. \quad (5—194)$$

Для большинства технически важных задач наибольший интерес представляет случай адиабатного течения, т. е. течения без подвода и отвода теплоты извне ($dq_{\text{внеш}} = 0$). В этом случае (5—194) приобретает вид

$$dh + w dw = 0. \quad (5—195)$$

Из этого соотношения очевидно, что если адиабатный поток ускоряется ($dw > 0$), то его энтальпия уменьшается

($dh < 0$), и наоборот. Следовательно, ускорение адиабатного потока происходит вследствие уменьшения его энтальпии.

Представим уравнение (5—194) с учетом (1—14а) в виде

$$dq_{\text{внеш}} = du + d(pv) + w dw. \quad (5—196)$$

Сопоставим это соотношение с уравнением первого закона термодинамики в его обычной форме (1—10а):

$$dq = du + p dv.$$

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—194)—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

$$p dv = d(pv) + w dw. \quad (5—197)$$

Так как

$$d(pv) = p dv + v dp, \quad (5—198)$$

то

$$w dw = -v dp. \quad (5—199)$$

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

$$dh = v dp. \quad (5—200)$$

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. При стационарном режиме течения расход G газа (жидкости) одинаков в любом сечении потока ($G = \text{const}$). Так как при

течении в канале для любого сечения этого канала справедливо очевидное соотношение

$$G = w \Sigma / v, \quad (5-201)$$

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) имеем

$$\frac{dw}{w} = -\frac{v}{w} dp \quad (5-203)$$

[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 полагая, что в соответствии с уравнением Лапласа (5—192)

$$kp v = a^2, \quad (5-205)$$

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 $M = w/a$ — *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 Исследуем 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 $l_{\text{тех}} = 0$, то [см. (1—16)]

$$dh + w dw + g dz = 0. \quad (5—209)$$

Из уравнения первого закона термодинамики (1—10а)

$$dq = du + p dv$$

очевидно, что для адиабатных условий

$$du = -p dv \quad (5—210)$$

в несжимаемой среде ($v = \text{const}$)

$$du = 0. \quad (5—211)$$

Запишем уравнение (5—209) с учетом (1—14а):

$$du + p dv + v dp + w dw + g dz = 0. \quad (5—212)$$

Так как для несжимаемой среды $dv = 0$, то, учитывая (5—211), получаем

$$v dp + w dw + g dz = 0, \quad (5—213)$$

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), называется *уравнением Бернулли* (*v*

дифференциальной форме); в гидродинамике это уравнение выводится из законов Ньютона.

⑤ Рассмотренные в п. 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, соответственно уравнение (5—207)—к случаю адиабатного течения, уравнение (5—208)—к случаю 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 нем dh с помощью (1—14а):

$$dq = du + d(pv) + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{д}}. \quad (5—215)$$

Заменяя 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:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s dv + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v ds. \quad (5—217)$$

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),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s. \quad (5—218)$$

Заменяем производную $(\partial T / \partial p)_s$, в свою очередь, с помощью уравнения (5—115), которое может быть записано следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (5—219)$$

Преобразуем (4—1) с учетом (5—218) и (5—219):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s. \quad (5-220)$$

Тогда из (5—217) следует, что

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left[dv - \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p ds \right]. \quad (5-221)$$

Из (5—191) имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{a}{v}\right)^2. \quad (5-222)$$

Так как в соответствии с (1—17) поток теплоты равен

$$dq = dq_{\text{внеш}} + dq_d,$$

то с учетом (1—20а) $dq = T ds$ можно записать, что¹

$$ds = \frac{dq_{\text{внеш}} + dq_d}{T}. \quad (5-223)$$

Наконец, фигурирующий в (5—221) дифференциал dv выразим из уравнения неразрывности (5—202):

$$dv = v \left(\frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dw}{w} \right). \quad (5-224)$$

Используя (5—222)—(5—224) и обозначение (5—118), получаем из (5—221)

$$v dp = -a^2 \left[\frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dw}{w} - \frac{\alpha}{c_p} (dq_{\text{внеш}} + dq_d) \right]. \quad (5-225)$$

Подставляя (5—225) в (5—216) и учитывая при этом, что $q_d = l_d$ и $w/a = M$, находим

$$\begin{aligned} (M^2 - 1) \frac{dw}{w} &= \frac{d\Sigma}{\Sigma} - \frac{\alpha}{c_p} dq_{\text{внеш}} - \frac{1}{a^2} dl_{\text{техн}} - \\ &- \left(\frac{\alpha}{c_p} + \frac{1}{a^2} \right) dl_d - \frac{g}{a^2} dz. \end{aligned} \quad (5-226)$$

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 количество теплоты q_d , существенно необратимы. Какой же смысл имеет в этом случае уравнение (5—223)? Разумеется, что уравнение (5—223) записано для обратимого процесса. При этом здесь негласно предполагается, что q_d —это не количество теплоты, выделяющееся в результате трения, а равное ему количество теплоты, обратимо подводимое к рассматриваемому потоку извне (помимо подводимого извне количества теплоты $q_{\text{внеш}}$).

Это уравнение, полученное Л. Вулисом, позволяет сделать интересные заключения о возможных способах ускорения потока.

Если $q_{\text{внеш}}=0$, $l_{\text{техн}}=0$, $l_d=0$ и $z=\text{const}$, то уравнение (5—226) преобразуется к виду уже известного нам уравнения (5—208), описывающего рассмотренные 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 $l_{\text{техн}}=0$, $l_d=0$ и $z=\text{const}$, но возможен подвод и отвод количества теплоты, то из (5—226) следует, что

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = -\frac{\alpha}{c_p} dq_{\text{внеш}}. \quad (5-227)$$

Так как всегда $c_p > 0$ и, как правило, $\alpha > 0$, то 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 *теплового сопла* — канала, поток в котором ускоряется за счет подвода или отвода теплоты.

Если $\Sigma=\text{const}$, $q_{\text{внеш}}=0$, $l_d=0$ и $z=\text{const}$, но поток совершает техническую работу (или эта работа подводится к потоку извне), то из (5—226) получаем

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = -\frac{1}{a^2} dl_{\text{техн}}. \quad (5-228)$$

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. Эти выводы используются для *механического сопла* — теплоизолированного канала постоянного сечения, в котором дозвуковой поток ускоряется за счет отдачи работы на лопатках размещенных в канале 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 $l_d=0$, 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 (5—229) следует, что дозвуковой ($M < 1$) поток газа, движущийся вверх ($dz > 0$), ускоряется ($dw > 0$), а сверхзвуковой ($M > 1$) поток, движущийся вверх, замедляется. Эти выводы представляют интерес для анализа процессов истечения природного газа из скважин (сечение которых постоянно по высоте).

Если $\Sigma = \text{const}$, $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_{\text{тех}} = 0$ и $z = \text{const}$, но происходит диссипация энергии вследствие трения в потоке, то уравнение (5—226) преобразуется:

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = - \left(\frac{\alpha}{c_p} + \frac{1}{a^2} \right) dl_d. \quad (5—230)$$

Следует отметить, что в отличие от всех других дифференциалов, фигурирующих в уравнении (5—226) ($d\Sigma$, $dq_{\text{внеш}}$, $dl_{\text{тех}}$, dz), которые могут быть и положительными и отрицательными, всегда $dl_d > 0$, поскольку работа на преодоление сил трения может быть только положительной. 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 — $l_d > 0$.

Наконец, рассмотрим случай, когда $\Sigma = \text{const}$, $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_d = 0$ 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. При этом ($G \neq \text{const}$) 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) соотношение (5—231) вместо (5—224), получаем из (5—216)

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = - \frac{dG}{G}. \quad (5—232)$$

Отсюда следует, что скорость дозвукового ($M < 1$) потока газа растет при увеличении его расхода ($dw > 0$ при $dG > 0$), а в сверхзвуковом потоке ($M > 1$) для увеличения скорости надо уменьшать расход газа ($dw > 0$ при $dG < 0$).

Уравнения, аналогичные (5—226) для скорости движения потока газа, могут быть получены также для давления, температуры и удельного объема в потоке газа (жидкости).

РАЗРЫВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН НА ПОГРАНИЧНЫХ КРИВЫХ

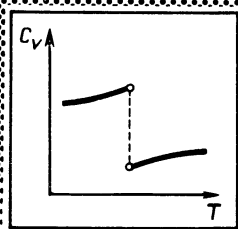
6

ГЛАВА

6—1. ИЗЛОМЫ И РАЗРЫВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ ПОГРАНИЧНЫЕ КРИВЫЕ

① 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, называются пограничными кривыми¹.



¹ Обычно в термодинамике пограничными кривыми (левой и правой) принято называть линии, отделяющие область двухфазного состояния вещества от однофазных

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. Экспериментально доказано, что 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 химический потенциал ϕ вещества. У сосуществующих фаз, помимо равенства температур и давлений, всегда одинаковы значения ϕ . У других термодинамических величин 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 высокие 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).

Если какая-либо термодинамическая функция претерпевает скачок (разрыв первого рода) при переходе через пограничную кривую, то функция, являющаяся первообразной по отношению к рассматриваемой функции, имеет излом в точке перехода через пограничную кривую.

Так, например, изоэнтропа в диаграмме p, v имеет излом в точке пересечения с пограничной кривой, а в диаграмме $(\partial p / \partial v)_{s, v}$ 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 На термодинамической поверхности состояния данного вещества каждая пограничная кривая однозначно фиксирована.

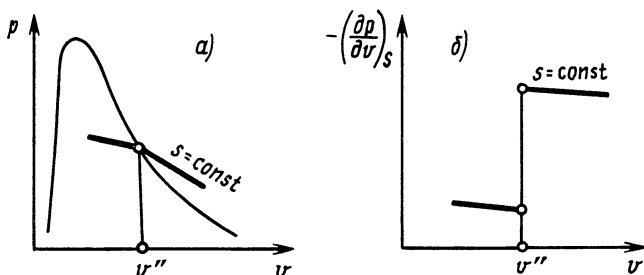


Рис. 6—1

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 ниже мы будем пользоваться единым термином *пограничная кривая*.

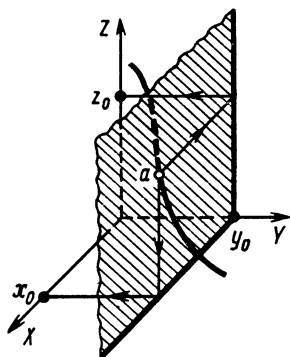


Рис. 6—2

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 $z = z_0$). В этом случае каждая из двух переменных (x и y , x и z , y и z) однозначно связана с другой. Так, рассмотрим, например, в координатах p, v, T правую пограничную кривую, отделяющую область газообразного состояния вещества от двухфазной области жидкость—пар. 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 однозначно определены значения T и v'' ; если задано v'' , то однозначно определены p и T .

Если рассмотреть проекцию этой линии на любую из трех координатных плоскостей (поскольку на этой проекции термодинамическая величина 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 .

Формально можно было бы записать эти производные и как частные, но тогда надо обязательно указать, что производные берутся вдоль правой пограничной кривой:

$$\frac{dv''}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\text{правая погран. кривая}}, \quad \frac{dv''}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{\text{правая погран. кривая}}, \quad \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{правая погран. кривая}}. \quad (6—1)$$

Иногда такую символическую запись 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 ab — 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 аналогично скачком в этой точке изменяются и производные $(\partial z / \partial y)_x$ и $(\partial y / \partial z)_x$. Из соотношения (2—24) для полного дифференциала функции $z(x, y)$

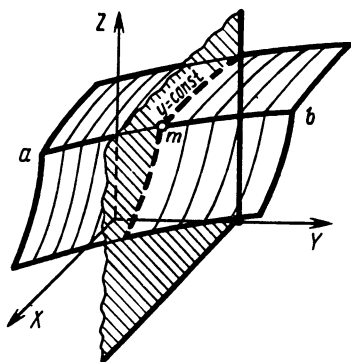


Рис. 6—3

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

следует, что дифференциал этой функции при ее изменении вдоль кривой ab может быть вычислен двумя равноправными путями: частные производные в (2—24) можно взять либо с одной стороны пограничной кривой ab , либо с другой стороны (на рис. 6—3 либо сверху от кривой, либо снизу).

Если частные производные, взятые с одной стороны пограничной кривой, записать с индексом (1), а с другой стороны с индексом (2), то соотношение (2—24) примет вид

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(1)} dy \quad (6—2)$$

или

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(2)} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(2)} dy. \quad (6—3)$$

Тогда соотношение, определяющее полную производную dz/dx , может быть представлено в виде

$$\frac{dz}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(1)} \frac{dy}{dx} \quad (6—4)$$

или

$$\frac{dz}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(2)} + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(2)} \frac{dy}{dx}. \quad (6—5)$$

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

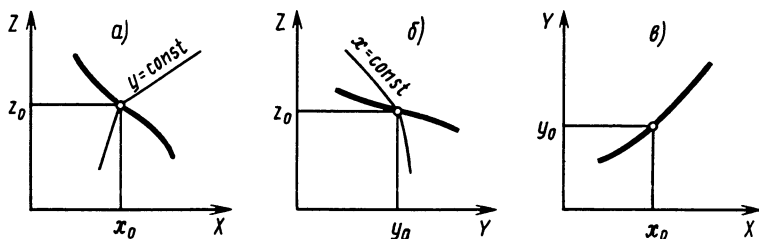


Рис. 6—4

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).

Заметим еще раз, что результат вычисления производной никак не зависит от того, по какому из двух абсолютно равноправных соотношений (6—4) или (6—5) производится это вычисление. Приравнявая между собой правые части этих соотношений, получаем

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{(2)} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{(2)} \frac{dy}{dx}, \quad (6—6)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{(2)} = - \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{(2)} \right] \frac{dy}{dx}. \quad (6—7)$$

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.

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 $z = s$, $x = T$, $y = p$, то из (6—7) получим уравнение, определяющее величину скачка изобарной теплоемкости c_p на пограничной кривой; если $z = T$, $x = p$, $y = h$, 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 (табл. 6—1).

Таблица 6—1

z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y
s	T	p	T	p	v	v	T	p	p	T	v
s	T	v	T	p	v	v	T	s	p	T	s
s	p	v	T	v	s	v	p	s	p	v	s

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 $z=s$, $x=p$, $y=T$. Но дело в том, что вследствие симметрии уравнения (6—7) относительно x и y простая перемена местами значений x и y приводит к тому же результату.

② Итак, запишем соотношения, получающиеся из уравнения (6—7) в результате каждого из вариантов выбора значений x , y и z . Введем следующие обозначения для величин скачков производных $(\partial z/\partial x)_y$ и $(\partial z/\partial y)_x$:

$$\Delta \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(2)}, \quad (6-8)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(2)}. \quad (6-9)$$

1. $z=s$, $x=T$, $y=p$.

Уравнение (6—7) приобретает в этом случае вид

$$\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (6-10)$$

Так как [см. (5—100a) и (4—4)]

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

то уравнение (6—10) преобразуется:

$$\Delta c_p = T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}. \quad (6-11)$$

2. $z=s$, $x=T$, $y=v$.

Для этих значений z , x и y получаем из (6—7)

$$\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = -\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT}. \quad (6-12)$$

Так как [см. (5—101a) и (4—3)]

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

то из (6—12) получаем

$$\Delta c_v = -T \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dT}. \quad (6—13)$$

3. $z=s$, $x=p$, $y=v$.

При таком выборе переменных уравнение (6—7) преобразуется:

$$\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v = -\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p \frac{dv}{dp}. \quad (6—14)$$

Поскольку [см. (4—1а) и (4—2а)]

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s,$$

из (6—14) следует, что

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s = \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \frac{dv}{dp}. \quad (6—15)$$

4. $z=v$, $x=T$, $y=p$.

В этом случае уравнение (6—7) принимает вид

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (6—16)$$

5. $z=v$, $x=T$, $y=s$.

Для этих значений z , x и y из (6—7) получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_T \frac{ds}{dT}. \quad (6—17)$$

Так как [см. (4—3а) и (6—17)]

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

то

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \frac{ds}{dT}, \quad (6—18)$$

6. $z=v$, $x=p$, $y=s$.

Если переменные выбраны таким образом, то уравнение (6—7) преобразуется:

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \frac{ds}{dp}. \quad (6—19)$$

Так как [см. (4—2)]

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s,$$

то из (6—19) получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \frac{ds}{dp}. \quad (6—20)$$

7. $z = T$, $x = p$, $y = v$.

Уравнение (6—7) приобретает в этом случае вид

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \frac{dv}{dp}. \quad (6—21)$$

8. $z = T$, $x = p$, $y = s$.

Для этих значений z , x и y из (6—7) находим

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p \frac{ds}{dp}. \quad (6—22)$$

Поскольку, как следует из (5—100а),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p},$$

уравнение (6—22) может быть преобразовано:

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = -T \Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) \frac{ds}{dp}. \quad (6—23)$$

9. $z = T$, $x = v$, $y = s$.

При таком выборе переменных уравнение (6—7) принимает вид

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v \frac{ds}{dv}. \quad (6—24)$$

Так как [см. (5—101а)]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = \frac{T}{c_v},$$

то из (6—24) следует, что

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = -T \Delta \left(\frac{1}{c_v} \right) \frac{ds}{dv}. \quad (6—25)$$

10. $z = p$, $x = T$, $y = v$.

В этом случае [см. (6—7)]

$$\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT}. \quad (6—26)$$

11. $z = p$, $x = T$, $y = s$.

Для этих значений z , x и y из (6—7) получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s = -\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_T \frac{ds}{dT}. \quad (6—27)$$

Так как [см. (4—4a)]

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

то из (6—27) имеем

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \Delta\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \frac{ds}{dT}. \quad (6—28)$$

12. $z=p$, $x=v$, $y=s$.

Если переменные выбраны таким образом, то уравнение (6—7) преобразуется к виду

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \frac{ds}{dv}. \quad (6—29)$$

В соответствии с (4—1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s.$$

Тогда из (6—29) получаем

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \Delta\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \frac{ds}{dv}. \quad (6—30)$$

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. Некоторые из уравнений будут использованы нами в следующей главе.

③ Уравнения для скачков термодинамических величин на пограничных кривых 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 значения полных производных, получим новый ряд полезных уравнений.

Записав уравнения (6—11) и (6—16) в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta (\partial v / \partial T)_p}, \quad (6—31)$$

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta (\partial v / \partial T)_p}{\Delta (\partial v / \partial p)_T} \quad (6—32)$$

и приравняв между собой правые части этих соотношений, получим

$$\Delta c_p = -T \frac{[\Delta (\partial v / \partial T)_p]^2}{\Delta (\partial v / \partial p)_T}. \quad (6—33)$$

Исключая аналогично из уравнений (6—13) и (6—26) dv/dT , получаем

$$\Delta c_v = T \frac{[\Delta (\partial p / \partial T)_v]^2}{\Delta (\partial p / \partial v)_T}. \quad (6—34)$$

Исключая полную производную ds/dp из уравнений (6—20) и (6—23), имеем

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = \frac{[\Delta (\partial T / \partial p)_s]^2}{T \Delta (\partial v / \partial p)_s}. \quad (6—35)$$

Если исключить ds/dv из уравнений (6—25) и (6—30), то найдем

$$\Delta \left(\frac{1}{c_v} \right) = - \frac{[\Delta (\partial T / \partial v)_s]^2}{T \Delta (\partial p / \partial v)_s}. \quad (6—36)$$

Исключая dv/dp из уравнений (6—15) и (6—21), получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = - \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s. \quad (6—37)$$

Наконец, исключая ds/dT из (6—18) и (6—28), мы получаем уравнение, совпадающее с (6—37).

Уравнения (6—33)—(6—37) устанавливают связь между величинами скачков различных термодинамических величин на пограничной кривой.

④ 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

$$\Delta c_p = - T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2. \quad (6—38)$$

Если исключить из уравнений (6—13) и (6—26) $\Delta (\partial p / \partial T)_v$, то получим

$$\Delta c_v = T \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{dv}{dT} \right)^2. \quad (6—39)$$

Из уравнений (6—20) и (6—23), для которых общей является величина $\Delta (\partial T / \partial p)_s$, находим

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = \frac{1}{T} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \left(\frac{dp}{ds} \right)^2, \quad (6—40)$$

а из уравнений (6—25) и (6—30), в каждое из которых входит величина $\Delta(\partial T/\partial v)_s$, имеем

$$\Delta\left(\frac{1}{c_v}\right) = -\frac{1}{T}\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s\left(\frac{dv}{ds}\right)^2. \quad (6—41)$$

Исключая $\Delta(\partial v/\partial T)_s$ из уравнений (6—15) и (6—18), получаем

$$\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \frac{dv}{dp} = -\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \frac{ds}{dT}, \quad (6—42)$$

а исключая $\Delta(\partial T/\partial v)_p$ из уравнений (6—21) и (6—28), получаем это же соотношение.

Аналогично, если исключить $\Delta(\partial p/\partial T)_s$ из уравнений (6—15) и (6—28), то получим

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s \frac{dp}{dv} = \Delta\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \frac{ds}{dT}. \quad (6—43)$$

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 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 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:

$$\Delta c_\xi = T \Delta\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_\xi \frac{d\xi}{dT}, \quad (6—44)$$

$$\Delta c_w = -T \Delta\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_w \frac{dw}{dT}, \quad (6—45)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_s = \Delta\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_s \frac{dw}{d\xi}, \quad (6—46)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_\xi = -\Delta\left(\frac{\partial w}{\partial \xi}\right)_T \frac{d\xi}{dT}, \quad (6—47)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_s = -\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_w \frac{ds}{dT}, \quad (6—48)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial w}{\partial \xi}\right)_s = -\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_s \frac{ds}{d\xi}, \quad (6—49)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_w = -\Delta\left(\frac{\partial T}{\partial w}\right)_\xi \frac{dw}{d\xi}, \quad (6—50)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_s = -T \Delta \left(\frac{1}{c_\xi} \right) \frac{ds}{d\xi}, \quad (6-51)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s = -T \Delta \left(\frac{1}{c_w} \right) \frac{ds}{dw}, \quad (6-52)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_w = -\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T \frac{dw}{dT}, \quad (6-53)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s = \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_\xi \frac{ds}{dT}, \quad (6-54)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s = \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_s \frac{ds}{dw}. \quad (6-55)$$

Вторая группа соотношений:

$$\Delta c_\xi = -T \frac{[\Delta (\partial w / \partial T)_\xi]^2}{\Delta (\partial w / \partial \xi)_T}, \quad (6-56)$$

$$\Delta c_w = -T \frac{[\Delta (\partial \xi / \partial T)_w]^2}{\Delta (\partial \xi / \partial w)_T}, \quad (6-57)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_\xi} \right) = \frac{[\Delta (\partial T / \partial \xi)_s]^2}{T \Delta (\partial w / \partial \xi)_s}, \quad (6-58)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_w} \right) = -\frac{[\Delta (\partial T / \partial w)_s]^2}{T \Delta (\partial \xi / \partial w)_s}, \quad (6-59)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_\xi = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s. \quad (6-60)$$

Третья группа соотношений:

$$\Delta c_\xi = -T \Delta \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_T \left(\frac{d\xi}{dT} \right)^2, \quad (6-61)$$

$$\Delta c_w = T \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_T \left(\frac{dw}{dT} \right)^2, \quad (6-62)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_\xi} \right) = \frac{1}{T} \Delta \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_s \left(\frac{d\xi}{ds} \right)^2, \quad (6-63)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_w} \right) = \frac{1}{T} \Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial w} \right)_s \left(\frac{dw}{ds} \right)^2, \quad (6-64)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s \frac{dw}{d\xi} = -\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_w \frac{ds}{dT}, \quad (6-65)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_s \frac{d\xi}{dw} = \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)_\xi \frac{ds}{dT}. \quad (6-66)$$

Эти уравнения описывают величины скачков термодинамических величин на пограничных кривых сложных систем.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

7

ГЛАВА

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:

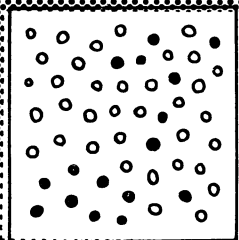
$$T_1 = T_2, \quad \zeta_1 = \zeta_2, \quad (7-1), \quad (7-2),$$

$$\varphi_1 = \varphi_2. \quad (7-3)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к одной и другой сосуществующим фазам. В частном случае систем, совершающих только работу расширения, а именно такие системы в основном и будем рассматривать ниже, условие (7—2), естественно, запишется в виде

$$p_1 = p_2. \quad (7-4)$$

Из (7—2) 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 бы учитывать. Если же принять во внимание особенности поверхностного слоя (в частности, действующее в этом слое поверхностное натяжение), то условие (7—4) заменяется следующим:

$$p_1 = p_2 + p^*, \quad (7-5)$$

где p^* — дополнительное давление на жидкую фазу, обусловленное действием поверхностного натяжения. Величина p^* определяется уравнением Лапласа:

$$p^* = \sigma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_{II}} \right). \quad (7-6)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение. ρ_1 и ρ_{II} — главные радиусы кривизны поверхности раздела фаз. В случае плоской поверхности раздела ($\rho_1 = \rho_{II} = \infty$) p^* обращается в нуль и условие (7—5) совпадает с (7—4).

Для 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.

Так как внутри двухфазной области изобара и изотерма совпадают, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\text{дф}} = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\text{дф}} = 0, \quad (7-7), (7-8)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p^{\text{дф}} = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_T^{\text{дф}} = 0. \quad (7-9), (7-10)$$

Значения термодинамических величин на пограничных кривых являются функцией только одной переменной; например, удельный объем жидкости на пограничной кривой v' однозначно определяется температурой или давлением фазового перехода.

③ В p, T -диаграмму двухфазная область проецируется в виде линии (рис. 7—1). Для 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

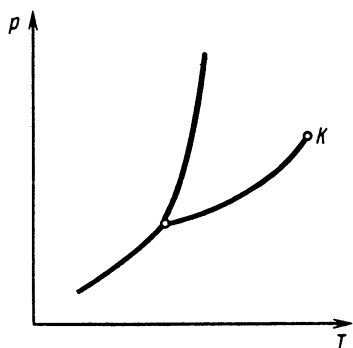


Рис. 7—1

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

$$\frac{d^2p}{dT^2} = - \left(\frac{dp}{dT} \right)^3 \frac{d^2T}{dp^2} \quad (7—11)$$

(оно понадобится нам в дальнейшем).

④ В процессе фазового перехода величины, являющиеся первыми производными от термодинамического потенциала, — удельный объем v , энтропия s , внутренняя энергия u , энтальпия h , свободная энергия f — изменяются скачком от значения на одной до значения на другой пограничных кривых. Мы будем рассматривать уравнения фазовых переходов, записывая их, как правило, с помощью обозначений, относящихся к фазовому переходу 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 записывать эту величину с индексом σ .

⑤ Величины, являющиеся первыми производными от потенциала, внутри двухфазной области аддитивны:

$$v^{\text{лф}} = v' (1 - x) + v''x, \quad (7—12)$$

$$s^{\text{лф}} = s' (1 - x) + s''x, \quad (7—13)$$

$$u^{\text{лф}} = u' (1 - x) + u''x, \quad (7—14)$$

$$h^{\text{лф}} = h' (1 - x) + h''x, \quad (7—15)$$

$$f^{\text{лф}} = f' (1 - x) + f''x. \quad (7—16)$$

Здесь x — 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:

$$x = \frac{v^{\text{лф}} - v'}{v'' - v'} = \frac{s^{\text{лф}} - s'}{s'' - s'} = \frac{u^{\text{лф}} - u'}{u'' - u'} = \frac{h^{\text{лф}} - h'}{h'' - h'} = \frac{f^{\text{лф}} - f'}{f'' - f'}. \quad (7—17)$$

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 соотношением

$$c_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_x. \quad (7-19)$$

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. В соответствии с экспериментальными данными, 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 У сосуществующих фаз равны между собой химические потенциалы ϕ . При этом удельная энтропия s и удельный объем v вещества в процессе фазового перехода изменяются скачком. Большой интерес представляет получение соотношения, связывающего между собой величины скачков s и v при фазовом переходе.

Для получения этого соотношения используем выведенное нами общее уравнение (6—7) для величины скачков при переходе через пограничную кривую:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y^{(2)} = - \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(1)} - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x^{(2)} \right] \frac{dy}{dx}.$$

Принимая в этом соотношении $z = \phi$, $x = T$, $y = p$, находим

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p^{(1)} - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p^{(2)} = - \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial p} \right)_T^{(1)} - \left(\frac{\partial \phi}{\partial p} \right)_T^{(2)} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (7-20)$$

¹ Для некоторых веществ (ряд углеводородов) величина $s''(T)$ проходит через максимум. Следовательно, для таких веществ c''_s меняет знак в той точке правой пограничной кривой, в которой s'' достигает наибольшего значения.

Поскольку [см. (3—35а) и (3—36а)]

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

уравнение (7—20) приобретает вид

$$s^{(1)} - s^{(2)} = (v^{(1)} - v^{(2)}) \frac{dp}{dT} \quad (7—21)$$

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 $s^{(1)}$ — энтропия в точке фазового перехода на правой и левой пограничных кривых; $v^{(2)}$ и $v^{(1)}$ — удельный объем 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, называется *уравнением Клапейрона—Клаузиуса*.

Так как [см. § 7—1] 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

$$T(s^{(2)} - s^{(1)}) = h^{(2)} - h^{(1)}, \quad (7—23)$$

где $h^{(2)}$ и $h^{(1)}$ — энтальпия вещества в точке перехода соответственно на правой и левой пограничных кривых.

Величина изменения (скачка) энтальпии при фазовом переходе называется теплотой фазового перехода и обычно обозначается

$$r = h^{(2)} - h^{(1)}. \quad (7—24)$$

Из (7—23) и (7—24) следует, что

$$s^{(2)} - s^{(1)} = r/T, \quad (7—25)$$

поэтому 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, парообразование, 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) $z = \varphi^*$, $x = T$, $y = \xi$, находим

$$\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial T}\right)_{\xi}^{(1)} - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial T}\right)_{\xi}^{(2)} = - \left[\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial \xi}\right)_T^{(1)} - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial \xi}\right)_T^{(2)} \right] \frac{d\xi}{dT}.$$

Учитывая, что в соответствии с (3—75а) и (3—77а)

$$\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial T}\right)_{\xi} = -s, \quad \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial \xi}\right)_T = w,$$

получаем

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{w^{(2)} - w^{(1)}}. \quad (7-27)$$

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 уравнение Клапейрона — Клаузиуса для обычных систем.

Для того чтобы в той или иной системе перейти от записанных в общем виде уравнений (7—27) или (7—28) к конкретному уравнению для данной системы, нужно заменить ξ и w на конкретные обобщенную силу и обобщенную координату 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 $-H$ внешнего магнитного поля, обобщенной координатой — намагниченность j . Следовательно, как видно из (7—28), аналог уравнения Клапейрона — Клаузиуса для такой системы

$$\frac{dH_{\text{кр}}}{dT} = - \frac{q}{T(j_n - j_c)}; \quad (7-29)$$

здесь $dH_{\text{кр}}/dT$ — производная, взятая вдоль кривой фазового перехода в H, T -диаграмме ($H_{\text{кр}}$ — напряженность критического магнитного поля данного сверхпроводника); q — теплота фазового перехода сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние; j_n и j_c — удельные намагниченности соответственно нормальной и сверхпроводящей фаз.

Как известно, удельная (в расчете на единицу массы) намагниченность сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии равна

$$j_c = - \frac{v_c H}{4\pi}, \quad (7-30)$$

где v_c — удельный объем сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии. Удельная намагниченность сверхпроводника в нормальном состоянии j_n пренебрежимо мала по сравнению с j_c , и ее можно не учитывать при вычислении разности ($j_n - j_c$). С учетом этого получаем из (7—29)

$$\frac{dH_{\text{кр}}}{dT} = - \frac{4\pi q}{Tv_c H_{\text{кр}}}. \quad (7-31)$$

Это уравнение, впервые полученное В. Кеезом (1924) для фазового перехода в сверхпроводнике, аналогично уравнению Клапейрона — Клаузиуса для обычных систем.

Так как теплота q фазового перехода положительна, то из (7—31) следует, что всегда

$$\frac{dH_{\text{кр}}}{dT} < 0, \quad (7-32)$$

т. е. напряженность критического магнитного поля сверхпроводника возрастает с уменьшением температуры.

Этот вывод находится в полном соответствии с экспериментальными данными по зависимости $H_{\text{кр}}(T)$.

7—3. УРАВНЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ НЕОДИНАКОВЫХ ДАВЛЕНИЯХ ФАЗ

① Для ряда практических приложений большой интерес представляет анализ ситуаций, когда на каждую из сосуществующих фаз действуют различные давления. Одним из примеров подобной ситуации является фазовое равновесие при искривленной поверхности раздела фаз; при этом разность давлений p^* , действующих в жидкости и в находящемся с ней в равновесии паре, определяется уравнением Лапласа (7—6).

Сформулируем соотношение, выполняющее для фазовых переходов этого типа роль, которую для обычных случаев выполняет уравнение Клапейрона — Клаузиуса.

Особенность рассматриваемых фазовых переходов 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. В общем случае нет никаких оснований считать, что темп изменения 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.

Так как 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:

$$\frac{d\varphi_1}{dT} = \frac{d\varphi_2}{dT}. \quad (7—33)$$

Из (2—8) очевидно, что

$$\frac{d\varphi_1}{dT} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p^{(1)} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T^{(1)} \frac{dp_1}{dT}, \quad (7—34)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dT} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p^{(2)} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T^{(2)} \frac{dp_2}{dT}. \quad (7—35)$$

Отметим 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 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. Так как [см. (2—8)]

$$\frac{dp_2}{dT} = \frac{dp_2}{dp_1} \frac{dp_1}{dT}, \quad (7—37)$$

то 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 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*. Оно показывает, что *если возрастает (при $T=\text{const}$) давление на одну из фаз, находящихся в равновесии, то увеличится давление и во второй фазе, причем увеличение давления во второй фазе во столько раз меньше (или больше) приращения давления в первой фазе, во сколько 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)

$$p_2 - p_0 = \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1} \right)_T dp_1, \quad (7—40)$$

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 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

$$p_2 - p_0 = \frac{v_1}{v_2} (p_1 - p_0). \quad (7—42)$$

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 при равновесии жидкость — пар и 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, 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 при равновесии жидкость — пар (и твердое тело — пар) отношение v_1/v_2 слабо меняется с изменением p_1 . Что же касается 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.

Если разность давлений в сосуществующих фазах обозначить

$$p^* = p_1 - p_2, \quad (7-43)$$

то с учетом этого обозначения из (7-42) следует, что

$$p_1 = p_0 + \frac{v_2}{v_2 - v_1} p^* \quad (7-44)$$

или

$$p_2 = p_0 + \frac{v_1}{v_2 - v_1} p^*. \quad (7-45)$$

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 частные производные $(\partial p / \partial T)_v$, $(\partial p / \partial T)_s$, $(\partial p / \partial T)_u$, $(\partial p / \partial T)_h$ и $(\partial p / \partial T)_f$ с двухфазной стороны пограничных кривых.

Эта задача решается следующим образом. В соответствии с уравнением (6—5) соотношение, определяющее полную производную от давления по температуре вдоль линии насыщения, может быть записано в 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; $(\partial p / \partial y)_T^{\text{дф}}$ — частная производная в точке пересечения изотермы с пограничной кривой, взятая с двухфазной стороны кривой; 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

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\text{дф}} \frac{dv_\sigma}{dT}. \quad (7-47)$$

Так как 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)

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_T^{\text{дф}} \frac{ds_\sigma}{dT}. \quad (7-49)$$

Так как [см. (4—4a)]

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

то

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\text{дф}} \frac{ds_\sigma}{dT}. \quad (7-50)$$

Так как ds_σ/dT нигде (за исключением критической точки) не обращается в бесконечность, то, следовательно, с учетом (7—8) имеем

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{\text{дф}}. \quad (7-51)$$

Изознтропа 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

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_u^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial u} \right)_T^{\text{дф}} \frac{du_\sigma}{dT}. \quad (7-52)$$

В соответствии с (2—6) и (5—2)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial u} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial u} \right)_T, \quad (7-53)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p.$$

Учитывая (7—48), можно преобразовать уравнение (7—52) к виду

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_u^{\text{дф}} + \frac{(\partial p / \partial v)_T^{\text{дф}}}{T(dp/dT) - p} \frac{du_\sigma}{dT}. \quad (7-54)$$

Нигде на пограничной кривой (исключая критическую точку) du_σ/dT не приобретает бесконечно большого значения. Используя (7—7), получаем

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_u^{\text{дф}}. \quad (7-55)$$

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 вид

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_h^{\text{лф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial h} \right)_T^{\text{лф}} \frac{dh_\sigma}{dT}. \quad (7-56)$$

В соответствии с (5—11)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Тогда (7—56) может быть преобразовано:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_h^{\text{лф}} + \frac{1}{v^{\text{лф}} - T(\partial v / \partial T)_p^{\text{лф}}} \frac{dh_\sigma}{dT}. \quad (7-57)$$

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 полагая, что в соответствии с (7—8)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{\text{лф}} = \infty,$$

получаем из (7—57)

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_h^{\text{лф}}. \quad (7-58)$$

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

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_f^{\text{лф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial f} \right)_T^{\text{лф}} \frac{df_\sigma}{dT}, \quad (7-59)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_f^{\text{лф}} + \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_T^{\text{лф}}} \frac{df_\sigma}{dT}. \quad (7-60)$$

Так как

$$f = u - Ts,$$

то

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T. \quad (7-61)$$

Из (7—53) следует

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (7-62)$$

Используя (5—2), находим

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (7-63)$$

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (7-65)$$

Тогда из (7—60) получаем

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f^{\text{дф}} - \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{дф}} \frac{df_\sigma}{dT}. \quad (7-66)$$

Так как и на левой, и на правой пограничных кривых (всюду, за исключением критической точки) df_σ/dT имеет конечное значение, то [см. (7—7), (7—60)]

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f^{\text{дф}}. \quad (7-67)$$

В p, T -диаграмме линия $f = \text{const}$ тоже сливается с линией фазового перехода внутри двухфазной области.

⑦ Таким образом [см. (7—48), (7—51), (7—55), (7—58) и (7—67)],

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h^{\text{дф}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f^{\text{дф}}. \quad (7-68)$$

Следовательно,

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. С этой кривой

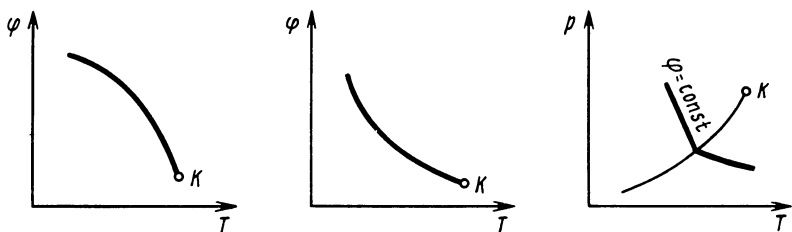


Рис. 7—2

сливаются и любые линии, проходящие внутри двухфазной области в других координатных плоскостях.

⑧ В отличие от v , s , u , h и f , меняющихся скачком при фазовом переходе, химический потенциал ϕ для сосуществующих фаз, как уже отмечалось, одинаков. 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 $\phi(T)$ и $\phi(p)$ на линии фазового перехода изображен на рис. 7—2].

В p , T -диаграмме линия $\phi = \text{const}$ будет пересекать кривую фазового перехода. В точке пересечения кривой фазового перехода линия $\phi = \text{const}$ будет иметь излом. Это вытекает из следующих несложных рассуждений. Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\phi} = - \frac{(\partial \phi / \partial T)_p}{(\partial \phi / \partial p)_T}. \quad (7-69)$$

В соответствии с (3—35а) и (3—36а)

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

Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\phi} = \frac{s}{v}. \quad (7-70)$$

Значит, в точке пересечения линии $\phi = \text{const}$ с кривой перехода в p , T -диаграмме слева от кривой перехода (в области фазы 1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\phi}^{(1)} = \frac{s^{(1)}}{v^{(1)}}, \quad (7-71)$$

а справа от этой кривой (в области фазы 2)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\phi}^{(2)} = \frac{s^{(2)}}{v^{(2)}}. \quad (7-72)$$

В общем случае

$$\frac{s^{(1)}}{s^{(2)}} \neq \frac{v^{(1)}}{v^{(2)}}, \quad (7-73)$$

поэтому излом линии $\varphi = \text{const}$ в рассматриваемой точке очевиден (рис. 7—2).

7—5. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СКАЧКОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН НА ГРАНИЦЕ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

① При фазовом переходе скачком изменяются первые производные от термодинамического потенциала — удельного объема v , энтропии s , внутренней энергии u , энтальпии h , свободной энергии f . Эти величины изменяются от значения на левой пограничной кривой до значения на правой пограничной кривой. Вторые производные от потенциала, такие, как, например, c_v , $(\partial p / \partial T)_v$ и др. изменяются 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 они являются частными случаями общих уравнений для скачков термодинамических величин на пограничных кривых. Рассмотрим эти соотношения.

② Скачок изохорной теплоемкости на пограничной кривой. Полученное уравнение (6—13) с учетом (7—48) записывается следующим образом:

$$c_v^{\text{дф}} - c_v^{\text{оф}} = -T \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\text{оф}} \right] \frac{dv_o}{dT} \quad (7-74)$$

(индексы «дф» и «оф» относятся к двухфазной и однофазной сторонам пограничной кривой, индекс «σ» — к величинам на линии насыщения). Для левой и правой пограничных кривых фазового перехода жидкость — пар это уравнение имеет вид

$$c_v^{\text{дф}} - c_v^{\text{'оф}} = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\text{'оф}} - \frac{dp}{dT} \right] \frac{dv'}{dT}. \quad (7-75)$$

$$c_v^{\text{'дф}} - c_v^{\text{'оф}} = -T \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\text{'оф}} \right] \frac{dv''}{dT}. \quad (7-76)$$

Так как всегда¹

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\text{'оф}} > \frac{dp}{dT}, \quad \frac{dv'}{dT} > 0, \quad (7-77), \quad (7-78)$$

то, следовательно, всегда

¹ За исключением критической точки (см. гл. 9). Кроме того, в некоторых случаях (например, для воды при $T < 3,98^\circ \text{C}$) $dv'/dT < 0$.

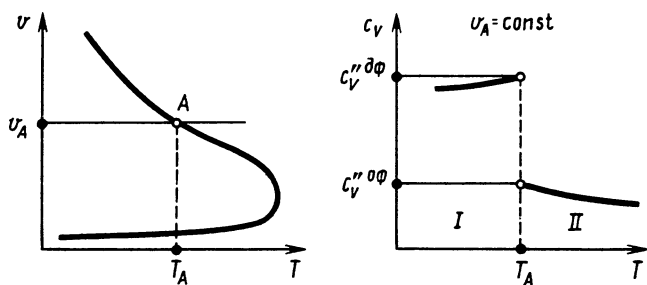


Рис. 7—3

$$c_v'^{д\Phi} - c_v'^{о\Phi} > 0. \quad (7-79)$$

Аналогично, так как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v''^{о\Phi} < \frac{dp}{dT}, \quad \frac{dv''}{dT} < 0, \quad (7-80), \quad (7-81)$$

то всегда

$$c_v''^{д\Phi} - c_v''^{о\Phi} > 0. \quad (7-82)$$

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 отметим, что этот вывод относится к фазовому переходу жидкость—пар. Аналогичный вывод справедлив и для сублимации, поскольку для этого фазового перехода $dv_{п}/dT < 0$ и $dv_{тв}/dT > 0$. При плавлении на пограничной кривой для одних веществ $dv_{ж}/dT$ и $dv_{тв}/dT$ положительны, для других—отрицательны.

В гл. 6 было показано, что уравнения для скачка теплоемкости c_v при переходе через пограничную кривую могут быть также записаны в виде (6—34) или (6—39):

$$\Delta c_v = T \frac{[\Delta(\partial p / \partial T)_v]^2}{\Delta(\partial p / \partial v)_T},$$

$$\Delta c_v = T \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{dv}{dT} \right)^2.$$

Применительно к рассматриваемому случаю с учетом (7—48) и (7—7) получаем из этих уравнений соответственно

$$c_v'^{д\Phi} - c_v'^{о\Phi} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T'^{о\Phi} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v'^{о\Phi} - \frac{dp}{dT} \right]^2, \quad (7-83)$$

$$c_v'^{д\Phi} - c_v'^{о\Phi} = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T'^{о\Phi} \left(\frac{dv'}{dT} \right)^2, \quad (7-84)$$

а также

$$c_v''_{\text{ДФ}} - c_v''_{\text{оФ}} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T''_{\text{оФ}} \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v''_{\text{оФ}} \right], \quad (7-85)$$

$$c_v''_{\text{ДФ}} - c_v''_{\text{оФ}} = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T''_{\text{оФ}} \left(\frac{dv''}{dT} \right)^2. \quad (7-86)$$

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 скачок 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 гл. 6, с учетом (7—49) записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s^{\text{ДФ}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s^{\text{оФ}} = \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\text{оФ}} \right] \frac{ds_\alpha}{dp}. \quad (7-87)$$

Применительно к левой и правой пограничным кривым это уравнение принимает вид

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s'^{\text{ДФ}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s'^{\text{оФ}} = \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s'^{\text{оФ}} \right] \frac{ds'}{dp}, \quad (7-88)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s''_{\text{ДФ}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s''_{\text{оФ}} = - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s''_{\text{оФ}} - \frac{dT}{dp} \right] \frac{ds''}{dp}. \quad (7-89)$$

Уравнения (6—35) и (6—40)

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = \frac{[\Delta (\partial T / \partial p)_s]^2}{T \Delta (\partial v / \partial p)_s},$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = \frac{1}{T} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \left(\frac{dp}{ds} \right)^2$$

позволяют представить соотношения для расчета скачка $(\partial v / \partial p)_s$ в ином виде.

Из (7—9) с учетом (5—100) очевидно, что

$$c_p^{\text{ДФ}} = \infty. \quad (7-90)$$

В соответствии с (7—51)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\text{ДФ}} = \frac{dT}{dp}.$$

Тогда из (6—35) получаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s'^{\text{ДФ}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s'^{\text{оФ}} = - \frac{c_p'^{\text{оФ}}}{T} \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s'^{\text{оФ}} \right]^2, \quad (7-91)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{оф}} = -\frac{c_p''^{\text{оф}}}{T} \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s''^{\text{оф}} \right]^2. \quad (7-92)$$

Здесь $(\partial T/\partial p)_s^{\text{оф}}$ — производная, взятая на изоэнтропе в точке ее пересечения с пограничной кривой со стороны однофазной области, $c_p^{\text{оф}}$ — изобарная теплоемкость на пограничной кривой с ее однофазной стороны. Величина dp/ds , фигурирующая в уравнении (6—40), может быть преобразована:

$$\frac{dp}{ds} = \frac{dp}{dT} \frac{dT}{ds}. \quad (7-93)$$

Используя определение теплоемкости вдоль пограничной кривой (7—18), получаем

$$\frac{dp}{ds} = \frac{T}{c_s} \frac{dp}{dT}. \quad (7-94)$$

Тогда [см. (6—40)]

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'^{\text{оф}} = -\frac{c_s'^2}{T c_p'^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2, \quad (7-95)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{оф}} = -\frac{c_s''^2}{T c_p''^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (7-96)$$

Здесь c_s' и c_s'' — теплоемкости вдоль линии насыщения соответственно для левой и правой пограничных кривых.

Из этих уравнений очевидно, что всегда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'^{\text{оф}} < 0, \quad (7-97)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{дф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{оф}} < 0. \quad (7-98)$$

Так как $(\partial v/\partial p)_s$ всегда отрицательно, то 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:

$$\left| \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} \right| > \left| \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{оф}} \right|. \quad (7-99)$$

Уравнения (7—88), (7—89) и (7—91), (7—92) и в особенности уравнения (7—95)—(7—96) удобно использовать для расчета скачка адиабатной сжимаемости, а также показателя изоэнтропы и скорости звука при переходе через пограничную кривую.

Напомним, что коэффициентом адиабатной сжимаемости называется величина [см. (5—167)]

$$\beta_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s.$$

Располагая соотношениями для расчета величины скачка $(\partial v / \partial p)_s$, легко рассчитать и величину скачка β_s . Напомним, что показатель изоэнтропы определяется соотношением [см. (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

$$\frac{1}{k'_{\text{дф}}} - \frac{1}{k'_{\text{оф}}} = \frac{pc_s'^2}{Tv'c_p'^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2, \quad (7—101)$$

$$\frac{1}{k''_{\text{дф}}} - \frac{1}{k''_{\text{оф}}} = \frac{pc_s''^2}{Tv''c_p''^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2. \quad (7—102)$$

Эти соотношения позволяют рассчитать величину скачка показателя изоэнтропы вещества при переходе через пограничные кривые. Из них, в частности, очевидно, что и для левой, и для правой пограничных кривых показатель изоэнтропы 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):

$$a = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = - \left(\frac{v}{a} \right)^2. \quad (7—103)$$

Подставляя выраженное таким образом значение $(\partial v / \partial p)_s$ в (7—95) и (7—96), получаем

$$\frac{1}{(a'_{\text{дф}})^2} - \frac{1}{(a'_{\text{оф}})^2} = \frac{c_s'^2}{Tv'^2 c_p'^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2, \quad (7—104)$$

$$\frac{1}{(a''_{\text{дф}})^2} - \frac{1}{(a''_{\text{оф}})^2} = \frac{c_s''^2}{Tv''^2 c_p''^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2. \quad (7—105)$$

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)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h^{\text{сдф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h^{\text{соф}} = - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial h} \right)_p^{\text{сдф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial h} \right)_p^{\text{соф}} \right] \frac{dh_\sigma}{dp} \quad (7-106)$$

или с учетом (5—168) и (5—106)

$$\mu^{\text{сдф}} - \mu^{\text{соф}} = \left(\frac{1}{c_p^{\text{соф}}} - \frac{1}{c_p^{\text{сдф}}} \right) \frac{dh_\sigma}{dp}. \quad (7-107)$$

Так как в двухфазной области, как уже отмечалось,

$$c_p^{\text{сдф}} = \infty,$$

то

$$\mu^{\text{сдф}} - \mu^{\text{соф}} = \frac{1}{c_p^{\text{соф}}} \frac{dh_\sigma}{dp}. \quad (7-108)$$

Это соотношение определяет величину скачка коэффициента Джоуля—Томсона на пограничной кривой. Из (5—168) с учетом (7—58) очевидно, что

$$\mu^{\text{сдф}} = \frac{dT}{dp}. \quad (7-109)$$

Следовательно, значения μ и на левой, и на правой пограничных кривых с их двухфазной стороны одинаковы:

$$\mu'^{\text{сдф}} = \mu''^{\text{сдф}} = \mu^{\text{сдф}}. \quad (7-110)$$

Учитывая это обстоятельство, записываем уравнение (7—108) для левой и правой пограничных кривых:

$$\mu^{\text{сдф}} - \mu'^{\text{соф}} = \frac{1}{c_p'^{\text{соф}}} \frac{dh'}{dp}, \quad (7-111)$$

$$\mu^{\text{сдф}} - \mu''^{\text{соф}} = \frac{1}{c_p''^{\text{соф}}} \frac{dh''}{dp}. \quad (7-112)$$

Рассмотрение h , p -диаграммы (рис. 7—4) показывает, что величина dh'/dp всегда положительна; следовательно, всегда

$$\mu'^{\text{соф}} < \mu^{\text{сдф}}. \quad (7-113)$$

Величина dh''/dp , как видно из h , p -диаграммы, в области давлений, далеких от критического, положительна, а с ростом

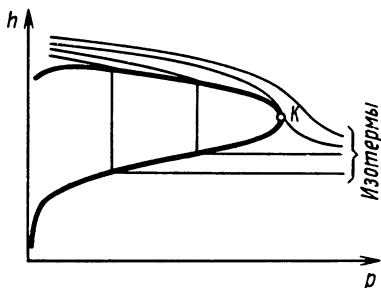


Рис. 7—4

давления меняет знак. Следовательно, при невысоких давлениях

$$\mu''_{\text{оф}} < \mu^{\text{лф}}, \quad (7-114)$$

а при повышенных давлениях

$$\mu''_{\text{оф}} > \mu^{\text{лф}}. \quad (7-115)$$

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:

$$\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\text{оф}} - \frac{dp}{dT} \right] \frac{dT}{dv_\sigma}, \quad (7-116)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{\text{оф}} - \frac{dT}{dp} \right] \frac{dp}{dv_\sigma}, \quad (7-117)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\text{оф}} - \frac{dT}{dp} \right] \frac{dp}{ds_\sigma}, \quad (7-118)$$

где [см. (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:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\text{оф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\text{оф}} \frac{dv_\sigma}{dT}, \quad (7-119)$$

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v^{\text{оф}} + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\text{оф}} \frac{dv_\sigma}{dp}, \quad (7-120)$$

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s^{\text{оф}} + \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p^{\text{оф}} \frac{ds_\sigma}{dp}. \quad (7-121)$$

Подставляя (7—119) в (7—116), (7—120) в (7—117) и (7—121) в (7—118), получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{\text{оф}}, \quad (7-122)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{\text{оф}}, \quad (7-123)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c_p} \right) = \frac{1}{c_p^{\text{оф}}}, \quad (7-124)$$

[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 $(\partial v / \partial T)_s$, при переходе через пограничную кривую могут быть получены следующим образом.

Во-первых, из уравнения (6—15) следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{сдф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} = \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} \right] \frac{dv_\sigma}{dp}. \quad (7-125)$$

В соответствии с (6—4) можно записать

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^{\text{ооф}} \frac{ds_\sigma}{dT}. \quad (7-126)$$

С учетом этого соотношения и уравнения Максвелла (4—4а) получаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{сдф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} = - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{ооф}} \frac{c_s}{T} \frac{dv_\sigma}{dp}. \quad (7-127)$$

Во-вторых, из (6—18) очевидно, что эти же величины могут быть представлены в виде

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{сдф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} = - \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v^{\text{ооф}} \right] \frac{c_s}{T}. \quad (7-128)$$

Если заменить здесь dT/dp с помощью уравнения (7—120), то получим соотношение (7—127).

В-третьих, из (6—37) следует, что

$$\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{сдф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{ооф}} = \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v^{\text{ооф}} \right] \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} \right]. \quad (7-129)$$

Заменяя в этом соотношении dT/dp с помощью уравнения (7—120), а dp/dT с помощью уравнения (7—126), находим (7—127). Наконец, из (6—43), естественно, тоже следует (7—127).

Соотношения для скачка величины $(\partial T / \partial v)_s$ получаем из уравнения (6—25), которое применительно к переходу из двухфазной области в однофазную преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{\text{сдф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{\text{ооф}} = \left(\frac{1}{c_v^{\text{ооф}}} - \frac{1}{c_v^{\text{сдф}}} \right) c_s \frac{dT}{dv_\sigma}. \quad (7-130)$$

Соотношения для скачка величины $(\partial p / \partial T)_s$ следуют, во-первых, из уравнения (6—23), которое с учетом (7—51) запишем в виде

$$\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} = - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{ооф}} \frac{c_s}{T}; \quad (7-131)$$

во-вторых, из уравнения (6—42) находим

$$\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^{\text{ооф}} = - \left[\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v^{\text{ооф}} \right] \frac{c_s}{T} \frac{dp}{dv_\sigma}. \quad (7-132)$$

Эти уравнения идентичны, в чем нетрудно убедиться, преобразуя (7—132) с помощью (7—120).

Соотношения для скачка величины $(\partial T / \partial p)_s$ находим в соответствии с уравнением $(\partial T / \partial p)_s^{\text{сдф}} = dT/dp$ [см. (7—51)] из (6—23):

$$\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{\text{ооф}} = \frac{T}{c_p^{\text{ооф}}} \frac{ds_\sigma}{dp}. \quad (7-133)$$

Так как

$$\frac{ds_\sigma}{dp} = \frac{c_s}{T} \frac{dT}{dp}, \quad (7-134)$$

то из (7—133) можно получить любопытное соотношение:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s^{\text{соф}} = \left(1 - \frac{c_s}{c_p^{\text{соф}}}\right) \frac{dT}{dp}. \quad (7—135)$$

Из (6—30) находим уравнение для скачка производной $(\partial p/\partial v)_s$ при переходе через пограничную кривую:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{слф}} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{соф}} = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{\text{слф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{\text{соф}}\right] \frac{ds_\sigma}{dv}. \quad (7—136)$$

Полагая, 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 используя (4—3), (5—101a) и (7—18), находим из (7—136)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{слф}} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{соф}} = c_s \left[\frac{1}{c_v^{\text{соф}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{соф}} - \frac{1}{c_v^{\text{слф}}} \frac{dp}{dT} \right] \frac{dT}{dv_\sigma}. \quad (7—139)$$

Учитывая (5—181) и (5—191), получаем соотношения соответственно для величин скачков показателя адиабаты и скорости звука:

$$k^{\text{слф}} - k^{\text{соф}} = -\frac{c_s v_\sigma}{p} \left[\frac{1}{c_v^{\text{соф}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{соф}} - \frac{1}{c_v^{\text{слф}}} \frac{dp}{dT} \right] \frac{dT}{dv_\sigma}, \quad (7—140)$$

$$(a^{\text{слф}})^2 - (a^{\text{соф}})^2 = -c_s v_\sigma^2 \left[\frac{1}{c_v^{\text{соф}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{соф}} - \frac{1}{c_v^{\text{слф}}} \frac{dp}{dT} \right] \frac{dT}{dv_\sigma}. \quad (7—141)$$

Казалось бы, эти соотношения более удобны, чем 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 (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 соотношения определяют величину скачков производных, взятых при пересечении изоэнтропы с пограничной кривой в v , T -, p -, T - и в 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 .

Выведем эти уравнения.

Из (6—36) и соответственно (6.41) следует

$$\frac{1}{c_v^{\text{соф}}} - \frac{1}{c_v^{\text{слф}}} = \frac{1}{T} \left[\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{\text{слф}} - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^{\text{соф}}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{слф}} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{соф}}} \right]^2, \quad (7—142)$$

$$\frac{1}{c_v^{\text{соф}}} - \frac{1}{c_v^{\text{слф}}} = \frac{T}{c_s^2} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{слф}} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s^{\text{соф}} \right] \left(\frac{dv_\sigma}{dT} \right)^2. \quad (7—143)$$

С помощью уравнения (7—130) нетрудно убедиться, что эти соотношения идентичны.

7—6. ТЕПЛОЕМКОСТИ НА ПОГРАНИЧНЫХ КРИВЫХ

① 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) следует, что полная производная ds_σ / dT может быть записана в виде следующих (равноправных, разумеется) выражений:

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p^{\sigma\phi} + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T^{\sigma\phi} \frac{dp}{dT}, \quad (7—144)$$

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v^{\sigma\phi} + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T^{\sigma\phi} \frac{dv_\sigma}{dT}, \quad (7—145)$$

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v^{\sigma\Delta\phi} + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T^{\sigma\Delta\phi} \frac{dv_\sigma}{dT}. \quad (7—146)$$

Используя (5—100), (5—101), (4—3), (4—4) и (7—48), преобразуем эти соотношения:

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \frac{c_p^{\sigma\phi}}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{\sigma\phi} \frac{dp}{dT}, \quad (7—147)$$

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \frac{c_v^{\sigma\phi}}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\sigma\phi} \frac{dv_\sigma}{dT}, \quad (7—148)$$

$$\frac{ds_\sigma}{dT} = \frac{c_v^{\sigma\Delta\phi}}{T} + \frac{dp}{dT} \frac{dv_\sigma}{dT}. \quad (7—149)$$

С учетом этих соотношений получаем из (7—18) для левой пограничной кривой:

$$c'_s = c_p'^{\sigma\phi} - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{\sigma\phi} \frac{dp}{dT}, \quad (7—150)$$

$$c'_s = c_v'^{\sigma\phi} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\sigma\phi} \frac{dv'}{dT}, \quad (7—151)$$

$$c'_s = c_v'^{\sigma\Delta\phi} + T \frac{dp}{dT} \frac{dv'}{dT}. \quad (7—152)$$

Аналогично, для правой пограничной кривой

$$c''_s = c_p''^{\sigma\phi} - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{\sigma\phi} \frac{dp}{dT}, \quad (7—153)$$

$$c''_s = c_v''^{\sigma\phi} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{\sigma\phi} \frac{dv''}{dT}, \quad (7—154)$$

$$c''_s = c_v''^{\sigma\Delta\phi} + T \frac{dp}{dT} \frac{dv''}{dT}. \quad (7—155)$$

Эти соотношения связывают между собой теплоемкости c_s , c_p и c_v на пограничных кривых.

② Учитывая (7—18), из уравнения (3—28а), записанного в виде $Tds = dh - v dp$, находим

$$c_s = \frac{dh_s}{dT} - v_\sigma \frac{dp}{dT}. \quad (7—156)$$

Это соотношение наиболее удобно для практических расчетов теплоемкости c_s .

③ Заметим, что, приравнявая 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 скачка теплоемкости c_v на пограничных кривых. Приравнявая 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 теплоемкости c_p и c_v на пограничных кривых с их однофазной стороны:

$$c'_p{}^{\text{оф}} - c'_v{}^{\text{оф}} = T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p{}^{\text{оф}} \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v{}^{\text{оф}} \frac{dv'}{dT} \right], \quad (7—157)$$

$$c''_p{}^{\text{оф}} - c''_v{}^{\text{оф}} = T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p{}^{\text{оф}} \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v{}^{\text{оф}} \frac{dv''}{dT} \right], \quad (7—158)$$

Эти соотношения, разумеется, могут быть преобразованы к виду уравнения (5—109), т. е.

$$c'_p{}^{\text{оф}} - c'_v{}^{\text{оф}} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v{}^{\text{оф}} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p{}^{\text{оф}}, \quad (7—159)$$

$$c''_p{}^{\text{оф}} - c''_v{}^{\text{оф}} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v{}^{\text{оф}} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p{}^{\text{оф}}. \quad (7—160)$$

Из (7—150) и (7—152) и соответственно из (7—153) и (7—155) получаем

$$c'_p{}^{\text{оф}} - c'_v{}^{\text{дф}} = T \frac{dp}{dT} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p{}^{\text{оф}} + \frac{dv'}{dT} \right], \quad (7—161)$$

$$c''_p{}^{\text{оф}} - c''_v{}^{\text{дф}} = T \frac{dp}{dT} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p{}^{\text{оф}} + \frac{dv''}{dT} \right]. \quad (7—162)$$

Интересно отметить, что уравнение (7—161) в свое время было эффективно использовано для доказательства ошибочности данных, приведенных в одной из статей по экспериментальному исследованию теплоемкости c_v воды. Это было сделано следующим образом. Так как $(\partial v / \partial T)_p{}^{\text{оф}} > 0$ и $dv' / dT > 0$ (для воды эти соотношения справедливы при $T > 3,98^\circ \text{C}$), то из (7—161) очевидно, что

$$c'_p{}^{\text{оф}} - c'_v{}^{\text{дф}} > 0. \quad (7—163)$$

Сопоставление экспериментальных данных по теплоемкости $c'_v{}^{\text{дф}}$, полученных в этой статье, с прецизионными данными по теплоемкости $c'_p{}^{\text{оф}}$ воды показало, что эти значения $c'_v{}^{\text{дф}}$ оказались больше, чем значения $c'_p{}^{\text{оф}}$. Так была однозначно установлена грубая ошибочность 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 термодинамического потенциала (v , s , u , h , f), внутри двухфазной области аддитивны:

$$v^{\text{дф}} = v' (1-x) + v''x, \quad (7-12)$$

$$s^{\text{дф}} = s' (1-x) + s''x, \quad (7-13)$$

$$u^{\text{дф}} = u' (1-x) + u''x, \quad (7-14)$$

$$h^{\text{дф}} = h' (1-x) + h''x, \quad (7-15)$$

$$f^{\text{дф}} = f' (1-x) + f''x. \quad (7-16)$$

Вторые производные от термодинамического потенциала (c_v , $(\partial v/\partial p)_s$, k , a и др.) внутри двухфазной области, выраженные через термодинамические величины 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 отметить 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, производные от v' и v'' по p могут быть лишь полными производными dv'/dp и dv''/dp .

Так как $x = \frac{s-s'}{s''-s'}$ [см. (7—17)], то, дифференцируя по давлению при $s=\text{const}$ и учитывая при этом сделанное выше замечание о дифференцировании v' и v'' , получаем

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_s = -\frac{1}{s''-s'} \left[\frac{ds'}{dp} (1-x) + \frac{ds''}{dp} x \right]. \quad (7-165)$$

В соответствии с уравнениями (6—4) и (6—5) можно записать:

$$\frac{dv'}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p^{\text{дф}} \frac{ds'}{dp}, \quad (7-166)$$

$$\frac{dv''}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} + \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p^{\text{дф}} \frac{ds''}{dp}. \quad (7-167)$$

Используя (4—2) и (7—51), преобразуем (7—166) и (7—167):

$$\frac{dv'}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s^{\text{дф}} + \frac{dT}{dp} \frac{ds'}{dp}, \quad (7-168)$$

$$\frac{dv''}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s''^{\text{дф}} + \frac{dT}{dp} \frac{ds''}{dp}. \quad (7-169)$$

Подставляя (7—168), (7—169) и (7—165) в уравнение (7—164) 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 — результат, а priori не очевидный.

Аналогично, 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 $(\partial v / \partial p)_s$ внутри двухфазной области, может быть получено и в ином виде. Запишем уравнение (5—165)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2$$

для двухфазной области с учетом (7—7) и (7—48):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s^{\text{дф}} = - \frac{T}{c_v^{\text{дф}}} \left(\frac{dp}{dT} \right)^2, \quad (7-173)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s^{\text{дф}} = - \frac{c_v^{\text{дф}}}{T} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2, \quad (7-174)$$

где $c_v^{\text{дф}}$ — 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.

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. Так как

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s, \quad (7-175)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s = - \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v, \quad (7-176)$$

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) и (7—174) соответственно следует, что

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \right]_T = \frac{(\partial v / \partial p)_s''^{\text{дф}} - (\partial v / \partial p)_s'^{\text{дф}}}{v'' - v'}, \quad (7-177)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \right]_T = - \frac{c_v''^{\text{дф}} - c_v'^{\text{дф}}}{T(v'' - v')} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2. \quad (7-178)$$

Эти (также идентичные, разумеется) соотношения определяют характер изменения $(\partial v / \partial p)_s$ вдоль изотермы внутри двухфазной области. Видно, что эта зависимость имеет линейный характер (так как величины, фигурирующие в правой части этих уравнений, на изотерме постоянны).

③ **Теплоемкость c_x двухфазной смеси** вдоль линии постоянной сухости $x = \text{const}$ определяется в соответствии с (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 (7—13) по температуре при $x = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_x = \frac{ds'}{dT} (1 - x) + \frac{ds}{dT} x. \quad (7-180)$$

Учитывая (7—18), находим

$$c_x = c_s' (1 - x) + c_s'' x. \quad (7-181)$$

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 в п. 2, получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v^{\text{дф}} = \frac{du'}{dT} (1 - x) + \frac{du''}{dT} x + (u'' - u') \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_v. \quad (7-183)$$

Из (7—17)

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'}$$

находим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v = -\frac{1}{v''-v'} \left[\frac{dv'}{dT} (1-x) + \frac{dv''}{dT} x \right]. \quad (7-184)$$

Учитывая, что

$$\frac{du'}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v^{\text{лф}} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{лф}} \frac{dv'}{dT}, \quad (7-185)$$

$$\frac{du''}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v^{\text{пф}} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{пф}} \frac{dv''}{dT}, \quad (7-186)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (5-107), (5-2)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{лф}} = T \frac{dp}{dT} - p, \quad (7-187)$$

из (7-183) получаем

$$c_v^{\text{лф}} = c_v'^{\text{лф}} (1-x) + c_v''^{\text{лф}} x. \quad (7-188)$$

Тогда, в частности,

$$\left(\frac{\partial c_v^{\text{лф}}}{\partial v}\right)_T = \frac{c_v''^{\text{лф}} - c_v'^{\text{лф}}}{v''-v'}. \quad (7-189)$$

Наконец, если в (7-188) заменить $c_v'^{\text{лф}}$ и $c_v''^{\text{лф}}$ с помощью (7-152) и (7-155):

$$c_v'^{\text{лф}} = c_s' - T \frac{dp}{dT} \frac{dv'}{dT}, \quad (7-190)$$

$$c_v''^{\text{лф}} = c_s'' - T \frac{dp}{dT} \frac{dv''}{dT}, \quad (7-191)$$

то получим уравнение, связывающее между собой $c_v^{\text{лф}}$ и c_x :

$$c_v^{\text{лф}} = c_x - T \frac{dp}{dT} \left[\frac{dv''}{dT} (1-x) + \frac{dv''}{dT} x \right]. \quad (7-192)$$

Из этого уравнения видно, что из-за несовпадения изохоры с линией $x = \text{const}$, т. е. из-за изменения степени сухости вдоль изохоры (перераспределение вещества между фазами), теплоемкости $c_v^{\text{лф}}$ и c_x отличаются одна от другой на величину слагаемого правой части уравнения (7-192).

⑤ Показатель изэнтропы внутри двухфазной области.
В соответствии с общим определением показателя изэнтропы (5-181)

$$k = -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s,$$

учитывая (7—12) и (7—171), получаем

$$k^{\text{дф}} = -\frac{v' (1-x) + v'' x}{p[(\partial v/\partial p)'_{s^{\text{дф}}}(1-x) + (\partial v/\partial p)''_{s^{\text{дф}}}x]}. \quad (7-193)$$

Используя (7—174) и (7—188), можно записать соотношение, определяющее показатель изэнтропы внутри двухфазной области, в 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 $k^{\text{дф}}$. 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

$$a^{\text{дф}} = \sqrt{-(v^{\text{дф}})^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)^{\text{дф}}_s}. \quad (7-195)$$

С учетом (7—12), (7—171) и (7—174) это уравнение можно преобразовать:

$$a^{\text{дф}} = \frac{v' (1-x) + v'' x}{\sqrt{-[(\partial v/\partial p)'_{s^{\text{дф}}}(1-x) + (\partial v/\partial p)''_{s^{\text{дф}}}x]}}, \quad (7-196)$$

$$a^{\text{дф}} = T \frac{dp}{dT} \frac{v' (1-x) + v'' x}{[c'_{v^{\text{дф}}}(1-x) + c''_{v^{\text{дф}}}x]}. \quad (7-197)$$

Эти уравнения определяют скорость 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, поскольку в соответствии с (7—109)

$$\mu^{\text{дф}} = dT/dp.$$

Заметим, что соотношение (5—170) для коэффициента Джоуля—Томсона

$$\mu = \frac{T(\partial v/\partial T)_p - v}{c_p}$$

применительно к двухфазной области теряет смысл, так как в этом случае в правой части соотношения, как это следует из (7—8) и (7—90), появляется нераскрываемая неопределенность вида ∞/∞ .

¹ Следует оговориться, что здесь речь идет о *термодинамической* скорости звука, т. е. скорости звука нулевой частоты. Вопрос о влиянии частоты колебаний на скорость звука в двухфазной среде выходит за рамки книги.

7—8. УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН НА ЛЕВОЙ И ПРАВОЙ ПОГРАНИЧНЫХ КРИВЫХ

① Термодинамические величины, являющиеся первыми производными от термодинамического потенциала (v , s , u , h , f), на левой и правой пограничных кривых связаны между собой следующими соотношениями. Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса (7—26) следует, что

$$v'' - v' = \frac{r}{T} \frac{dT}{dp}. \quad (7-198)$$

Напомним, что в соответствии с (7—25) и (7—24)

$$s'' - s' = r/T, \quad h'' - h' = r. \quad (7-199), (7-200)$$

Так как [см. (1—14a)]

$$h = u + pv,$$

то

$$u'' - u' = r - p (v'' - v'). \quad (7-201)$$

Учитывая (7—198), находим

$$u'' - u' = r \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp} \right). \quad (7-202)$$

Наконец, поскольку [см. (3—41)]

$$f = u - Ts,$$

то, используя (7—201) и (7—25), получаем

$$f'' - f' = -p (v'' - v'). \quad (7-203)$$

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 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 так как [см. (5—2) и (4—3)]

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

то

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p, \quad (7-206)$$

т. е. свободная энергия на изотерме всегда убывает с ростом v .

Эта зависимость имеет также ясный физический смысл: работа системы в изотермическом процессе равна убыли свободной энергии системы. Фазовый переход связан с затратой работы и, следовательно, *свободная энергия уменьшается с уменьшением степени упорядоченности системы.*

② Из уравнений (7—198)—(7—201) и (7—203) нетрудно получить соотношения, связывающие между собой полные производные 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), (7—200), (7—201), (7—203) соответственно следует, что

$$\frac{ds''}{dT} - \frac{ds'}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \right), \quad (7-208)$$

$$\frac{dh''}{dT} - \frac{dh'}{dT} = \frac{dr}{dT}, \quad (7-209)$$

$$\frac{du''}{dT} - \frac{du'}{dT} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + p(v'' - v') \left(\frac{1}{T} + \frac{dT}{dp} \frac{d^2p}{dT^2} - \frac{1}{r} \frac{dr}{dT} \right), \quad (7-210)$$

$$\frac{df''}{dT} - \frac{df'}{dT} = (f'' - f') \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{dT} - \frac{1}{T} - \frac{dT}{dp} \frac{d^2p}{dT^2} \right) - \frac{r}{T}. \quad (7-211)$$

③ **Уравнение связи между теплоемкостями c_s на пограничных кривых.** Теплоемкость вещества вдоль пограничной кривой, как отмечено выше, для левой и правой пограничных кривых определяется следующим образом:

$$c'_s = T \frac{ds'}{dT}, \quad c''_s = T \frac{ds''}{dT}. \quad (7-212), (7-213)$$

Тогда

$$c''_s - c'_s = T \left(\frac{ds''}{dT} - \frac{ds'}{dT} \right). \quad (7-214)$$

Учитывая уравнение (7—208), получаем

$$c''_s - c'_s = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \quad (7-215)$$

— соотношение, связывающее между собой c_s на левой и правой пограничных кривых и называемое *уравнением Клаузиуса*.

Так как теплота парообразования убывает с температурой и при этом 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) уравнение (7—182) приобретает вид

$$\left(\frac{\partial c_x}{\partial v}\right)_T = \frac{dp}{dT} \left(\frac{T}{r} \frac{dr}{dT} - 1\right), \quad (7-217)$$

следовательно, 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 $c_p^{\sigma \text{ оф}}$ и $c_p'^{\text{ оф}}$. 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 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, учитывая (5—106) и (5—11), находим

$$\frac{dh_\sigma}{dT} = c_p^{\sigma \text{ оф}} + \left[v_\sigma - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (7-219)$$

Следовательно,

$$\frac{dh''}{dT} = c_p^{\sigma \text{ оф}} + \left[v'' - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\sigma \text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT}, \quad (7-220)$$

$$\frac{dh'}{dT} = c_p'^{\text{ оф}} + \left[v' - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{ оф}} \right] \frac{dp}{dT}, \quad (7-221)$$

Подставляя (7—220), (7—221) в (7—209), получаем

$$c''_p{}^{\text{оф}} - c'_p{}^{\text{оф}} = \frac{dr}{dT} - (v'' - v') \frac{dp}{dT} + T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)''^{\text{оф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)'{}^{\text{оф}} \right] \frac{dp}{dT}, \quad (7—222)$$

откуда

$$c''_p{}^{\text{оф}} - c'_p{}^{\text{оф}} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)''^{\text{оф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)'{}^{\text{оф}} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (7—223)$$

Это уравнение, связывающее между собой $c''_p{}^{\text{оф}}$ и $c'_p{}^{\text{оф}}$, называется *уравнением 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 значения $c_p{}^{\sigma\text{оф}}$ на другой пограничной кривой.

Заметим, что уравнение Планка можно получить и другим путем — подставляя (7—150) и (7—153) в (7—215).

Следует отметить также, что уравнение (7—219), 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.

Отметим, что дифференциальные уравнения, рассматриваемые в этой 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 следующей главе будет рассмотрено соотношение, совершенно аналогичное уравнению Планка (соотношение, связывающее между собой теплоемкости сверхпроводника в сверхпроводящем и нормальном состояниях в точке фазового перехода в сверхпроводнике).

⑤ **Уравнение связи между теплоемкостями 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 $c_v{}^{\sigma\text{дф}}$ на левой и правой пограничных кривых ($c_v{}^{\sigma\text{дф}}$ и $c_v{}^{\text{дф}}$), может быть получено следующим образом.

Дифференцируя (7—201) по температуре, находим

$$\frac{du''}{dT} - \frac{du'}{dT} = T(v'' - v') \frac{d^2p}{dT^2} + \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) \left(\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT} \right). \quad (7—225)$$

Учитывая (5—107), (5—2) и (7—48), в соответствии с (6—4) и (6—5) для полных производных от внутренней энергии на пограничных кривых по температуре можем записать

$$\frac{du''}{dT} = c_v'' \text{ дФ} + \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) \frac{dv''}{dT}, \quad (7—226)$$

$$\frac{du'}{dT} = c_v' \text{ дФ} + \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) \frac{dv'}{dT}. \quad (7—227)$$

Подставляя (7—226), (7—227) в (7—225), имеем

$$c_v'' \text{ дФ} - c_v' \text{ дФ} = T(v'' - v') \frac{d^2p}{dT^2}. \quad (7—228)$$

Это соотношение может быть выведено 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 записываем следующим образом:

$$\left(\frac{\partial c_v^{\text{дФ}}}{\partial v} \right)_T = T \frac{d^2p}{dT^2}. \quad (7—229)$$

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 найдено из (7—228), (7—84) и (7—86).

Из (7—84) и (7—86) следует, что

$$c_v' \text{ оФ} = c_v' \text{ дФ} + T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)'_{\text{оФ}} \left(\frac{dv'}{dT} \right)^2, \quad (7—231)$$

$$c_v'' \text{ оФ} = c_v'' \text{ дФ} + T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)''_{\text{оФ}} \left(\frac{dv''}{dT} \right)^2. \quad (7—232)$$

Тогда

$$c_v'' \text{ оФ} - c_v' \text{ оФ} = T \left[(v'' - v') \frac{d^2p}{dT^2} + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)''_{\text{оФ}} \left(\frac{dv''}{dT} \right)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)'_{\text{оФ}} \left(\frac{dv'}{dT} \right)^2 \right]. \quad (7—233)$$

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.

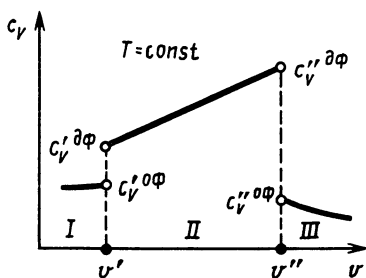


Рис. 7—5

Ясно, что все соотношения, связывающие между собой вторые производные от термодинамического потенциала на левой и правой пограничных кривых с их однофазной стороны, структурно одинаковы, т. е. могут быть записаны в общем виде следующим образом:

$$y''^{оф} - y'^{оф} = \Delta y''^{оф-дф} + (y''^{дф} - y'^{дф}) + \Delta y'^{оф-дф}, \quad (7-234)$$

где y —термодинамическая функция, являющаяся второй производной от потенциала, $\Delta y'^{оф-дф}$ —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 (7—168) и (7—169) в (7—235) и полагая, что разность

$$\frac{ds''}{dp} - \frac{ds'}{dp}$$

с учетом (7—199)

$$s'' - s' = r/T$$

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)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s'' - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s' = \frac{r}{T} \frac{d^2 T}{dp^2}. \quad (7-237)$$

Это уравнение связывает между собой величины $(\partial v / \partial p)_s$ на левой и правой пограничных кривых со стороны двухфазной области. Так как на кривой насыщения, как видно из характера p , T -диаграммы,

$$\frac{d^2 T}{dp^2} < 0 \quad (7-238)$$

и всегда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s < 0,$$

то

$$\left|\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{лф}}\right| > \left|\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'{}^{\text{лф}}\right|. \quad (7-239)$$

Уравнение, связывающее между собой $(\partial v/\partial p)_s''^{\text{лф}}$ и $(\partial v/\partial p)_s'{}^{\text{лф}}$, может быть представлено и в ином виде. Из (7—174) следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'{}^{\text{лф}} = -\frac{c_v'}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2, \quad (7-240)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{лф}} = -\frac{c_v''^{\text{лф}}}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (7-241)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{лф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'{}^{\text{лф}} = -\frac{c_v''^{\text{лф}} - c_v'{}^{\text{лф}}}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (7-242)$$

Учитывая (7—228), получаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{лф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'{}^{\text{лф}} = -(v'' - v') \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \frac{d^2 p}{dT^2}. \quad (7-243)$$

Уравнения (7—237) и (7—242), разумеется, взаимно преобразуемы. Это нетрудно показать, если воспользоваться соотношением (7—11)

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = -\left(\frac{dp}{dT}\right)^3 \frac{dT}{dp^2}.$$

Уравнение, связывающее между собой $(\partial v/\partial p)_s$ на левой и правой пограничных кривых с их однофазной стороны, получаем следующим образом.

Из (7—95) и (7—96) следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'{}^{\text{лф}} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'{}^{\text{оф}} - \frac{c_s'^2}{T c_p'^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2, \quad (7-244)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{лф}} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{оф}} - \frac{c_s''^2}{T c_p''^{\text{оф}}} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (7-245)$$

Подставляя (7—244), (7—245) в (7—237), получаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s''^{\text{оф}} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'{}^{\text{оф}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{c_s''^2}{c_p''^{\text{оф}}} - \frac{c_s'^2}{c_p'^{\text{оф}}} \right) \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 + r \frac{d^2 T}{dp^2} \right]. \quad (7-246)$$

С учетом (7—237) это соотношение можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s'' - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s' = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \times \\ \times \left[\left(\frac{c_s''^2}{c_p''} - \frac{c_s'^2}{c_p'} - T(v'' - v') \frac{d^2 p}{dT^2}\right) \right]. \quad (7—247)$$

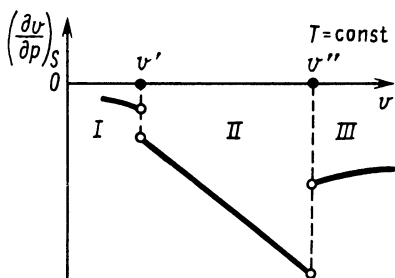


Рис. 7—6

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 изохоры на пограничных кривых.** Учитывая (7—100) $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\frac{v}{kp}$, получаем из (7—237)

$$\frac{v''}{k''_{\text{лф}}} - \frac{v'}{k'_{\text{лф}}} = -\frac{rp}{T} \frac{d^2 T}{dp^2}. \quad (7—248)$$

Если воспользоваться уравнением (7—242), то (7—248) можно представить в виде

$$\frac{v''}{k''_{\text{лф}}} - \frac{v'}{k'_{\text{лф}}} = p(v'' - v') \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \frac{d^2 p}{dT^2}. \quad (7—249)$$

Эти выражения связывают значения показателя изохоры на левой и правой пограничных кривых со стороны двухфазной области.

Далее, из (7—246) следует, что

$$\frac{v''}{k''_{\text{оф}}} - \frac{v'}{k'_{\text{оф}}} = \frac{p}{T} \left[\left(\frac{c_s'^2}{c_p'} - \frac{c_s''^2}{c_p''}\right) \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 - r \frac{d^2 T}{dp^2} \right]. \quad (7—250)$$

Аналогично из (7—247) получаем

$$\frac{v''}{k''_{\text{оф}}} - \frac{v'}{k'_{\text{оф}}} = \frac{p}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \left[\frac{c_s'^2}{c_p'} - \frac{c_s''^2}{c_p''} + T(v'' - v') \frac{d^2 p}{dT^2} \right]. \quad (7—251)$$

Таковы соотношения, показывающие, как связаны значения k на левой и правой пограничных кривых со стороны однофазной области.

⑧ **Уравнения связи между скоростями звука на пограничных кривых.** Так как [см. (7—103)] $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\left(\frac{v}{a}\right)^2$, то из (7—237)

находим

$$\left(\frac{v''}{a''_{\text{лф}}}\right)^2 - \left(\frac{v'}{a'_{\text{лф}}}\right)^2 = -\frac{r}{T} \frac{d^2 T}{dp^2}. \quad (7-252)$$

Аналогично, из (7—243) следует, что

$$\left(\frac{v''}{a''_{\text{лф}}}\right)^2 - \left(\frac{v'}{a'_{\text{лф}}}\right)^2 = (v'' - v') \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \frac{d^2 p}{dT^2}. \quad (7-253)$$

Эти соотношения связывают между собой скорости звука на левой и правой пограничных кривых со стороны двухфазной области.

Уравнение связи между $a'_{\text{лф}}$ и $a''_{\text{лф}}$ можно получить и в явном виде, т. е. в виде разности не величин, обратных $(a^{\sigma_{\text{лф}}})^2$, а непосредственно в виде разности квадратов значений скорости звука $a^{\sigma_{\text{лф}}}$ на пограничных кривых. Заменяя в очевидном из (7—103) соотношении

$$a^2 = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \quad (7-254)$$

производные с помощью (7—173), находим

$$(a''_{\text{лф}})^2 - (a'_{\text{лф}})^2 = T \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \left(\frac{v''^2}{c_v'^2} - \frac{v'^2}{c_v''^2}\right), \quad (7-255)$$

откуда следует, что всегда

$$a''_{\text{лф}} > a'_{\text{лф}}. \quad (7-256)$$

Из (7—246) и (7—247) получаем

$$\left(\frac{v''}{a''_{\text{оф}}}\right)^2 - \left(\frac{v'}{a'_{\text{оф}}}\right)^2 = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{c_s'^2}{c_p'^{\text{оф}}} - \frac{c_s''^2}{c_p''^{\text{оф}}}\right) \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 - r \frac{d^2 T}{dp^2} \right], \quad (7-257)$$

$$\left(\frac{v''}{a''_{\text{оф}}}\right)^2 - \left(\frac{v'}{a'_{\text{оф}}}\right)^2 = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 \left[\frac{c_s'^2}{c_p'^{\text{оф}}} - \frac{c_s''^2}{c_p''^{\text{оф}}} + T(v'' - v') \frac{d^2 p}{dT^2} \right]. \quad (7-258)$$

Эти соотношения устанавливают связь между скоростями звука на левой и правой пограничных кривых со стороны однофазной области.

⑨ **Уравнение связи между коэффициентами Джоуля—Томсона μ на пограничных кривых.** Ранее было показано [см. (7—109), (7—110)], что всюду в двухфазной области коэффициент Джоуля—Томсона μ одинаков и равен

$$\mu^{\text{лф}} = \mu'^{\text{лф}} = \mu''^{\text{лф}} = \frac{dT}{dp}.$$

Учитывая это, из уравнений (7—111) и (7—112) получим

$$\mu''^{\text{оф}} - \mu'^{\text{оф}} = \frac{1}{c_p'^{\text{оф}}} \frac{dh'}{dp} - \frac{1}{c_p''^{\text{оф}}} \frac{dh'}{dp}. \quad (7-259)$$

Используя (2—8) и (7—109), это соотношение можно представить и в ином виде:

$$\frac{\mu''^{\text{оф}} - \mu'^{\text{оф}}}{\mu'^{\text{оф}}} = \frac{1}{c_p'^{\text{оф}}} \frac{dh'}{dT} - \frac{1}{c_p''^{\text{оф}}} \frac{dh''}{dT}. \quad (7-260)$$

Так связаны между собой значения μ на левой и правой пограничных кривых со стороны однофазной области.

Таковы соотношения, связывающие значения основных термодинамических величин на 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 правой пограничных кривых и нужно проверить, насколько эти значения термодинамически увязаны между собой. Эти соотношения оказываются также полезными в тех 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 фазовых переходах второго рода.

Обычный фазовый переход (по классификации Эренфеста, фазовый переход первого рода) характеризуется (см. § 7—1) тем, что в точке перехода претерпевают разрыв первые производные от термодинамического потенциала:

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

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 термодинамического потенциала в точке перехода непрерывны, а скачком изменяются лишь вторые производные от потенциала:

$$v^{(1)} = v^{(2)}, \quad s^{(1)} = s^{(2)}, \quad (7-261), \quad (7-262)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_p, \quad (7-263)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T, \quad (7-264)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p} \quad (7-265)$$

и другие.

Рассмотрение физической сущности вопроса о фазовых переходах второго рода выходит за пределы книги. Нас интересует здесь лишь вопрос о дифференциальных соотношениях, связывающих между собой вторые производные от термодинамического 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.

Важно отметить следующее. С точки зрения формального математического описания скачка второй производной от термодинамического 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. Тогда 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 термодинамического потенциала:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}, \quad (7-266)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (7-267)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T, \quad (7-268)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p \right]_v = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = - \frac{c_v}{T}, \quad (7-269)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T \right]_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s, \quad (7-270)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T \right]_s = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_v, \quad (7-271)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T \right]_T = - \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad (7-272)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p \right]_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s, \quad (7-273)$$

а также, разумеется, и обратные им величины.

Уравнения, определяющие величину скачков всех этих величин, получены 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—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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{T[(\partial v/\partial T)_p^{(2)} - (\partial v/\partial T)_p^{(1)}]} = - \frac{(\partial v/\partial T)_p^{(2)} - (\partial v/\partial T)_p^{(1)}}{(\partial v/\partial p)_T^{(2)} - (\partial v/\partial p)_T^{(1)}} \quad (7-274)$$

— уравнение Эренфеста. Аналогично, из (6—15) и (6—21)

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{(\partial p/\partial T)_s^{(2)} - (\partial p/\partial T)_s^{(1)}}{(\partial v/\partial T)_s^{(2)} - (\partial v/\partial T)_s^{(1)}} = - \frac{(\partial T/\partial v)_p^{(2)} - (\partial T/\partial v)_p^{(1)}}{(\partial T/\partial p)_v^{(2)} - (\partial T/\partial p)_v^{(1)}}, \quad (7-275)$$

из (6—13) и (6—26)

$$\frac{dT}{dv} = - \frac{T[(\partial p/\partial T)_v^{(2)} - (\partial p/\partial T)_v^{(1)}]}{c_v^{(2)} - c_v^{(1)}} = - \frac{(\partial p/\partial v)_T^{(2)} - (\partial p/\partial v)_T^{(1)}}{(\partial p/\partial T)_v^{(2)} - (\partial p/\partial T)_v^{(1)}}, \quad (7-276)$$

из (6—20) и (6—23)

$$\frac{dp}{ds} = - \frac{(\partial T/\partial p)_s^{(2)} - (\partial T/\partial p)_s^{(1)}}{(\partial v/\partial p)_s^{(2)} - (\partial v/\partial p)_s^{(1)}} = - \frac{T[(1/c_p)^{(2)} - (1/c_p)^{(1)}]}{(\partial T/\partial p)_s^{(2)} - (\partial T/\partial p)_s^{(1)}}, \quad (7-277)$$

¹ Индексы (1) и (2) относятся соответственно к первой и второй фазам, сосуществующим в точке перехода второго рода.

из (6—18) и (6—28)

$$\frac{dT}{ds} = -\frac{(\partial T/\partial p)_v^{(2)} - (\partial T/\partial p)_v^{(1)}}{(\partial v/\partial T)_s^{(2)} - (\partial v/\partial T)_s^{(1)}} = \frac{(\partial T/\partial v)_p^{(2)} - (\partial T/\partial v)_p^{(1)}}{(\partial p/\partial T)_s^{(2)} - (\partial p/\partial T)_s^{(1)}} \quad (7-278)$$

и, наконец, из (6—25) и (6—30)

$$\frac{dv}{ds} = -\frac{T[(1/c_v)^{(2)} - (1/c_v)^{(1)}]}{(\partial T/\partial v)_s^{(2)} - (\partial T/\partial v)_s^{(1)}} = \frac{(\partial T/\partial v)_s^{(2)} - (\partial T/\partial v)_s^{(1)}}{(\partial p/\partial v)_s^{(2)} - (\partial p/\partial v)_s^{(1)}}. \quad (7-279)$$

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):

$$\frac{dp}{dT} = \sqrt{-\frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{T[(\partial v/\partial p)_T^{(2)} - (\partial v/\partial p)_T^{(1)}]}}, \quad (7-280)$$

$$\frac{dv}{dT} = \sqrt{\frac{c_v^{(2)} - c_v^{(1)}}{T[(\partial p/\partial v)_T^{(2)} - (\partial p/\partial v)_T^{(1)}]}}, \quad (7-281)$$

$$\frac{dp}{ds} = \sqrt{\frac{T[(1/c_p)^{(2)} - (1/c_p)^{(1)}]}{(\partial v/\partial p)_s^{(2)} - (\partial v/\partial p)_s^{(1)}}}, \quad (7-282)$$

$$\frac{dv}{ds} = \sqrt{-\frac{T[(1/c_v)^{(2)} - (1/c_v)^{(1)}]}{(\partial p/\partial v)_s^{(2)} - (\partial p/\partial v)_s^{(1)}}}. \quad (7-283)$$

Аналогично получаем соотношения, определяющие наклон кривой перехода в диаграммах $\xi, T; \xi, w; T, w; \xi, s; T, s; w, s$, когда фазовый переход второго рода имеет место в пространстве ξ, w, T :

из (6—44) и (6—47) находим

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{c_\xi^{(2)} - c_\xi^{(1)}}{T[(\partial w/\partial T)_\xi^{(2)} - (\partial w/\partial T)_\xi^{(1)}]} = -\frac{(\partial w/\partial T)_\xi^{(2)} - (\partial w/\partial T)_\xi^{(1)}}{(\partial w/\partial \xi)_T^{(2)} - (\partial w/\partial \xi)_T^{(1)}}, \quad (7-284)$$

из (6—46) и (6—50)

$$\frac{d\xi}{dw} = \frac{(\partial \xi/\partial T)_s^{(2)} - (\partial \xi/\partial T)_s^{(1)}}{(\partial w/\partial T)_s^{(2)} - (\partial w/\partial T)_s^{(1)}} = -\frac{(\partial T/\partial w)_\xi^{(2)} - (\partial T/\partial w)_\xi^{(1)}}{(\partial T/\partial \xi)_w^{(2)} - (\partial T/\partial \xi)_w^{(1)}}, \quad (7-285)$$

из (6—45) и (6—53)

$$\frac{dT}{dw} = -\frac{T[(\partial \xi/\partial T)_w^{(2)} - (\partial \xi/\partial T)_w^{(1)}]}{c_w^{(2)} - c_w^{(1)}} = -\frac{(\partial \xi/\partial w)_T^{(2)} - (\partial \xi/\partial w)_T^{(1)}}{(\partial \xi/\partial T)_w^{(2)} - (\partial \xi/\partial T)_w^{(1)}}, \quad (7-286)$$

из (6—49) и (6—51)

$$\frac{d\xi}{ds} = -\frac{(\partial T/\partial \xi)_s^{(2)} - (\partial T/\partial \xi)_s^{(1)}}{(\partial w/\partial \xi)_s^{(2)} - (\partial w/\partial \xi)_s^{(1)}} = -\frac{T[(1/c_\xi)^{(2)} - (1/c_\xi)^{(1)}]}{(\partial T/\partial \xi)_s^{(2)} - (\partial T/\partial \xi)_s^{(1)}}, \quad (7-287)$$

из (6—48) и (6—54)

$$\frac{dT}{ds} = -\frac{(\partial T/\partial \xi)_w^{(2)} - (\partial T/\partial \xi)_w^{(1)}}{(\partial w/\partial T)_s^{(2)} - (\partial w/\partial T)_s^{(1)}} = \frac{(\partial T/\partial w)_\xi^{(2)} - (\partial T/\partial w)_\xi^{(1)}}{(\partial \xi/\partial T)_s^{(2)} - (\partial \xi/\partial T)_s^{(1)}}, \quad (7-288)$$

а из (6—52) и (6—55)

$$\frac{dw}{ds} = -\frac{T[(1/c_w)^{(2)} - (1/c_w)^{(1)}]}{(\partial T/\partial w)_s^{(2)} - (\partial T/\partial w)_s^{(1)}} = \frac{(\partial T/\partial w)_s^{(2)} - (\partial T/\partial w)_s^{(1)}}{(\partial \xi/\partial w)_s^{(2)} - (\partial \xi/\partial w)_s^{(1)}}. \quad (7-289)$$

Соответственно из уравнений (6—61) — (6—64) получаем:

$$\frac{d\xi}{dT} = \sqrt{-\frac{c_\xi^{(2)} - c_\xi^{(1)}}{T[(\partial w/\partial \xi)_T^{(2)} - (\partial w/\partial \xi)_T^{(1)}]}}, \quad (7-290)$$

$$\frac{dw}{dT} = \sqrt{\frac{c_w^{(2)} - c_w^{(1)}}{T[(\partial \xi/\partial w)_T^{(2)} - (\partial \xi/\partial w)_T^{(1)}]}}, \quad (7-291)$$

$$\frac{d\xi}{ds} = \sqrt{\frac{T[(1/c_\xi)^{(2)} - (1/c_\xi)^{(1)}]}{(\partial w/\partial \xi)_s^{(2)} - (\partial w/\partial \xi)_s^{(1)}}}, \quad (7-292)$$

$$\frac{dw}{ds} = \sqrt{-\frac{T[(1/c_w)^{(2)} - (1/c_w)^{(1)}]}{(\partial \xi/\partial w)_s^{(2)} - (\partial \xi/\partial w)_s^{(1)}}}. \quad (7-293)$$

Таковы основные соотношения, определяющие 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

$$q = -\frac{TH_{\text{кр}} v_c}{4\pi} \frac{dH_{\text{кр}}}{dT}. \quad (7-294)$$

Очевидно, что при $H_{\text{кр}}=0$ (т. е. при $T=T_{\text{кр}}$) теплота фазового перехода q обращается в нуль (как показывает опыт, величина $dH_{\text{кр}}/dT$ при любых температурах сохраняет конечное значение). Следовательно, обычный фазовый переход, наблюдающийся 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 $H_{\text{кр}}=0$ является особой точкой.

Уравнения, описывающие этот фазовый переход второго рода, могут быть получены из (6—44) — (6—66), если в них принять $\xi = -H$, $w = j$.

В частности, уравнение (6—61) для величины скачка теплоемкости при постоянной обобщенной силе применительно к данному случаю записывается следующим образом:

$$c_H^c - c_H^n = -T \left[\left(\frac{\partial j_c}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial j_n}{\partial H} \right)_T \right] \left(\frac{dH_{\text{кр}}}{dT} \right)^2 \quad (7-295)$$

(напомним, что индексы «с» и «н» относятся соответственно к сверхпроводящему и нормальному состояниям сверхпроводника). В соответствии с (7—30)

$$j_c = -v_c H / (4\pi)$$

и, как отмечено в § 7—2, j_n практически равно нулю:

$$j_n = 0. \quad (7—296)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial j_c}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi} \left[\left(\frac{\partial v_c}{\partial H} \right)_T H + v_c \right], \quad (7—297)$$

$$\left(\frac{\partial j_n}{\partial H} \right)_T = 0. \quad (7—298)$$

Эксперимент показывает, что изменение удельного объема с изменением напряженности внешнего магнитного поля (магнитострикция) 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)

$$c_H^c - c_H^n = \frac{v_c T}{4\pi} \left(\frac{dH_{кр}}{dT} \right)^2. \quad (7—300)$$

Это уравнение, определяющее величину скачка теплоемкости c_n в случае фазового перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние в отсутствие внешнего магнитного поля, получило название *формулы Рутгерса*. Из этого соотношения видно, что так как его правая часть всегда положительна, то при фазовом переходе второго рода из сверхпроводящего в нормальное состояние теплоемкость c_n уменьшается скачком.

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ОПИСАНИЯ

8

ГЛАВА

8—1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

① 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 $p_{кр}$, $T_{кр}$, $v_{кр}$ и т. д. В соответствии со сказанным в критической точке

$$v'' - v' = 0 \quad (8—1)$$

и, следовательно,

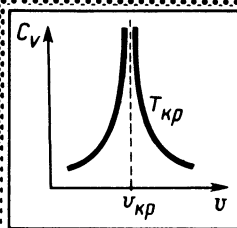
$$v'' = v = v_{кр}. \quad (8—2)$$

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, учитывая, что величина dp/dT не может быть бесконечно большой, получаем с учетом (8—1), что в критической точке

$$r = 0. \quad (8—4)$$



Из эксперимента хорошо известно, что в p, v -диаграмме критическая изотерма ($T_{кр} = \text{const}$) имеет в критической точке горизонтальную касательную и перегиб и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^{кр} = 0. \quad (8-5), (8-6)$$

Экспериментальные данные показывают, что в критической точке имеют горизонтальную касательную с перегибом следующие изолинии:

изобара в T, v -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p^{кр} = 0; \quad (8-7), (8-8)$$

изотерма в p, s -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_T^{кр} = 0; \quad (8-9), (8-10)$$

изобара в T, s -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_p^{кр} = 0; \quad (8-11), (8-12)$$

изобара в T, h -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_p^{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial h^2}\right)_p^{кр} = 0; \quad (8-13), (8-14)$$

изотерма в p, h -диаграмме, так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T^{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial h^2}\right)_T^{кр} = 0. \quad (8-15), (8-16)$$

Из (8-11) с учетом (5-100) или, что то же самое, из (8-13) с учетом (5-106) следует, что

$$c_p^{кр} = \infty. \quad (8-17)$$

Производная от давления на линии насыщения по температуре в критической точке $(dp/dT)_{кр}$ и производная от давления по температуре на изохоре $v = v_{кр}$ в критической точке $(\partial p / \partial T)_v^{кр}$ имеют конечное значение; это ясно и по их физическому смыслу.

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 один от другого 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

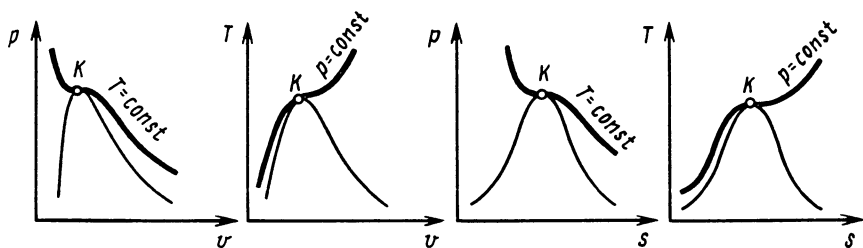


Рис. 8—1

горизонтальной касательной и перегиба в критической точке, т. е. уравнения (8—7) — (8—17) могут быть получены из (8—5) и (8—6).

Проиллюстрируем это утверждение. Покажем, как из (8—5) и (8—6) можно получить, например, (8—7) и (8—8).

Из уравнения (2—68) очевидно, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (8-18)$$

Так как $(\partial p / \partial T)_{v^*}^{KP}$ имеет конечное значение, то с учетом (8—5) отсюда следует (8—7).

Определим $(\partial^2 T / \partial v^2)_p$. Дифференцируя (8—18) по v при $p = \text{const}$, имеем

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p = -\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_p. \quad (8-19)$$

В соответствии с (2—71) запишем, 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

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T + \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p. \quad (8-21)$$

С учетом (8—21) из (8—19) находим

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p = -\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T + \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p. \quad (8-22)$$

Анализ экспериментальных p, v, T -данных для околокритической области однозначно показывает, что величины $(\partial^2 T / \partial p \partial v)_{v^*}^{KP}$ и $(\partial^2 p / \partial T \partial v)_{v^*}^{KP}$ не равны бесконечности¹. Учитывая это обстоятельство и уравнения (8—5) — (8—7), получаем из (8—22) соотношение (8—8). Аналогично, из уравнения Максвелла (4—4а) с учетом (8—7) находим соотношение (8—9), и т. д.

② Экспериментальные данные показывают (рис. 8—1), что в критической точке полная производная от удельного объема на линии насыщения по температуре dv_g / dT приобретает бесконечно большое значение.

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.

При этом очевидно, что

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{dv'}{dT} = \infty, \quad \lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{dv''}{dT} = -\infty. \quad (8-23), (8-24)$$

Так как 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). Аналогично, в критической точке обращается в бесконечность величина ds_{σ}/dT , причем (рис. 8—1)

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{ds'}{dT} = \infty, \quad \lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{ds''}{dT} = -\infty. \quad (8-26), (8-27)$$

Используя (7—18), находим

$$\lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{\text{кр}}} c'_s = \infty, \quad \lim_{T_{\sigma} \rightarrow T_{\text{кр}}} c''_s = -\infty. \quad (8-28), (8-29)$$

Так как

$$\frac{ds}{dp} = \frac{ds}{dT} \frac{dT}{dp}, \quad (8-30)$$

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 ясно (см. также рис. 8—1), что

$$\left(\frac{dT}{dv_{\sigma}} \right)_{\text{кр}} = 0, \quad \left(\frac{dT}{ds_{\sigma}} \right)_{\text{кр}} = 0, \quad (8-31), (8-32)$$

$$\left(\frac{dp}{dv_{\sigma}} \right)_{\text{кр}} = 0, \quad \left(\frac{dp}{ds_{\sigma}} \right)_{\text{кр}} = 0. \quad (8-33), (8-34)$$

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 (рис. 8—1) свидетельствуют на первый взгляд в пользу того, что значения 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 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 ($v_{кр} = \text{const}$) (рис. 8—2). Это означает, что

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{кр} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{кр}^{\sigma} \quad (8—35)$$

— уравнение (или правило) Планка—Гиббса.

Следует отметить, 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 записать, что

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\sigma} + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{dv_{\sigma}}{dT}. \quad (8—36)$$

Из (8—5) и (8—22), (8—23) 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

$$\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\sigma} = \frac{(\partial p / \partial v)_T^{\sigma}}{dT/dv_{\sigma}} \quad (8—37)$$

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

$$\lim_{T \rightarrow T_{кр}} \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\sigma} \right] = \lim_{T \rightarrow T_{кр}} \frac{d(\partial p / \partial v)_T^{\sigma} / dv_{\sigma}}{d^2 T / dv_{\sigma}^2}. \quad (8—38)$$

Для величины, стоящей в числителе правой части уравнения (8—38), из (2—81) следует, что

$$\frac{d}{dv_{\sigma}} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\sigma} = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\sigma} \right]_T + \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\sigma} \right]_v \frac{dT}{dv_{\sigma}}, \quad (8—39)$$

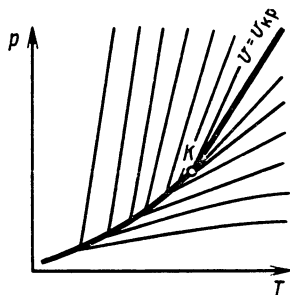


Рис. 8—2

или

$$\frac{d}{dv_*} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \right)_T \frac{dT}{dv_*}. \quad (8-40)$$

С учетом этого соотношения уравнение (8—38) запишется следующим образом:

$$\lim_{T \rightarrow T_{кр}} \left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] = \lim_{T \rightarrow T_{кр}} \frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T + (\partial^2 p / \partial T \partial v)_T (dT/dv_*)}{d^2 T / dv_*^2}. \quad (8-41)$$

Принимая во внимание (8—6), (8—31) и сделанные ранее замечания о том, что $(\partial^2 p / \partial T \partial v)_{кр}$ не обращается в бесконечность, а величина $(d^2 T / dv_*^2)_{кр}$ 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 $(d^2 T / dv_*^2)_{кр} \neq 0$. 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 рассматривать как аргумент в пользу того, что $(d^2 T / dv_*^2)_{кр} \neq 0$. Тем не менее этот вывод уравнения Планка—Гиббса все-таки нельзя считать строгим из-за неполной ясности вопроса о значении $(d^2 T / dv_*^2)_{кр}$.

④ Уравнение Планка—Гиббса может быть обобщено и на calorические поверхности состояния. Методом, аналогичным изложенному выше, можно показать, что

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{кр} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s^{кр} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_u^{кр} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_h^{кр} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_f^{кр}. \quad (8-42)$$

Из (8—42) следует, 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; данные приведены для воды). Заметим, что для вывода этих соотношений должны быть сделаны те же оговорки о кривизне 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 критической и околокритических изотермах в c_v , v -диаграмме проходят через максимум при $v = v_{кр}$.

Рис. 8—4 иллюстрирует это явление на примере опытных данных для воды. Следовательно, в околокритической области

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = 0, \quad (8-43)$$

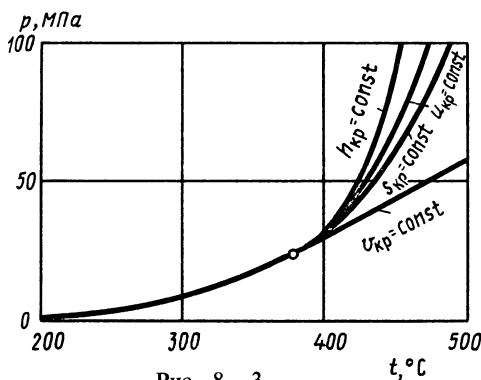


Рис. 8—3

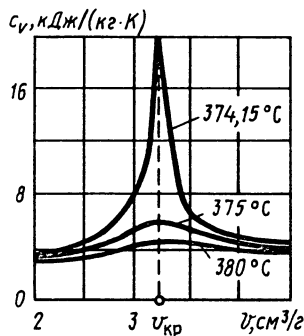


Рис. 8—4

а поскольку [см. (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 вблизи критической точки

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v_{кр}} = 0. \quad (8-45)$$

С повышением температуры критическая изохора искривляется.

⑥ Следует отметить также, что уравнение (5—165)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v} \left(\frac{dp}{dT}\right)_v^2$$

применительно к критической точке с учетом (8—5) и (8—35) приобретает 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 производные $(\partial^3 p / \partial v^3)_{кр}$, $(\partial^4 p / \partial v^4)_{кр}$ и др.?

— равна нулю или отлична от нуля смешанная производная $(\partial^2 p / \partial T \partial v)_{кр}$?

— скачком или непрерывно изменяются 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 вторые производные $(d^2 T / dv^2)_{кр}$, $(d^2 T / ds^2)_{кр}$ и др., и чему равна в критической точке кривизна линии насыщения в p , T -диаграмме, т. е. равна ли нулю или отлична от нуля $(d^2 p / dT^2)_{кр}$?

— конечна или бесконечно велика теплоемкость c_v в критической точке? И соответственно [см. (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 «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, либо безупречны с точки зрения строгости их вывода [уравнение Планка—Гиббса—из-за того, что не известно точно, отлична ли от нуля величина $(d^2 T / dv^2)_{кр}$, уравнение (8—45)—из-за того, что не известно, конечна ли величина $c_v^{кр}$], либо бесплодны с позиций анализа критической точки [уравнение (8—46) из-за той же неопределенности наших знаний о величине $c_v^{кр}$]. 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 § 8—1, 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 неспециалисту) 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 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 представить в 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 $\Delta c_v = c_v^{\sigma\text{дф}} - c_v^{\sigma\text{оф}}$ 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 по правилу Лопиталя. Записав уравнение (8—47) в виде

$$\frac{c_v^{\sigma\text{оф}} - c_v^{\sigma\text{дф}}}{T} = \frac{(\partial p / \partial v)_T^{\sigma}}{(dT / dv_{\sigma})^2}, \quad (8—48)$$

продифференцируем числитель и знаменатель правой части этого соотношения, взяв полную производную по v :

$$\lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{c_v^{\sigma\text{оф}} - c_v^{\sigma\text{дф}}}{T} = \lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{d(\partial p / \partial v)_T^\sigma / dv_\sigma}{2(dT/dv_\sigma)(d^2T/dv_\sigma^2)}. \quad (8-49)$$

Используя (8—40), можно преобразовать это соотношение к виду

$$\lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{c_v^{\sigma\text{оф}} - c_v^{\sigma\text{дф}}}{T} = \lim_{T \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^\sigma + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v}\right)^\sigma \frac{dT}{dv_\sigma}}{2 \frac{dT}{dv_\sigma} \frac{d^2T}{dv_\sigma^2}}. \quad (8-50)$$

С учетом (8—6), (8—31) и сделанных выше замечаний о $(\partial^2 p / \partial T \partial v)_{\text{кр}}$ и $(d^2T/dv^2)_{\text{кр}}$ 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 при использовании обычного аппарата дифференциальных уравнений термодинамики им удалось сформулировать те или иные новые существенные выводы о термодинамических свойствах вещества в критической точке. 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 этого положения математического анализа было записано для критической точки соотношение (8—6) и другие, аналогичные ему. Казалось бы, с той же степенью

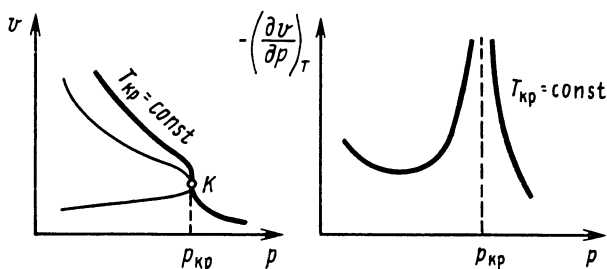


Рис. 8—5

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 так как 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 первого рода, то 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 наблюдается 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, 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. Объясняется это не несовершенством применяемых измерительных приборов, а трудностями принципиального характера. Дело в том, что для подавляющего

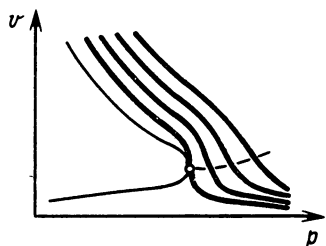


Рис. 8—6

большинства термодинамических величин с приближением к критической точке возрастает до бесконечности ошибка отнесения измеряемой величины. Следовательно, «обойти» математические сложности только лишь прямым экспериментом не удастся.

④ Мы не рассматриваем здесь интересные попытки описания свойств вещества в критической точке с помощью методов статистической физики, а также методов *масштабной теории*, во-первых, потому, что данный вопрос выходит за пределы книги, и, во-вторых, потому, что степень достоверности результатов, получаемых подобными методами, недостаточно очевидна.

⑤ Как же 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 после 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 (которое тоже 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 понимаем распространение на критическую точку соотношений, строго справедливых сколь угодно близко от этой точки.

Поясним это на следующем примере. Как уже было отмечено, величина $(\partial^2 v / \partial p^2)_T$ не может быть строго определена в критической точке обычными методами. 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

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial p^2} \right)_T = 0 \quad (8—51)$$

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, позволяют считать в определенной степени обоснованным распространение зависимости (8—51) на собственно критическую точку.

Нетрудно подметить характерную закономерность, в соответствии с которой изобарам-изотермам внутри двухфазной области присущи все признаки, свойственные для критической точки. 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 (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 соотношения.

Конечно, подобные методы подхода к изучению термодинамических особенностей критической точки менее предпочтительны, чем тот, о котором речь шла в п. 5, из-за 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, 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 следует еще раз отметить, что соображения, высказанные в п. 6, отнюдь не следует рассматривать как бесспорные. Тем не менее их детальное рассмотрение, которое выходит за рамки книги, явится, по нашему мнению, полезным.

Любые дальнейшие исследования трудных, но чрезвычайно интересных вопросов термодинамики критической точки представляются несомненно важными.

ВАЖНЕЙШИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СЛОЖНЫХ ТЕРМО- ДИНАМИЧЕСКИХ 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. 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)

$$dL = p dV + \xi dW$$

или в удельных значениях соотношением (1—8a)

$$dl = p dv + \xi dw.$$

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)

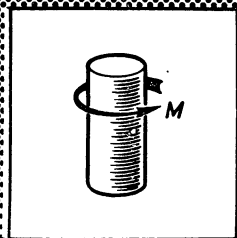
$$T dS = dU + p dV + \xi dW$$

и в удельных величинах в виде (1—30a)

$$T ds = du + p dv + \xi dw.$$

9

ГЛАВА



Уравнения Максвелла для сложных систем получены 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 в этой главе дифференциальные уравнения, описывающие закономерности поведения различных конкретных сложных систем, будут получены единым методом — путем использования уравнения (1—30) или (1—30а), 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.

9—2. УРАВНЕНИЯ СИСТЕМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

① Для термодинамической системы «магнетик в магнитном поле» обобщенной силой ξ является напряженность $-H$ магнитного поля, а обобщенной координатой w — намагниченность j магнетика. Следовательно, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики [см. (1—30а)] для системы, находящейся в магнитном поле, записывается в удельных величинах следующим образом:

$$T ds = du + p dv - H dj. \quad (9—1)$$

Используя преобразование Лежандра типа (3—48), уравнение (9—1) можно представить в виде

$$T ds = dh^* - v dp + j dH, \quad (9—2)$$

где

$$h^* = u + pv - Hj \quad (9—3)$$

— энтальпия системы, находящейся в магнитном поле [см. (1—15а)].

Из (4—17а), (4—20), (4—23а) и (4—26) очевидно, что уравнения Максвелла для системы в магнитном поле имеют следующий вид:

$$\left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_{j,v}, \quad \left(\frac{\partial j}{\partial s}\right)_{H,p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{s,p}, \quad (9—4), (9—5)$$

$$\left(\frac{\partial j}{\partial s}\right)_{T,v} = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{j,v}, \quad \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{H,p} = \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_{T,p}. \quad (9—6), (9—7)$$

¹ Подробному рассмотрению этих вопросов посвящена книга В. В. Сычева «Сложные термодинамические системы». М., 1986.

Как известно, 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

$$\left(\frac{\partial u}{\partial j}\right)_{T, v} = \frac{1}{\chi} \left[1 + \frac{T}{\chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{j, v} \right]. \quad (9-9)$$

Аналогично 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 постоянных H и j (в условиях неизменного давления внешней среды), определяемые в соответствии с (5—99) очевидными соотношениями

$$c_{H, p} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{H, p}, \quad c_{j, p} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{j, p}, \quad (9-11), (9-12)$$

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

$$c_{H, p} - c_{j, p} = -T \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{H, p} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{j, p}, \quad (9-14)$$

$$c_{H, p} - c_{j, p} = T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{j, p}^2 \left(\frac{\partial j}{\partial H}\right)_{T, p}. \quad (9-15)$$

Способ вывода этих соотношений аналогичен способу, использованному 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 виде

$$\left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_{H, p} = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{H, p}, \quad (9-16)$$

$$\left(\frac{\partial j}{\partial H}\right)_{T, p} = \chi + H \left(\frac{\partial \chi}{\partial H}\right)_{T, p}, \quad (9-17)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{j, p} = -\frac{H}{\chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{j, p}. \quad (9-18)$$

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

$$\left(\frac{\partial c_{H,p}}{\partial H}\right)_{T,p} = TH \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2}\right)_{H,p} \quad (9-20)$$

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;

магнострикционный эффект—изменение объема магнетика при изменении напряженности внешнего магнитного поля;

магнитоупругий эффект—изменение намагниченности магнетика с изменением внешнего давления.

Магнитокалорический эффект характеризуется производной $(\partial T/\partial H)$. Эта величина будет различной для различных термодинамических процессов (с изменением напряженности поля), осуществляемых магнетиком. Среди этих процессов наибольший практический интерес 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),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{s,p} = -\frac{TH}{c_{H,p}} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{H,p}. \quad (9-25)$$

Так как 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 $(\partial j/\partial p)_H$. Эти величины, так же как и $(\partial T/\partial H)$, будут различными для различных 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

$$\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{s,p} = \left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{H,p} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{s,p}. \quad (9—26)$$

Аналогично 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) и (3—69а)

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

принимают вид

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial p}\right)_{s,H} = v, \quad \left(\frac{\partial h^*}{\partial H}\right)_{s,p} = -j. \quad (9—28), (9—29)$$

Здесь h^* — энтальпия магнетика, определяемая (9—3). Тогда [см. (2—12), (2—13) из (9—28) и (9—29)]

$$\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{s,p} = -\left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_{s,H}. \quad (9—30)$$

Аналогично запишутся и уравнения (3—76а) и (3—77а)

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

для рассматриваемых систем:

$$\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial p}\right)_{T,H} = v, \quad \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial H}\right)_{T,p} = -j, \quad (9—31), (9—32)$$

где

$$\varphi^* = u + pv - Hj - Ts \quad (9—33)$$

— химический потенциал магнетика [см. (3—59a)]. 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 магнитострикции. В самом деле,

$$v(s, p, H) - v(s, p, H=0) = \int_0^H \left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{s,p} dH, \quad (9—35)$$

$$v(T, p, H) - v(T, p, H=0) = \int_0^H \left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{T,p} dH. \quad (9—36)$$

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 полагая, что величину $(\partial \chi / \partial p)_H$ в большинстве случаев можно считать практически не зависящей от H , получаем из (9—35) и (9—36)

$$v(s, p, H) - v(s, p, H=0) = -\frac{H^2}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{s,H}, \quad (9—38)$$

$$v(T, p, H) - v(T, p, H=0) = -\frac{H^2}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{T,H}. \quad (9—39)$$

Аналогично нетрудно получить и соотношения, определяющие изменение j вследствие магнитоупругого эффекта — изменение внешнего давления от p до $p + \Delta p$. Из очевидных соотношений

$$j(s, p + \Delta p, H) - j(s, p, H) = \int_p^{p+\Delta p} \left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_{s,H} dp, \quad (9—40)$$

$$j(T, p + \Delta p, H) - j(T, p, H) = \int_p^{p+\Delta p} \left(\frac{\partial j}{\partial p}\right)_{T,H} dp \quad (9—41)$$

с учетом (9—37) и того обстоятельства, что обычно величина $(\partial \chi / \partial p)_H$ мало изменяется с изменением давления, следует, что

$$j(s, p + \Delta p, H) - j(s, p, H) = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{s,H} \Delta p. \quad (9—42)$$

$$j(T, p + \Delta p, H) - j(T, p, H) = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{T,H} \Delta p. \quad (9—43)$$

④ Особой разновидностью магнетиков являются *сверхпроводники*. Как отмечалось в § 7—2, удельная намагниченность

сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии определяется уравнением (7—30)

$$j_c = -v_c H / (4\pi),$$

где v_c — удельный объем сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии, а удельная намагниченность j_n сверхпроводника в нормальном состоянии пренебрежимо мала по сравнению с j_c (т. е. сверхпроводники в нормальном состоянии практически немагнитны). Иными словами, для сверхпроводников

$$\chi_c = -v_c / (4\pi), \quad \chi_n = 0. \quad (9—44), (9—45)$$

В § 7—2 было рассмотрено уравнение для кривой фазового перехода сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние — уравнение Кеезома (7—31):

$$\frac{dH_{кр}}{dT} = -\frac{4\pi q}{Tv_c H_{кр}},$$

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 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

$$s_n - s_c = q/T, \quad (9—46)$$

где индексы «н» и «с» относятся соответственно к сверхпроводящей и нормальной фазам сверхпроводника на линии перехода.

Взяв полные производные по температуре вдоль линии фазового перехода от левой и правой частей уравнения (9—46), получим

$$\frac{ds_n}{dT} - \frac{ds_c}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{dq}{dT} - \frac{q}{T} \right). \quad (9—47)$$

В соответствии с (6—4) и (6—5) можно записать, что

$$\frac{ds_n}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{H,p}^n + \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_{T,p}^n \frac{dH_{кр}}{dT}, \quad (9—48)$$

$$\frac{ds_c}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{H,p}^c + \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_{T,p}^c \frac{dH_{кр}}{dT}, \quad (9—49)$$

или с учетом (9—11) и (9—7)

$$\frac{ds_n}{dT} = \frac{c_{H,p}^n}{T} + \left(\frac{\partial j_n}{\partial T} \right)_{H,p} \frac{dH_{кр}}{dT}, \quad (9—50)$$

$$\frac{ds_c}{dT} = \frac{c_{H,p}^c}{T} + \left(\frac{\partial j_c}{\partial T} \right)_{H,p} \frac{dH_{кр}}{dT}. \quad (9—51)$$

Учитывая (9—50) и (9—51), получаем из (9—47)

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{q}{T} - \frac{dq}{dT} - T \left[\left(\frac{\partial j_c}{\partial T} \right)_{H,p} - \left(\frac{\partial j_n}{\partial T} \right)_{H,p} \right] \frac{dH_{кр}}{dT}, \quad (9—52)$$

откуда, используя (9—8), находим

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{q}{T} - \frac{dq}{dT} - TH \left[\left(\frac{\partial \chi_c}{\partial T} \right)_{H,p} - \left(\frac{\partial \chi_n}{\partial T} \right)_{H,p} \right] \frac{dH_{кр}}{dT}. \quad (9—53)$$

Принимая во внимание (9—44) и (9—45), можно преобразовать это соотношение к виду

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{q}{T} - \frac{dq}{dT} + \frac{TH}{4\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial T} \right)_{H,p}. \quad (9—54)$$

Так как для сверхпроводников с высокой степенью точности можно считать, что при температуре перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние $(\partial v_c / \partial T)_{H,p} \approx 0^1$, то (9—54) можно представить в виде

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{q}{T} - \frac{dq}{dT}. \quad (9—55)$$

Из (7—31) очевидно, что теплота фазового перехода сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние может быть выражена следующим образом:

$$q = - \frac{v_c TH}{4\pi} \frac{dH_{кр}}{dT}. \quad (9—56)$$

Используя это соотношение, получаем из (9—55)

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{v_c T}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_{кр}}{dT} \right)^2 + \frac{H}{v_c} \frac{dv_c}{dT} \frac{dH_{кр}}{dT} + H \frac{d^2 H_{кр}}{dT^2} \right], \quad (9—57)$$

или, учитывая, что при температуре перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние $dv_c/dT \approx 0$,

$$c_{H,p}^c - c_{H,p}^n = \frac{v_c T}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_{кр}}{dT} \right)^2 + H \frac{d^2 H_{кр}}{dT^2} \right]. \quad (9—58)$$

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

$$\lim_{T \rightarrow 0K} (\partial v / \partial T)_p = 0.$$

Таково соотношение, связывающее между собой значения $c_{H,p}^{\text{св}}$ 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

$$c_{H,p}^{\text{св}} - c_{H,p}^{\text{н}} = \frac{v_c T}{4\pi} \left(\frac{dH_{\text{кр}}}{dT} \right)^2. \quad (9-59)$$

Это соотношение, называемое *формулой Рутгерса*, уже было рассмотрено нами в § 7—9 [см. (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 изменение объема сверхпроводника вследствие магнитострикции. Из этих соотношений следует, во-первых, что

$$v_c(s, p, H) - v_c(s, p, H=0) = \frac{H^2}{8\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial p} \right)_{s,H}, \quad (9-60)$$

$$v_c(T, p, H) - v_c(T, p, H=0) = \frac{H^2}{8\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial p} \right)_{T,H}. \quad (9-61)$$

Так как $(\partial v/\partial p)_s$ и $(\partial v/\partial p)_T$ всегда отрицательны, то объем сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии уменьшается с ростом напряженности внешнего магнитного поля. Согласно (5—122), адиабатная сжимаемость меньше изотермической, поэтому объем сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии при увеличении H на одно и то же значение в изотермических условиях уменьшается сильнее, чем в адиабатных условиях. Во-вторых, так как в соответствии с (9—45) сверхпроводник в нормальном состоянии немагнитен, то магнитострикционный эффект для него равен нулю.

Из (9—42) и (9—43) с учетом (9—44) следует, что для сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии изменение удельной намагниченности вследствие магнитоупругого эффекта равно

$$j_c(s, p + \Delta p, H) - j_c(s, p, H) = -\frac{H}{4\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial p} \right)_{s,H} \Delta p, \quad (9-62)$$

$$j_c(T, p + \Delta p, H) - j_c(T, p, H) = -\frac{H}{4\pi} \left(\frac{\partial v_c}{\partial p} \right)_{T,H} \Delta p. \quad (9-63)$$

Следовательно,

намагниченность сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии с ростом давления всегда увеличивается и 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 $-E$ электрического поля, а обобщенной координатой W — поляризация $\mathcal{P}$ диэлектрика. В соответствии с (1—30) объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для рассматриваемой системы в целом пишется в виде

$$TdS = dU + p dV - E d\mathcal{P}, \quad (9—64)$$

а для значений величин, отнесенных к единице объема, в виде

$$T ds_v = du_v + p \frac{dV}{V_0} - E dP, \quad (9—65)$$

где $s_v = S/V_0$, $u_v = U/V_0$ и $P = \mathcal{P}/V_0$, V_0 — объем диэлектрика при некоторых фиксированных параметрах T_0 , p_0 и E_0 .

С помощью преобразования Лежандра типа (3—48) соотношения (9—64) и (9—65) можно записать следующим образом:

$$TdS = dH^* - V dp - \mathcal{P} dE, \quad (9—66)$$

$$T ds_v - \frac{v}{v_0} dp + P dE, \quad (9—67)$$

где

$$H^* = U + pV - E\mathcal{P}, \quad (9—68)$$

$$h_v^* = u_v + p - EP \quad (9—69)$$

— соответственно полная и отнесенная к единице объема энтальпии системы в электрическом поле.

Уравнения (4—17в), (4—20б), (4—23в) и (4—26б) для всей системы в целом имеют вид

$$\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathcal{P}, V}, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial S}\right)_{E, P} = -\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S, P}, \quad (9—70), (9—71)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial S}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{\mathcal{P}, V}, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{E, P} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T, P}. \quad (9—72), (9—73)$$

Для объемных значений уравнения Максвелла имеют аналогичный вид, с той лишь разницей, что значения $\mathcal{P}$ и S заменяются на P и s_v . Известно, что поляризация P диэлектрика связана с напряженностью E внешнего электрического поля соотношением

$$P = \alpha E \quad (9—74)$$

— это уравнение состояния диэлектрика в электрическом поле, где α — коэффициент поляризации (диэлектрической восприимчивости). Очень часто для практического удобства в расчетах диэлектриков диэлектрическая восприимчивость выражается в виде

$$\alpha = (\epsilon - 1)/(4\pi), \quad (9-75)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость диэлектрика, и, следовательно, уравнение состояния (9—74) записывается в виде

$$P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E. \quad (9-76)$$

Заметим, что в отличие от рассмотренных в предыдущем параграфе магнетиков, для которых в расчетах обобщенная координата, намагниченность j , обычно используется как величина, отнесенная к единице массы магнетика, к диэлектрикам предпочтительно 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 выражения (9—72), записанного для объемных величин, и (9—76) получаем

$$\left(\frac{\partial u_v}{\partial P}\right)_{T, v} = E \left[1 + \frac{T}{\epsilon - 1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{P, v} \right]. \quad (9-77)$$

Аналогично из (9—67) с учетом выражения (9—73), записанного для объемных значений, и (9—76) следует, что

$$\left(\frac{\partial h_v^*}{\partial P}\right)_{T, p} = \frac{E}{4\pi} \left[T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{E, p} - \epsilon + 1 \right]. \quad (9-78)$$

В соответствии с (5—99) находим объемные теплоемкости диэлектрика при $E = \text{const}$ и $P = \text{const}$:

$$C_{E, p} = T \left(\frac{\partial s_v}{\partial T}\right)_{E, p}, \quad (9-79)$$

$$C_{P, p} = T \left(\frac{\partial s_v}{\partial T}\right)_{P, p}. \quad (9-80)$$

Методом, аналогичным использованному нами 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

$$C_{E, p} - C_{P, p} = T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, p}^2 \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{T, p}. \quad (9-83)$$

Из (9—76) следует, что частные производные в правых частях уравнений (9—81)—(9—83) можно выразить следующим образом:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E, p} = \frac{E}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{E, p}, \quad (9—84)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{T, p} = \frac{1}{4\pi} \left[E \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial E}\right)_{T, p} + \varepsilon - 1 \right], \quad (9—85)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, p} = -\frac{E}{\varepsilon - 1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{P, p}. \quad (9—86)$$

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

$$\left(\frac{\partial C_{E, p}}{\partial E}\right)_{T, p} = \frac{TE}{4\pi} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}\right)_{E, p}. \quad (9—88)$$

Аналогично 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); пьроэлектрический эффект (изменение поляризации диэлектрика при изменении его температуры); обратный ему электрокалорический эффект (изменение температуры диэлектрика при изменении напряженности электрического поля).*

Пьезоэлектрический эффект характеризуется производной $(\partial \mathcal{P} / \partial p)_{E, p}$, а электрострикционный эффект — производной $(\partial V / \partial E)_{P, p}$. Каждая из этих производных будет различной в зависимости от того, в каком термодинамическом процессе наблюдается данный эффект. Наибольший практический интерес представляет рассмотрение этих эффектов для адиабатных и изотермических условий.

Соотношения, связывающие между собой величины $(\partial \mathcal{P} / \partial p)_E$ для адиабатных и изотермических условий, в соответствии с (2—71) могут быть записаны в виде

$$\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial p}\right)_{S,E} = \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial p}\right)_{T,E} + \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{p,E} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,E}. \quad (9-91)$$

Аналогично нетрудно получить соотношение, связывающее $(\partial V / \partial E)_p$ для адиабатных и изотермических условий:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{E,p} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,p}. \quad (9-92)$$

Между пьезоэлектрическим и электрострикционным эффектами существует однозначная связь, характер которой можно установить следующим образом. Для рассматриваемой системы соотношения (3—68) и (3—69)

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

записываются в виде

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial p}\right)_{S,E} = V, \quad \left(\frac{\partial H^*}{\partial E}\right)_{S,p} = -\mathcal{P}, \quad (9-93), (9-94)$$

где энтальпия диэлектрика H^* определена уравнением (9—68). В соответствии с (2—12), (2—13) из (9—93) и (9—94) следует, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial p}\right)_{S,E}. \quad (9-95)$$

Таким же способом из уравнений (3—76) и (3—37)

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

которые применительно к данной системе записываются в виде

$$\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial p}\right)_{T,E} = V, \quad \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial E}\right)_{T,p} = -W, \quad (9-96), (9-97)$$

где в соответствии с (3—59) изобарно-изотермический потенциал рассматриваемой системы равен

$$\Phi^* = U + pV - E\mathcal{P} - TS, \quad (9-98)$$

с помощью (2—12), (2—13) получаем, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial p}\right)_{T,E}. \quad (9-99)$$

Пироэлектрический эффект характеризуется производной $(\partial P/\partial T)_{E,p}$, а обратный ему электрокалорический эффект — производной $(\partial T/\partial E)_p$. При этом, 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 электрокалорическим и пироэлектрическим эффектами.

④ Важным частным случаем термодинамической системы «диэлектрик в электрическом поле» является электрический конденсатор. Подробное рассмотрение вопросов термодинамики электрического конденсатора выходит за рамки книги, поэтому мы ограничимся лишь краткими исходными сведениями.

Для термодинамической системы «конденсатор в электрическом поле» обобщенной силой ξ является электрическое напряжение $-U$ на обкладках конденсатора, а обобщенной координатой W — электрический заряд Z . Следовательно, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (1—30) для этой системы записывается в виде

$$TdS = dU + p dV - U dZ, \quad (9-102)$$

а система уравнений Максвелла — в виде

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{Z,v}, \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_{u,p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{s,p}, \quad (9-103), (9-104)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_{T,v} = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{Z,v}, \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{u,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{T,p}. \quad (9-105), (9-106)$$

Наконец, уравнение состояния такой системы — соотношение, связывающее между собой электрический заряд Z на обкладках конденсатора и электрическое напряжение U на обкладках, имеет, как известно из электростатики, следующий вид:

$$Z = CU, \quad (9-107)$$

где 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 равна

$$dL^* = gG dz, \quad (9—108)$$

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. Очевидно, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики [см. (1—30)] для систем в поле тяготения записывается в виде

$$TdS = dU + p dV + gG dz, \quad (9—109)$$

или в удельных величинах (если масса системы G остается неизменной)

$$T ds = du + p dv + g dz. \quad (9—110)$$

② Интересно отметить, что, как видно из (9—109), в случае системы 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

$$G dz = d(Gz) - z dG, \quad (9—111)$$

получаем из (9—109)

$$TdS = d(U + gGz) + p dV - gz dG. \quad (9—112)$$

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)

$$TdS = dH - V dp - gz dG. \quad (9—115)$$

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 . Очевидно, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для такой системы в соответствии с (1—30) записывается в виде

$$T dS = dU + p dV - \Psi dl. \quad (9—116)$$

Так как 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

$$T dS = dU - \Psi dl. \quad (9—117)$$

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:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial S}{\partial \Psi}\right)_{l,v}, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{\Psi,p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \Psi}\right)_{s,p}, \quad (9—118), (9—119)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{t,v} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \Psi}\right)_{l,v}, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{\Psi,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial \Psi}\right)_{t,p}. \quad (9—120), (9—121)$$

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 (напряжение). На практике изменение размеров тел при деформации обычно выражается относительным удлинением

$$\varepsilon = (l - l_0)/l_0, \quad (9—123)$$

где l_0 —длина стержня в отсутствие нагрузки; l —длина стержня под нагрузкой. Из (9—123) очевидно, что

$$dl = l_0 d\varepsilon + (1 + \varepsilon) dl_0 \quad (9—124)$$

(l_0 изменяется с изменением температуры).

С учетом (9—122) и (9—124) можно представить (9—117) в виде

$$T dS = dU - \psi V_0 \left[d\varepsilon + (1 + \varepsilon) \frac{dl_0}{l_0} \right], \quad (9—125)$$

где $V_0 = \Omega l_0$ — объем стержня до деформирования. Это соотношение можно преобразовать к виду

$$T ds_v = du_v - \psi [d\varepsilon + (1 + \varepsilon) d \ln l_0], \quad (9—126)$$

где s_v и u_v — объемные энтропии и внутренняя энергия, отнесенные к единице объема стержня при некоторой фиксированной температуре.

Уравнением состояния упругодеформируемого твердого стержня, широко используемым в теории упругости, является закон Гука:

$$\psi = E\varepsilon, \quad (9—127)$$

где E — 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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,v} = \Omega \left[\left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \varepsilon + \frac{ET}{l_0} \alpha_l l \right], \quad (9—129)$$

где

$$\alpha_l = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l_0}{\partial T} \right) \quad (9—130)$$

— температурный коэффициент линейного расширения материала стержня.

Аналогично 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:

$$H^* = U + pV - \Psi (l - l_0). \quad (9—131)$$

Отметим, 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 происходит изменение его температуры — *эластокалорический эффект*. Наибольший практический интерес представляет вычисление эластокалорического эффекта в процессе адиабатной деформации стержня (адиабатный эластокалорический эффект иногда называют *эффектом Джоуля*). Адиабатный эластокалорический эффект характеризуется производной $(\partial T / \partial \Psi)_{s,p}$.

Для вычисления $(\partial T / \partial \Psi)_{s,p}$ используем уравнение Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Psi}\right)_{s,p} = -\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{\Psi,p}. \quad (9-132)$$

В соответствии с (2—6) можем записать, что

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{\Psi,p} = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{\Psi,p} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\Psi,p}. \quad (9-133)$$

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 — *коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона)*; 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

$$T dS = dU + V_0 [(1 - 2\mu)p - \psi] d\varepsilon, \quad (9-138)$$

или в удельных объемных величинах

$$T ds_v = du_v + [(1 - 2\mu)p - \psi] d\varepsilon. \quad (9-139)$$

В отличие от (9—117) и (9—126) эти соотношения учитывают изменение объема стержня при его упругой деформации в изотермических условиях. Нетрудно получить соотношения и для переменной температуры.

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 служить крутящий момент $-\mathcal{M}$, а обобщенной координатой W —угол ω , на который закручивается стержень под действием момента $\mathcal{M}$. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (1—30) для этого случая записывается в виде

$$TdS = dU + p dV - \mathcal{M} d\omega. \quad (9—140)$$

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 Для обратимого гальванического элемента обобщенной силой является электродвижущая сила $-\mathcal{E}$ на электродах этого элемента, а обобщенной координатой—заряд Z элемента. Следовательно, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для этой термодинамической системы в соответствии с (1—30) записывается в виде

$$TdS = dU + p dV - \mathcal{E} dZ. \quad (9—141)$$

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:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)_{Z,V}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{\mathcal{E},p} = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{S,p}, \quad (9—143), (9—144)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{Z,V}, \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\mathcal{E},p} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)_{T,p}. \quad (9—145), (9—146)$$

ЭДС $\mathcal{E}$ обратимого гальванического элемента является функцией только температуры и не зависит от 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, 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, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{T,v} = \mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT}. \quad (9—149)$$

Интегрируя (9—149), находим 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 $\mathcal{E}$ обратимого гальванического элемента является функцией одной лишь температуры. С учетом этого обстоятельства из (9—150) следует, что

$$U_2(T, Z_2) - U_1(T, Z_1) = \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right) (Z_2 - Z_1). \quad (9—151)$$

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 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-изотермических 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 тепловой эффект 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 *Поверхность раздела фаз обладает особыми физическими свойствами: на этой поверхности действует 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 так как 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, энтропии поверхности и т. д.

② Итак, рассматривается термодинамическая система, представляющая собой поверхность раздела фаз, не имеющую толщины. Для такой системы обобщенной координатой W служит площадь поверхности $\mathcal{S}$, а обобщенной силой ξ — коэф-

фициент поверхностного натяжения $-\sigma$ (или просто поверхностное натяжение). 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

$$TdS = dU - \sigma dS. \quad (9-155)$$

Для рассматриваемой системы уравнения Максвелла (4—17в), (4—20б), (4—23в) и (4—26б) запишутся следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \sigma}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial S}\right)_\sigma = -\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_s, \quad (9-156), (9-157)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial T}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T. \quad (9-158), (9-159)$$

С учетом сделанного выше замечания о том, что σ является функцией только температуры, следует, во-первых, что уравнения (9—157) и (9—158) идентичны. Их можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{E}}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{E}}\right)_\sigma = -\frac{d\sigma}{dT}. \quad (9-160)$$

Во-вторых, очевидно, что уравнения (9—156) и (9—159) не имеют физического смысла. В самом деле, так как 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

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial T}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \sigma}\right)_T \frac{d\sigma}{dT}; \quad (9-161)$$

так как $(\partial \mathfrak{E} / \partial T)_\sigma = 0$ и, разумеется, $(\partial \mathfrak{E} / \partial \sigma)_T = 0$, то равна нулю и производная $(\partial \mathfrak{E} / \partial T)_s$.

③ Энтропию, внутреннюю энергию и другие калорические величины для поверхности можно представить следующим образом:

$$S = s_\sigma \mathfrak{E}, \quad U = u_\sigma \mathfrak{E} \quad (9-162), (9-163)$$

и т. д.; здесь s_σ и u_σ — удельные значения S и U , отнесенные к единице поверхности (для двумерной системы не существует понятия массы и объема, и удельные значения имеет смысл относить только к единице поверхности).

Дифференцируя (9—162) и (9—163) по $\mathfrak{S}$ при $T = \text{const}$, получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T = s_\sigma + \mathfrak{S} \left(\frac{\partial s_\sigma}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T, \quad (9-164)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T = u_\sigma + \mathfrak{S} \left(\frac{\partial u_\sigma}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T. \quad (9-165)$$

Величины s_σ и u_σ зависят только от температуры, так как, подобно σ , они характеризуют свойства сосуществующих фаз. Следовательно, (9—164) и (9—165) запишутся в виде

$$s_\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T, \quad u_\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T. \quad (9-166), (9-167)$$

Величина s_σ определяется с помощью уравнения (9—160). Из (9—166) и (9—160) получаем

$$s_\sigma = -\frac{d\sigma}{dT}. \quad (9-168)$$

С учетом (9—168) соотношение (9—162) для полной энтропии поверхности приобретает вид

$$S = -\frac{d\sigma}{dT} \mathfrak{S}. \quad (9-169)$$

Величина u_σ определяется следующим образом. Из (9—155) имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T + \sigma. \quad (9-170)$$

С учетом (9—160) и (9—167) находим

$$u_\sigma = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (9-171)$$

Следовательно, соотношение (9—163) для полной внутренней энергии поверхности можно записать в виде

$$U = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) \mathfrak{S}. \quad (9-172)$$

④ Удельная (отнесенная к единице поверхности) теплоемкость поверхностного слоя c_σ определяется в соответствии с (5—99) равенством

$$c_\sigma = T \left(\frac{\partial s_\sigma}{\partial T}\right)_s. \quad (9-173)$$

Используя (9—169), находим

$$c_{\sigma} = -T \frac{d^2 \sigma}{dT^2}. \quad (9—174)$$

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, что

$$F = \sigma \mathfrak{S}, \quad \Phi^* = 0. \quad (9—176), (9—177)$$

Тогда удельные значения F и Φ^* равны соответственно

$$f_{\sigma} = \sigma, \quad \varphi^* = 0. \quad (9—178), (9—179)$$

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 (1—30) первого и второго законов термодинамики для такой системы с учетом поверхностных эффектов запишется следующим образом:

$$TdS = dU + p dV - \sigma d\mathfrak{S}.$$

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. 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 плотности излучения u_v , которая равна отношению энергии излучения U к объему V , в котором эта энергия излучается:

$$u_v = \frac{U}{V}. \quad (9—187)$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = u_v. \quad (9—188)$$

Учитывая (5—2), представим это соотношение в виде

$$u_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p. \quad (9—189)$$

Давление, которое электромагнитное излучение производит на поверхность, отражающую или поглощающую это излучение, однозначно связано с плотностью излучения:

$$p = \frac{u_v}{3}. \quad (9—190)$$

Тогда уравнение (9—189) преобразуется к виду

$$u_v = \frac{T}{3} \frac{du_v}{dT} - \frac{u_v}{3} \quad (9—191)$$

(так как u_v зависит только от температуры, то производная от u_v по T является полной производной).

Решая это дифференциальное уравнение, получаем

$$u_v = aT^4, \quad (9—192)$$

где a — константа. Это уравнение, устанавливающее связь между плотностью излучения и температурой, получило название закона Стефана—Больцмана.

Подставляя (9—192) в (9—187), получаем соотношение для полной энергии излучения в полости объемом V в виде

$$U = aT^4 V. \quad (9—193)$$

Используя (9—192), находим из (9—190) 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 отметить, что, как видно из (9—194), 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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4}{3} a T^3, \quad (9—195)$$

откуда

$$S(V, T) = \frac{4}{3} a T^3 V \quad (9—196)$$

— энтропия фотонного газа в объеме V . При $V=0$ (т. е. в том случае, когда системы, содержащей фотонный газ, просто нет), энтропия системы равна нулю.

Из (9—196) следует, что объемная плотность энтропии излучения равна

$$s_v(T) = \frac{4}{3} a T^3. \quad (9—197)$$

Эта величина зависит только от температуры.

④ Изобарно-изотермический потенциал рассматриваемой системы, определяемый общим соотношением (3—13)

$$\Phi = V + pV - TS,$$

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

$$C_v = 4 a T^3. \quad (9—200)$$

Изобарная теплоемкость фотонного газа $C_p = \infty$ — ведь для фотонного газа изобара излучения совпадает с изотермой, а теплоемкость изотермического процесса, как известно, равна бесконечности.

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:

$$TdS = dU - \phi dG. \quad (9—201)$$

② По аналогии с (4—17в), (4—20в), (4—23в) и (4—26в) записываем уравнения Максвелла для рассматриваемой системы (при $V = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_{G, V}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{\phi, V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \phi}\right)_{S, V}, \quad (9—202), \quad (9—203)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \phi}\right)_{G, V}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\phi, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_{T, V}. \quad (9—204), \quad (9—205)$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{T, V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{T, V} + \phi. \quad (9—206)$$

С учетом (9—204) получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{T, V} = \varphi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_V. \quad (9—207)$$

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) $\Phi dG = d(\Phi G) - G d\Phi$, получаем из (3—144):

$$T dS = d(U + pV - \Phi G) - V dp + G d\Phi. \quad (9—208)$$

Обозначая

$$H^* = U + pV - \Phi G, \quad (9—209)$$

запишем (9—208) в следующем виде:

$$T dS = dH^* - V dp + G d\Phi. \quad (9—210)$$

С учетом (1—14) и (1—15) очевидно, что

$$H^* = H - \Phi G, \quad (9—211)$$

где H — обычная энтальпия. В соответствии с (3—50) H^* можно рассматривать как энтальпию данной сложной системы. Из (9—210) следует, что

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial \Phi}\right)_{T, p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \Phi}\right)_{T, p} - G. \quad (9—212)$$

Нетрудно убедиться, что из (4—266) следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Phi}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\Phi, p}. \quad (9—213)$$

Подставляя (9—213) в (9—212), получаем

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial \Phi}\right)_{T, p} = T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\Phi, p} - G. \quad (9—214)$$

Это соотношение показывает, как изменяется энтальпия системы с изменением обобщенной силы Φ в изобарно-изотермических условиях.

④ Полученное ранее соотношение (3—119)

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

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 разделе 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 разделах 3—4 и 3—5 большой потенциал $\Gamma = -pV$, функция $\Pi = TS - pV$, функция $\Lambda = TS$ и функция Крамерса $\tilde{\Gamma} = \tilde{S} - U/T + \Phi/T$ — определяемые соответственно уравнениями (3—249), (3—293), (3—313) и (3—270) и выраженные через соответствующие (свой для каждой характеристической функции) переменные.

СОДЕРЖАНИЕ

	Предисловие	3
	Основные обозначения	4
1	Основные понятия	
	1—1. Некоторые основные понятия термодинамики	6
	1—2. Уравнения первого и второго законов термодинамики	10
2	Математический аппарат термодинамики	
	2—1. Производные функций нескольких переменных	14
	2—2. Пфафова форма и полный дифференциал	17
	2—3. Связи между различными производными	24
	2—4. Преобразование Лежандра	27
	2—5. Разрывы термодинамических функций	27
	2—6. Якобианы	29
3	Характеристические функции и их свойства	
	3—1. Основные характеристические функции	33
	3—2. Химический потенциал	45
	3—3. Функции Массье—Планка	54
	3—4. Большой потенциал и функция Крамерса	64
	3—5. Другие характеристические функции	68
4	Уравнения Максвелла	
	4—1. Уравнения Максвелла для простых систем	80
	4—2. Уравнения Максвелла для сложных систем	83
	4—3. Уравнения Максвелла для систем с переменным количеством вещества	86
5	Важнейшие дифференциальные уравнения для простых термодинамических систем	
	5—1. Частные производные термодинамических потенциалов	92
	5—2. Уравнения Гиббса—Гельмгольца	98
	5—3. Уравнения для теплоемкостей	103
	5—4. Уравнения для энтропии	109
	5—5. Другие важные частные производные термодинамических функций	111
	5—6. Дифференциальное уравнение изохоры. Уравнение Лапласа	114
	5—7. Основные термодинамические уравнения процессов течения	116
6	Разрывы термодинамических величин на пограничных кривых	
	6—1. Изломы и разрывы термодинамических функций при переходе через пограничные кривые	124
	6—2. Уравнения скачков термодинамических функций на пограничных кривых	128
7	Дифференциальные уравнения фазовых переходов	
	7—1. Общие сведения	136
	7—2. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса и его аналоги	139
	7—3. Уравнение фазовых переходов при неодинаковых давлениях фаз	142
		223

7—4. Изолинии в двухфазной области на плоскости p, T	145
7—5. Уравнения для скачков термодинамических величин на границе двухфазной области	150
7—6. Теплоемкости на пограничных кривых	159
7—7. Термодинамические величины внутри двухфазной области	161
7—8. Уравнения связи термодинамических величин на левой и правой пограничных кривых	166
7—9. Уравнения фазовых переходов второго рода	175

8 Критическая точка и математические особенности ее описания

8—1. Термодинамические соотношения для критической точки	181
8—2. Особенности описания термодинамических свойств вещества в критической точке	189

9 Важнейшие дифференциальные уравнения для сложных термодинамических систем

9—1. Общие соотношения для сложных систем	194
9—2. Уравнения систем в магнитном поле	195
9—3. Уравнения систем в электрическом поле	203
9—4. Уравнения систем в поле тяготения	208
9—5. Уравнения упругодеформируемых систем	209
9—6. Уравнения гальваноэлектрических систем	212
9—7. Уравнения двумерных поверхностных систем	214
9—8. Уравнения для излучения в полости как термодинамической системы	218
9—9. Уравнения систем с переменным количеством вещества ...	220

Учебное издание

Сычев Вячеслав Владимирович

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Зав. редакцией учебно-методической литературы по физике и математике **Е. С. Гридасова**. Редактор **Г. Н. Чернышева**. Оформление художника **В. В. Коренева**. Художественный редактор **В. И. Пономаренко**. Технический редактор **Н. В. Яшукова**. Корректор **Г. И. Кострикова**

ИБ № 9132

Изд. № ФМ-937. Сдано в набор 04.05.90. Подп. в печать 12.11.90. Формат $60 \times 88/_{16}$. Бум. офс. № 2. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Объем 13,72 усл. печ. л. 13,97 усл. кр.-отг. 11,11 уч.-изд. л. Тираж 5200 экз. Заказ № 476. Цена 1 руб.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Отпечатано с диапозитивов ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» Государственного комитета СССР по печати 113054, Москва, Валуевская, 28 в Московской типографии № 4 Государственного комитета СССР по печати. 129041, Москва, Б. Переяславская ул., 46. Зак **744**.