

**А. МЮНСТЕР**

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Перевод с немецкого  
канд. хим. наук Е. П. Агеева

Под редакцией  
чл.-корр. АН СССР Я. И. Герасимова



**Москва, 1971**

Термодинамические потенциалы  
и функции Массье—Планка§ 19. Преобразование Лежандра. Гомогенные функции  
и теорема Эйлера

Для построения формального аппарата термодинамики необходимы еще некоторые математические методы, которые будут рассмотрены в данном параграфе.

## а. Преобразования Лежандра

Рассмотрим следующую задачу: пусть задана функция

$$y = y(x_1, \dots, x_n). \quad (19.1)$$

Найдем преобразование, которое

а) вводит в качестве независимых переменных одну или несколько производных типа

$$p_i \equiv \frac{\partial y}{\partial x_i}; \quad (19.2)$$

б) является однозначно обратимым.

Условие б) требует, чтобы из трансформированной функции можно было однозначно восстановить первоначальную функцию (19.1). Другими словами, требуется, чтобы при преобразовании сохранялось математическое содержание (19.1) (или соответствующая физическая информация).

Рассмотрим эту задачу и ее решение на примере одной переменной. Тогда имеем исходную функцию

$$y = y(x). \quad (19.3)$$

Это уравнение представляет собой кривую в плоскости  $x, y$ , наклон которой для каждого значения  $x$  равен

$$p = \frac{dy}{dx} \equiv y'(x). \quad (19.4)$$

Можно было бы решить задачу, просто исключив  $x$  из уравнений (19.3) и (19.4). Тогда действительно получим  $y$  как функцию  $p$ :

$$y = y(p). \quad (19.5)$$

Но если захотим вновь получить из (19.5) начальную функцию (19.3), то видно, что эта задача решается неоднозначно и, таким образом, нарушается условие  $\beta$ .

Формально это основано на том, что выражение (19.5) является дифференциальным уравнением первого порядка,

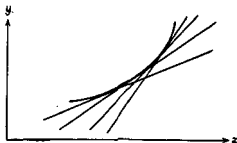


Рис. 12. Кривая как огибающая семейства ее касательных.

решение которого представляет собой семейство кривых в плоскости  $x, y$ . При переходе от (19.3) к (19.5) частично теряется математическое содержание (19.3). Решение задачи, удовлетворяющее условиям  $\alpha$  и  $\beta$ , основано на том, что кривую в плоскости  $x, y$ , с одной стороны, можно представить как геометрическое место точек  $(x, y)$ , удовлетворяющих уравнению (19.3), с другой — как огибающую семейства ее касательных.

Уравнение, соответствующее семейству касательных, математически эквивалентно уравнению (19.3). Если обозначить наклон касательной через  $p$ , соответствующий ей отрезок ординаты через  $\psi$ , то уравнение

$$\psi = \psi(p) \quad (19.6)$$

формально будет представлять собой решение задачи и каждому значению  $p$  будет соответствовать одно значение  $\psi$ . Так как именно (19.6) является семейством касательных к кривой (19.3), то  $p$  определяется по уравнению (19.4) и, таким образом, выполняется условие  $\alpha$ ; далее, выражения (19.3) и (19.6) по отношению друг к другу однозначно обратимы и, таким образом, выполняется также условие  $\beta$ . Остается еще выразить в явном виде функцию (19.6) из (19.3). Рассмотрим для этого касательную к кривой (19.3) в точке  $(x, y)$ , которая имеет наклон  $p$  и отсекает отрезок ординаты  $\psi$ . Тогда по определению

$$p = \frac{y - \psi}{x} \quad (19.7)$$

или

$$\psi = y - px. \quad (19.8)$$

Если теперь определить из уравнений (19.3), (19.4) и (19.8) величины  $x$  и  $y$ , то получим искомое соотношение между  $\psi$  и  $p$ . Легко понять, что из (19.6) при обращении процесса снова получается (19.3). Из условия (19.8) после дифференцирования и учета (19.4) получим

$$d\psi = -pdx - xdp + dy = -x dp \quad (19.9)$$

или

$$-x = \frac{d\psi}{dp} \quad (19.10)$$

Если из уравнений (19.6), (19.8) и (19.10) определить переменные  $\psi$  и  $p$ , то снова получим уравнение (19.3). Определение переменных возможно только тогда, когда  $p$  является функцией  $x$ . Разлагая (19.4) в ряд Тейлора

$$\Delta p = \frac{dp}{dx} \Delta x + \dots, \quad (19.11)$$

получим в качестве достаточного условия

$$\frac{dp}{dx} \neq 0 \quad (19.12)$$

или

$$\frac{d^2y}{dx^2} \neq 0; \quad \frac{d^2\psi}{dp^2} \neq 0. \quad (19.13)$$

Эти условия достаточны для большинства применений. Некоторые специальные случаи, в которых они не выполняются, требуют особого обсуждения.

Представим еще раз схематически описанный метод:

$$\left. \begin{aligned} y &= y(x), & \psi &= \psi(p), \\ p &= \frac{dy}{dx}, & -x &= \frac{d\psi}{dp}, \\ \psi &= -px + y, & y &= xp + \psi. \end{aligned} \right\} \quad (19.14)$$

Исключение  $x$  и  $y$  дает

$$\psi = \psi(p)$$

Исключение  $p$  и  $\psi$  дает

$$y = y(x)$$

Преобразования  $y(x) \rightleftharpoons \psi(p)$ , определенные с помощью приведенных уравнений, называются *преобразованиями Лежандра*.  $\psi(p)$  — результат преобразования Лежандра функции  $y(x)$ . Преобразования Лежандра являются частным случаем преобразований прикосновения. Они встречаются в классической механике при переходе от формулировок Лагранжа к формулировкам Гамильтона. Важными для нас являются следующие свойства.

Преобразования Лежандра однозначно и обратно превращают не каждую точку плоскости  $x, y$  в точку плоскости  $\psi, p$ , а каждую точку кривой  $y(x)$  в точку кривой  $\psi(p)$ .

Обобщение этого рассуждения на функцию (19.1)  $n$  независимых переменных требует перенесения рассмотрения с плоскости в  $(n+1)$ -мерное пространство, что, впрочем, не представляет трудностей. Не будем это приводить подробно, а дадим лишь формулы. Рассмотрим особенно важный для применения случай преобразования только поднабора  $(x_1, \dots, x_k)$  полного набора  $(x_1, \dots, x_n)$ . Геометрически это значит, что преобразование проводится в  $(k+1)$ -мерном подпространстве  $(n+1)$ -мерного пространства, причем, естественно, подпространство должно содержать координату  $y$ . При таком  $k$ -кратном преобразовании Лежандра переменные  $x_{k+1}, \dots, x_n$  следует рассматривать как параметры. В результате получаем схему, аналогичную (19.14):

$$\left. \begin{aligned}
 y &= y(x_1, \dots, x_k, \dots, x_n), \quad \psi = \psi(p_1, \dots, p_k, x_{k+1}, x_{k+2}, \dots, x_n), \\
 p_i &= \frac{\partial y}{\partial x_i}, \quad -x_i = \frac{\partial \psi}{\partial p_i} \quad (i \leq k), \\
 dy &= \sum_{i=1}^n p_i dx_i, \quad p_j = \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \quad (j > k), \\
 \psi_k &= y - \sum_{i=1}^k p_i x_i, \quad d\psi = - \sum_{i=1}^k x_i dp_i + \\
 &\quad + \sum_{j=k+1}^n p_j dx_j, \\
 y &= \psi + \sum_{i=1}^k x_i p_i.
 \end{aligned} \right\} (19.15)$$

Исключение  $y$  и  $x_1, \dots, x_k$  дает  
 Исключение  $\psi$  и  $p_1, \dots, p_k$  дает

$$\psi = \psi(p_1, \dots, p_k, x_{k+1}, \dots, x_n) \quad y = y(x_1, \dots, x_k, \dots, x_n).$$

В этом общем случае достаточным условием для существования преобразования будет

$$\frac{\partial(p_1, \dots, p_k)}{\partial(x_1, \dots, x_k)} = \left| \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} \right| \neq 0 \quad (i, j \leq k). \quad (19.16)$$

Определители Якоби  $p_i$  и  $x_i$  должны, следовательно, отличаться от нуля.

### б. Гомогенные функции и теорема Эйлера

#### Определение

Если функция

$$\varphi = \varphi(x_1, \dots, x_n) \quad (19.17)$$

удовлетворяет уравнению

$$\varphi(\alpha x_1, \dots, \alpha x_n) = \alpha^l \varphi(x_1, \dots, x_n), \quad (19.18)$$

где  $l$  — положительное целое число, то она называется гомогенной функцией  $l$ -й степени.

*Теорема Эйлера*

Для однородной функции  $l$ -й степени выполняется соотношение

$$l\varphi(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} x_i. \quad (19.19)$$

*Доказательство*

Если продифференцировать уравнение (19.18) по  $\alpha$ , то получим

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial (\alpha x_i)} \frac{\partial (\alpha x_i)}{\partial \alpha} = l\alpha^{l-1} \varphi(x_1, \dots, x_n). \quad (19.20)$$

Это соотношение должно выполняться для каждого значения  $\alpha$ . Если подставить  $\alpha = 1$ , то получим уравнение (19.19). В термодинамике имеют значения только однородные функции первой степени, где  $l = 1$ .

**§ 20. Фундаментальное уравнение. Экстенсивные и интенсивные параметры. Уравнения состояния. Уравнение Гиббса — Дюгема**

Рассмотрим теперь более подробно *фундаментальное уравнение Гиббса* (19.7). Ради простоты объем будем считать единственной рабочей координатой. Индексы фаз в данном случае не важны, и они будут опущены. Напишем фундаментальное уравнение в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (20.1)$$

или в интегральном виде

$$S = S(U, V, n_1, \dots, n_m). \quad (20.2)$$

Ранее уже было показано для условий равновесия и стабильности (§ 17 и 18), что эквивалентное изображение возможно с помощью внутренней энергии. Придадим соответствующую форму фундаментальному уравнению. Так как по определению (§ 10)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_1, \dots, n_m} > 0, \quad (20.3)$$

то энтропия при постоянстве остальных величин состояния представляет собой однозначную, непрерывную и дифференцируемую функцию внутренней энергии. Поэтому уравнение (20.2) можно однозначно решить относительно  $U$ , в результате чего получим

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_m) \quad (20.4)$$

или в дифференциальной форме

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \quad (20.5)$$

Это уравнение также называется *фундаментальным уравнением Гиббса*. Уравнение (20.1) называется *энтропийным выражением*, уравнение (20.5) — *энергетическим выражением*. В современной термодинамике в основном используют энергетическое выражение, в то время как энтропийное выражение имеет значение прежде всего для термодинамики необратимых процессов и статистической механики. В дальнейшем будем учитывать энтропийное выражение только при некоторых общих рассуждениях.

Переменные состояния в фундаментальном уравнении по своей конструкции распадаются на два класса. Для переменных первого класса характерно, что при составлении из двух частей ' и '' системы в целом (без штриха) выполняется соотношение

$$X'_i + X''_i = X_i. \quad (20.6)$$

Эти переменные состояния, к которым (что совершенно ясно) прежде всего относятся объем и число молей, называются *экстенсивными параметрами*.

Переменные второго класса, как подробно показано в § 15, можно определить через контактное равновесие таким образом, что при равновесии

$$P'_i = P''_i. \quad (20.7)$$

Эти переменные, примерами которых являются температура, давление и химический потенциал, называются *интенсивными параметрами*. Из выражений законов термодина-



мики следует [см. уравнения (8.8) и (10.26)], что внутренняя энергия и энтропия также являются экстенсивными параметрами. Теперь можно сформулировать важнейшие свойства фундаментального уравнения. Но прежде всего их надо сопоставить и затем дать некоторые разъяснения.

*Свойства фундаментального уравнения*

- а. Фундаментальное уравнение в энтропийном и энергетическом выражениях является функцией, зависящей только от экстенсивных параметров.
- б. Фундаментальное уравнение в энтропийном и энергетическом выражениях является однородной гомогенной функцией первой степени всех независимых переменных.
- в. Фундаментальное уравнение в энтропийном и энергетическом выражениях является *характеристической функцией*, т. е. оно содержит все термодинамические сведения о данной системе.
- г. Определение интенсивных параметров в энтропийном выражении имеет вид

$$P_i^* = \frac{\partial S}{\partial X_i} \quad (20.8)$$

и в энергетическом выражении

$$P_i = \frac{\partial U}{\partial X_i}. \quad (20.9)$$

- д. Каждый интенсивный параметр можно представить как функцию тех же независимых переменных, которые имеются в соответствующей форме фундаментального уравнения. Это уравнение, которое в общем виде записывается как

$$P_i = P_i(X_1, \dots, X_n), \quad (20.10)$$

называется *уравнением состояния*. Функция (20.10) является гомогенной функцией нулевой степени.

- е. Уравнения состояния не являются независимыми друг от друга, так как между интенсивными параметрами имеется дополнительное соотношение, дифференциальная форма которого называется *уравнением Гиббса — Дюгема*. В энтропийном выражении оно имеет вид

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{i=1}^m n_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0 \quad (20.11)$$

и в энергетическом выражении

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0. \quad (20.12)$$

#### Объяснения и доказательства

К пункту а. Это следствие вытекает из уравнений (20.1) и (20.5) в связи с законами термодинамики и определением экстенсивных параметров.

К пункту б. Если предположить, что в уравнении (20.6) части системы ' и '' равны, то следствие вытекает из а. и уравнения (19.18).

К пункту в. В этом высказывании содержатся следующие свойства:

а. Если фундаментальное уравнение известно для каждой гомогенной части системы, то можно полностью и в явном виде рассчитать термодинамическое равновесие всей системы подстановкой в (17.1) соответственно (17.2).

б. Из (18.1) — (18.6) получаются все данные о стабильности равновесия.

γ. Первые частные производные фундаментального уравнения дают интенсивные параметры. В частности, в энергетическом выражении

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, \dots, n_m} = T, \quad (20.13)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, \dots, n_m} = -P, \quad (20.14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \mu_i. \quad (20.15)$$

в. Вторые частные производные дают дальнейшие измеримые величины и на основе общего соотношения для полного дифференциала  $df$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (20.16)$$

уравнения, которые связывают эти величины между собой. Приведем пример только для энергетического выражения, так как вторые производные подробно обсудим в § 24 и 25. В соответствии с (20.5) и (20.13)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, n} \quad (20.17)$$

Эта величина представляет собой прирост температуры на единицу объема при квазистатически-адиабатическом расширении. Согласно (20.5) и (20.14),

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, n} \quad (20.18)$$

Величину, стоящую справа, можно также написать в виде  $T(\partial P/\partial Q)_V$ . Она означает повышение давления при подводе единицы количества теплоты при постоянном объеме.

Согласно (20.16),

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, n} = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, n} \quad (20.19)$$

Соотношения такого типа называют *соотношениями Максвелла*. Они будут подробно рассмотрены в § 24.

Существенно, что свойства характеристической функции присущи не энтропии и внутренней энергии как таковым, но только выбранному набору переменных в фундаментальном уравнении. Это хорошо видно на противоположном примере. Внутреннюю энергию можно представить как функцию переменных  $T, V, n$  (для однокомпонентной системы). Тогда получим

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V, T} dn. \quad (20.20)$$

Это уравнение вполне корректно и, согласно первому закону термодинамики,  $dU$  также в этом представлении является полным дифференциалом. Функция

$$U = U(T, V, n) \quad (20.21)$$

не является характеристической функцией. Из нее нельзя ни рассчитать термодинамическое равновесие, ни

получить дифференцированием интенсивные параметры  $P$  и  $\mu$ . В основе этого лежит тот факт, что в уравнении (20.21) энтропия определена не однозначно. Фактически сравнение с уравнением (20.13) показывает, что уравнение (20.21), если рассматривать его исходя из фундаментального уравнения, представляет собой дифференциальное уравнение первого порядка в частных производных, решение которого содержит произвольную функцию. Следовательно, из фундаментального уравнения (20.4) можно получить уравнение (20.21), но обратный процесс невозможен. Другими словами, это значит, что выражения (20.4) и (20.21) не эквивалентны и (20.21) содержит меньше информации, чем (20.4). Уравнение (20.20) в принципе уже знакомо из § 8. Как будет видно, оно имеет существенное значение и непосредственно дает определение *молярной теплоемкости при постоянном объеме*  $C_v$ . С учетом того, что  $u = U/n$ , получим

$$C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V, n} \quad (20.21a)$$

К пункту г. Экстенсивные параметры в энтропийном и энергетическом выражениях одинаковы, но как только энтропия и энергия поменяются ролями, то определение интенсивных параметров в явном виде, как видно из (20.1) и (20.5), для обоих выражений является различным. Большое преимущество энергетического выражения, которое объясняет его предпочтение в термодинамике, состоит в том, что в этом случае интенсивные параметры  $(T, -P, \mu_i)$  являются непосредственно измеримыми величинами, в то время как это не имеет места для интенсивных параметров в энтропийном выражении  $(1/T, P/T, -\mu_i/T)$ .

К пункту д. Для однокомпонентной системы уравнения состояния в явном виде в энтропийном выражении записываются следующим образом:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, V, n), \quad (20.22)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{P}{T}(U, V, n), \quad (20.23)$$

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu}{T}(U, V, n); \quad (20.24)$$

в энергетическом выражении

$$T = T(S, V, n), \quad (20.25)$$

$$P = P(S, V, n), \quad (20.26)$$

$$\mu = \mu(S, V, n). \quad (20.27)$$

В старой, но все еще часто применяемой терминологии уравнение

$$P = P(T, V, n) \quad (20.28)$$

называется *термическим уравнением состояния*, уравнение

$$U = U(T, V, n) \quad (20.29)$$

называется *калорическим уравнением состояния*. Сравнение с выражениями (20.22) и (20.23) показывает, что (20.28) и (20.29) относятся к энтропийному выражению и являются преобразованиями систематически более ясных уравнений (20.22) и (20.23). Термическое уравнение состояния идентично уравнению изотермы [уравнение (7.7)], введенному в § 7. В уравнении (20.28) нужно лишь заменить эмпирическую температуру на абсолютную.

То, что уравнение состояния является гомогенной функцией нулевой степени, следует из 6. с учетом определений (19.18) и (20.8) соответственно (20.9). Тогда

$$\frac{\partial(\alpha S)}{\partial(\alpha X_i)} = \frac{\partial S}{\partial X_i} = P_i^*, \quad (20.30)$$

соответственно

$$\frac{\partial(\alpha U)}{\partial(\alpha X_i)} = \frac{\partial U}{\partial X_i} = P_i, \quad (20.31)$$

поэтому

$$P_i(\alpha X_1, \dots, \alpha X_r) = P_i(X_1, \dots, X_r). \quad (20.32)$$

Отдельное уравнение состояния не полностью определяет термодинамические свойства системы. С другой стороны, знание всех уравнений состояния эквивалентно знанию фундаментального уравнения. Из свойства б. следует, что для однокомпонентной системы знание двух уравнений состояния полностью определяет термодинамические свойства системы. Если в уравнение (20.32) подставить ( $r = 3$ )  $\alpha = X_3^{-1}$ , то получим три уравнения состояния в виде

$$P_i = P_i \left( \frac{X_1}{X_2}, \frac{X_2}{X_3}, I \right). \quad (20.33)$$

Из этих трех уравнений можно исключить переменные  $X_1/X_2$  и  $X_2/X_3$ , что дает уравнение между тремя интенсивными параметрами  $P_i$ . Если даны два уравнения состояния, то из них можно рассчитать третий интенсивный параметр.

Переменные в уравнении (20.33) являются в энтропийном выражении *молярными величинами*

$$u = \frac{U}{n}; \quad v = \frac{V}{n}, \quad (20.34)$$

или *плотностями*

$$\frac{U}{V}; \quad \rho = \frac{n}{V}; \quad (20.35)$$

в энергетическом выражении *молярными величинами*

$$s = \frac{S}{n}; \quad v = \frac{V}{n}, \quad (20.36)$$

или *плотностями*

$$\frac{S}{V}; \quad \rho = \frac{n}{V}. \quad (20.37)$$

Молярные величины и плотности не зависят от размера системы, т. е. они не обладают свойствами экстенсивных параметров, определяемых по уравнению (20.6). Поэтому в литературе их часто называют интенсивными величинами состояния. Эта терминология ошибочна и ее следует избегать. Молярные величины и плотности именно не обладают фундаментальными свойствами интенсивных параметров, определяемых уравнением (20.7),

что видно на простейшем примере мольной плотности для равновесия жидкость — пар.

Приведенные рассуждения можно провести также в несколько другой форме. Согласно б. и (19.18), для фундаментального уравнения (20.4) для однокомпонентной системы можно записать

$$\alpha U = U(\alpha S, \alpha V, \alpha n). \quad (20.38)$$

Если подставить  $\alpha = 1/n$  и использовать определение (20.36), то получим

$$u = u(s, v, 1), \quad (20.39)$$

или в дифференциальной форме

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial v} dv. \quad (20.40)$$

Но, согласно (20.31),

$$\frac{\partial u}{\partial s} = \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial u}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial V} = -P. \quad (20.41)$$

Вместе с тем из (20.40) следует

$$du = T ds - P dv. \quad (20.42)$$

Уравнения (20.39) и (20.42) называются фундаментальными уравнениями, рассчитанными на одну моль. Если даны уравнения состояния для  $T$  и  $P$ , то подстановкой в (20.42) и интегрированием получают в явном виде фундаментальное уравнение, рассчитанное на одну моль. Соответствующие рассуждения справедливы также для энтропийного выражения.

К пункту е. Дополнительное соотношение между интенсивными параметрами, которое представляет собой следствие из б., можно дать в явном виде в дифференциальной форме. Из б. с использованием *теоремы Эйлера* и уравнений (20.13)—(20.15) следует, что фундаментальное уравнение (20.4) можно записать следующим образом:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^m \mu_i n_i. \quad (20.43)$$

Отсюда после дифференцирования получим

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i + \\ + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i. \quad (20.44)$$

Сравнение (20.44) с (20.5) дает

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0. \quad (20.45)$$

Это чрезвычайно важное соотношение называется *уравнением Гиббса — Дюгема*.

В энтропийном выражении уравнение Гиббса — Дюгема имеет вид

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{i=1}^m n_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0. \quad (20.46)$$

Вместо метода, описанного под рубрикой «К пункту д.», уравнение Гиббса — Дюгема может также служить для получения фундаментального уравнения из двух уравнений состояния. На примере идеального газа можно легко проверить применимость различных методов.

## § 21. Термодинамические потенциалы

Ранее было показано, что фундаментальное уравнение в энтропийном или энергетическом выражении содержит полную термодинамическую информацию о системе. Развитие этой информации в явном виде в рамках формализма, описанного в § 20, часто сталкивается с очень большими трудностями, потому что в фундаментальном уравнении в качестве независимых переменных используются только экстенсивные параметры. Но экстенсивные параметры очень трудно непосредственно измерять и контролировать, а чаще всего это вообще невозможно сделать. Так, не существует прибора, при помощи которого можно непосредственно измерить энтропию, и нет приспособления, при помощи которого можно было бы поддерживать ее постоянной; для конденсированной фазы практически невозможно поддер-



живать постоянным объем и т. д. С другой стороны, как уже было упомянуто, в энергетическом выражении интенсивные параметры являются непосредственно измеряемыми величинами, которые можно легко контролировать экспериментально. Это основано на том, что интенсивные параметры определяют при помощи контактного равновесия. Поэтому возникает проблема расширения формального аппарата термодинамики, которую можно сформулировать следующим образом.

Фундаментальное уравнение должно быть преобразовано таким образом, чтобы один или несколько интенсивных параметров были введены в качестве независимых переменных и при этом сохранялась полная информация фундаментального уравнения.

Последнее требование говорит о том, что трансформируемая функция должна так же обладать свойствами характеристической функции. Сразу видно, что это является постановкой задачи, приведенной в § 19, и что проблема может быть решена при помощи *преобразований Лежандра* фундаментального уравнения.

Чтобы это формальное развитие по возможности было более наглядным, будем в дальнейшем применять использованные ранее *обобщенные величины состояния*  $X_1$  и  $P_1$ . Преимущество такого способа написания заключено в том, что для многих термодинамических соотношений существенным является только различие между экстенсивными и интенсивными параметрами. Поэтому этим путем можно свести многочисленные однотипные соотношения в одно уравнение. Но нельзя не заметить, что энергия и энтропия наряду с общими свойствами экстенсивных параметров обладают еще индивидуальными свойствами, вытекающими из законов термодинамики. Если это понадобится, будем записывать энергию в явном виде в энтропийном выражении и энтропию в энергетическом выражении. Аналогичным образом химические потенциалы среди интенсивных параметров занимают особое положение, которое становится понятным из способа их введения (§ 15). В то время как именно определения  $T$  и  $P$  не содержат произвольных констант, химические потенциалы, как видно из уравнения (21.40), можно определить с точностью до члена  $a + b \cdot T$ , где  $a$  и  $b$  — произвольные константы.

Преобразование Лежандра можно применять как к энтропийному выражению, так и к энергетическому выражению фундаментального уравнения, что приводит к двум рядам характеристических функций. В этом параграфе ограничимся рассмотрением энергетического выражения, которое в рамках термодинамики имеет несравненно большее значение.

Фундаментальное уравнение в обобщенных величинах состояния имеет вид

$$U = U(X_1, \dots, X_r) \quad (r \geq m + 2). \quad (21.1)$$

Интенсивными параметрами являются

$$P_i = \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{X_j} \quad (j \neq i). \quad (21.2)$$

Величины  $X_i$  и  $P_i$ , связанные между собой уравнением (21.2), называются *сопряженными параметрами*. В дифференциальной форме фундаментальное уравнение имеет вид

$$dU = \sum_{i=1}^r P_i dX_i. \quad (21.3)$$

Результаты преобразования Лежандра фундаментального уравнения в энергетическом выражении называют *термодинамическими потенциалами*. Поэтому общее определение термодинамических потенциалов записывается

$$\Psi_k = U - \sum_{i=1}^k P_i X_i. \quad (21.4)$$

Условием, достаточным для существования такого преобразования, будет

$$|U_{ij}| \equiv \frac{\partial(P_1, \dots, P_k)}{\partial(X_1, \dots, X_k)} \neq 0. \quad (21.5)$$

Дифференцированием (21.4) с использованием (21.3) получим

$$d\Psi_k = - \sum_{i=1}^k X_i dP_i + \sum_{j=k+1}^r P_j dX_j. \quad (21.6)$$

При  $k < r$  все термодинамические потенциалы по их определению являются характеристическими функциями. Они являются однородными функциями первой степени экстенсивных параметров. Уравнение (20.43) в обобщенных параметрах имеет вид

$$U = \sum_{i=1}^r P_i X_i. \quad (21.7)$$

Подстановка в (21.4) дает

$$\Psi_k = \sum_{j=k+1}^r P_j X_j, \quad (21.8)$$

откуда, согласно теореме Эйлера, следует утверждение о однородности термодинамических потенциалов. Частные производные термодинамического потенциала по интенсивным параметрам  $P_i$  дают (с отрицательным знаком) сопряженные экстенсивные параметры  $X_i$ . Следовательно, имеем

$$\frac{\partial \Psi_k}{\partial P_i} = -X_i. \quad (21.9)$$

Частные производные по экстенсивным параметрам  $X_j$  дают, как и для фундаментального уравнения, сопряженные интенсивные параметры  $P_j$ . Следовательно, имеем

$$\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_j} = P_j. \quad (21.10)$$

Особое место представляет случай  $k = r$ . Из уравнений (21.4) и (21.7) получаем

$$\Psi_r = \sum_{i=1}^r P_i X_i - \sum_{i=1}^r P_i X_i = 0 \quad (21.11)$$

и, согласно (21.6),

$$d\Psi_r = \sum_{i=1}^r X_i dP_i = 0. \quad (21.12)$$

Это не что иное, как уравнение Гиббса—Дюгема в обобщенных величинах состояния. Вначале поражает тот факт,

что полный ( $r$ -кратный) результат преобразования Лежандра фундаментального уравнения, т. е. термодинамический потенциал  $\Psi_r$ , равен нулю. Однако, как показывает вывод, этот факт математически основан на том, что фундаментальное уравнение является гомогенной функцией первой степени. Физически это объясняется тем, что для определения системы необходим по крайней мере один экстенсивный параметр.

Рассмотрим теперь важный для термодинамики специальный случай уравнения (21.4), причем будем вновь использовать запись величин состояния в явном виде\*

Термодинамический потенциал

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_m) \quad (21.13)$$

является фундаментальным уравнением в энергетическом выражении, которое подробно было рассмотрено в § 20. В дальнейшем мы будем использовать эту функцию для некоторых общих рассуждений. Однако для обсуждения специальных проблем вместе с экспериментальными данными эта функция по причинам, упомянутым в начале параграфа, нецелесообразна.

Термодинамический потенциал

$$H = H(S, P, n_1, \dots, n_m) \quad (21.14)$$

называется *энтальпией* или *теплосодержанием*.

Уравнение (21.4) в этом случае имеет вид

$$H = U + PV, \quad (21.15)$$

а уравнение (21.6)

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \quad (21.16)$$

Частные производные записываются следующим образом:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n} = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n} = V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \mu_i. \quad (21.17)$$

Обсудим кратко *физическое значение энтальпии*. Естественно, что каждая наглядная физическая интерпретация

\* Символы для энтропии и важнейших термодинамических потенциалов установлены международным соглашением.

выхватывает только один определенный аспект и не представляет собой полного содержания термодинамического потенциала. Поэтому такое толкование нельзя отождествлять с самой функцией.

Напомним о двух результатах, которые были подробно обсуждены в гл. I. Если обозначить обратимую работу, совершаемую системой, через  $W^* = -W$ , то получим

$$-(dU)_{S, n} = dW^*. \quad (21.18)$$

Работа, произведенная закрытой системой при постоянной энтропии, т. е. квазистатически-адиабатическим путем, равна уменьшению внутренней энергии. С другой стороны,

$$(dU)_{V, n} = TdS = dQ. \quad (21.19)$$

Теплота, подводимая к закрытой системе при постоянном объеме, равна увеличению внутренней энергии.

Чтобы получить аналогичные следствия об энтальпии, представим систему, соединенную с резервуаром, поддерживающим постоянное давление. При этих условиях может быть совершена работа расширения, но она служит лишь для поддержания постоянного давления и не может быть отдана наружу. Если поэтому хотят выполнить условие, аналогичное (21.18), то необходимо принять по крайней мере еще одну рабочую координату. Сделаем такое предположение, которое ради простоты введем не в общем виде, и предположим далее адиабатическую изоляцию системы и резервуара (индекс  $R$ ). Обратная работа, совершенная системой и резервуаром, согласно (21.18), равна

$$dW^* = -d(U + U_R). \quad (21.20)$$

Но так как в резервуаре и в системе давление постоянно и одинаково, то

$$-dU_R = PdV_R = -PdV = -d(PV). \quad (21.21)$$

Из (21.15), (21.20) и (21.21) следует

$$-(dH)_{S, P, n} = dW^*. \quad (21.22)$$

Работа, совершенная закрытой системой в обратимом процессе при постоянной энтропии и постоянном давлении, равна уменьшению энтальпии.

По аналогии с (21.19) имеем

$$(dH)_{P, n} = dQ. \quad (21.23)$$

Теплота, подведенная к закрытой системе при постоянном давлении, равна увеличению энтальпии. Так как *тепловые эффекты* различных процессов (процессы смешения, химические реакции) измерены в большинстве случаев при постоянном давлении, то из равенства (21.23) непосредственно следует значение энтальпии для теоретической интерпретации таких измерений.

Значительную роль играет энтальпия в теории *эффекта Джоуля — Томсона*, поскольку этот процесс протекает при постоянной энтальпии. Теория этого эффекта будет приведена лишь в § 24, так как для этого необходимы еще некоторые формальные вспомогательные средства.

Применение энтальпии как термодинамического потенциала затрудняется тем, что она содержит в качестве независимой переменной энтропию как функцию состояния. Энтальпию можно представить как функцию каждого полного набора переменных состояния, но тогда она больше не является термодинамическим потенциалом. Особое значение имеет представление, аналогичное (20.20) и (20.21):

$$H = H(T, P, n_1, \dots, n_m) \quad (21.24)$$

вместе с

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i. \quad (21.25)$$

Причина предпочтения этого представления будет разъяснена в § 24. Заметим здесь, что выражение (21.25) непосредственно дает определение *молярной теплоемкости при постоянном давлении*  $C_p$ . Учитывая, что  $h = H/n$  для однокомпонентной системы и используя (21.23), получаем

$$C_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p, n} \quad (21.26)$$

Производная  $(\partial H / \partial n_i)_{T, p, n_j}$ , однако, не является химическим потенциалом.

Термодинамический потенциал

$$F = F(T, V, n_1, \dots, n_m) \quad (21.27)$$

называется *свободной энергией Гельмгольца*.

Уравнение (21.4) тогда запишется следующим образом:

$$F = U - TS, \quad (21.28)$$

а уравнение (21.6)

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \quad (21.29)$$

Частные производные равны:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n} = -S; \quad \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n} = -P; \quad \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \mu_i. \quad (21.30)$$

При определенных условиях можно дать наглядное толкование свободной энергии Гельмгольца. Рассмотрим систему в термическом равновесии с резервуаром (термостат), который поддерживает температуру постоянной. Пусть система и термостат вместе будут адиабатически изолированы. Диатермическая перегородка между системой и резервуаром предполагается неподвижной, так что в этом случае резервуар сам по себе не совершает работы. Работа, произведенная системой в обратимом процессе, согласно условию (21.18), равна

$$dW^* = -d(U + U_R). \quad (21.31)$$

Так как резервуар не производит никакой работы, то уменьшение его внутренней энергии обусловлено только за счет перехода теплоты, необходимой для поддержания постоянной температуры. Поэтому вследствие  $T = \text{const}$

$$-dU_R = -dQ_R = dQ = TdS = d(TS). \quad (21.32)$$

Из выражений (21.28), (21.32) следует

$$-(dF)_{T, n} = dW^*. \quad (21.33)$$

Работа, совершенная закрытой системой в изотермическом обратном процессе, равна уменьшению свободной энергии Гельмгольца. По этой причине применяют ведущие к недоразумениям термины «функция работы» и «максимальная работа» (для  $-F$ ), так же как используемый часто в американской литературе символ  $A$ .

Свободная энергия Гельмгольца как термодинамический потенциал весьма полезна в тех случаях, когда объем легко можно контролировать (в основном для газовой фазы). В этой связи представляет интерес то, что второе из уравнений (21.30) представляет собой ранее упоминавшееся термическое уравнение состояния (20.28). В старой литературе свободную энергию Гельмгольца многократно привлекали для рассмотрения конденсированных фаз. Объясняется это тем, что вначале интересовались зависимостью от температуры  $n$ , принимая во внимание очень слабую зависимость от давления (в области давлений, доступных для обычных методов измерения), пренебрегали различием между постоянным объемом и постоянным давлением. Современное значение свободной энергии Гельмгольца основано прежде всего на том, что этот термодинамический потенциал особенно подходит для расчетов методом статистической термодинамики.

Термодинамический потенциал

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_m) \quad (21.34)$$

называется *свободной энергией Гиббса*.

Уравнение (21.4) запишется следующим образом:

$$G = U - TS + PV = H - TS = F + PV, \quad (21.35)$$

а уравнение (21.6)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \quad (21.36)$$

Частные производные равны

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \mu_i. \quad (21.37)$$

Наглядную интерпретацию можно провести аналогичным путем, как и в предыдущих случаях. Рассмотрим систему,



соединенную с двумя резервуарами  $R$  и  $R'$ , один из которых поддерживается при постоянной температуре (термостат), другой при постоянном давлении (маностат). Как и в случае энтальпии, здесь необходимо рассмотреть дополнительные рабочие координаты. Работа, совершенная системой обратимым путем, равна

$$dW^* = -d(U + U_R + U_{R'}). \quad (21.38)$$

Однако  $dU_R$  теперь дается уравнением (21.32),  $dU_{R'}$  — уравнением (21.21). Используя (21.35), получим

$$-(dG)_{T, p, n} = dW^*. \quad (21.39)$$

Работа закрытой системы в обратимом изобарно-изотермическом процессе равна убыли свободной энергии Гиббса.

Среди термодинамических потенциалов свободная энергия Гиббса находит самое широкое применение. Особое положение ее объясняется тем, что здесь экстенсивными параметрами являются только числа молей, которые сравнительно легко измерить и контролировать. Отсюда следует, что свободную энергию Гиббса можно полностью сконструировать из числа молей и также хорошо поддающихся измерению химических потенциалов. Уравнение (21.8) в этом случае имеет вид

$$G = \sum_{i=1}^m \mu_i n_i. \quad (21.40)$$

Это уравнение показывает, что для однокомпонентной системы химические потенциалы равны мольной свободной энергии Гиббса. Это совпадение не должно вводить в заблуждение, так как фактически химические потенциалы имеют более общее значение.

Термодинамический потенциал

$$\Omega = \Omega(T, V, p_1, \dots, p_m) \quad (21.41)$$

обычно называют *большим потенциалом*, однако ни название, ни символ его однозначно еще не установлены. Уравнение (21.4) запишется

$$\Omega = U - TS - \sum_{i=1}^m \mu_i n_i, \quad (21.42)$$

а уравнение (21.6)

$$d\Omega = -SdT - PdV - \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i. \quad (21.43)$$

Частные производные равны

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -S; \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -P; \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}\right)_{T, V, \mu_j} = -n_i. \quad (21.44)$$

Из уравнений (21.28), (21.35), (21.40) и (21.42) находим

$$\Omega = -PV. \quad (21.45)$$

Поэтому вместо большого потенциала часто применяют величину  $PV$ .

В обычной термодинамике большой потенциал почти не используют, но он часто применяется в статистической термодинамике, так как его можно рассчитать при помощи большого канонического ансамбля. Отсюда и происходит его название.