# Лекція №4 Співвідношення калібрування і співвідношення взаємності

**49**. Викладемо ще раз набір аксіом, що є основою термодинаміки. Їх практичний зміст зводиться до наступних постулатів:

а) Нульовий закон постулює існування функції стану – температури.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (0) |

б) Перший закон постулює існування функції стану – внутрішньої енергії.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

По суті це закон збереження енергії.

в) Другий закон постулює існування функції стану – ентропії:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Другий закон доповнюється законом невід’ємності зміни ентропії в ізольованих системах та нерівністю Клаузіуса

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Окрім цих постулатів існує ще третій, який не вводить ніяких функцій стану і до якого ми повернемося пізніше.

**50**. Об’єднуючи перший і другий закони, отримуємо основне рівняння термодинаміки:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (4) |

де  в загальному випадку. Якщо речовина ізотропна і однорідна, і виконувана нею робота супроводжується лише змінами об’єму, то

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4.а) |

Наслідком того, що функція *U* є функцією стану є те, що приріст внутрішньої енергії *dU* – повний диференціал. Це в свою черго означає, що змішані другі похідні дорівнюють одна одній:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Це співвідношення – один із прикладів співвідношень взаємності, які є зрештою наслідком того, що *T, U* i *S* – функції стану. Співвідношення (5) може бути записане з допомогою *якобіанів* або *визначників Якобі*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5.а) |

За умови,  отримуємо співвідношення калібрування

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Нерівність нулю (чи нескінченності) якобіана (6) означає, що між парами змінних (*T,S*) та (*P,V*) існує взаємно однозначне співвідношення. Геометрична суть якобіана полягає в тому, що його модуль дає коефіцієнт зміни елементарної площі при переході від (*T,S*) до (*P,V*) площини. Звичайно, це справедливо для будь-яких пар незалежних змінних. Наприклад, елементарні площі в змінних (*х,у*) і (*r*,ϕ) позв’язані відношенням (див. рис.)

|  |  |
| --- | --- |
|  | (А) |

З іншого боку якобіан дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (В) |

Порівнюючи (А) і (В), знайдемо, що коефіцієнт пропорційності між площами *r* – дійсно рівний модулю якобіана. Така геометрична інтерпретація якобіана дозволяє розкрити глибинну суть співвідношення калібрування (6). Площа, що описується замкнутим циклом, на індикаторній діаграмі (*P,V*) дорівнює площі, що описується замкнутим циклом на діаграмі (*T,S*). Це твердження є геометричною інтерпретацією (4а), застосованому до замкнутих циклів.[[1]](#footnote-1) Безумовно співвідношення калібрування (6) може бути узагальнено і на інші термодинамічні змінні

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6.а) |

Геометрична інтерпретація кількості тепла на діаграмі (*T,S*) аналогічна для роботи на індикаторній діаграмі. Зважаючи на цю схожість, Гібс запропонував називати ентропію термодинамічною координатою, а температуру – термодинамічною силою. З практичної точки зору розгляд діаграми (*T,S*) іноді значно зручніший, ніж (*P,V*). Наприклад, незалежність ККД машини Карно від природи речовини проявляється в тому, що ККД на діаграмі (*T,S*) є відношенням площ ABCD та AB і, природно, від природи речовини не залежить.

**51**. Із загальних властивостей якобіана із (50.6) випливає, що

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

тобто існує довільність у виборі температурної і ентропійної шкал. Якщо температурну шкалу розтягнути в *k* разів, то ентропійна шкала повинна бути стисненою в стільки ж. Із того, що незалежно від шкал кількість теплоти в термодинамічному процесі повинна бути однаковою, ця властивість стає практично очевидною

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Із (2) також випливає, що ентропія визначається з точністю до константи:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

**53**. Тепер ми можемо узагальнити поняття термодинамічних коефіцієнтів, як величин

|  |  |
| --- | --- |
| де λ,μ,ν − одна із величин *P,V,T,S*. | (1) |

Три з них пов’язані з ізотермічними і ще три з адіабатичними коефіцієнтами розширення (α*T*,α*S*), тиску (β*T*,β*S*) і стиснення (γ*T*,γ*S*). Похідні *S* по *T* характеризують теплоємності:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (2) |

Похідні *S* по *P* вказують на необхідну кількість тепла, яке потрібно підвести до речовини, щоб залишились незмінними її об’єм чи температура під дією навантаження

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (3) |

В свою чергу, похідні *S* по *V* визначають кількість теплоти, яку потрібно підвести до речовини, щоб тиск чи температура залишалися незмінними при її деформації

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (4) |

Складемо таблицю коефіцієнтів так, щоб перший рядок не мав коефіцієнтів *S*, другий – *P*, третій – *V*, четвертий – *T*:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Із 12 коефіцієнтів тільки три є незалежні. Дійсно, добуток коефіцієнтів в рядку дорівнює 1. Фактично, це наслідок того, що *T* та *S* – функції стану і, отже, існують співвідношення типу  і  Переконаємося, що добуток двох будь-яких похідних, взятих при певній постійній величині, дорівнює третьому коефіцієнту:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (6) |

Співвідношення першого типу і типу (6) зменшують кількість незалежних коефіцієнтів до 4, а співвідношеннzі калібрування залишає всього три незалежних коефіцієнти. Інші три коефіцієнти знаходять з експерименту або з використанням методів статистичної фізики.

**54.** Якщо говорити про експериментальну сторону питання, то легко виміряти наступні коефіцієнти:

|  |  |
| --- | --- |
| ; ; | (7) |

Інші коефіцієнти можуть бути виражені через (53.7) з використання техніки якобіанів[[2]](#footnote-2). Для цього виключаємо ентропію із співвідношень з допомогою калібрування (50.6), або ж відповідний якобіан виражається через теплоємності:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (8) |

З урахуванням (8) і зроблених зауважень, отримаємо:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (9) |
|  | (10) |
|  | (11) |
| ; | (12) |

Співвідношення (9)(12) отримали назву «*співвідношення взаємності» або «співвідношення Максвела»*. Їх важливість полягає в тому, що вони пов’язують величини, які неможливо або складно виміряти безпосередньо в експерименті. Зауважимо, що у подібний спосіб коефіцієнт α можуть бути виражені через γ і β:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (13) |

а теплоємність *C*p пов’язана з *C*V співвідношенням (38.11). Подібним чином можна знайти і інші коефіцієнти чи виразити коефіцієнти в (9)(12) через інші величини. Наприклад:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (14) |
|  | (15) |

**55**. Отримані формули можна експериментально перевірити. Особливу інтерес становлять перевірка співвідношень, при виведенні яких використовується співвідношення калібрування (52.6), що є наслідком другого принципу. Один із подібних експериментів був проведений Джоулем і полягав у вивченні зміни температури адіабатично стискуваних рідин. Як випливає із (54.15) при адіабатичному стисненні рідини на *dP* її температура міняється на *dT*, що дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (1) |

Всі величини в (1) доступні експериментальній перевірці а, отже, (1) є прекрасною ілюстрацією застосовності другого закону. Джоуль працював з риб’ячим жиром і водою і отримав доволі задовільне збіг експериментальних результатів із теоретичними. Так, в експериментах по стисненню води він встановив

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ΔP, бар | *T*0, | Δ*T*експ. | Δ*T*розрах. |
| 25,9 | 1,20 | −0,0083 | −0,0071 |
| 25,9 | 5,00 | 0,0044 | 0,0027 |
| 25,9 | 11,69 | 0,0205 | 0,0197 |

Показово, що експериментально було встановлено зменшення температури при адіабатичному стисканні рідини при T<4oC, що безумовно пов’язано з від’ємним значенням α при цих температурах. Без другого закону передбачити результати цих експериментів неможливо. Зрозуміло, що завдяки роботі, виконаній над рідиною, її внутрішня енергія зросте, проте як це вплине на температуру, *апріорі* сказати неможливо, оскільки невідома залежність внутрішньої енергії від об’єму. Подібні досліди були проведені Хагою по розтягненню дротів. Для розрахунків скористаємося формулою

|  |  |
| --- | --- |
| . | (2) |

де  - теплоємність, віднесена до одиниці довжини, а F – сила, прикладена до дротини. В дослідах зі сталлю і германським сріблом (мельхіором) було знайдено вражаючий збіг між експериментальними результатами з теорією. Окрім цього, було знайдено механічний еквівалент теплоти, що дорівнює 4,295 і 4,200 відповідно ( вимірювалось в калоріях, а сили – звичайно, в механічних одиницях. Цікаво, що не особливо сильно розтягнута гума має від’ємний коефіцієнт теплового розширення. Тоді можна стверджувати, що при адіабатичному розтягненні вона нагріється, що легко виявляється на досліді простим дотиком губ.

**56**. Ефект зміни температури при адіабатичному стисненні (розширенні) речовини широко використовується для отримання низьких температур і зрідження газів. В 1908 р. Каммерлінгу Онесу вдалося зрідити гелій – один із так званих «вічних газів». Для цього використовувався ефект Джоуля-Томсона. Методом якобіанів можна довести, що коефіцієнт диферінціального ефекту Джоуля-Томсона становить:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (1) |

і який для реальних газів ΔТ≠0.

Але більш ефективним виявився метод зрідження гелію, запропонований Капіцею, в якому попередньо ізотермічно стиснутий газ адіабатично розширявся, при цьому в силу (54.14) охолоджувався. Очевидно, що метод адіабатичного розширення можна застосовувати для будь-якого газу ( в тому числі і ідеального). На сьогодня він широко використовується для отримання низьких температур і для зрідження газів.

# Лекція №5 Метод термодинамічних потенціалів

**57**. В термодинаміці розрізняють два методи: *метод циклів* і *метод термодинамічних потенціалів* або *метод характеристичних функцій*. Перший метод вже використовувався раніше при виведенні деяких співвідношень. В методі послідовно обраховується:

а) тепло, отримане системою в круговому процесі;

б) робота, виконана системою в циклі (вона або знаходиться з використанням геометричних міркувань або в подальшому використовується сам факт її існування);

в) обраховується ККД циклу і зрівнюється з теоретичним.

Цей метод принципово може бути застосований до будь-якої задачі, але має один недолік – для установлення тої чи іншої закономірності кожен раз потрібно *ad hoc* підбирати цикл: успішність вирішення залежить від вибору необхідного циклу, сам же вибір нічим не обумовлений.

Вихідним в методі термодинамічних потенціалів є основне рівняння термодинаміки

|  |  |
| --- | --- |
| . | (1) |

яке дозволяє ввести різні функції стану, адекватні відповідним умовам – термодинамічні потенціали. Для визначеності розглянемо систему з параметрами T, P, V:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Рівняння (2) пов’язує п’ять функцій стану, дві з яких повністю визначають стан простої системи. Для знаходження інших можна скористатися термічним і калоричним рівняннями стану:  і . Але при належному виборі незалежних змінних за певних умов можна використовувати лише одне додаткове рівняння замість рівнянь стану. Запишемо (2) в вигляді

|  |  |
| --- | --- |
| . | (3) |

і обираючи як незалежні змінні S і V, переконаємося, що достатньо знати U як функцію ентропії і об’єму *U*=*U*(*S*,*V*). В силу того, що приріст внутрішньої енегргії *dU* є повний диференціал, диференціюванням *U* знайдемо *Т* і *P*:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (4) |

Повторне диференціювання дозволяє знайти термодинамічні коефіцієнти:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (5) |

а змішані похідні, рівність яких випливає з того, що *dU* є повний диференціал, дають нам одне із співвідношень Максвела (54.10):

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (6) |

Функцію називають *термодинамічним потенціалом*, а змінні V i S *натуральними або природними змінними*. Пов’язано це з тим, що подібно до сил в механіці узагальнені сили P і T визначаються диференціюванням по узагальнени координатам. Внутрішню енергію також називають *адіабатним потенціалом*, оскільки робота зовнішніх сил дорівнює із зворотним знаком зміні внутрішньої енергії в адіабатичних процесах. Внутрішня енергія, визначена в змінних S і V, є *характеристичною функцією*, оскільки всі інші функції стану визначаються диференціюванням її по S і V.

**58**. Раніше ми вже зустрічалися із ще одною функцією стану – ентальпією, яка також є характеристичною функцією. Продиференціювавши Н, знайдемо:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (1) |

Звідси випливає, що *H*=*H*(*S*,*P*), виражена в природних змінних *S*,*P* дає:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (2) |
| ; | (3) |
|  | (4) |

Фізичну суть ентальпії можна прояснити, уявивши циліндр з поршнем, наповнений газом. Будемо розглядати тиск як зовнішні параметр і розглянемо розширену систему: тіло і поршень з вантажем. Енергія такої системи дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5) |

де *PhS*=*PV* − потенціальна енергія поршня з вантажем. Тобто ентальпія дорівнює енергії розширеної системи, і при адіабатичних процесах робота зовнішніх сил дорівнює, відповідно, зменшенню ентальпії системи з оберненим знаком. Дійсно

|  |  |
| --- | --- |
| , | (6) |

Звідси робота зовнішніх сил дорівнює *VdP*. Якщо на систему діють ще й немеханічні сили, то в адіабатично-ізобарних процесах зменшення ентальпії дорівнює роботі системи проти немеханічних сил. Дійсно

|  |  |
| --- | --- |
| , | (7) |
| при S, P – const | (8) |

**59**. Якщо ми перетворимо (57.2) так, щоб диференціалами до нього входили *dT* i *dV*, то отримаємо ( віднімаючи зліва і справа диференціал *d*(*TS*)):

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

Введемо *F=U−TS*. Тоді з (1) випливає

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |

Згідно з логікою попередніх викладок *F* – це термодинамічний потенціал в натуральних змінних *V* i *T*. Його називають *вільною енергією Гельмгольца*. Її зменшення в ізотермічних процесах дорівнює роботі системи, оскільки при *T*=const із (2) випливає:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

Отже,

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (4) |
| ; | (5) |
|  | (6) |

Добуток *TS* натомість називають *зв'язаною енергією* – енергією, недоступною при виконанні роботи в ізотермічному процесі.

**60.** Для знаходження характеристичної функції в натуральних змінних *Т* і *Р*, додамо до лівої і правої частини (59.2) диференціал *d*(*PV*):

|  |  |
| --- | --- |
| . | (1) |

Величина *G=U−TS+PV* називається *вільною енергією Гібса* або, по аналогії з ентальпією, *вільною ентальпією*, оскільки вона відрізняється від останньої на величину зв'язаної енергії *TS*. Зменшення енергії Гібса при ізотермічних процесах дорівнює роботі розширеної системи:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (2) |

рівно як і ентальпії в адіабатичних процесах. Так само, якщо на систему діють немеханічні сили, то при ізотермічно-ізобарних процесах зменшення потенціалу Гібса дорівнює роботі немеханічних сил:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

насамкінець, виконуючи звичайну процедуру:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (5) |
| ; | (6) |
| . | (7) |

**61**. Зауважимо, що будь-яка з наведених функцій стану *U, H, F, G* може бути виражена через будь-які інші змінні. Але в такому випадку ці функції втрачають властивість характеристичності. Зокрема, внутрішню енергію часто зручно виразити через *V* i *T*, але в такому випадку вони не будуть характеристичними функціями: . Наприклад, калоричне рівняння стану для ідеального газу *U*=*C*V*T*+*U*0 не дозволяє нам знайти Р як .

**62**. Очевидно, що для складних систем можна створити інші характеристичні функції. Як правило, вони не мають свого імені. Але диференціали всіх характеристичних функцій виражені через диферінціали природних змінних можуть бути подані у *Пфафовій формі*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

*Перетвореннями Лежандра*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |

можна змінити набір природних змінних:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

Таким чином, щоб замінити одну природну змінну на іншу (наприклад, *х* на *Х*), потрібно від лівої і правої частини відняти диференціал від добутку цих змінних. Тобто, якщо , то послідовними перетвореннями Лежандра можна отримати весь набір термодинамічних потенціалів.

Для запам’ятовувуання виразу повних диференціалів від термодинамічних функцій зручною є мнемонічна діаграма, запропонована Максом Борном. «Сонце (Sun)» світить на дерева (tree). Вода тече з піку (Peak) в долину (Valley). Букви, що означають потенціали, розставлені за годинниковою стрілкою в порядку англійського алфавіту *E(U), F, G, H*. Тоді букви, сусідні з ними, будуть натуральними змінними, а букви напроти них – спряженими, при цьому стрілка вказує на необхідність поставити знак «мінус» перед їх добутком.

**63**. Очевидно, що термодинамічні потенціали пов’язані один з одним, при цьому *H* і *G* отримуються із *U* і *F* простим додаванням PV. Внутрішня енергія *U* пов’язана із *F* таким же диференціальним співвідношенням як *H* і *G*. Із *F=U−TS* та, враховуючи (59.4), знайдемо

|  |  |
| --- | --- |
| . | (1) |

Із відношення *G=Н−TS* отримаємо

|  |  |
| --- | --- |
| . | (2) |

Рівняння (1,2) називають *рівняннями Гібса-Гельмгольца*. Інтегруючи їх, знаючи *U* i *Н*, можна знайти *F* i *G*, відповідно. Таким чином, якщо відомий хоча б один потенціал, то по ньому можна знайти всі інші, а також найти всі калоричні і термічні властивості системи і її поведінку в різноманітних умовах, використовуючи співвідношення взаємності. Самі ж вирази для термодинамічних потенціалів знаходяться або експериментально, або з використанням статистичної фізики.

**64**. Досі ми обмежувалися вивченням ізольованих систем. Але існують системи, кількість часттинок в яких міняється в результаті рівноважних процесів. До таких систем відносяться системи, в яких проходять хімічні реакції, фазові перетворення, а також теплове випромінювання, оскільки кількість квантів поглинутого і випроміненого випромінювання в рівновазі, є різною залежно від температури тіл, що знаходяться в рівновазі з випромінюванням. Очевидно, що зміна кількості частинок в системі повинна змінювати внутрішню енергію системи, не залежно від того, чи виконує вона роботу і чи обмінюється теплом з навколишнім середовищем. Це враховується додаванням до *dU* відповідного внеску, зумовленого зміною кількості речовини:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

де *μі* − *хімічний потенціал* частинок. Згідно (1) отримаємо також з урахуванням (58.1), (59.2), (60.1):

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |
| , | (3) |
| . | (4) |

Звідси випливає, що

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5) |

Зауважимо, що *μі* виражається через різні змінні залежно від того, диференціюванням якого із потенціалів по кількості частинок він отримується.

Всі термодинамічні потенціали є екстенсивними величинами. З точки зару математики це означає, що вони є однорідними функціями першого порядку відносно екстенсивних змінних:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (6) |

Порівнюючи останні вирази в (5) і (6), отримаємо

|  |  |
| --- | --- |
| , | (7) |

тобто *хімічний потенціал – це енергія Гібса, віднесена до одної частинки*.

Якщо речовина є сумішшу речовин, то в силу адитивності енергії Гібса отримаємо

|  |  |
| --- | --- |
| . | (8) |

Оскільки  − є екстенсивними змінними, то

|  |  |
| --- | --- |
| . | (9) |

Диференціюючи (9) по α і взявши α=1, отримаємо:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (10) |

що дозволяє обчислити енергію Гібса за хімічним потенціалом молекул, з яких вона складається.

**65**. Поняття хімічного потенцілу було введене в роботах Віларда Гібса в 1875-1878 рр. Але довгий час ні хімікам, ні фізикам воно не було потрібне. Перші, за виключенням, можливо, Германа Геса, не вірили в важливість розвитку термодинаміки. Фізики ж познайомилися з роботами Гібса лише в 1892 р., після їх перекладу Вільгельмом Оствальдом і Анрі Луї де ле Шательє. Де Донде був першим серед хіміків, хто зрозумів, що поняття хімічного потенціалу тісно пов'язано з поняттям хімічної спорідненості, що широко застосовувалося хіміками для позначення рушійної сили хімічних реакцій, але без чіткого кількісного визначення. Розглянемо, за Пригожиним, хімічну реакцію:

|  | (1) |
| --- | --- |

Зміни кількості молей *dN*A, *dN*B, *dN*C, пов'язані між собою стехіометрією реакції:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |

де *dξ* − зміна *степені повноти реакції*. Ця величина характеризує швидкість протікання реакції, оскільки видно, що остання є . З урахуванням (2) вираз (64.1) (так як і 2, 3, 4) можна записати так:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

де − і є *хімічна спорідненість*. Зрозуміло, що якщо , то перебіг хімічної реакції зупиняється, оскільки ***dU, dH, dF, dG=0.***

**66**. Перейдемо з допомогою перетворень Лежандра від змінних *V, T, N* до *V, T, μі*. Тоді

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

Величину

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |

називають *великим термодинамічним потенціалом.* Диференціюванням цього потенціалу по *μі* можна знайти число частинок кожного сорту . Вже із співвідношення (2) видно, що змінні *V, T, μі* не є незалежними. Найлегше в цьому впевнитися, диференціюючи (64.1) і підставляючи його в (64.4):

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

Звідси отримуємо *рівняння Гібса-Дюгема*, що пов'язує зміни змінних T, P і *μі*:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (4) |

**67**. Дотепер ми розглядали моноваріантні системи, що мають лише одну механічну степінь вільності. Під механічною ми будемо мати на увазі степінь вільності, пов'язану з реально діючими силами й полями. Легко узагальнити отримані термодинамічні співвідношення взаємності на випадок поліваріантних систем, що мають декілька степенів вільності. Тоді основне термодинамічне співвідношення виглядає так:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

де *А, В*,... − узагальнені сили, а *α,β* − узагальнені координати. Добутки *Adα*, *Bdβ* і т. д. дають приріст роботи (елементарну роботу), обумовлену дією цих сил. Оскільки *dS* – повний диференціал, то з (1) випливає ybprf умов, кількість яких – це кількість сполучень по 2 із *n* незалежних змінних  (включно з температурою). Вони діляться на два типи. Умови першого типу отримуються комбінуванням останнього члену з усіма іншими:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |

або, з урахуванням, що приріст *U* є повний диференціал, а отже , отримаємо:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

що, зокрема, дає нам основний наслідок другого закону (38.7), якщо , а .

Друга група співвідношень отримується комбінуванням всіх членів, крім останнього, між собою:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4) |

Розкриваючи (4), отримуємо:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5) |

що з необхідністю вказує на те, що узагальнені сили *А, В*,... − це часткові похідні від деякого термодинамічного потенціалу. Очевидно, що цей термодинамічний потенціал є аналогом відповідних потенціалів для моноваріантної системи:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (6) |
| , | (7) |
| , | (8) |
| , | (9) |

Перетвореннями Лежандра можна отримати нові термодинамічні потенціали, натуральними змінними для яких будуть як узагальнені сили, так і координати. Спеціальних імен у них немає, але користуватися ними зручно.

**68**. Проведені міркування повною мірою розкривають практичну важливість другого закону. Дійсно, всі виміри, що дають нам інформацію про поведінку термодинамічної системи, можна розбити на два класи. Це дослідження «пружності» (якщо говорити в термінах механіки) або дослідження «сприйнятливості» ( якщо в термінах полів) −   і т. д.. В такого типу вимірах нас цікавлять лише *Т, α,β…А,В….* Другий тип вимірів – калориметричні, в яких нас цікавить лише кількість теплоти, переданої тілу при тих чи інших фіксованих параметрах. Уявимо, що виміри пружності в найширшому розумінні повністю проведені. Тоді потрібно ще *n*+1 калоричних вимірів, щоб із першого закону (67.1) знайти ,,. Другий закон ним дозволяє виконати лише виміри теплоємномті , а інші значення похідних від *U* знайти з (67.3).

**69**. Співвідношення (67.5) – це не що інше, як узагальнені співвідношення взаємності Максвела. Для прикладу розглянемо біваріантну систему – магнітний стержень намагнетованості M в магнітному полі H. Вираз для роботи для нього буде:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

де ***f*** − сила, що діє на стержень, а ***dl*** - його видовження. Ентальпія стержня і її приріст буде:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |
| , | (3) |

Звідки

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4) |

Ліва похідна відповідає за магнітострікцію − видовження в магнітному полі. Права – за п'єзомагнітний ефект – намагнічування під дією прикладеного механічного навантаження. Таким чином, із (4) ми без будь-якого аналізу молекулярної будови речовини знайшли глибокий фізичний зв'язок двох ефектів, що незмінно підтверджується експериментально. (4) вказує і на напрямок ефектів. Якщо стержень видовжується при прикладенні магнітного поля, то намагніченість його буде збільшуєватися при збільшенні розтягуючої сили. Два інших співвідношення, отримані із (3):

|  |  |
| --- | --- |
| . | (5) |
| . | (6) |

описують ефекти охолодження при адіабатичному розмагнічуванні і зміну температури при адіабатичному навантаженні.

1. *Властивості якобіанів другого порядку по незалежним змінним х,у*

   **

   *Із означення випливає:*

   *1)  2)  3) *

   *4)  5) *

   *що дозволяє оперувати з ними як з дробами.*

   *6)  (тотожність Якобі).* [↑](#footnote-ref-1)
2. Необов’язково якобіанів, просто з ними зручніше. [↑](#footnote-ref-2)