

Замечание. В этой методичке я буду писать то  $T$ , то  $\theta$ . Считать, что это одно и то же.

Давайте представим себе систему с постоянным числом  $N$  частиц. Например, какой-нибудь газ. Необязательно идеальный, можно и реальный.

Учёные придумали уйму термодинамических потенциалов:

Знакомую нам внутреннюю энергию  $U$

Энтальпию  $H = U + pV$

Свободную энергию Гельмгольца (иногда просто «энергия Гельмгольца»):

$F = U - TS$ . Поэтому и  $F$  – free, «свободная».

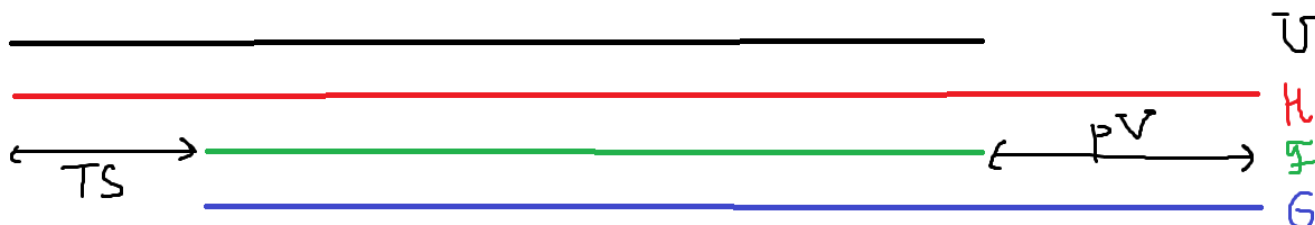
Энергию Гиббса  $G = U - TS + pV$ .

БЛОК ФОРМУЛ I – определения термодинамических потенциалов:

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = U - TS + pV$$



А нахрена столько, почему нельзя обойтись одним?

Этот вопрос мучил меня в своё время на молекулярной физике. Ответа там внятного дано не было – и в 7-м семестре тоже не будет.

Сейчас я бы ответил так: сами по себе смысла они особого не имеют, но это полезные вспомогательных штуки для решения разных задач (поэтому они будут время от времени у нас всплывать).

В физхимии они так вообще играют очень большую роль. Приведу пример оттуда: в физхимии вводится термин истинный потенциал – скалярная величина, характеризующая систему, да ещё такая, что самопроизвольно (без внешнего воздействия) он может только уменьшаться.

Так вот, каждый из этих 4 потенциалов будет истинным. Но только при каких-то своих условиях (о них ниже).

Для дифференциалов этих потенциалов справедливы т.н. фундаментальные уравнения Гиббса:

БЛОК ФОРМУЛ II – фундаментальные уравнения Гиббса:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Первое получается из первого закона термодинамики, а оставшиеся можно получить вычислением дифференциалов от  $H$ ,  $F$ ,  $G$ .

И теперь видно, какой потенциал при каких условиях будет истинным:

$U$  при  $S=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$

$H$  при  $S=\text{const}$ ,  $p=\text{const}$

$F$  при  $T=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$

$G$  при  $T=\text{const}$ ,  $p=\text{const}$ .

(Складывается ощущение, что потенциалы при таких условиях будут тоже константами и нафиг они тогда нужны. Но константами они не будут: мы не учитываем, что работа бывает не только  $pdV$ , а ещё коэф поверхностного натяжения  $\cdot dS$ ,  $q \cdot d\phi$ ,  $mg \cdot dh$  и так далее. Но всё эти процессы самопроизвольно могут протекать только в одну сторону, что и делает данный потенциал истинным, т.е. самопроизвольно он может только убывать).

Величины, при которых потенциал является истинным, называются для него естественными. Вообще любая система однозначно характеризуется любыми двумя из  $\{S, T, p, V\}$ , но для каждого потенциала пара двух естественных величин своя.

$$\left. \frac{\partial A}{\partial B} \right|_C$$

А теперь типовая задача: подсчитать  $\left. \frac{\partial A}{\partial B} \right|_C$ , где  $A, B, C$  – величины из списка  $\{U, H, F, G, S, p, T, V\}$ .

Сразу сделаем акцент на том, что обязательно указывать переменную, которая постоянна. В нашей системе 2 степени свободы (т.е. для полного описания нам достаточно знать 2 любые переменные). Значит, записи в духе

$$\frac{\partial A}{\partial B}$$

не являются корректными, потому что нужно обязательно сказать, какая ещё переменная будет постоянной:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial B} \right)_C$$

То же самое относится и ко вторым производным:

$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial B^2} \right)_C$  для двух степеней свободы –  $B$  мы варьируем, значит,  $C$  должна быть

постоянной. А вот в смешанной второй производной  $\frac{\partial^2 A}{\partial B \partial C}$  у нас варьируются и  $C$ , и  $B$ , поэтому и писать, что что-то постоянно, уже не надо.

А как нам такую частную производную считать? Это важное для решения задач искусство, которому важно научиться. (Спойлер: в 7-м семестре этому не учат от

слова «совсем». К счастью, у автора в 6-м семестре был курс физхимии, где мой семинарист Борис Алексеевич Коложвари научил. Сейчас я и вас научу).

Во-первых, всё уже украдено... подсчитано до нас. Точнее, не всё, но вот четыре равенства для нас уже написал Максвелл, и они называются соотношениями Максвелла:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T &= -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \end{aligned}$$

Они указаны парами, потому что правое получается из левого синхронной заменой числителя со знаменателем.

Я рекомендую их запомнить в том виде, когда S в числителе:

БЛОК ФОРМУЛ III – соотношения Максвелла

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \end{aligned}$$

Как Максвелл их получил? Каждое получается следующим рецептом: нужно взять любое из фундаментальных уравнений Гиббса, и вычислить смешанную производную, а затем их приравнять:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

А что, если нужной  $\left. \frac{\partial A}{\partial B} \right|_C$  среди соотношений Максвелла нет?

Во-первых, есть

БЛОК ФОРМУЛ IV – математические изыскания

$$\left. \frac{\partial A}{\partial \dots} \right|_A = 0; \quad \left. \frac{\partial A}{\partial A} \right|_{\dots} = 1 \quad (\text{это если повезёт})$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_c = -\frac{1}{\left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_c}$$

$$\frac{\partial A}{\partial B}\bigg|_c = \frac{\partial A}{\partial z}\bigg|_c \cdot \frac{\partial z}{\partial B}\bigg|_c$$

(правило простой прокрутки, позволяет

подогнать к соотношению Максвелла)

$$\frac{\partial x}{\partial y}\bigg|_z \cdot \frac{\partial y}{\partial z}\bigg|_x \cdot \frac{\partial z}{\partial x}\bigg|_y = -1$$

(правило прокрутки Эйлера)

Во-вторых, эмпирическое правило (*правило хороших мест*):

Самое лучшее место в  $\frac{\partial A}{\partial B}\bigg|_c$  - в числителе. Хуже - в знаменателе. Самое поганое - в константе.

Самые противные - F, G, H

Менее противная - U

Ещё менее противная - S

Самые милые - p, V, T.

**Правило Коложвари:** всеми силами сначала гнать плохие переменные из плохих мест, а потом избавляться от плохих переменных совсем. В частности, если удаётся загнать U, F, G или H в числитель, то можно применить нужное фундаментальное уравнение Гиббса и от неё избавиться.

Впрочем, даже для хороших переменных S, p, V, T подсчёт  $\frac{\partial A}{\partial B}\bigg|_c$  может быть неочевидным. Тут вам на помощь должны придти соотношения Максвелла (если вы их помните), математические изыскания (см. блок IV), которые помогут вам придти к соотношениям Максвелла.

Итак, алгоритм подсчёта частных производных:

- 1) Выясняем, есть ли у нас совсем плохие переменные - U, F, G, H. Если нет, переходим к п.4
- 2) Если да, то если они не в числителе - математическими изысканиями загоняем их в числитель («хорошее» место!)
- 3) Применяем фундаментальные уравнения Гиббса, чтобы избавиться от плохих переменных U, F, G, H совсем. U считается чуть получше, потому что там есть, помимо фундаментальных соотношений Гиббса, ещё одно дополнительное равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{p \text{ или } V} = C_p \text{ или } V$$

4) Итак, у нас остались  $p, V, T, S$ . Из них самая плохая  $S$ . Если её нет, идти сразу к п. 5. Если есть, то математическими изысками пытаемся получить что-то из соотношений Максвелла, избавляющее нас от  $S$ . Главное – оставить лишь  $p, V, T$  (без  $S$ !)

5) Мы получили ЧП, состоящие только из  $p, V, T$ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V, \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta, \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p, \left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_p$$

Их прелесть в том, что однозначно считаются из уравнения Менделеева-Клайперона

$$pV = N\theta$$

Считайте и получите ответ!

Пример будет всего один, потому что мне лень:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \text{ для идеального газа}$$

Так, у нас есть плохая переменная, к счастью, в хорошем месте, что позволяет нам применить фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dH = TdS + Vdp.$$

Подставляем:

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

О, второе слагаемое будет  $V$  – числитель и знаменатель равны! А вот первое находится в соотношениях Максвелла. Получим хорошую производную  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

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

Применяем уравнение Менделеева-Клайперона:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \frac{vRT}{p}}{\partial T}\right)_p = \frac{vR}{p}$$

Досчитываем:

$$T * \left(-\frac{vR}{p}\right) + V = 0$$

Ответ: 0.

Отметим, что если газ будет не идеальный, а ванн-дер-ваальсов, то решение изменится совсем несильно: изменится лишь производная  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , а остальное будет то же.