

Глава 4. Дифференциальные уравнения термодинамики

4.1. Основные математические методы

4.2. Уравнения Максвелла

4.3. Частные производные внутренней энергии и энтальпии

4.4. Теплоемкости

[предыдущая глава](#)

[следующая глава](#)

Глава четвертая

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

к оглавлению Главы 4

4.1. Основные математические методы

В предыдущей главе сформулировано объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, имеющее следующий вид:

$$TdS = dU + dL. \quad (4.1)$$

Применяя чисто математические методы, мы можем на основе этого уравнения получить соотношения, устанавливающие связи между различными термодинамическими свойствами вещества.

Как уже отмечалось, все термодинамические величины можно подразделить на две группы — функции состояния и функции процесса. Функции состояния однозначно определяются параметрами данного состояния. Следовательно, для определения изменения функции состояния необходимо знать лишь значения этой функции в начале и в конце процесса.

Функции процесса (например, работа и теплота) определяются характером процесса изменения состояния термодинамической системы.

Как было показано в гл. 2, характерное свойство функций состояния заключается в том, что их дифференциал является полным дифференциалом.

Напомним, что в математическом анализе полным дифференциалом функции нескольких независимых переменных $z = f(x, y, w, \dots)$ называют величину вида

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,w,\dots} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x,w,\dots} dy + \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_{x,y,\dots} dw + \dots \quad (4.2)$$

В подавляющем большинстве случаев для чистых веществ мы будем рассматривать функции двух переменных $z = f(x, y)$, для которых

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (4.3)$$

Частные производные взяты при условии постоянства тех величин, которые стоят в виде индекса. Например, производная для давления по температуре $\partial p/\partial T$ может быть вычислена для различных условий: при условии постоянства объема системы v , при постоянной энтальпии системы h , постоянной энтропии системы s и т.д. В каждом из этих случаев рассматриваемая производная, обозначаемая соответственно $(\partial p/\partial T)_v$, $(\partial p/\partial T)_h$, $(\partial p/\partial T)_s$ и т.д., будет иметь, вообще говоря, различное значение.

Из математического анализа известно, что

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}, \quad (4.4)$$

т.е. значение смешанной производной не зависит от последовательности дифференцирования.

Отсюда следует, что если дифференциал какой-либо функции $z = f(x, y)$ записан в виде

$$dz = Mdx + Ndy \quad (4.5)$$

и если известно, что дифференциал функции z является полным дифференциалом, то справедливо следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (4.6)$$

В дальнейшем это уравнение поможет нам получить важные дифференциальные уравнения термодинамики.

С помощью соотношения (4.6), в частности, легко показать, что дифференциал функций процесса не является полным дифференциалом. Рассмотрим, например, выражение для дифференциала количества теплоты, подводимой к системе, т.е. уравнение первого закона термодинамики (2.26)

$$dq = du + pdv.$$

Для того чтобы представить q в виде функции двух переменных T и v , заменим в этом уравнении дифференциал внутренней энергии соотношением

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv;$$

осуществив эту замену, получим:

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv. \quad (4.7)$$

Проверим теперь, выполняется ли для этого соотношения условие (4.6). Применительно к (4.7)

$$M = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v; \quad N = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p; \quad x = T; \quad y = v;$$

отсюда

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v}; \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (4.9)$$

Отсюда с учетом (4.4) следует, что применительно к уравнению (4.7) условие (4.6) не выполняется: $\partial N/\partial x$ больше, чем $\partial M/\partial y$, на величину $(\partial p/\partial T)_v$. Следовательно, дифференциал dq не является полным.

Аналогичный вывод можно сделать и для другой функции процесса — работы расширения

$$dl = pdv. \quad (4.10)$$

Выразив работу в виде функции двух переменных — давления и объема, $l = f(p, v)$, можно записать для дифференциала этой функции:

$$dl = Mdv + Ndp; \quad (4.11)$$

здесь $x = v$; $y = p$.

Проверим, выполняется ли для функции $l = f(p, v)$ условие (4.6). Сравнивая (4.10) и (4.11), видим, что $M = p$, $N = 0$ и, следовательно,

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 1, \quad \frac{\partial N}{\partial x} = 0;$$

отсюда следует, что

$$\frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x}$$

и, таким образом, дифференциал dl также не является полным дифференциалом.

Нужно помнить, что если путь, по которому осуществляется процесс между состояниями 1 и 2, строго определен, то теплота, подведенная к системе в этом процессе, и работа расширения, произведенная системой в этом процессе, будут однозначно определены. Так, если точки 1 и 2 лежат на изотерме, то теплота, подведенная к системе при изотермическом расширении, q_{1-2} и работа, произведенная системой при изотермическом расширении, l_{1-2} могут быть однозначно определены, если заданы

параметры системы в состояниях 1 и 2. Отсюда следует, что если заданы параметры состояния точки 1, то величины q_{1-2} и l_{1-2} являются однозначными функциями параметров состояния точки 2.

В связи с изложенным интересно рассмотреть вопрос о теплоемкости. В гл. 1 теплоемкость c была определена как производная:

$$c = dq/dt.$$

Поскольку теплота q является функцией процесса, то и теплоемкость в общем виде является функцией процесса. Однако мы условились каждый раз оговаривать, о теплоемкости какого конкретного процесса идет речь, т.е. определили теплоемкость как

$$c_x = dq_x/dt,$$

где x — постоянный параметр в процессе. В частности, если $x = p$, то $c_x = c_p$, если $x = v$, то $c_x = c_v$ и т.д. Теплоемкости конкретных процессов обладают уже свойствами функций состояния, т.е. в конкретном процессе теплоемкость определяется параметрами состояния.

Рассмотрим соотношение (4.4) для $z = \text{const}$. В этом случае $dz = 0$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0,$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0,$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1. \quad (4.12)$$

Очевидно, что если некоторая величина z является функцией двух переменных x и y , т.е. $z = f(x, y)$, то с таким же основанием можно рассматривать величину x как функцию переменных y и z , т.е. $x = \varphi(y, z)$, и величину y — как функцию x и z , т.е. $y = \psi(x, z)$. Уравнение (4.12) однозначно связывает между собой величины всех возможных производных этих трех функций. Из уравнения (4.12) получаем для величин p, v, T :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1; \quad (4.12a)$$

для величин p, T и s :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -1; \quad (4.12б)$$

для величин h, u и T :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_h \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_u = -1 \quad (4.12в)$$

и т.д.

Из уравнения (4.3) можно получить еще одно полезное соотношение. Дифференцируя его по x при условии постоянства некоторого параметра состояния ξ , получаем:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) позволяет установить связь между частными производными одних и тех же величин, но вычисленных при разных постоянных параметрах.

4.2. Уравнения Максвелла

Запишем уравнение (3.160) в следующем виде:

$$du = Tds - pdv. \quad (4.14)$$

Обозначим через x и y две условные переменные, под которыми будем подразумевать любую пару из четырех величин: p , v , T и s . Из уравнения (4.14) получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = T \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - p \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y; \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - p \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x. \quad (4.16)$$

Дифференцируя первое из этих уравнений по y , а второе по x , получаем соответственно:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y + T \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}; \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x + T \frac{\partial^2 s}{\partial y \partial x} - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - p \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}. \quad (4.18)$$

Приравняв правые части этих уравнений, получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x. \quad (4.19)$$

Подставляя в это соотношение вместо x и y величины p , v , T и s , можно получить несколько соотношений.

Подставляя в (4.19) вместо x и y пару p и s , получаем:

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

Поскольку $(\partial s/\partial p)_s = 0$, $(\partial p/\partial s)_p = 0$ и поскольку, разумеется, $(\partial s/\partial s)_p = 1$ и $(\partial p/\partial p)_s = 1$, получаем:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \quad (4.20)$$

Если в (4.19) вместо x и y подставим v и s , p и T , v и T , то получим соответственно:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v; \quad (4.21)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T; \quad (4.22)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v. \quad (4.23)$$

Эти четыре дифференциальных уравнения (уравнения Максвелла) будут неоднократно использованы в дальнейшем.

4.3. Частные производные внутренней энергии и энтальпии

Рассмотрим некоторые наиболее важные соотношения для частных производных внутренней энергии и энтальпии.

Из уравнения (4.14) получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p. \quad (4.24)$$

Подставляя значение $(\partial s/\partial v)_T$ из уравнения Максвелла (4.23), находим:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (4.25)$$

Это соотношение характеризует зависимость внутренней энергии от объема в изотермическом процессе.

Аналогичным путем получаем соотношение, характеризующее зависимость внутренней энергии от давления в изотермическом процессе:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (4.26)$$

отсюда с учетом (4.22) находим:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (4.27)$$

Поскольку

$$h = u + pv,$$

то очевидно, что

$$dh = du + pdv + vdp, \quad (4.28)$$

и, следовательно, уравнение (4.14) может быть представлено в следующем виде:

$$dh = Tds + vdp. \quad (4.29)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v. \quad (4.30)$$

С учетом (4.22) получаем:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.31)$$

Это соотношение характеризует зависимость энтальпии от давления в изотермическом процессе.

Аналогичным образом может быть получено соотношение, характеризующее зависимость энтальпии от объема в изотермическом процессе:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad (4.32)$$

и с учетом (4.23) имеем:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (4.33)$$

Как показано в гл. 2, одним из свойств идеального газа является независимость его калорических величин от термических параметров:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{ид}} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T^{\text{ид}} = 0.$$

Иногда можно встретить в литературе такое «доказательство» независимости внутренней энергии идеального газа от объема (и соответственно энтальпии от давления): поскольку из уравнения Клапейрона $pv = RT$ очевидно, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{ид}} = \frac{p}{T},$$

то, подставляя значение $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ в уравнение (4.25), получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{ид}} = 0.$$

Между тем это доказательство иллюзорно. На самом деле независимость u от v — это, как мы отмечали в гл. 2, самостоятельное, особое свойство идеального газа, никак не связанное с другим его свойством — тем, что идеальный газ подчиняется уравнению Клапейрона. В гл. 3 независимость внутренней энергии идеального газа от объема была использована для доказательства идентичности температурной шкалы идеального газа и абсолютной термодинамической шкалы Кельвина. Именно доказанность этой идентичности позволяет нам использовать уравнение Клапейрона в любых термодинамических расчетах. Таким образом, то обстоятельство, что $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{ид}}$, уже «заложено» в уравнение Клапейрона при произведенной в этом уравнении замене идеально-газовой температуры абсолютной термодинамической температурой (см. § 3.5), и, следовательно, приведенное выше «доказательство» лишь еще раз фиксирует этот заранее известный факт.

Полученные в этом параграфе уравнения, особенно (4.25) и (4.31), имеют большое значение для термодинамических исследований свойств веществ. Уравнения (4.25) и (4.31) позволяют, используя данные о термических свойствах вещества (удельный объем в зависимости от температуры и давления), находить калорические величины — внутреннюю энергию и энтальпию, 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 (4.31):

$$h(p, T) = h(p_0, T) + \int_{p_0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp; \quad (4.34)$$

здесь $h(p_0, T)$ — энтальпия вещества в некотором начальном состоянии, имеющем ту же температуру T , но другое значение давления p_0 .

Аналогичным образом

$$u(v, T) = u(v_0, T) + \int_{v_0}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv; \quad (4.35)$$

здесь $u(v_0, T)$ — внутренняя энергия вещества в 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 (4.34) и (4.35); очевидно,

что при этом предварительно нужно будет вычислить производные $(\partial v/\partial T)_p$ или $(\partial p/\partial T)_v$. Заметим, что в обоих случаях интегрирование ведется вдоль изотермы.

Следует подчеркнуть, что уравнения (4.34) и (4.35) позволяют вычислить не абсолютные значения h и u в данном состоянии — эта задача неразрешима методами одной только термодинамики, — а лишь разность между значением h или u в данном состоянии и значением этой функции в любом другом состоянии (начальном) на той же изотерме.

Для решения обратной задачи, т.е. для вычисления термических величин по известным калорическим свойствам, уравнения (4.25) и (4.31) удобнее преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = - \left[\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)} \right]_v; \quad (4.36)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial(v/T)}{\partial(1/T)} \right]_p. \quad (4.37)$$

Интегрируя эти уравнения, получаем соответственно:

$$\frac{p(v, T)}{T} = \frac{p_0(v, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T d\left(\frac{1}{T}\right); \quad (4.38)$$

$$\frac{v(p, T)}{T} = \frac{v_0(p, T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T d\left(\frac{1}{T}\right); \quad (4.39)$$

здесь $p_0(v, T_0)$ и $v_0(p, T_0)$ — значения p и v в некотором начальном состоянии, имеющем тот же удельный объем [применительно к уравнению (4.38)] или то же давление [применительно к уравнению (4.39)], что и в искомом состоянии. Подчеркнем, что в уравнении (4.38) интегрирование ведется вдоль изохоры, а в уравнении (4.39) — вдоль изобары. Частные производные калорических величин, стоящие под интегралами, вычисляются из имеющихся данных о калорических свойствах вещества.

Уравнения (4.38) и (4.39) на практике используются редко, тогда как уравнения (4.34) и (4.35) находят широкое применение в расчетах термодинамических свойств веществ.

В заключение вычислим некоторые важные производные от энтропии — величины

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h.$$

Из уравнения (4.14) получаем:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T}; \quad (4.40)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}, \quad (4.41)$$

а из уравнения (4.29):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = \frac{1}{T}; \quad (4.42)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h = -\frac{v}{T}. \quad (4.43)$$

к оглавлению Главы 4

4.4. Теплоемкости

Поскольку

$$dq = Tds,$$

$$c_x = \frac{dq_x}{dT},$$

можно записать:

$$c_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x. \quad (4.44)$$

В частности, для изобарной теплоемкости

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p. \quad (4.45)$$

Поскольку, как видно из уравнения (4.29), для изобарного процесса ($p = \text{const}$)

$$Tds = dh, \quad (4.46)$$

то

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p.$$

Аналогичным образом для изохорной теплоемкости

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v; \quad (4.47)$$

с учетом того, что, как видно из (4.14), в изохорном процессе ($v = \text{const}$)

$$Tds = du, \quad (4.48)$$

получаем из (4.47):

$$c_v = T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v.$$

Аппарат дифференциальных уравнений термодинамики позволяет установить ряд важных соотношений для теплоемкостей.

Дифференцируя соотношение $h = u + pv$ по температуре при $p = \text{const}$, получаем:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.49)$$

Для того чтобы от частной производной $(\partial u/\partial T)_p$ перейти к производной $(\partial u/\partial T)_v$, применяем уравнение (4.13):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.50)$$

Используя соотношение (4.25), получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.51)$$

Подставляя (4.51) в соотношение (4.49), находим:

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.52)$$

Это важное уравнение, связывающее между собой теплоемкости c_p и c_v , с помощью уравнения (4.12а) может быть также представлено в виде

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2, \quad (4.53)$$

или

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2. \quad (4.54)$$

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T};$$

следовательно,

$$c_p - c_v = \frac{pv}{T} = R.$$

Уравнение (4.45) может быть преобразовано следующим образом:

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Используя уравнение Максвелла (4.20), получаем:

$$c_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.55)$$

Аналогично из уравнения (4.47) имеем:

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Отсюда с учетом уравнения Максвелла (4.21) получаем уравнение, связывающее величину c_v с производной $(\partial p / \partial T)_v$:

$$c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s. \quad (4.56)$$

Зависимость c_p от давления, т.е. величину $(\partial c_p / \partial p)_T$, находим, дифференцируя уравнение (4.31) по температуре при $p = \text{const}$:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

Поскольку порядок дифференцирования не влияет на результат вычисления смешанной производной, то

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p\right]_T$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \quad (4.57)$$

Аналогично из уравнения (4.25) получаем зависимость теплоемкости c_v от объема:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v. \quad (4.58)$$

В заключение сформулируем еще одно важное термодинамическое уравнение, включающее в себя величины c_p и c_v . Деля уравнение (4.55) на (4.56), получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (4.59)$$

Комбинируя это уравнение с уравнением (4.52), нетрудно получить следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2; \quad (4.60)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v^2. \quad (4.61)$$

Таковы основные дифференциальные уравнения термодинамики, которые будут необходимы для изложения материала последующих глав.

[предыдущая глава](#)

[к оглавлению](#)

[следующая глава](#)