

и соотношение между адиабатич. и изотермич. коэф. сжатия:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{C_p}{C_v}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Энергия Гиббса $G(T, p, N)$ (я з о б а р н о - и з о т е р м и ч е с к и й п о т е н ц и а л в п е р е м е н н ы х T, p, N) связана преобразованием Лежандра с П. т. U, H, F :

$$G(T, p, N) = U - TS + pV = H - TS = F + pV, \quad (9)$$

откуда

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (10)$$

где

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N}; \quad U = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, p} = \frac{G}{N}. \quad (11)$$

Пропорциональность G числу частиц делает его очень удобным для приложений, особенно в теории фазовых переходов. Вторые производные G дают теплоёмкость при пост. давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p, N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p, N}$$

и изотермич. коэф. сжатия

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T, N} / \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N}.$$

Из ур-ний (3), (5), (6), (8) следует, что П. т. U, H, F, G связаны уравнениями Гиббса — Гельмгольца:

$$U = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N} = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N}, \quad (12)$$

$$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N},$$

к-рые применяются для построения разл. П. т. по экперим. данным о термич. и калорич. ур-ниях состояния. Необходимые для этого граничные условия даёт предельный переход к идеальному газу и *Нернста теорема*, к-рая устанавливает, что $S = 0$ в пределе $T \rightarrow 0$, и поэтому $U = F$ и $G = H$.

Для незамкнутых систем, для к-рых N не фиксировано, удобно выбрать П. т. в переменных T, V, μ , к-рый не получил специального названия и обычно обозначается $\Omega(T, V, \mu)$:

$$\Omega(T, V, \mu) = G - pV - \mu N = -pV. \quad (13)$$

Его полный дифференциал

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad (14)$$

где

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}; \quad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, N}; \quad \mu = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial N}\right)_{T, V}. \quad (15)$$

Все П. т. связаны с различными *Гиббса распределениями*. П. т. $\Omega(T, V, \mu)$ связан с большим канонич. распределением Гиббса соотношением

$$\Omega = -kT \ln Z(T, V, \mu), \quad (16)$$

где $Z(T, V, \mu)$ — статистический интеграл по фазовым переменным и сумма по N в случае классич. механики или статистическая сумма по квантовым состояниям. П. т. $F(T, V, N)$ связан с канонич. ансамблем Гиббса:

$$F = -kT \ln Z(T, V, N), \quad (17)$$

где $Z(T, V, N)$ — статистич. интеграл в классич. случае и статистич. сумма в квантовом. П. т. H связан с изобарно-изотермич. ансамблем Гиббса, к-рый был предложен С. А. Богуславским (1922). П. т. U связан с микроканонич. распределением Гиббса через энтропию:

$$S(U, V, N) = k \ln W(U, V, N), \quad (18)$$

где $W(U, V, N)$ — статистич. вес, к-рый является нормировочным множителем для микроканонич. распределения Гиббса. Полный дифференциал энтропии равен

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \quad (19)$$

что эквивалентно ур-нию (1).

Статистич. интегралы или статистич. суммы в принципе можно вычислить исходя из ф-ции Гамильтона в классич. случае или оператора Гамильтона в квантовом случае для системы из большого числа взаимодействующих частиц и т. о. вычислить П. т. методами статистич. механики.

Кроме перечисленных П. т. применяются и другие, напр. функция Массье — $F(T, V, N)/T$, функции Планка — $G(T, p, N)/T$. В общем случае, когда система с заданной энтропией описывается термодинамич. параметрами a_1, \dots, a_n и сопряжёнными им термодинамич. силами $\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_n$.

$$U = U(S, a_1, \dots, a_n),$$

$$dU = TdS - \sum_{k=1}^n \mathcal{F}_k da_k + \mu dN, \quad (20)$$

и аналогично для систем с фиксиров. энергией.

Для поляризуемых сред П. т. зависят от векторов электр. и магн. индукции D и B . Метод П. т. позволяет найти тензоры электр. и магн. проницаемостей. В изотропном случае диэлектрич. проницаемость ϵ определяется из ур-ний

$$\frac{1}{\epsilon(T, V)} = -4\pi \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial D^2}; \quad \frac{1}{\epsilon(T, p)} = -4\pi \frac{\partial^2 G}{\partial D^2}; \quad \frac{1}{\epsilon(S, V)} = -4\pi \frac{\partial^2 U}{\partial D^2}.$$

Особенно эффективно применение метода П. т. в том случае, когда между параметрами существуют связи, напр. для изучения условий термодинамич. равновесия гетерогенной системы, состоящей из соприкасающихся фаз и разл. компонент. В этом случае, если можно пренебречь внеш. силами и поверхностными явлениями, ср. энергия каждой фазы есть $U_k(S_k, V_k, N_k^i)$, где N_k^i — число частиц компоненты i в фазе k . Следовательно, для каждой из фаз

$$dU_k = TdS_k - pdV_k + \sum_i \mu_k^i dN_k^i \quad (24)$$

(μ_k^i — хим. потенциал компоненты i в фазе k). П. т. U минимален при условии, что полное число частиц каждой компоненты, полная энтропия и объём каждой фазы остаются постоянными.

Метод П. т. позволяет исследовать устойчивость термодинамич. равновесия системы относительно малых вариаций её термодинамич. параметров. Равновесие характеризуется макс. значением энтропии или минимумом её П. т. (внутр. энергии, энтальпии, свободной энергии, энергии Гиббса), соответствующих независимым в условиях опыта термодинамич. переменным.

Так, при независимых S, V, N для равновесия необходимо, чтобы была минимальна внутр. энергия, т. е. $\delta U = 0$ при малых вариациях переменных и при по-