Физика и техника высоких давлений 2018, том 28, № 4

PACS: 65.40.gd, 65.40.G–, 65.40.De, 65.60.+a, 65.90.+i

В.В. Шелест, Д.А. Червинский

ПРИМЕНЕНИЕ ИСЧИСЛЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ВНЕШНИХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ. II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2018 года

В рамках термодинамических концепций продемонстрированы принципы и эффективность аппарата внешних дифференциальных форм. Представлены новые, нестандартные способы решения задачи по установлению связей между термодинамическими коэффициентами, характеризующими свойства среды. Показано, что используемая методология способствует углубленному пониманию сути решаемой проблемы. Продемонстрирована универсальность такого математического аппарата, как внешние дифференциальные формы. Данная методология позволяет более глубоко и с другой точки зрения взглянуть на такое понятие, как векторное пространство. Показано, что используемая математическая терминология открывает не менее широкие перспективы для решения поставленных задач, чем обычно применяемое исчисление дифференциальных форм, как в рассматриваемой физической дисциплине, так и в других областях физики.

Ключевые слова: стандартные дифференциальные формы, внешние дифференциальные формы, термодинамические потенциалы, термодинамические коэффициенты, соотношения Максвелла, метод якобианов

Введение

Исчисление внешних дифференциальных форм, созданное в начале XX в. Э. Картаном (см., напр., [1–3]), – один из наиболее фундаментальных и вместе с тем простой, мобильный в применении и плодотворный математический метод в дифференциальной геометрии и ее приложениях в физике [1–8]. Универсальность понятий и методологическая простота являются фактором, подтверждающим фундаментальность теории дифференциальных форм. Одно из направлений исчисления этой теории дифференциальных форм – внешние дифференциальные формы – в своей основе представляют собой математические конструкции не менее (если не более) фундаментального характера (прил. 1, 2), чем такие традиционные инструменты математической физики, как стандартное векторное, прямое дифференциальное, интегральное исчисления, являющиеся фундаментом современного математического аппарата в теоретической физике. По мнению многих специалистов в области математики и физики [1–8], при использовании этих дифференциальных форм в фундаментальной физике геометрические образы дифференциального исчисления приобретают более глубокий смысл. Мы полностью солидарны с таким мнением.

Многие тепловые, механические, магнитные и электрические свойства веществ, имеющих моно- или поливариантную структуру, достаточно удовлетворительно описываются на языке термодинамики. Данным путем, с использованием обычного аппарата дифференциальных форм, были объяснены многие макроскопические свойства вещества. В этом контексте термодинамический подход оказался успешен как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. На данном фоне стандартного термодинамического языка широко использовалась методология пфаффовых форм [9–14] (прил. 2).

В то же время многие фундаментальные проблемы физики, включая и термодинамику, не находят должного объяснения из-за ограничений, заложенных в традиционном математическом аппарате. Нам представляется, что применение исчисления внешних дифференциальных форм позволит расширить сферу использования термодинамического языка, даст возможность по-новому взглянуть на стандартные соотношения и рассматривать их на более глубоком научном уровне.

Мотивация написания данной статьи обусловлена стремлением использовать методологию аппарата внешних дифференциальных форм для систематизации уже известных результатов и получения новых. С одной стороны, использование этой математической дисциплины, по нашему мнению, будет способствовать более глубокому восприятию такой, казалось бы, уже давно апробированной области физики, как термодинамика. С другой стороны, задачей настоящей работы является не просто применение исчисления внешних дифференциальных форм с целью установления уже достаточно известных равенств на новом математическом базисе, но и получение новым методом важных соотношений, крайне редко либо вообще не встречавшихся в литературе. Кроме того, используемая методология позволит исследователям познакомиться с широкими возможностями данной математической дисциплины, которая демонстрирует фундаментальность природы векторного анализа.

Следуя терминологии, принятой в [11,12,15–18], термодинамические производные (они же функции) будем определять как $(\partial\lambda/\partial\mu)_\nu$, где λ, μ, ν в каждом конкретном случае соответствуют одной из переменных четырехмерного R^4 многообразия термодинамических величин (P,V,T,S). Из последних выделяют обобщенные термодинамические силы (T,P) (интенсивные параметры) и обобщенные термодинамические координаты (V,S) (экстенсивные, или аддитивные, параметры). Подчеркнем, что термодинамические коэффициенты (выраженные через термодинамические функции) [11,12], характеризуя определенные тепловые и механические свойства вещества (газа, конденсированной среды), для простых систем (идеальный газ, однокомпонентные системы) удовлетворяют соотношениям, вполне согласующимся с экспериментом. В то же время для сложных многокомпонентных систем к таким соотношениям следует относиться более критично. Однако, как показывает практика, эти соотношения позволяют верно уловить тенденции поведения сложноорганизованного (структурно и по химическому составу) вещества при изменении различных внешних и внутренних параметров. Кроме того, использование термодинамических переменных и определяемых через них производных и термодинамических коэффициентов дает возможность судить об устойчивости фазового состояния системы. Более того, связи между ними позволяют оценить кооперативный характер микро- и макроскопики сложной системы.

Отметим, что в данной работе, как и в предыдущих [5–7], при определении термодинамических коэффициентов, характеризующих термические и механические свойства системы, мы придерживаемся терминологии, принятой в [11,12].

1. Применение внешних дифференциальных форм в термодинамике

Запишем в терминологии внешних дифференциальных форм соотношение, обобщающее первый и второй законы термодинамики в наиболее широком представлении [5–7,11–15]:

$$T\tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}U + \sum_{i=1}^{n} A_i \tilde{\mathrm{d}}a_i \ . \tag{1}$$

Уравнение (1) является комбинацией 1-форм (прил. 1, 2) [1,2,5–7].

Соответствующие 1-формы являются внешними дифференциалами термодинамических функций (0-форм) – энтропии S, внутренней энергии U и обобщенных координат a_i. В контексте данной методологии температура T и обобщенные силы A_i также являются 0-формами (функциями от соответствующих переменных).

Проиллюстрируем применение соотношения (1) для простейшего случая, когда $A = P$ (давление), $a = V$ (объем).

Подействуем на формулу (1) оператором внешнего дифференцирования, учитывая замкнутость функции U (т.е. $\tilde{\mathrm{d}}^2U = 0$) [1,2,5–7], а также свойства оператора $\tilde{\mathrm{d}}$ и операции Λ (прил. 1). В результате на многообразии переменных (T,S,P,V), принадлежащих пространству R^4, получим основное уравнение термодинамики в представлении внешних дифференциальных 2-форм:

$$\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V \ . \tag{2}$$

Соотношение (2) объединяет формы, которые характеризуют упругие и тепловые свойства системы. Данное уравнение позволяет получить соотношения между термодинамическими коэффициентами, легко проверяемые в эксперименте.

В частности, применим уравнение (2) к системе, в которой за независимые переменные взяты (T,V). Согласно стандартной схеме полагаем, что величины $P = P(T,V)$, $S = S(T,V)$ будут функциями (зависимые переменные), которые автоматически являются 0-формами. Их внешние дифференциалы (1-формы) принимают вид

$$\tilde{\mathrm{d}}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tilde{\mathrm{d}}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tilde{\mathrm{d}}V\,, \quad \tilde{\mathrm{d}}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tilde{\mathrm{d}}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tilde{\mathrm{d}}V\,. \tag{3}$$

Подставляя (3) в (2) и выполняя простые алгебраические действия, учитывающие свойства операторов $\tilde{\mathrm{d}}$ и Λ (см. прил. 1 и [1,2,5–7]), получаем известное равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{4}$$

которое в традиционной термодинамике называется соотношением Максвелла (прил. 2.1) [11–13,16]. Уравнение (4) методом якобианов (прил. 2.1) может быть сведено к равенствам

$$\begin{gathered} \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1, \\ \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} = 1. \end{gathered} \tag{5}$$

Эти соотношения являются «взаимно обратными». В литературе иногда (например, в [12]) их называют калибровочными соотношениями. Они выполняются только в случае отличия от нуля правой и левой частей в (4). В прил. 2.1 показано, что вид калибровочного соотношения (5) зависит от того, какую из частей равенства (4) мы принимаем за делимое, а какую – за делитель, т.е. от направления перехода от одних переменных к другим.

В принципе, число комбинаций независимых переменных из рассматриваемого пространства R^4 равно шести: (T,S), (T,P), (V,S), (V,P), (P,S), (T,V). При этом четыре из них состоят из переменных, являющихся аргументами используемых в термодинамике характеристических функций (потенциалов): внутренней энергии, энтальпии, свободной энергии Гельмгольца, потенциала Гиббса (прил. 2.1) [11,12]. Вследствие такого выбора переменных конечным результатом наших вычислений будут соответствующие соотношения Максвелла. Нетрудно убедиться, что все они связаны калибровочными соотношениями (5) (прил. 2.1).

В этом контексте докажем одно из соотношений (5), опираясь на 2-форму $\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S$. Рассмотрим вначале переход $(T,S) \to (P,V)$. Тогда независимыми переменными будут считаться V и P, а T, S – функциями от них. Проведем вычисления:

$$\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S=\left\{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\tilde{\mathrm{d}}V+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\tilde{\mathrm{d}}P\right\}\Lambda\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\tilde{\mathrm{d}}V+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\tilde{\mathrm{d}}P\right\}=$$

$$=\left\{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\right\}\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V=\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V\,. \qquad (6)$$

Сравнивая уравнения (6) и (2), видим, что якобиан перехода от переменных (T,S) к (P,V) в равновесной системе равен единице, т.е. выполняется одно из калибровочных соотношений (5).

Если теперь за независимые переменные взять (T,S), (иными словами, рассмотреть переход $(P,V)\to(T,S)$), то, исходя из вышеуказанной методологии, следует считать функциями другие переменные: $P=P(T,S)$, $V=V(T,S)$. Опираясь на внешние дифференциалы $\tilde{\mathrm{d}}P=\left(\partial P/\partial S\right)_T\tilde{\mathrm{d}}S+$ $+\left(\partial P/\partial T\right)_S\tilde{\mathrm{d}}T$, $\tilde{\mathrm{d}}V=\left(\partial V/\partial S\right)_T\tilde{\mathrm{d}}S+\left(\partial V/\partial T\right)_S\tilde{\mathrm{d}}T$, после стандартных преобразований 2-формы вида $\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V$ приходим к равенству

$$\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V=\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S\,. \qquad (7)$$

Сравнивая уравнения (7) и (2), получаем одно из калибровочных соотношений (5):

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}=1\,. \qquad (8)$$

Методика исчисления внешних дифференциальных форм позволяет, не прибегая к терминологии термодинамических потенциалов, рассматривать все возможные выборы пар переменных. Перебирая таким образом пары переходов от одних переменных к другим: $(P,S)\leftrightarrow(T,V)$ и т.д., приходим к соответствующим калибровочным соотношениям и связям между термодинамическими функциями (производными) и выраженными через них коэффициентами (прил. 2.2).

Для сравнения в прил. 2.1 стандартным способом с применением исчисления внутренних дифференциальных форм получены соотношения, связывающие разные термодинамические переменные.

Как пример эффективного применения внешних дифференциальных форм рассмотрим термодинамическую систему на множестве переменных (P,V,T). Она может быть описана уравнением состояния, представленным в явном ($P=f(V,T)$) или неявном

$$F(P,V,T)=0 \qquad (9)$$

виде (в частном варианте $F(P,V,T)=P-f(V,T)$). В этом случае мы стартуем с 0-форм типа $P=P(V,T)$, $V=V(P,T)$, $T=T(P,V)$ и $F=F(P,V,T)$. Подействуем на уравнение (9) оператором внешнего дифференцирования. В левой части будем иметь 1-форму, а уравнение примет вид

$$\tilde{\mathrm{d}}F \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{V,T} \tilde{\mathrm{d}}P + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{P,T} \tilde{\mathrm{d}}V + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P,V} \tilde{\mathrm{d}}T = 0. \qquad (10)$$

Опираясь на соотношение (10) и умножив его на одну из 1-форм $\tilde{\mathrm{d}}P$, $\tilde{\mathrm{d}}V$, $\tilde{\mathrm{d}}T$, можно получить соответствующие уравнения, связывающие 2-формы (прил. 2.2). Подставляя в полученные таким образом равенства внешние дифференциалы $\tilde{\mathrm{d}}P = (\partial P/\partial V)_T \tilde{\mathrm{d}}V + (\partial P/\partial T)_V \tilde{\mathrm{d}}T$, $\tilde{\mathrm{d}}V = (\partial V/\partial P)_T \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial V/\partial T)_P \tilde{\mathrm{d}}T$, $\tilde{\mathrm{d}}T = (\partial T/\partial V)_P \tilde{\mathrm{d}}V + (\partial T/\partial P)_V \tilde{\mathrm{d}}P$, можно определить следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial F/\partial V}{\partial F/\partial P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial F/\partial T}{\partial F/\partial V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial F/\partial T}{\partial F/\partial P}. \qquad (11)$$

Очевидно, каждая из частных производных удовлетворяет условиям типа $(\partial V/\partial T)_P = 1/(\partial T/\partial V)_P$ и т.д. Таким образом, опираясь на вышеизложенное (см. также прил. 2), в частном случае получаем соотношение, связывающее три частные производные:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \qquad (12)$$

Правильность соотношения (12) находит свое подтверждение и с точки зрения методологии якобианов. Так,

$$\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} = -\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} = -\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,P)} = -1.$$

Очевидно, выражение (12) связывает термодинамические коэффициенты (по терминологии [16] – термодинамические функции, характеризующие реакцию системы на внешние воздействия) $\alpha_P = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$, $K_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, $\beta_V = (1/P)(\partial P/\partial T)_V$, которые описывают соответственно изобарическое расширение, изотермическую упругость и изохорическое термическое изменение давления, в единую формулу

$$P\frac{\beta_V}{\alpha_P K_T} = 1, \qquad (13)$$

легко проверяемую на опыте.

Методы исчисления внешних дифференциальных форм позволяют получить равенство (12) альтернативным способом. Для этого можно использовать любую из 2-форм $\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V$, $\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T$, $\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V$. Например, распишем первую из этих форм и проведем соответствующие преобразования, последовательно расписывая дифференциалы от функций (1-форм) $\tilde{\mathrm{d}}P(V,T)$, $\tilde{\mathrm{d}}V(P,T)$, $\tilde{\mathrm{d}}T(P,V)$:

$$\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V = \left\{(\partial P/\partial V)_T\tilde{\mathrm{d}}V + (\partial P/\partial T)_V\tilde{\mathrm{d}}T\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V = 0 + (\partial P/\partial T)_V\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V =$$
$$= (\partial P/\partial T)_V\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\left\{(\partial V/\partial P)_T\tilde{\mathrm{d}}P + (\partial V/\partial T)_P\tilde{\mathrm{d}}T\right\} = (\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial P)_T\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P + 0 =$$
$$= (\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial P)_T\left\{(\partial T/\partial P)_V\tilde{\mathrm{d}}P + (\partial T/\partial V)_P\tilde{\mathrm{d}}V\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P =$$
$$= 0 + (\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial P)_T(\partial T/\partial V)_P\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P. \qquad (14)$$

Выкладки (14) приводят к равенству, из которого очевидным образом следует отношение (12). Еще раз отметим, что полученный результат соответствует такому пути последовательного применения дифференциалов, как $\tilde{\mathrm{d}}P \to \tilde{\mathrm{d}}V \to \tilde{\mathrm{d}}T$.

Если использовать путь $\tilde{\mathrm{d}}P \to \tilde{\mathrm{d}}T$, то найдем зависимость между «прямой» и «обратной» производными:

$$\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V = \left\{(\partial P/\partial V)_T\tilde{\mathrm{d}}V + (\partial P/\partial T)_V\tilde{\mathrm{d}}T\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V = 0 + (\partial P/\partial T)_V\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V =$$
$$= (\partial P/\partial T)_V\left\{(\partial T/\partial P)_V\tilde{\mathrm{d}}P + (\partial T/\partial V)_P\tilde{\mathrm{d}}V\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V = (\partial P/\partial T)_V(\partial T/\partial P)_V\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V + 0,$$

откуда следует, что коэффициент при 2-форме $\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V$ равен единице, или, другими словами:

$$(\partial P/\partial T)_V = \frac{1}{(\partial T/\partial P)_V}.$$

Напомним, что в процессе преобразований мы учитывали свойства операции Λ, а именно: $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = -\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x$, $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x = 0$. Кроме того, заметим, что соотношение (12) выводится и из остальных вышеприведенных 2-форм.

Равенства, подобные (12), можно получить и из 2-форм, заданных на других многообразиях переменных (S,P,T), (S,P,V), (S,V,T), выделенных из четырехмерного пространства (S,T,P,V). Например, рассмотрим многообразие (S,P,T). Для такого изохорического ($V = \mathrm{const}$) случая положим $S = S(P,T)$, $P = P(S,T)$, $T = T(P,S)$. Затем определяем внешние дифференциалы $\tilde{\mathrm{d}}S$, $\tilde{\mathrm{d}}P$, $\tilde{\mathrm{d}}T$. Наконец, отталкиваясь от какой-либо из форм $\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P$, $\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T$, $\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S$, при выкладках типа (14) получим соответствующие соотношения для термодинамических коэффициентов (термодинамических производных). Например, если рассмотреть квадратичную форму $\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P$, то, следуя коротким путем ($\tilde{\mathrm{d}}P \to \tilde{\mathrm{d}}T$ или $\tilde{\mathrm{d}}S \to \tilde{\mathrm{d}}T$), будем иметь упомянутые выше связи между двумя производными:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = 1, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = 1. \qquad (15)$$

Если мы выберем путь $\tilde{\mathrm{d}}P \to \tilde{\mathrm{d}}S \to \tilde{\mathrm{d}}T$ или $\tilde{\mathrm{d}}S \to \tilde{\mathrm{d}}P \to \tilde{\mathrm{d}}T$, то в результате преобразований получим связь между тремя производными:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -1. \qquad (16)$$

Равенство (16) доказывается элементарно методом якобианов, как это продемонстрировано выше для доказательства соотношения (14).

Представим соотношение (16) в терминологии термодинамических коэффициентов. Для этого вначале запишем первую из производных в форме якобиана $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}$ и преобразуем его к виду

$$\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(P,T)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha_P,$$

где в процессе преобразований использовано калибровочное соотношение. Таким образом, выражение (16), связывающее соответствующие термодинамические коэффициенты, может быть переписано следующим образом:

$$TVP\frac{\alpha_p\beta_S}{C_p} = -1. \quad (17)$$

Здесь $\beta_S = -(1/P)(\partial P/\partial T)_S$ – адиабатический термический коэффициент давления, $C_P = T\left(\partial S/\partial T\right)_P$ – теплоемкость изобарического процесса.

В прил. 2 в общей форме продемонстрированы все варианты получения связей между термодинамическими производными. В частности, описаны изобарические (P = const) и изотермические (T = const) связи между производными типа (16) и соответствующими таким процессам коэффициентами. Иными словами, найдены соотношения между термодинамическими производными на многообразиях (T,S,V) и (P,S,V).

В частности, для многообразия (T,S,V) получена связь между производными типа

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -1, \quad (18)$$

которая в терминах термодинамических коэффициентов имеет вид

$$TVP\frac{\alpha_S\beta_V}{C_V} = 1. \quad (19)$$

Здесь присутствуют адиабатический коэффициент «расширения» α_S = = $(1/V)(\partial V/\partial T)_S$ и изохорическая теплоемкость $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$.

Аналогично для выделенного многообразия (P,S,V) получено следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -1. \quad (20)$$

Иначе его можно записать через термодинамические коэффициенты в виде

$$P\frac{\beta_S}{\alpha_S K_S}=-1. \tag{21}$$

Нетрудно показать, что соответствующая комбинация, составленная из соотношений (13), (17), (19) и (21), позволяет установить важные связи между термодинамическими коэффициентами, как то:

$$\frac{\beta_V}{\beta_S}\frac{K_S}{K_T}=\frac{\beta_V}{\beta_S}\frac{C_P}{C_V}=-\frac{\alpha_P}{\alpha_S}. \tag{22}$$

Соотношение (22) является в термодинамике более общим, чем встречающееся в литературе (например, в [11,15,16]), а именно

$$\frac{K_S}{K_T}=\frac{C_P}{C_V} \tag{23}$$

(в [15] оно называется соотношением Реша).

В прил. 2 в дополнение к вышеизложенному продемонстрирован широкий спектр возможностей применения исчислений как внутренних, так и внешних дифференциальных форм. Это позволило сравнить эффективность обоих методов.

2. Обсуждение

В работе продемонстрированы возможности прямого и внешнего дифференциальных исчислений применительно к термодинамике. Простота последнего показана весьма наглядно на соответствующих примерах. Также она подтверждается более известным методом якобианов [11–17].

В частности, докажем этим методом соотношения (22), исходя непосредственно из определений термодинамических коэффициентов. Преобразуем дробь

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S}=\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial T)_S}=\frac{\partial(V,P)/\partial(T,P)}{\partial(V,S)/\partial(T,S)}=\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,S)}\frac{\partial(T,S)}{\partial(T,P)}=\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\Bigg/\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T. \tag{24}$$

Представим числитель в (24) в виде якобиана и преобразуем его:

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)}=\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Bigg/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=TP\frac{\beta_V}{C_V}. \tag{25}$$

Рассмотрим теперь знаменатель в (24):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T=\frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)}=\frac{\partial(P,T)}{\partial(S,P)}\frac{\partial(S,P)}{\partial(S,T)}=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\Bigg/\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=-TP\frac{\beta_S}{C_P}. \tag{26}$$

Таким образом, опираясь на соотношения (25) и (26), из выражения (24) получаем искомую связь:

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S}=-\frac{\beta_V}{\beta_S}\frac{C_P}{C_V}. \tag{27}$$

Правую часть в (27) можно представить в виде левой части формулы (22). Докажем это, рассмотрев дробь

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\partial(S,P)/\partial(T,P)}{\partial(S,V)/\partial(T,V)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(S,V)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} = \frac{(\partial P/\partial V)_S}{(\partial P/\partial V)_T} = \frac{K_S}{K_T}. \tag{28}$$

В прил. 2 выбран несколько иной путь доказательства выражения (22), основанный на прямом вычислении коэффициентов α_P и α_S исходя из их определения с использованием метода якобианов.

Отметим важную особенность термодинамических коэффициентов расширения/сжатия. При всех прочих равных условиях изобарический коэффициент теплового расширения $\alpha_P > 0$, тогда как аналогичный адиабатический коэффициент $\alpha_S < 0$.

3. Замечания

Отметим, что соотношения (4) и (5) в определенной мере эквивалентны. В этом контексте важно подчеркнуть, что из (4) следует (5) только при условии, что каждая из производных в (4) отлична от нуля. Равенство нулю данных производных отвечает особым точкам системы, которым могут соответствовать определенные аномальные свойства. В частности, для воды калибровочное соотношение не выполняется [12] в силу известного факта расширения ее при замерзании (т.е. коэффициент расширения переходит через нуль).

Также отметим, что калибровочное соотношение (5) говорит о существовании в системе равновесного состояния. Нарушение этого соотношения, как было отмечено выше, указывает на особые свойства системы, включая экстремальные. Последнее возникает, если правая или левая часть уравнения (4) равна нулю. При этом фазовое состояние системы зависит от степени стремления к нулю соответствующих термодинамических производных в зависимости от термодинамических переменных (как правило, температуры). Именно такой подход, по нашему мнению, может быть положен в основу классификации фазовых состояний системы и переходов между ними.

Возможна ситуация, когда скорости стремления к нулю соответствующих производных одинаковы. Также может быть, что данные скорости различны. Если одна из производных равна нулю, а другая – нет, то это еще один вариант. Определение типа фазового перехода зависит от поведения термодинамических производных по переменным (T, S, P, V). Наиболее информативными в таком плане являются калорические функции C_P и C_V. В этом аспекте подобный подход, по нашему мнению, открывает широкие возможности исследования аномальных свойств системы (включая такие экстремальные, как фазовые переходы) посредством изучения условий устойчивости термодинамического равновесия на основе матрицы термодинамического равновесия и ее детерминанта [11,13].

Особо интересным является применение простых термодинамических соотношений к сложноструктурированным, высокомолекулярным многокомпонентным системам. В них наблюдается взаимодействие электронных и фононных подсистем, обусловленных неадиабатичностью и ангармонизмом. Однако в среднем можно говорить о поведении вещества на языке макроскопики, которая позволяет оперировать, например, такими опытными данными, как теплоемкость. Последняя с точки зрения термодинамики обычно рассматривается как аддитивная величина. В то же время в общем случае фононная составляющая сама по себе содержит вклады от всех степеней свободы, характеризующих состояние системы.

Для сложной системы характерна конкуренция различного рода сил, которая приводит к вышеуказанному перемешиванию. Поэтому для оценки сложных систем с точки зрения термодинамики стоит вопрос о правильной иерархии вкладов в теплоемкость электронной и фононной подсистем. В данном контексте простые системы (идеальный газ, монокристаллы, бинарные соединения) являются эталонными, и на знания о них можно опираться при изучении других структур. В применении к таким системам внешние дифференциальные формы наиболее наглядны. В особенности это проявляется для плоского (двумерного) случая при осуществлении замены переменных $(x, y) \to (u, v)$. При этом одна дифференциальная форма $f\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$ переходит в другую посредством якобиана:

$$f\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = f\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}\tilde{\mathrm{d}}u\Lambda\tilde{\mathrm{d}}v \cdot$$

Введенный Э. Картаном алгоритм внешнего умножения внешних дифференциальных форм позволяет (с использованием антикоммутативности этой операции) проводить замену переменных с помощью простых алгебраических операций. Другими словами, для плоского пространства выполняется соотношение $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = -\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x$. При этом для внешнего умножения соблюдаются общие правила раскрытия скобок. Согласно вышеизложенному формальное внешнее умножение двух дифференциалов приводит к корректному правилу замены переменных:

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v \tilde{\mathrm{d}}u + \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u \tilde{\mathrm{d}}v\right]\Lambda\left[\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v \tilde{\mathrm{d}}u + \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u \tilde{\mathrm{d}}v\right] =$$
$$= \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u - \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v\right]\tilde{\mathrm{d}}u\Lambda\tilde{\mathrm{d}}v = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}\tilde{\mathrm{d}}u\Lambda\tilde{\mathrm{d}}v. \qquad (29)$$

В этом контексте переход от одних переменных к другим приобретает «зеркальность», когда $\tilde{\mathrm{d}}u\Lambda\tilde{\mathrm{d}}v = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$.

Отметим еще одну особенность внешних дифференциальных форм. По формальным признакам внутренние и внешние 1-формы не отличаются. В то же время произведение 1-форм в данных двух случаях аналогично скалярному и векторному умножению соответственно [19]. К этому следует добавить, что аналогом используемых операций для 2-форм является косое умножение векторов на плоскости [19].

Согласно вышеизложенному переход от одних переменных к другим $(u,v) \leftrightarrow (x,y)$, осуществляемый на плоскости, с точки зрения прямого дифференциального исчисления описывается при помощи якобианов: $\mathrm{d}u\mathrm{d}v = \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y$ или $\mathrm{d}x\mathrm{d}y = \frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\mathrm{d}u\mathrm{d}v$. Поэтому такая операция в исчислении внешних дифференциальных форм кажется эквивалентной. Однако с позиции внешнего дифференциального исчисления мы работаем с ориентированной площадкой [1,2,19]. Эта ориентация в скрытом виде содержится в антикоммутационных соотношениях и приобретает особое значение при интегрировании по контуру.

Подчеркнем, что из многообразия термодинамических переменных (T, S, P, V) можно составить 12 термодинамических производных (или образуемых из них термодинамических коэффициентов), среди которых только три являются независимыми. Поэтому оптимальный путь экспериментальной проверки полученных соотношений заключается прежде всего в выборе наиболее пригодной для этого тройки переменных (например, C_P, K_T, β_V).

Выводы

Дано наглядное представление о формализме исчисления внешних дифференциальных форм [1–6]. Исходной точкой изложения выбрана методология стандартных дифференциальных форм, применяемых в термодинамике. В процессе рассуждений показаны математическая простота обращения с прямыми и внешними формами, а также эффективность получения физических результатов при помощи последних.

Продемонстрированная в работе простота и универсальность аппарата внешних дифференциальных форм, позволившая нетривиальным способом получить как уже известные, так и нигде ранее не встречавшиеся результаты, по нашему мнению, открывает новые широкие возможности для столь же фундаментального подхода при решении важных проблем физики конденсированной среды.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Основные положения исчисления внешних дифференциальных форм

Внешней дифференциальной формой степени p в n-мерном пространстве переменных ($p \le n$) называют знакопеременную функцию $\tilde{\omega}\left(x,\tilde{\mathrm{d}}x\right) \equiv$ $\equiv \omega\left(x,\tilde{\mathrm{d}}x^1,\ldots,\tilde{\mathrm{d}}x^p\right)$ вида

$$\tilde{\omega}\left(x,\tilde{\mathrm{d}}x\right) = \sum_{i_1<\ldots<i_p} \omega_{i_1\ldots i_p}(x)\tilde{\mathrm{d}}x^{i_1} \wedge \ldots \wedge \tilde{\mathrm{d}}x^{i_p},$$

где векторы-строки $x=\left(x^1,x^2,...,x^n\right)\in R^n$, $\tilde{\mathrm{d}}x^i$, $i=1,...,p$ есть n-мерные векторы, компоненты которых являются внешними дифференциалами.

Простейшие примеры дифференциальных форм

Дифференциальная форма нулевой степени (p = 0), или *0-форма*, – это любая функция

$$\tilde{\omega}\left(x,\tilde{\mathrm{d}}x\right)=\tilde{\omega}\left(x\right)\ (n-\text{любое}).$$

Дифференциальная форма первой степени (p = 1), или *1-форма*, имеет вид

$$\tilde{\omega}\left(x,\tilde{\mathrm{d}}x\right)=\sum_{j=1}^{n}\omega_j(x)\tilde{\mathrm{d}}x_j\ .$$

Дифференциальная форма второй степени (p = 2), или *2-форма*, имеет вид

$$\tilde{\omega}\left(x,\tilde{\mathrm{d}}x\right)=\tilde{\omega}\left(x,\tilde{\mathrm{d}}x_1,\tilde{\mathrm{d}}x_2\right)=\sum_{i<k}\omega_{ik}(x)\tilde{\mathrm{d}}x_i\wedge\tilde{\mathrm{d}}x_k\ .$$

Свойства символов $\tilde{d}$ и Λ

Для форм $\tilde{\varphi}(p)$ и $\tilde{\psi}(q)$ степеней p и q выполняются следующие соотношения:

$$\tilde{\varphi}\Lambda\tilde{\psi}=(-1)^{pq}\tilde{\psi}\Lambda\tilde{\varphi},\quad \tilde{\mathrm{d}}(\tilde{\varphi}+\tilde{\psi})=\tilde{\mathrm{d}}\tilde{\varphi}+\tilde{\mathrm{d}}\tilde{\psi},$$

$$\tilde{\mathrm{d}}(\tilde{\varphi}\Lambda\tilde{\psi})=\tilde{\mathrm{d}}\tilde{\varphi}\Lambda\tilde{\psi}+(-1)^p\tilde{\varphi}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\tilde{\psi},\quad \tilde{\mathrm{d}}(\tilde{\mathrm{d}}\tilde{\varphi})=0\ .$$

Внешний дифференциал линейной дифференциальной формы ω степени p определяется соотношением

$$\tilde{\mathrm{d}}\omega=\sum_{i_1...i_p}\tilde{\mathrm{d}}\omega_{i_1...i_p}\wedge\tilde{\mathrm{d}}x_{i_1}\wedge...\wedge\tilde{\mathrm{d}}x_{i_p}\ ,$$

где

$$\tilde{\mathrm{d}}\omega_{i_1...i_p}=\sum_{k=1}^{n}\frac{\partial\omega_{i_1...i_p}}{\partial x^k}\tilde{\mathrm{d}}x_k\ .$$

Для формы нулевой степени это обычный дифференциал

$$\tilde{\mathrm{d}}\omega(x)=\sum_{k=1}^{n}\frac{\partial\omega}{\partial x^k}\tilde{\mathrm{d}}x_k\ .$$

Действие оператора $\tilde{\mathrm{d}}$ на 0-форму, определенную в R^n, превращает ее в 1-форму:

$$\tilde{\mathrm{d}}\omega(x)=\tilde{\mathrm{d}}f(x^1,...,x^n)=\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial f}{\partial x^i}\tilde{\mathrm{d}}x_i\ .$$

Например, в пространстве R^1 (т.е. для функции одной переменной):

$$\tilde{\mathrm{d}}\omega(x)=\tilde{\mathrm{d}}f(x)=\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\tilde{\mathrm{d}}x\,.$$

Действие оператора $\tilde{\mathrm{d}}$ на форму степени $p > 1$ повышает ее степень на единицу (дает форму степени $p+1$).

Приложение 2

Применение дифференциальных форм

2.1. Некоторые примеры стандартного применения прямых дифференциальных форм в термодинамике

Рассмотрим традиционное использование дифференциальных форм на примере термодинамических потенциалов [11,16]. В зависимости от выбора независимых термодинамических переменных наиболее удобными являются следующие дифференциальные формы:

– внутренняя энергия как функция двух переменных $U = U(S,V)$ с дифференциалом $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$;

– энтальпия $H(S,P) = U + PV$ с дифференциалом $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$;

– свободная энергия (потенциал) Гельмгольца $F(T,V) = U - TS$ с дифференциалом $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V$;

– потенциал Гиббса $G(T,P) = F + PV$ с дифференциалом $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$.

Используя данные дифференциальные формы, можно разными способами определить термодинамические переменные (обобщенные силы и координаты).

Введение термодинамических потенциалов как функций от натуральных переменных, с одной стороны, позволяет определить термодинамические переменные как первые производные от этих потенциалов. С другой стороны, на основе полноты дифференциалов данных величин (т.е. равенства их смешанных производных) оказывается возможным получить так называемые соотношения Максвелла, связывающие их вторые производные. С физической точки зрения это характеризует связь между термодинамическими коэффициентами, описывающими различные свойства системы.

Таким образом, из соответствующих дифференциалов ($\mathrm{d}U$, $\mathrm{d}F$, $\mathrm{d}H$, $\mathrm{d}G$) можно получить определения для следующих величин: температуры $T = (\partial U/\partial S)_V = (\partial H/\partial S)_P$, энтропии $S = -(\partial F/\partial T)_V = -(\partial G/\partial T)_P$, давления $P = -(\partial U/\partial V)_S = -(\partial F/\partial V)_T$ и объема $V = (\partial H/\partial P)_S = (\partial G/\partial P)_T$. Из равенства вторых производных будем иметь $\left[(\partial/\partial V)(\partial U/\partial S)_V\right]_S = \left[(\partial/\partial S)(\partial U/\partial V)_S\right]_V$, или, иначе говоря, соотношение Максвелла вида $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$. Аналогично из $\left[(\partial/\partial P)(\partial H/\partial S)_P\right]_S = \left[(\partial/\partial S)(\partial H/\partial P)_S\right]_P$ получим $(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P$; из $\left[(\partial/\partial V)(\partial F/\partial T)_V\right]_T = \left[(\partial/\partial T)(\partial F/\partial V)_T\right]_V$ – $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$; наконец, из $\left[(\partial/\partial P)(\partial G/\partial T)_P\right]_T = \left[(\partial/\partial T)(\partial G/\partial P)_T\right]_P$ – $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$.

Методом якобианов легко показать, что все соотношения Максвелла могут быть выражены также в терминах детерминантов: $\partial(T,S)/\partial(P,V) = 1$

или $\partial(P,V)/\partial(T,S)=1$. Эти определители (якобианы перехода от одних переменных к другим) являются взаимно обратными.

Докажем вышеприведенные калибровочные соотношения непосредственно. Так, из представления соотношений Максвелла в виде якобианов, соответствующего деления одной части равенства на другую (при условии, что делитель не равен нулю) и последующего сокращения дробей с использованием правил работы с якобианами и получаем вышеуказанное соотношение. Таким образом, из соотношения Максвелла, полученного при использовании дифференциала внутренней энергии, находим

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)}=-\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)}.$$

Из этого равенства вытекают некоторые следствия. С одной стороны, если делителем выступает правая часть исходного равенства, то будем иметь

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)}\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,V)}=1 \text{ или } \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}=1.$$

С другой стороны, если делителем выступает левая часть, то

$$1=\frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)}\frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \text{ или } \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}=1.$$

Аналогично преобразуем соотношение Максвелла, найденное из дифференциала энтальпии: $\partial(T,S)/\partial(P,S)=\partial(V,P)/\partial(S,P)$. Очевидно, если делителем считаем правую часть, то получаем калибровочное соотношение вида $\partial(T,S)/\partial(P,V)=1$. И наоборот, если делителем выбираем левую часть, то получаем $\partial(P,V)/\partial(T,S)=1$. Легко видеть, что соотношения Максвелла, которые следуют из дифференциалов свободной энергии Гельмгольца и энергии Гиббса, при вышеуказанных преобразованиях приведут к тем же результатам.

Опираясь на методологию якобианов, можно идти от обратного. Докажем инвариантность якобиана $\partial(T,S)/\partial(P,V)$. Для этого распишем его таким образом:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}=\frac{\partial(T,S)/\partial(T,V)}{\partial(P,V)/\partial(T,V)}=\frac{(\partial S/\partial V)_T}{(\partial P/\partial T)_V}.$$

Преобразуем числитель правой части:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)}=\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Если подставить последнее выражение в числитель предыдущего равенства, то после сокращения соответствующих производных получим тождество.

С другой стороны, равенство производных $(\partial S/\partial V)_T=(\partial P/\partial T)_V$ возможно только при выполнении вышеуказанных калибровочных соотношений.

Очевидно, для прямого дифференциального исчисления в общем случае при описании переходов от одних переменных к другим $(u,v)\leftrightarrow(x,y)$ (в частном случае термодинамики на многообразии R^4 эти переменные выбираются из множества (T,S,P,V)) будем иметь, с одной стороны,

$$\mathrm{d}u\mathrm{d}v=\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y,$$

а с другой –

$$\mathrm{d}x\mathrm{d}y=\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\mathrm{d}u\mathrm{d}v.$$

Коэффициентами преобразования в этих формулах выступают детерминанты, или якобианы, перехода. В вышеизложенном контексте можно получить найденные ранее соответствующие равенства, связывающие термодинамические производные, и вытекающие из них калибровочные соотношения. В прил. 2.2 использован альтернативный метод описания перехода от одних переменных к другим на основе исчисления внешних дифференциальных форм.

Некоторые важные термодинамические соотношения между производными можно получить, опираясь на неявную функцию, удовлетворяющую уравнению

$$F(x,y,z)=0, \tag{2.1.1}$$

где переменные x, y, z выбираются из множества (T,S,P,V).

Дифференциал такой неявной функции

$$\mathrm{d}F=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}\mathrm{d}y+\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}\mathrm{d}z=0. \tag{2.1.2}$$

Из уравнения (2.1.2) находим соответствующие производные:

– условно прямую

$$\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)_z=-\frac{\partial F/\partial x}{\partial F/\partial y};$$

– условно обратную

$$\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y}\right)_z=-\frac{\partial F/\partial y}{\partial F/\partial x}.$$

Аналогично определяем производные

$$\left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}\right)_y=-\frac{\partial F/\partial x}{\partial F/\partial z}\ \text{и}\ \left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}z}\right)_y=-\frac{\partial F/\partial z}{\partial F/\partial x},$$

а также

$$\left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}y}\right)_x=-\frac{\partial F/\partial y}{\partial F/\partial z}\ \text{и}\ \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z}\right)_x=-\frac{\partial F/\partial z}{\partial F/\partial y}.$$

Очевидные соотношения возникают, если перемножить соответствующие производные:

$$\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y}\right)_z \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z}\right)_x \left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}\right)_y = \left(-\frac{\partial F/\partial y}{\partial F/\partial x}\right)\left(-\frac{\partial F/\partial z}{\partial F/\partial y}\right)\left(-\frac{\partial F/\partial x}{\partial F/\partial z}\right) = -1\,. \quad (2.1.3)$$

Равенство (2.1.3) может быть доказано методом якобианов:

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

$$= \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)}\left(-\frac{\partial(y,x)}{\partial(x,z)}\right)\frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(y,x)}{\partial(y,z)}\frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(y,x)}{\partial(y,z)}\frac{\partial(y,z)}{\partial(y,x)} = -1\,.$$

В конкретных случаях, в частности, когда $F(x,y,z) = F(T,P,V) = 0$, получим результат, описанный в статье (см. формулу (12)). Соответственно при рассмотрении других переменных – (P,S,V), (P,S,T) и (S,V,T) – получим соотношения (16)–(21), связывающие термодинамические производные, и выраженные через них термодинамические коэффициенты.

Продемонстрируем методологию якобианов для вывода важного термодинамического соотношения, выраженного дробью α_P/α_S (см. формулу (22)). Согласно определению

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = \frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial T)_S} = \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)}\Big/\frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)}\,. \quad (2.1.4)$$

Преобразуем числитель в (2.1.4):

$$\alpha_P = \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} = \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)}\frac{\partial(S,T)}{\partial(T,P)}\,.$$

Согласно приведенному в статье доказательству выполняется следующее калибровочное соотношение: $\partial(V,P)/\partial(S,T) = 1$. Тогда изобарический коэффициент расширения может быть преобразован к виду

$$\alpha_P = \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,P)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(S,P)}\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} = \frac{(\partial S/\partial T)_P}{(\partial P/\partial T)_S} = \frac{1}{TP}\frac{C_P}{\beta_S}\,. \quad (2.1.5)$$

Аналогично преобразуем знаменатель выражения (2.1.4), т.е. адиабатический коэффициент расширения:

$$\alpha_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} = \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,S)} = -\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,P)} =$$

$$= -\frac{\partial(V,S)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(V,P)} = -\frac{(\partial S/\partial T)_V}{(\partial P/\partial T)_V} = -\frac{1}{TP}\frac{C_V}{\beta_V}\,. \quad (2.1.6)$$

Очевидно, разделив (2.1.5) на (2.1.6), получим требуемый результат, доказанный в статье несколько иным способом. Из (2.1.5) и (2.1.6) следует, что $\alpha_P > 0$, а $\alpha_S < 0$.

2.2. Простые примеры использования внешних дифференциальных форм в термодинамике

С точки зрения исчисления внешних дифференциальных форм (прил. 1) термодинамические переменные (T, S, P, V), рассматриваемые либо как независимые переменные, либо как функции от остальных переменных, представляют собой 0-формы. Их внешние дифференциалы $\tilde{\mathrm{d}}T$, $\tilde{\mathrm{d}}S$, $\tilde{\mathrm{d}}P$, $\tilde{\mathrm{d}}V$ выступают уже как 1-формы. Из данного многообразия 1-форм можно образовать 12 2-форм, каждая из которых вследствие антикоммутационных соотношений тождественно равна соответствующей (например, $\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S \equiv$ $\equiv -\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T$ и т.д.). Таким образом, всего имеется 6 пар 2-форм типа $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$, где $x, y \in \{T, S, P, V\}$, причем $x \neq y$. Согласно принципам внешнего дифференцирования при $x = y$ имеем $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x \equiv 0$.

Из соответствующего набора вышеупомянутых 1-форм можно составить четыре 3-формы вида $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z$, не равные нулю при различных $x, y, z \in \{T, S, P, V\}$. При этом в силу антикоммутативности внешнего умножения можно записать шесть тождеств:

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z \equiv -\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y \equiv -\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z \equiv -\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x \equiv \tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y \equiv \tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x,$$

в которых знак «минус» отвечает нечетным, а знак «плюс» – четным перестановкам трех переменных. Очевидно, при совпадении двух переменных данная 3-форма обращается в нуль.

Если для рассматриваемой замкнутой системы переменных $\{x, y, z, t\} \subset R^4$ образовать 4-форму $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t$, то она будет отлична от нуля только в случае $x \neq y \neq z \neq t$ при независимости четырех переменных. Любая зависимость между ними приводит к равенству нулю 4-формы. Доказательство этого тривиально. Например, если $x = x(y, z, t)$, то 1-форма $\tilde{\mathrm{d}}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,t} \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y,t} \tilde{\mathrm{d}}z + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{y,z} \tilde{\mathrm{d}}t$. В этом случае 4-форма

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t = \left\{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,t} \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y,t} \tilde{\mathrm{d}}z + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{y,z} \tilde{\mathrm{d}}t\right\} \Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t = 0 + 0 + 0 = 0$$

как следствие выполнения соотношений $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x = \tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z = \tilde{\mathrm{d}}t\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t = 0$.

Рассмотрим переход от одних переменных к другим (например, $(x, y) \leftrightarrow (z, t)$) на плоскости с точки зрения дифференциальных форм. Подобный переход в терминах внутренних и внешних дифференциальных форм различается только формальной записью символов. Так, для перехода $(x, y) \to (z, t)$ в одном случае имеем $\mathrm{d}x\mathrm{d}y = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, t)}\mathrm{d}z\mathrm{d}t$, а в другом – $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, t)}\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t$. Для «обратного» перехода $(z, t) \to (x, y)$ получим соответственно $\mathrm{d}z\mathrm{d}t = \frac{\partial(z, t)}{\partial(x, y)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y$ и $\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t = \frac{\partial(z, t)}{\partial(x, y)}\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$.

Алгебра и геометрия при обоих подходах различны, но и в одном, и в другом определяющую роль играет якобиан перехода.

Исследуем более детально такой переход на языке внешних дифференциальных форм. Допустим, $t = \mathrm{const}$, а другие переменные являются функциями $x = x(y,z)$, $y = y(x,z)$, $z = z(x,y)$. Из набора возможных 2-форм выберем форму $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$. Преобразуем ее путем последовательного раскрытия внешних дифференциалов и выполнения соответствующих алгебраических действий. В зависимости от выбора пути такого преобразования могут быть получены различные следствия. Например,

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left\{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}z\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = 0 + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y =$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left\{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y + 0. \qquad (2.2.1)$$

Таким образом, мы имеем равенство

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1, \qquad (2.2.2)$$

из которого вытекает связь между «прямой» и «обратной» производными:

$$\left(\partial x / \partial z\right)_y = \frac{1}{\left(\partial z / \partial x\right)_y}. \qquad (2.2.3)$$

С другой стороны,

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\left\{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}z\right\} = 0 + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z =$$

$$= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\left\{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y\right\} = 0 + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y \cdot \qquad (2.2.4)$$

При таком подходе получим равенство

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 \qquad (2.2.5)$$

или

$$\left(\partial y / \partial z\right)_x = \frac{1}{\left(\partial z / \partial y\right)_x}. \qquad (2.2.6)$$

Рассмотрим примеры применения вышеизложенного в термодинамике. Положим $t = S = \mathrm{const}$. Тогда при $x = T$, $y = V$, $z = P$ в одном варианте получаем

$$\left(\partial P / \partial T\right)_V = \frac{1}{\left(\partial T / \partial P\right)_V}, \tag{2.2.7}$$

а в другом –

$$\left(\partial V / \partial T\right)_P = \frac{1}{\left(\partial T / \partial V\right)_P}. \tag{2.2.8}$$

Теперь рассмотрим еще два пути преобразований вышеупомянутой 2-формы. Один из них такой:

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left\{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}z\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y =$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\left\{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}z\right\} = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x + 0 =$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left\{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x =$$

$$= 0 + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x. \tag{2.2.9}$$

Отсюда следует соотношение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1. \tag{2.2.10}$$

Если использовать вариант с разложением другого внешнего дифференциала в соответствующей 1-форме, то мы придем к такому выражению:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{2.2.11}$$

При $x = T$, $y = V$, $z = P$ получаем следующие связи между термодинамическими производными:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1 \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1. \tag{2.2.12}$$

Очевидно, данные соотношения взаимно обратны.

Доказательство полученных равенств непосредственно следует из методологии якобианов. В частности,

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

$$= -\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,z)}\frac{\partial(z,x)}{\partial(y,x)} = -\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,z)}\frac{\partial(x,z)}{\partial(x,y)} = -1.$$

Рассмотрим следующий вариант существования системы при зависимостях между переменными вида $x = x(y,t)$, $y = y(z,t)$, $z = z(x,t)$ или $x = x(z,t)$, $y = y(x,t)$, $z = z(y,t)$. Тогда, исследуя любую из трех возможных 2-форм, происходящих из упомянутых 0-форм (функций) при $t = \mathrm{const}$, с одной стороны, имеем $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left\{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}t\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = 0 + 0 = 0$. В другом варианте преобразование данной 2-формы запишем как

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left\{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}z + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}t\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y + 0 =$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_t \left\{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}t\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = 0 . \qquad (2.2.13)$$

Однако, если рассмотреть непосредственную зависимость $x = x(z,t)$, $y = y(x,t)$, $z = z(x,t)$, то будем иметь $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$, откуда очевидным образом следует соотношение $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t = 1$, или $\left(\partial x/\partial z\right)_t = \frac{1}{\left(\partial z/\partial x\right)_t}$.

Изучим теперь 3-форму $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z$ при $x = x(y,t)$, $y = y(x,t)$, $z = z(y,t)$. Она будет иметь вид

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z = \left\{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}t\right\}\Lambda\left\{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}t\right\}\Lambda\left\{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}t\right\}.$$

Если теперь положить $t = \mathrm{const}$, то такая 3-форма будет тождественно равна нулю:

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z \equiv 0 .$$

Если зависимость между переменными имеет другой вид, а именно $x = x(z,t)$, $y = y(x,t)$, $z = z(y,t)$, то путем преобразования 3-формы

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z = \left\{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}z + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}t\right\}\Lambda\left\{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}t\right\}\Lambda\left\{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}t\right\}$$

получим (при $t = \mathrm{const}$) следующее соотношение:

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_t \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z , \qquad (2.2.14)$$

из которого следует, что

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_t = 1. \qquad (2.2.15)$$

Последнее равенство элементарно доказывается методом якобианов.

Соотношение (2.2.15) позволяет получить связи между термодинамическими производными. Например, если $t = S = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_S \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_S \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_S = 1. \qquad (2.2.16)$$

Переменные x, y, z соответствуют различным величинам из многообразия (P, V, T).

Далее, если $t = T = \text{const}$, то уравнение (2.2.15) будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_T = 1. \qquad (2.2.17)$$

В таком случае переменные x, y, z выбираются из многообразия (S, P, V).

При $t = P = \text{const}$ равенство (2.2.15) приобретает вид

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_P \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_P \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_P = 1, \qquad (2.2.18)$$

а переменные x, y, z выбираются из многообразия (S, T, V).

Наконец, при $t = V = \text{const}$ получим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_V \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_V \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_V = 1, \qquad (2.2.19)$$

где x, y, z соответствуют величинам (S, T, P).

Приведем несколько примеров использования уравнений (2.2.16)–(2.2.19).

Перепишем равенство (2.2.16) в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = 1. \qquad (2.2.20)$$

Данное уравнение в терминологии термодинамических коэффициентов можно записать как

$$\frac{\alpha_S K_S}{\beta_S} = -P. \qquad (2.2.21)$$

Аналогично соотношение (2.2.17) представляется в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = 1. \qquad (2.2.22)$$

Используя методологию якобианов, данное равенство можно, как и предыдущее, записать с помощью термодинамических коэффициентов:

$$\frac{\alpha_P K_T}{\beta_T} = P. \qquad (2.2.23)$$

Используя соотношения (2.2.21) и (2.2.23), можно получить связь

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = -\left(\frac{K_S}{K_T}\right)\left(\frac{\beta_T}{\beta_S}\right). \qquad (2.2.24)$$

Соответственно преобразуем уравнения (2.2.18) и (2.2.19). Первое из них, записанное в форме

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = 1, \qquad (2.2.25)$$

можно привести к виду

$$\frac{C_P}{\beta_S \alpha_P} = -TPV. \qquad (2.2.26)$$

Второе равенство вида

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 1 \qquad (2.2.27)$$

можно сформулировать и таким образом:

$$\frac{C_V}{\beta_V \alpha_S} = TPV. \qquad (2.2.28)$$

Из полученных соотношений (2.2.26) и (2.2.27) автоматически следует связь

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = -\frac{C_P}{C_V}\frac{\beta_V}{\beta_S}. \qquad (2.2.29)$$

Кроме того, легко получить редко используемое равенство

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{K_S}{K_T}. \qquad (2.2.30)$$

Нетрудно показать, что указанные соотношения могут быть выведены непосредственно методом якобианов.

Исследуем термодинамическую систему на множестве переменных (P,V,T). Основываясь на уравнении состояния, которое может быть представлено в явном $P = f(V,T)$ или неявном виде

$$F(P,V,T) = 0 \qquad (2.2.31)$$

(в частном случае $F(P,V,T) = P - f(V,T)$). Следуя основам исчисления внешних дифференциальных форм, действием оператора внешнего дифференцирования $\tilde{\mathrm{d}}$ на 0-форму $F = F(P,V,T)$ получаем 1-форму, которая согласно (2.2.31) обращается в нуль:

$$\tilde{\mathrm{d}}F \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{V,T} \tilde{\mathrm{d}}P + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{P,T} \tilde{\mathrm{d}}V + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P,V} \tilde{\mathrm{d}}T = 0. \qquad (2.2.32)$$

Уравнение (2.2.32) является частным случаем соотношения

$$\tilde{\mathrm{d}}F \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} \tilde{\mathrm{d}}z = 0\,, \tag{2.2.33}$$

где переменные x, y, z определены на множестве (T, S, P, V). Задача такого рода была решена в рамках обычного дифференциального исчисления в прил. 2.1.

Исходя из (2.2.33), определим одну из возможных 2-форм как

$$\tilde{\mathrm{d}}F \wedge \tilde{\mathrm{d}}x = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) \tilde{\mathrm{d}}y \wedge \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right) \tilde{\mathrm{d}}z \wedge \tilde{\mathrm{d}}x\,. \tag{2.2.34}$$

Аналогичные, отличающиеся по форме, но не по смыслу 2-формы имеют вид $\tilde{\mathrm{d}}F \wedge \tilde{\mathrm{d}}y$ и $\tilde{\mathrm{d}}F \wedge \tilde{\mathrm{d}}z$. Будем считать величины y и z в (2.2.34) функциями от соответствующих независимых переменных $y(x, z)$ и $z(x, y)$. Тогда, полагая

$$\tilde{\mathrm{d}}y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}z\,,$$

$$\tilde{\mathrm{d}}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y\,,$$

подставим эти выражения в (2.2.34) и будем иметь

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}z \wedge \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right) \tilde{\mathrm{d}}z \wedge \tilde{\mathrm{d}}x = 0\,.$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right) \Big/ \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right). \tag{2.2.35}$$

Перемножая производные из соотношений вида (2.2.35), получим известные уравнения в форме

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1\,. \tag{2.2.36}$$

Равенства (2.2.36) тривиально доказываются методом якобианов. Для частных случаев, когда $x = P$, $y = V$, $z = T$ и т.д., получаются соответствующие уравнения, используемые в настоящей работе.

1. *Г. Грауэрт, И. Либ, В. Фишер*, Дифференциальное и интегральное исчисление, Мир, Москва (1971).
2. *Б. Шутц*, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
3. *В.А. Ильин, Э.Г. Позняк*, Основы математического анализа, Т. 2, Наука, Москва (1973).
4. *Ф. Клейн*, Элементарная математика с точки зрения высшей, Т. 2 (геометрия), Наука, Москва (1987).

5. *V. Shelest, A. Hristov, D. Chervinskii, V. Rumyantsev*, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, № 2, 6 (2017).
6. *В.В. Шелест, Д.А. Червинский*, Вестник Луганского национального университета № 2-1 (4), 125 (2017).
7. *Д.А. Червинский, В.В. Шелест*, Материалы Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Донецкие чтения 2017», Изд-во ДНУ, Донецк (2017), с. 183–185.
8. *С.К. Водопьянов, Д.В. Исангурова*, Исчисление внешних дифференциальных форм. Сборник задач и упражнений, Новосиб. гос. ун-т, Новосибирск (2012).
9. *А.А. Виткин*, Фундаментальные исследования № 8 (часть 7), 1571 (2014).
10. *Н.С. Гусев, В.Л. Черныш*ов, Производная Ли, теорема Фробениуса, дифференциальные формы. Электронное учебное издание, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва (2011).
11. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
12. *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин*, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
13. *Задачи* по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
14. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
15. *К.Б. Толпыго*, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского ун-та, Киев (1966).
16. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
17. *М.А. Леонтович*, Введение в термодинамику. Статистическая физика, Наука, Москва (1983).
18. *А.И. Ансельм*, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).
19. *Энциклопедия* элементарной математики. Книга 4. Геометрия, Физматгиз, Москва (1963).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION OF EXTERIOR DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS.
II. RELATIONS BETWEEN THERMODYNAMIC COEFFICIENTS DERIVED FROM CALCULATION OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS

In the thermodynamic context, the principles and the effectiveness of the external differential form apparatus have been demonstrated. New, non-standard methods of establishment of relations between thermodynamic coefficients characterizing the properties of a medium are presented. It is shown that the used methodology contributes to more fundamental understanding of the problem. The generality of apparatus of external differential forms has been demonstrated. The reported methodology allows a deeper and alternative view on the vector space conception. It is shown that the applied mathematical terminology discloses more trends than a usual calculation of differential forms in a number of branches of physics.

Keywords: standard differential forms, external differential forms, thermodynamic potentials, thermodynamic coefficients, Maxwell relations, Jacobean method