Физика и техника высоких давлений 2019, том 29, № 1

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 ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ. III. НЕТРИВИАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТОДАМИ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

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

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2018 года

Продемонстрированы нестандартные приемы аппарата исчисления внешних дифференциальных форм в термодинамике. Показано, что применение соответствующего математического формализма к основному соотношению термодинамики, объединяющему в себе два начала, позволяет унифицировать определение связей между термодинамическими координатами, силами, а также их производными.

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

Введение

Основополагающие уравнения термодинамики позволяют на базе дифференциальных форм получить соотношения между термодинамическими коэффициентами, описывающими тепловые и механические свойства системы. Дифференциальные формы можно разделить на традиционно используемые внутренние [1,2] и внешние [3–6]. Использование исчисления внешних дифференциальных форм в физике, в частности в термодинамике, позволяет расширить сферу применимости этого математического аппарата, по-новому взглянуть на общеизвестные результаты и на базе этой методологии наметить пути для получения новых результатов.

Как математическая дисциплина исчисление внешних дифференциальных форм было предложено Э. Картаном относительно недавно [3]. Являясь одним из необходимых инструментов дифференциального исчисления и дифференциальной геометрии и опираясь на более широкое понимание понятия векторного пространства, данная область науки помогает построить глубокую и адекватную модель реальности. На основе формализма внешних дифференциальных форм стандартные уравнения, связывающие дифференциалы различных термодинамических переменных, предстают в виде уравнений, связывающих 1- и 2-формы соответственно.

Отметим, что в математическом смысле внешние дифференциальные формы имеют не менее (если не более) глубокий базис, чем стандартные дифференциальные формы. Авторы солидарны с теми исследователями, которые придерживаются мнения, что две ветви исчисления дифференциальных форм взаимно дополняют друг друга и позволяют глубже понять сущность физических законов.

1. Основное уравнение термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм

Рассмотрим однородную систему с переменным числом частиц, которая характеризуется следующими величинами: энтропией S, внутренней энергией U, объемом V и числом частиц N_i, где индекс i обозначает i-ю компоненту системы. Дифференциалы данных переменных в прямом дифференциальном исчислении связаны посредством первого и второго начал термодинамики соответствующим уравнением [1,2,4,5]. Коэффициентами в этом основном уравнении выступают интенсивные переменные: температура T, давление P и химические потенциалы μ_i.

В контексте исчисления внешних дифференциальных форм вид основного уравнения формально остается прежним при замене оператора прямого дифференцирования d на внешний дифференциал $\tilde{\mathrm{d}}$ [3–6]:

$$T\tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}U + P\tilde{\mathrm{d}}V - \mu_i\tilde{\mathrm{d}}N_i \,. \tag{1}$$

По повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Выражение (1) – комбинация 1-форм. Коэффициенты при внешних дифференциалах – это 0-формы (функции).

Для простоты исследуем системы, в которых перенос масс отсутствует. В данном случае основное уравнение термодинамики (1) приобретает вид

$$T\tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}U + P\tilde{\mathrm{d}}V \,. \tag{2}$$

Равенство (2) допускает следующие преобразования.

Если умножить его на $1/T$ и, учитывая принципы исчисления внешних дифференциальных форм [3–6], применить к полученному соотношению

$$\tilde{\mathrm{d}}S = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U}{T} + \frac{P}{T}\tilde{\mathrm{d}}V \tag{2a}$$

операцию внешнего дифференцирования $\tilde{\mathrm{d}}$, то получим равенство

$$0 = -\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U}{T^2} + \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{T} - \frac{P}{T^2}\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V \,.$$

Упрощение последнего соотношения приводит нас к уравнению, связывающему 2-формы:

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U + P\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V + T\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P \,. \tag{3}$$

Очевидно, уравнение (3) связывает переменные из многообразия (T, P, V, U). При этом $S = \mathrm{const}$. Другими словами, если в прямом дифференциальном исчислении в уравнении (2) положить $S = \mathrm{const}$ и провести такие же выкладки, то получим равенство (3).

Если умножить уравнение (2) на $1/P$ и провести действия, аналогичные вышеприведенным, то для 2-форм получим следующее уравнение:

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}U + P\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S + T\tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}P . \tag{4}$$

Соотношение (4) связывает переменные многообразия (T, P, S, U). При этом подразумевается, что $V = \mathrm{const}$.

Если мы умножим/поделим левую и правую части уравнения (2) на V, а затем продифференцируем его по правилам внешнего дифференцирования, то после соответствующих упрощений получим уравнения для 2-форм:

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}U \mp V\tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}P \mp V\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S + T\tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}V . \tag{5}$$

В (5) знак «–» соответствует умножению, а знак «+» – делению на V. Равенства связывают переменные из многообразия (T, P, V, S, U).

В случае умножения/деления соотношения (2) на S с последующим дифференцированием и соответствующими преобразованиями получим уравнения для 2-форм вида

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}U \pm S\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S \pm S\tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}P + P\tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}V , \tag{6}$$

которые связывают переменные из многообразия (T, P, V, S, U). Здесь знак «+» соответствует умножению, а знак «–» – делению на S. Заметим, что противоположность знаков при подобных членах в равенствах (5) и (6) обусловлена противоположностью знаков при членах с $\tilde{\mathrm{d}}S$ и $\tilde{\mathrm{d}}V$ в уравнении (П.9) (см. приложение), которое аналогично (2).

2. Особые приемы решения модифицированного основного уравнения термодинамики

Исследуем уравнение (3). Оно может быть решено в переменных (T, P), (T, V), (P, V), (T, U), (P, U), (V, U). Найдем такое решение для случая переменных (T, P). Тогда следует задать функции (0-формы) вида $V = V(T, P)$, $U = U(T, P)$. Затем из 0-форм образуем 1-формы вида $\tilde{\mathrm{d}}V = (\partial V / \partial T)_P \tilde{\mathrm{d}}T + (\partial V / \partial P)_T \tilde{\mathrm{d}}P$ и $\tilde{\mathrm{d}}U = (\partial U / \partial T)_P \tilde{\mathrm{d}}T + (\partial U / \partial P)_T \tilde{\mathrm{d}}P$.

Подставляя полученные 1-формы в равенство (3) и совершая тривиальные преобразования (следуя методике внешних дифференциальных форм), получаем тождество

$$\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}P \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = 0 ,$$

из которого в силу условия $\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}P \neq 0$ следует равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 . \qquad (7)$$

Преобразуем соотношение (7). Для этого умножим его на $\left(\partial P / \partial V\right)_T$ и учтем, что

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

а

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

Тогда в результате будем иметь эквивалентное соотношению (7) уравнение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 . \qquad (8)$$

Само равенство (8) может быть доказано непосредственно, если учесть определения $P = -(\partial U / \partial V)_S$, $T = (\partial U / \partial S)_V$ и соотношение $(\partial P / \partial T)_S = = (\partial S / \partial V)_T$, следующие из первого начала термодинамики (см. приложение). Там же, в приложении, приведен вывод уравнений (7) и (8) в прямом дифференциальном исчислении.

Заметим, что уравнение (8) может быть представлено в виде

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T . \qquad (9)$$

Равенство (9) в сжатой форме заключает в себе информацию, содержащуюся в уравнениях (7) и (8). Фактически это производная сложной функции $U = U(S(V),V)$ при $T = \mathrm{const}$. Это частный случай общего математического правила дифференцирования таких функций (см. [6,7], а также приложение).

Рассмотрим уравнение (3) в переменных (T,V). Подобный путь решения предполагает введение 0-форм в виде функций $U = U(T,V)$, $P = P(T,V)$, а значит, и 1-форм вида $\tilde{\mathrm{d}}U = (\partial U / \partial T)_V \tilde{\mathrm{d}}T + (\partial U / \partial V)_T \tilde{\mathrm{d}}V$, $\tilde{\mathrm{d}}P = (\partial P / \partial T)_V \tilde{\mathrm{d}}T + + (\partial P / \partial V)_T \tilde{\mathrm{d}}V$. После подстановки этих 1-форм в соотношение (3) последнее сводится к произведению двух сомножителей

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

один из которых $\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V \neq 0$. Таким образом, мы приходим к вышеупомянутому соотношению (8).

В случае выбора в качестве независимых переменных (T,U) 0-формами следует считать функции $V = V(T,U)$, $P = P(T,U)$. Из них внешним дифференцированием получаем 1-формы вида $\tilde{\mathrm{d}}V = (\partial V/\partial T)_U \tilde{\mathrm{d}}T + (\partial V/\partial U)_T \tilde{\mathrm{d}}U$, $\tilde{\mathrm{d}}P = (\partial P/\partial T)_U \tilde{\mathrm{d}}T + (\partial P/\partial U)_T \tilde{\mathrm{d}}U$. В результате подстановки последних в уравнение (3) его можно преобразовать к произведению двух сомножителей, один из которых $\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \neq 0$, а второй

$$1 + P\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T + T\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,U)} = 0. \tag{10}$$

Опираясь на методологию якобианов, покажем, что соотношения (8) и (10) эквивалентны. Для этого выражение (10) умножим на производную $(\partial U/\partial V)_T$. Очевидные преобразования, как-то:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = \frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(U,T)} = 1$$

и

$$\frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,U)} = -\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

приводят нас к доказательству исходного положения.

Рассмотрим решение уравнения (3) в переменных (P,V). Подобный выбор переменных влечет за собой задание 0-форм посредством функций $T = T(P,V)$, $U = U(P,V)$, которые порождают 1-формы $\tilde{\mathrm{d}}T = (\partial T/\partial P)_V \tilde{\mathrm{d}}P +$ $+ (\partial T/\partial V)_P \tilde{\mathrm{d}}V$ и $\tilde{\mathrm{d}}U = (\partial U/\partial P)_V \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial U/\partial V)_P \tilde{\mathrm{d}}V$. Подстановка последних в уравнение (3) приводит нас к равенству

$$\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V \left\{\frac{\partial(T,U)}{\partial(P,V)} + P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - T\right\} = 0,$$

из которого при условии $\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V \neq 0$ получим записанное в терминах якобианов соотношение

$$\frac{\partial(T,U)}{\partial(P,V)} + P\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - T = 0. \tag{11}$$

Преобразуем уравнение (11), умножив его на якобиан $\partial(P,V)/\partial(T,V)$. После вычислений типа

$$\frac{\partial(T,U)}{\partial(P,V)}\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(T,U)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)},$$

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

из (11) получаем записанное в якобианах соотношение

$$\frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)} + P - T\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = 0, \tag{12}$$

которое эквивалентно уравнению (8).

Некоторые другие пары независимых переменных, которые можно использовать для решения уравнения (3), рассмотрены в приложении.

Исследуем теперь уравнение (4). Его решение позволяет выбрать из многообразия четырех переменных такие пары: (T,P), (T,S), (P,S), (T,U), (P,U), (S,U).

Рассмотрим решение уравнения (4) на базе переменных (P,S). Данный выбор автоматически определяет 0-формы $T = T(P,S)$ и $U = U(P,S)$, а также 1-формы $\tilde{\mathrm{d}}T = (\partial T/\partial P)_S \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial T/\partial S)_P \tilde{\mathrm{d}}S$ и $\tilde{\mathrm{d}}U = (\partial U/\partial P)_S \tilde{\mathrm{d}}P + {}$ ${}+ (\partial U/\partial S)_P \tilde{\mathrm{d}}S$. Подстановка таких дифференциалов в уравнение (4) и выполнение преобразований с учетом правил оперирования с символами исчисления внешних дифференциальных форм [3–6] приведут нас к равенству

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P + P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - T \right\}. \tag{13}$$

Из (13) в силу того, что $\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S \neq 0$, вытекает нетривиальное соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P + P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - T = 0. \tag{14}$$

Преобразуем полученное равенство к эквивалентной форме. Для этого умножим выражение (14) на производную $(\partial P/\partial T)_S$ и используем методологию якобианов. Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} = 1,$$

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

$$= -\frac{\partial(U,P)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} = \frac{\partial(U,P)}{\partial(V,P)} \cdot 1 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P,$$

а также соотношение Максвелла [7]:

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

находим эквивалентное (14) равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = 0. \tag{15}$$

Опираясь на определения термодинамических сил через производные внутренней энергии и вышеприведенное соотношение Максвелла, выражение (15) можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = 0 . \qquad (16)$$

Заметим, что уравнение (16) является не чем иным, как определением производной сложной функции $U = U(S(V), V)$ при $P = \text{const}$.

Рассмотрим вариант выбора переменных (T, P). При данном варианте следует оперировать 0-формами типа $U = U(T, P)$, $S = S(T, P)$. Тогда 1-формы (другими словами, внешние дифференциалы этих функций) будут иметь вид $\tilde{\mathrm{d}}U = (\partial U / \partial T)_P \tilde{\mathrm{d}}T + (\partial U / \partial P)_T \tilde{\mathrm{d}}P$ и $\tilde{\mathrm{d}}S = (\partial S / \partial T)_P \tilde{\mathrm{d}}T + (\partial S / \partial P)_T \tilde{\mathrm{d}}P$. Подстановка 1-форм в уравнение (4) позволяет преобразовать его к виду

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right\}.$$

Из последнего соотношения при условии $\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T \neq 0$ следует равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = 0 . \qquad (17)$$

Умножим уравнение (17) на якобиан $\partial(P,T)/\partial(S,T)$. После тривиальных преобразований

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

$$\frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)}\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} = 1,$$

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

оно переходит в равенство

$$\frac{\partial(U,P)}{\partial(S,T)} + P - T\frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} = 0 . \qquad (18)$$

Легко показать, что соотношение (18) тождественно (15), поскольку $\partial(P,S)/\partial(T,S) = (\partial P / \partial T)_S$, а первое слагаемое в (18) с учетом известного калибровочного соотношения [3–6,8] типа $\partial(S,T)/\partial(V,P) = 1$ тривиально преобразуется к соответствующему виду, а именно:

$$\frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} \cdot 1 = \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)}\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} = \frac{\partial(U,P)}{\partial(V,P)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P .$$

Исследуем уравнение (4), используя пару переменных (P,U). В этом случае подобный выбор однозначно задает 0-формы $T = T(P,U)$, $S = S(P,U)$, которые предопределяют 1-формы $\tilde{\mathrm{d}}T = (\partial T / \partial P)_U \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial T / \partial U)_P \tilde{\mathrm{d}}U$ и

$\tilde{\mathrm{d}}S = (\partial S / \partial P)_U \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial S / \partial U)_P \tilde{\mathrm{d}}U$. Подставляя последние в (4) и совершая соответствующие преобразования, получаем уравнение вида

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \left\{ 1 + P \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,U)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_P \right\},$$

из которого в силу $\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \neq 0$ следует

$$1 + P \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,U)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_P = 0. \tag{19}$$

От уравнения (19) перейдем к его эквивалентной форме

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P + P \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,U)} - T = 0.$$

Из последнего равенства, учитывая определения $P = -(\partial U / \partial V)_S$, $T = (\partial U / \partial S)_V$ и опираясь на формализм якобианов, получим следующее равносильное уравнение:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \tag{20}$$

Последнее есть не что иное, как определение производной от сложной функции $U = U(P(S),S)_V$.

Если рассмотреть решение уравнения (4), используя переменные (S,U), то в этом случае 0-формами предстанут функции $P = P(S,U)$, $T = T(S,U)$. Их внешними дифференциалами (1-формами) будут $\tilde{\mathrm{d}}P = (\partial P / \partial S)_U \tilde{\mathrm{d}}S + {} + (\partial P / \partial U)_S \tilde{\mathrm{d}}U$ и $\tilde{\mathrm{d}}T = (\partial T / \partial S)_U \tilde{\mathrm{d}}S + (\partial T / \partial U)_S \tilde{\mathrm{d}}U$. После подстановки этих 1-форм в (4) и совершения преобразований, аналогичных вышеуказанным, будем иметь

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_U - P \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_S + T \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_S \right\}.$$

Из последнего выражения в силу $\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \neq 0$ следует нетривиальное соотношение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_U - P \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_S + T \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_S = 0. \tag{21}$$

Преобразуем (21). Умножая это выражение на производную $(\partial U / \partial T)_S$ с целью избавления от производной при переменной *P*, после тривиальных преобразований, использующих методику якобианов

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_S = \frac{\partial(P,U)}{\partial(S,U)} \frac{\partial(U,S)}{\partial(T,S)} = - \frac{\partial(P,U)}{\partial(T,S)} =$$

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

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_S\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(U,S)}\frac{\partial(U,S)}{\partial(T,S)} = 1,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_S\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = \frac{\partial(P,S)}{\partial(U,S)}\frac{\partial(U,S)}{\partial(T,S)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S,$$

придем к полученному ранее соотношению (15).

Рассмотрим уравнения (5) и (6). В каждом из них второе и третье слагаемые в сумме дают нуль. Это автоматически доказывается дифференцированием соотношения (2) [3–6].

Другими словами, учитывая равенство $\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V$, приводящее к калибровочному соотношению [4–6], записываемому в форме якобианов как $\partial(T,S)/\partial(P,V) = 1$ либо $\partial(P,V)/\partial(T,S) = 1$, уравнения (5) и (6) представим в форме

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}U + T\tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}V, \tag{22}$$

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}U + P\tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}V. \tag{23}$$

Тривиальные решения уравнений (5) и (6) приводят к символическим соотношениям, выражающим определения температуры и давления соответственно в формализме исчисления внешних дифференциальных форм:

$$T = \frac{\tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}U}{\tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}S}, \tag{24}$$

$$P = -\frac{\tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}U}{\tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}V}. \tag{25}$$

Соотношения (24) и (25) также можно получить, если произвести внешнее умножение уравнения (2) на дифференциалы $\tilde{\mathrm{d}}V$ и $\tilde{\mathrm{d}}S$ соответственно, а затем выполнить элементарные алгебраические действия.

Докажем, что выражения (24) и (25) соответствуют общепринятым в термодинамике соотношениям. Для этого следует преобразовать одну из 2-форм (находящуюся либо в числителе, либо в знаменателе данных выражений). Выбирая наиболее простой путь, будем преобразовывать 2-форму, стоящую в числителе.

Задаем 0-форму $U = U(S,V)$ и записываем соответствующую 1-форму в виде $\tilde{\mathrm{d}}U = (\partial U/\partial S)_V \tilde{\mathrm{d}}S + (\partial U/\partial V)_S \tilde{\mathrm{d}}V$. Затем вычисляем 2-форму, стоящую в числителях формул (22) и (23). В результате будем иметь: $\tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}U = (\partial U/\partial S)_V \tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}S$ и $\tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}U = (\partial U/\partial V)_S \tilde{\mathrm{d}}S \wedge \tilde{\mathrm{d}}V = -(\partial U/\partial V)_S \tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}S$.

Подставляя найденные 2-формы в (24), (25) и сокращая равные величины в числителях и знаменателях дробей, получаем стандартные определения термодинамических сил (в рамках прямого дифференциального исчисления) [1,2,4–6]. Таким способом получаем определения температуры и давления, которые использовались ранее в статье для получения из формулы (8) выражения (9).

Если поделить (24) на (25), то получим

$$\frac{T}{P} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U \wedge \tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}U \wedge \tilde{\mathrm{d}}S}. \tag{26}$$

Докажем, что равенство (26) соответствует определению дроби T / P. Для этого преобразуем числитель и знаменатель правой части данного выражения. Подставляя в (26) вышеприведенные 2-формы (использованные для преобразования равенств (24) и (25)), находим, что

$$T / P = -(\partial U / \partial S)_V \big/ (\partial U / \partial V)_S . \tag{27}$$

Опираясь на методологию якобианов, из (27) можно получить нетривиальное определение данной дроби:

$$\frac{T}{P} = -\frac{\partial(U,V)}{\partial(S,V)} \bigg/ \frac{\partial(U,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(U,V)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(U,S)} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U .$$

Заметим, что соотношение (26) легко выводится из уравнения (2) умножением его на функцию U, дальнейшим дифференцированием и учетом равенства $\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V$. Последнее элементарно приводится к известным калибровочным соотношениям

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1, \tag{28}$$

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} = 1. \tag{29}$$

Покажем, что указанные в (28), (29) равенства между символическими записями калибровочных соотношений на языке внешних дифференциальных форм и тех же соотношений, выраженных в терминах якобианов, действительно имеют место.

В случае (28) за 0-формы принимаем $T = T(P,V)$, $S = S(P,V)$. Задаем соответствующие 1-формы: $\tilde{\mathrm{d}}T = \left(\partial T / \partial P\right)_V \tilde{\mathrm{d}}P + \left(\partial T / \partial V\right)_P \tilde{\mathrm{d}}V$ и $\tilde{\mathrm{d}}S = \left(\partial S / \partial P\right)_V \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial S / \partial V)_P \,\tilde{\mathrm{d}}V$. Далее вычисляем 2-форму

$$\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S = \left\{\left(\partial T / \partial P\right)_V \tilde{\mathrm{d}}P + \left(\partial T / \partial V\right)_P \tilde{\mathrm{d}}V\right\} \wedge \left\{\left(\partial S / \partial P\right)_V \tilde{\mathrm{d}}P + \left(\partial S / \partial V\right)_P \tilde{\mathrm{d}}V\right\} =$$
$$= \left\{\left(\partial T / \partial P\right)_V \left(\partial S / \partial V\right)_P - \left(\partial T / \partial V\right)_P \left(\partial S / \partial P\right)_V\right\} \tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} \tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V.$$

Окончательно выводим равенство

$$\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S=\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V\,. \tag{30}$$

Чтобы получить результат (28), необходимо разделить правую и левую части выражения (30) на $\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V$ и выполнить сокращение в правой части. Соответственно для доказательства равенства (29) следует поступить наоборот: обе части указанного равенства поделить на $\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S$. Однако теперь дополнительно их же следует поделить на якобиан $\partial(T,S)/\partial(P,V)$. Далее нужно выполнить сокращение якобианов и в левой части равенства учесть, что $1\big/\{\partial(T,S)/\partial(P,V)\}=\partial(P,V)/\partial(T,S)$. Последнее соотношение отвечает алгебре взаимно-обратных определителей, что можно доказать непосредственным вычислением без использования техники якобианов.

Для доказательства равенства дробей в (29) можно поступить аналогично выводу соотношения (30). Только теперь мы должны исходить из 0-форм вида $P=P(T,S)$, $V=V(T,S)$. В результате получаем равенство

$$\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V=\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S\,. \tag{31}$$

Еще раз отметим, что мобильность аппарата внешних дифференциальных форм позволяет получить доказываемое выражение более коротким путем. Разделив левую и правую части равенства (30) на $\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S$ и выполнив сокращения, будем иметь

$$1=\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\,.$$

После тривиальных преобразований получаем равенство

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}=\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}. \tag{32}$$

Если поступить наоборот, деля обе части исходного равенства (30) на $\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V$, то в результате преобразований будем иметь

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}=\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}. \tag{33}$$

Очевидно, равенства (32) и (33) можно аналогичным образом получить из соотношения (31).

Отметим, что равенство единице якобианов в формулах (28) и (29) доказывается в [4–6,8].

3. Замечания

Особенностью уравнений (3) и (4) является то обстоятельство, что от них можно перейти к 2-формам, содержащим внешние дифференциалы термодинамических характеристических функций W, F, G [1,2,4–6], поскольку последние связаны с внутренней энергией посредством соотношений $W = U + PV$, $F = U - TS$, $G = U - TS + PV$. Нетрудно видеть, что все эти термодинамические функции взаимозависимы. Поэтому и 1-форма от внутренней энергии может быть однозначно выражена через комбинации соответствующих 1-форм: $\tilde{\mathrm{d}}U = \tilde{\mathrm{d}}F + S\tilde{\mathrm{d}}T + T\tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}W - V\tilde{\mathrm{d}}P - P\tilde{\mathrm{d}}V = \tilde{\mathrm{d}}G + S\tilde{\mathrm{d}}T + {}$ ${} + T\tilde{\mathrm{d}}S - V\tilde{\mathrm{d}}P - P\tilde{\mathrm{d}}V$. Последние, будучи подставлены в соотношения (3) или (4), приведут нас к уравнениям, связывающим 2-формы, одна из которых является внешним дифференциалом соответствующего потенциала. В этом контексте все действия, совершенные в настоящей работе с внутренней энергией, автоматически могут быть произведены и с другими термодинамическими функциями.

В частности, записав внешние дифференциалы соответствующих термодинамических потенциалов

$$\begin{aligned} \tilde{\mathrm{d}}W &= -T\tilde{\mathrm{d}}S + V\tilde{\mathrm{d}}P, \\ \tilde{\mathrm{d}}F &= -S\tilde{\mathrm{d}}T - P\tilde{\mathrm{d}}V, \\ \tilde{\mathrm{d}}G &= -S\tilde{\mathrm{d}}T + V\tilde{\mathrm{d}}P \end{aligned} \tag{34}$$

и выполнив тривиальные действия, легко получить символические равенства типа (24), (25) следующего вида:

$$\begin{aligned} T &= \left(\tilde{\mathrm{d}}W \wedge \tilde{\mathrm{d}}P\right) \Big/ \left(\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}S\right), \\ V &= \left(\tilde{\mathrm{d}}W \wedge \tilde{\mathrm{d}}S\right) \Big/ \left(\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}S\right) = \left(\tilde{\mathrm{d}}G \wedge \tilde{\mathrm{d}}T\right) \Big/ \left(\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}T\right), \\ P &= \left(\tilde{\mathrm{d}}F \wedge \tilde{\mathrm{d}}P\right) \Big/ \left(\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}V\right), \\ S &= \left(\tilde{\mathrm{d}}F \wedge \tilde{\mathrm{d}}V\right) \Big/ \left(\tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}T\right) = \left(\tilde{\mathrm{d}}G \wedge \tilde{\mathrm{d}}P\right) \Big/ \left(\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}T\right). \end{aligned} \tag{35}$$

Так, для определения температуры и объема из первого равенства (34) мы его вначале умножили на $\tilde{\mathrm{d}}P$, а затем на $\tilde{\mathrm{d}}S$. Из полученных соотношений и находятся искомые величины. Коэффициенты при дифференциалах в остальных равенствах (34) находятся по аналогии. Наконец, из символических равенств (35) можно получить и нетривиальные определения комбинаций термодинамических переменных, парных и тройных произведений и частных производных. При этом очевидным условием выступает вхождение всех переменных в такие равенства исключительно в первой степени.

Одним из основных соотношений, получаемых в статье, является следующая фундаментальная связь между частными производными от произвольной функции трех переменных $\varphi = \varphi(x, y(x), z(x, y))$ при особом условии $z = \mathrm{const}$:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z + 0, \tag{36}$$

используемая, в частности, в [7]. При решении поставленных в работе задач три переменные (x, y, z) выбираем из многообразия четырех величин (T, S, P, V). Поэтому общее число уравнений термодинамики типа (30) равно $4! = 24$.

Еще раз подчеркнем, что под функцией φ можно понимать любую физическую величину, зависящую от упомянутых термодинамических переменных. В частности, в работе [7] это соотношение использовано для вывода простых и сложных связей между термодинамическими коэффициентами, а в монографии [9] оно применяется при описании зависимости частот фононного спектра молекулярных кристаллов от термодинамических переменных (T, P, V) в частном случае, когда $P = \text{const}$.

Отметим, что в настоящей работе мы пришли к подтверждению равенства (36) для случая, когда функция φ соответствует внутренней энергии *U*.

4. Обсуждение

Запись основного соотношения термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм приводит нас к равенству (1), связывающему 1-формы соответствующих термодинамических переменных. При этом коэффициенты при дифференциалах являются 0-формами. Исходя из (1), были получены несколько важных равенств для 2-форм: (3)–(6). Решение последних привело к ряду соотношений. Как оказывается, эти связи между термодинамическими производными (через которые выражаются термодинамические коэффициенты, описывающие свойства среды) могут быть фундаментальным образом выражены на языке исчисления внешних дифференциальных форм.

По сути почти все связи между термодинамическими производными могут быть сведены к одному уравнению вида (36), которое эффективно использовалось в [6,7]. Данное соотношение с математической точки зрения представляет собой правило дифференцирования сложной функции.

Выводы

Продемонстрированный в работе подход к решению основного дифференциального уравнения термодинамики, объединяющего два ее начала, нестандартными методами, основанными на исчислении внешних дифференциальных форм, позволил оценить фундаментальность и эффективность применяемого математического аппарата. Показаны преимущества такого математического языка по отношению к стандартным дифференциальным формам. Расширение диапазона использования дифференциальных форм позволяет раскрыть потенциальные возможности данной дисциплины, наглядно продемонстрированные как в [3–6], так и в настоящей статье (при исследовании соотношений между физическими величинами, в частности в термодинамике [4–6]). Кроме того, в [4–6] и в данной статье показана взаимодополняемость стандартных и внешних дифференциальных 1- и 2-форм. С геометрических позиций получены нетривиальные связи между термодинамическими коэффициентами, которые с точки зрения внешних дифференциальных форм используют понятие векторного пространства (в широком смысле).

По нашему мнению, исчисление внешних дифференциальных форм расширяет горизонты понимания физических законов, углубляет осознание фундаментальности понятия векторного пространства, способствует теоретическому обоснованию многих явлений на должном академическом уровне.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Варианты решения основного уравнения термодинамики

Рассмотрим решение уравнений (3), (4) на базисе переменных (T,U). Для такого решения за 0-формы в равенстве (3) следует принять функции $P = P(T,U)$, $V = V(T,U)$. Из них внешним дифференцированием получаем 1-формы

$$\tilde{\mathrm{d}}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_U \tilde{\mathrm{d}}T + \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_T \tilde{\mathrm{d}}U ,$$

$$\tilde{\mathrm{d}}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \tilde{\mathrm{d}}T + \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \tilde{\mathrm{d}}U .$$

В результате подстановки 1-форм в уравнение (3) оно приобретает вид

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \left\{ 1 + P\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T + T\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,U)} \right\}. \qquad \text{(П.1)}$$

Очевидно, поскольку $\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \neq 0$, из (П.1) следует равенство

$$1 + P\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T + T\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,U)} = 0 . \qquad \text{(П.2)}$$

Уравнение (П.2) легко приводится к виду (8). Покажем это, используя технику якобианов. Умножим соотношение (П.2) на $\left(\partial U / \partial V\right)_T = \partial(U,T) / \partial(V,T)$. Проделаем очевидные преобразования:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(V,T)}{\partial(U,T)} \frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)} = 1 ,$$

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

В результате таких выкладок приходим к нужному результату.

Для сравнения решим уравнение (3) в переменных (P,U). В данном случае 0-формами выступают функции $T = T(P,U)$, $V = V(P,U)$. Из них получаем 1-формы $\tilde{\mathrm{d}}T = (\partial T / \partial P)_U \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial T / \partial U)_P \tilde{\mathrm{d}}U$ и $\tilde{\mathrm{d}}V = (\partial V / \partial P)_U \tilde{\mathrm{d}}P +$

$+(\partial V/\partial U)_P \tilde{\mathrm{d}}U$. Подставив эти 1-формы в равенство (3) и проделав соответствующие преобразования, опирающиеся на исчисление внешних дифференциальных форм, приходим к соотношению

$$0=\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U\left\{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U+P\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,U)}-T\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_P\right\}. \quad (\text{П.3})$$

Из уравнения (П.3) в силу условия $\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U\neq 0$ вытекает следующая связь:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U+P\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,U)}-T\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_P=0. \quad (\text{П.4})$$

Покажем, что последнее равенство эквивалентно уравнению (8). Умножим (П.4) на якобиан $\partial(P,U)/\partial(T,V)$ и выполним такие преобразования:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U\frac{\partial(P,U)}{\partial(T,V)}=\frac{\partial(T,U)}{\partial(P,U)}\frac{\partial(P,U)}{\partial(T,V)}=\frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T,$$

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

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

После учета этих вычислений получим упомянутую эквивалентность.

Для решения уравнения (4) в качестве 0-форм следует взять функции $P=P(T,U)$, $S=S(T,U)$. В этом случае 1-формами являются их внешние дифференциалы

$$\tilde{\mathrm{d}}P=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_U\tilde{\mathrm{d}}T+\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_T\tilde{\mathrm{d}}U,$$

$$\tilde{\mathrm{d}}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_U\tilde{\mathrm{d}}T+\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_T\tilde{\mathrm{d}}U.$$

Подставим данные 1-формы в соотношение (4) и получим следующее уравнение:

$$0=\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U\left\{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_U+P\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_T+T\frac{\partial(P,S)}{\partial(T,U)}\right\}. \quad (\text{П.5})$$

Из последнего соотношения в силу условия $\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U\neq 0$ вытекает связь между термодинамическими силами и термодинамическими производными:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_U+P\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_T+T\frac{\partial(P,S)}{\partial(T,U)}=0. \quad (\text{П.6})$$

Опираясь на методологию якобианов, упростим последнее выражение. Умножим его на $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(U,T)}{\partial(S,T)}$ и проведем следующие преобразования:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_U = \frac{\partial(U,T)}{\partial(S,T)}\frac{\partial(P,U)}{\partial(T,U)} = -\frac{\partial(P,U)}{\partial(S,T)} =$$

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

Здесь учтено калибровочное соотношение $\partial(V,P)/\partial(S,T) = 1$ [5,6].

Запишем очевидные равенства

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(U,T)}\frac{\partial(U,T)}{\partial(S,T)} = 1,$$

а также

$$\frac{\partial(P,S)}{\partial(T,U)}\frac{\partial(U,T)}{\partial(S,T)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S.$$

В результате получаем уравнение, совпадающее с равенством (13).

Если рассмотреть для решения уравнения (4) переменные (P,U), то автоматически следует принять за 0-формы функции $T = T(P,U)$, $S = S(P,U)$. Из последних получим 1-формы $\tilde{\mathrm{d}}T = (\partial T/\partial P)_U \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial T/\partial U)_P \tilde{\mathrm{d}}U$ и $\tilde{\mathrm{d}}S = (\partial S/\partial P)_U \tilde{\mathrm{d}}P + (\partial S/\partial U)_P \tilde{\mathrm{d}}U$. Подставляя их в (4), выводим соотношение

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \left\{1 + P\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,U)} - T\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_P\right\}. \tag{П.7}$$

Как и ранее, из условия $\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U \neq 0$ следует равенство

$$1 + P\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,U)} - T\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_P = 0. \tag{П.8}$$

Методом якобианов нетрудно показать, что уравнение (П.8) эквивалентно (13).

Для более полного понимания фундаментальности использования дифференциальных форм в термодинамике для описания свойств вещества выведем уравнение (8) стандартным способом. Запишем основное уравнение термодинамики в традиционной форме:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V. \tag{П.9}$$

Рассмотрим решение уравнения (П.9) сначала в переменных (T,V), а затем в переменных (T,P) и сравним их.

В первом варианте используются термодинамические функции $U = U(T,V)$, $S = S(T,V)$. Их дифференциалы $\mathrm{d}U = (\partial U/\partial T)_V \mathrm{d}T +$

$+(\partial U/\partial V)_T \mathrm{d}V$ и $\mathrm{d}S = (\partial S/\partial T)_V \mathrm{d}T + (\partial S/\partial V)_T \mathrm{d}V$, подставленные в уравнение (П.9), приводят последнее к виду

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V - P\mathrm{d}V. \quad (\text{П.10})$$

Приравнивая коэффициенты при $\mathrm{d}T$ и $\mathrm{d}V$ в левой и правой частях этого равенства, получаем следующие связи:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (\text{П.11})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P. \quad (\text{П.12})$$

Нетрудно видеть, что при учете соотношения Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ уравнение (П.12) превращается в уравнение (8).

С другой стороны, опираясь на вытекающие из равенства (П.9) определения термодинамических сил (T и P) как частных производных, соотношение (П.12) трансформируется в выражение (9).

Следуя второму варианту, выбор независимых переменных (T, P) определяет выбор функций $U = U(T, P)$, $V = V(T, P)$, $S = S(T, P)$ и их дифференциалов $\mathrm{d}U = (\partial U/\partial T)_P \mathrm{d}T + (\partial U/\partial P)_T \mathrm{d}P$, $\mathrm{d}V = (\partial V/\partial T)_P \mathrm{d}T + (\partial V/\partial P)_T \mathrm{d}P$ и $\mathrm{d}S = (\partial S/\partial T)_P \mathrm{d}T + (\partial S/\partial P)_T \mathrm{d}P$. Подставляя прямые дифференциальные формы в (П.9), приводим последнее к равенству

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T +$$

$$+ T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P. \quad (\text{П.13})$$

Приравнивая в соотношении (П.13) коэффициенты при одинаковых дифференциалах, получаем связи

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (\text{П.14})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (\text{П.15})$$

С использованием техники якобианов соотношение (П.14), умноженное на $(\partial T/\partial V)_P = \partial(T, P)/\partial(V, P)$, после преобразований

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

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

приобретает вид

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - P. \quad (\text{П}.16)$$

Последнее равенство при учете обратного соотношения Максвелла $(\partial S/\partial V)_P = (\partial P/\partial T)_S$ [7] сводится к (15).

Аналогично, если выражение (П.15) умножить на производную $(\partial P/\partial V)_T$ и вновь применить методику якобианов, то после преобразований

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

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

с использованием вышеупомянутого обратного соотношения Максвелла оно приобретает вид (8).

В статье показано, что выбор любой пары независимых переменных для решения как уравнения (3), так и (4), приводит к уравнениям (8) и (15) соответственно.

Отметим, что дифференциальные формы, выступая инструментом исследования термодинамических свойств вещества, подразумевают существование универсальных и оптимальных путей решения соответствующих задач. Некоторые из последних решены в данной статье на основе исчисления внешних дифференциальных форм. Небезосновательно считается, что оптимальный и всеохватывающий метод решения задачи установления связей между термодинамическими коэффициентами, определяемыми через термодинамические производные, базируется на основном дифференциальном уравнении, которое содержит в себе первое и второе начала и представляется в любом формате дифференциального исчисления (прямые или внешние дифференциальные формы).

В то же время, по нашему мнению, при решении данного уравнения наиболее продуктивным представляется использование следующей его формы (в отличие от традиционной):

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{P}{T}\mathrm{d}V. \quad (\text{П}.17)$$

Этот же тезис верен в отношении внешних дифференциальных форм, что было использовано в данной статье (см. равенство (2а)).

Информационная емкость подобных уравнений заключается в том, что они, включая в себя такой термодинамический потенциал, как энтропия, позволяют использовать свойство его полноты относительно любых переменных.

В этом контексте рассмотрим задачу в общем виде. Введем соответствующие обозначения пар переменных (x, y), которые выбираются из множества (T, V, P, U). Таким образом, характеристическая функция $S = S(x, y)$ удовлетворяет следующему из условия полноты равенству

$$\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x\right\}_y = \left\{\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y\right\}_x . \tag{П.18}$$

Согласно данной логике в соотношении (П.17) остается вначале расписать соответствующие дифференциалы $\mathrm{d}S = (\partial S / \partial x)_y \mathrm{d}x + (\partial S / \partial y)_x \mathrm{d}y$, $\mathrm{d}U = (\partial U / \partial x)_y \mathrm{d}x + (\partial U / \partial y)_x \mathrm{d}y$ и $\mathrm{d}V = (\partial V / \partial x)_y \mathrm{d}x + (\partial V / \partial y)_x \mathrm{d}y$, а затем, приравняв коэффициенты при dx и dy в обеих частях равенства, определить первые частные производные $(\partial S / \partial x)_y$, $(\partial S / \partial y)_x$, чтобы далее использовать их в уравнении (П.18).

Подобная методология позволяет достаточно легко получать уравнения типа (8). Продемонстрируем это на примере переменных (T, V), не являющихся обычными аргументами для внутренней энергии. В данном случае положим $x = T$, $y = V$. Их дифференциалы имеют вид $\mathrm{d}S = (\partial S / \partial T)_V \mathrm{d}T + (\partial S / \partial V)_T \mathrm{d}V$, $\mathrm{d}U = (\partial U / \partial T)_V \mathrm{d}T + (\partial U / \partial V)_T \mathrm{d}V$. При этом переменная P выступает как функция $P = P(T, V)$. Тогда, подставляя указанные дифференциалы в (П.17), будем иметь

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\right\} + \frac{P}{T}\mathrm{d}V . \tag{П.19}$$

Из данного равенства находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}.$$

Опираясь на (П.18), получаем соотношение

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_T = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]\right\}_V .$$

После вычисления производных имеем следующее равенство:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{P}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V .$$

Используя условие полноты $\dfrac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \dfrac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}$, в случае переменных (T, V) из вышеприведенного соотношения получается фигурирующее в статье уравнение (8).

Подчеркнем еще раз, что выполнение условия полноты для термодинамических потенциалов в своих переменных приводит к так называемым соотношениям Максвелла, которые также тривиально доказываются методом якобианов. Например, для случая внутренней энергии в переменных (S,V) имеем [5–8]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)} = 1\cdot\left(-\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V .$$

Заметим, что в случае переменных (T,V) из условия полноты дифференциала внутренней энергии следуют уже другие соотношения. В общем случае необходимо пользоваться выражением

$$\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x\right\}_y = \left\{\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y\right\}_x . \qquad (\text{П.20})$$

Тогда для вышеуказанного варианта из (П.19) можно определить первые производные

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V ,$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P. \qquad (\text{П.21})$$

По сути второе соотношение в (П.21) при учете связи

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} = 1\cdot\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

дает нам уравнение (8).

Более глубокую связь между термодинамическими коэффициентами мы получим, воспользовавшись условием полноты (П.20). Другими словами, нам необходимо преобразовать соотношение

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

Из него автоматически следует

$$T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right)_V .$$

Таким образом, учитывая, что по определению изохорическая теплоемкость $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$, получаем, с одной стороны,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_V = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right\}_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V - \frac{C_V}{T^2},$$

а с другой (согласно (П.18)) –

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial V}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial T}\right)_T = \left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right\}_T = \left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)_V\right\}_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T .$$

В результате имеем следующее нетривиальное соотношение, связывающее теплоемкость и ее производные:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{C_V}{T} . \qquad (П.22)$$

Нам представляется, что при доказательстве известных термодинамических соотношений более удобно опираться на известные выражения, отражающие основные принципы термодинамики, но записанные в терминах внешних дифференциальных форм:

$$\tilde{\mathrm{d}}U = T\tilde{\mathrm{d}}S - P\tilde{\mathrm{d}}V . \qquad (П.23)$$

Исходя из данного равенства, можно получить ряд уравнений, связывающих соответствующие 2-формы и позволяющих решать поставленные задачи наиболее эффективным способом.

Если, как в [4–6], продифференцировать уравнение (П.23), то найдем тогда соотношение

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S - \tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V . \qquad (П.24)$$

В частности, из этого равенства следует широко используемое калибровочное соотношение [4–6,8,10].

Раскроем глубокое содержание уравнения (П.23). Умножим его (слева или справа) последовательно на внешние дифференциалы $\tilde{\mathrm{d}}U$, $\tilde{\mathrm{d}}T$, $\tilde{\mathrm{d}}S$, $\tilde{\mathrm{d}}V$, $\tilde{\mathrm{d}}P$ и получим

$$0 = T\tilde{\mathrm{d}}U\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S - P\tilde{\mathrm{d}}U\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V , \qquad (П.25)$$

$$\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U = T\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S - P\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V , \qquad (П.26)$$

$$\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U = -P\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V , \qquad (П.27)$$

$$\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U = T\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S , \qquad (П.28)$$

$$\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}U = T\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S - P\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V . \qquad (П.29)$$

Уравнение (П.18) (так же, как и (36)) позволяет установить зависимость термодинамических коэффициентов и более сложных величин (таких, как параметр Грюнайзена, детерминант устойчивости [10] и др.) от термодинамических переменных. Продемонстрируем вышесказанное на простейших примерах.

Найдем производную от изохорической теплоемкости по объему в изотермическом случае:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial T} = T\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial V} =$$

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

$$= T\frac{\partial}{\partial T}\left(1\cdot\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)}\right) = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}\right) = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (\text{П.30})$$

Если использовать такую величину, как параметр Грюнайзена [10] $\gamma_G = (V/C_V)(\partial P/\partial T)_V$, то выражение (П.30) можно представить в нетрадиционном виде

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{V}\frac{\partial}{\partial T}(\gamma_G C_V)_V. \quad (\text{П.31})$$

Аналогичным образом определим производную изобарической теплоемкости по давлению при $T = \text{const}$, а именно

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left\{\frac{\partial}{\partial P}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]\right\}_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial P\partial T} = T\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial P} =$$

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

$$= T\frac{\partial}{\partial T}\left(1\cdot\frac{\partial(V,P)}{\partial(P,T)}\right) = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)}\right) = T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (\text{П.32})$$

Преобразуем производную от теплоемкости в (П.32) через производную от изобарического коэффициента теплового расширения по температуре. Поскольку по определению $\alpha_P = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$, то, вычисляя вторую производную от объема

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = \left\{\frac{\partial}{\partial T}(\alpha_P V)\right\}_P = V\left\{\alpha_P^2 + \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial T}\right)_P\right\},$$

приходим к еще одному нетривиальному соотношению

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -TV\left\{\alpha_P^2 + \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial T}\right)_P\right\}. \quad (\text{П.33})$$

1. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. *Задачи* по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
3. *Б. Шутц*, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
4. *V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, V.V. Rumyantsev*, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, № 2, 6 (2017).
5. *В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский*, ФТВД **27**, № 4, 5 (2017).

6. *В.В. Шелест, Д.А. Червинский*, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).
7. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
8. *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин*, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
9. *А.Н. Ботвич, В.Г. Подопригора, В.Ф. Шабанов*, Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах, Наука, Новосибирск (1989).
10. *В.В. Шелест, Д.А. Червинский*, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION OF DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS. III. NON-TRIVIAL SOLUTION METHODS FOR THE THERMODYNAMICS BASIC EQUATION BY CALCULATION OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS

Non-statndard methods of application of calculation of external differential forms to thermodynamics has been demonstrated. It is shown that application of the related mathematical formal description to the thermodynamics basic equation that integrates two laws of thermodynamics allows unification of the fixation of the relations between thermodynamic coordinates, forces and derivatives.

Keywords: standard differential forms, external differential forms, thermodynamic potentials, Jacobean method