Физика и техника высоких давлений 2019, том 29, № 3

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. IV. КАЛОРИМЕТРИЯ В СВЕТЕ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

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

Статья поступила в редакцию 13 июня 2019 года

Продемонстрированы основные приемы математического аппарата внешних дифференциальных форм в термодинамике, в частности в калориметрии. Показано, что применение такого математического аппарата, как исчисление внешних дифференциальных форм, позволяет полнее раскрыть сущность связей между термодинамическими координатами, силами, производными, используемыми для описания свойств среды.

Ключевые слова: внешние дифференциальные формы, термодинамические силы и координаты, термодинамические коэффициенты, калориметрические коэффициенты

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 нетрадиционные – внешние [3–7]. Применение исчисления внешних дифференциальных форм в физике, в частности в термодинамике, позволяет расширить сферу использования 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, данная область науки, опираясь на более широкое понимание понятия векторного пространства, 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- или 2-формы.

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

В настоящей работе рассмотрены основные калориметрические уравнения, определены калориметрические величины и связи их друг с другом, а также с некалориметрическими параметрами.

1. Основополагающие уравнения 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 [1,2].

В контексте исчисления внешних дифференциальных форм вид данного основного уравнения формально остается прежним при замене оператора прямого дифференцирования d на внешний дифференциал $\tilde{\mathrm{d}}$ [3–7]:

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

Коэффициентами в данном соотношении выступают интенсивные переменные: температура T, давление P и химические потенциалы μ_i. При этом 1-формы – это внешние дифференциалы экстенсивных переменных S, U, V и N_i. Повторение индекса i подразумевает суммирование. Выражение (1) представляет собой комбинацию 1-форм. Коэффициенты при внешних дифференциалах – это 0-формы (функции).

Применим оператор внешнего дифференцирования $\tilde{\mathrm{d}}$ к комбинации 0-форм, определяющих термодинамический потенциал Гиббса (или, в широко принятой терминологии, просто термодинамический потенциал): $G = U - TS + PV$, который для систем с переменным числом частиц может быть также определен как $G = \mu_i N_i$. С учетом уравнения (1) в результате имеем

$$\tilde{\mathrm{d}}G = -S\tilde{\mathrm{d}}T + V\tilde{\mathrm{d}}P + \mu_i\tilde{\mathrm{d}}N_i\,. \tag{2}$$

Если учесть, что согласно [1,2,4–7] $\tilde{\mathrm{d}}G = N_i\tilde{\mathrm{d}}\mu_i + \mu_i\tilde{\mathrm{d}}N_i$, то, исходя из соотношения (2), получаем важное уравнение Дюгема–Гиббса

$$S\tilde{\mathrm{d}}T - V\hat{\mathrm{d}}P + N_i\hat{\mathrm{d}}\mu_i = 0\,, \tag{3}$$

которое связывает внешние дифференциалы интенсивных переменных T, P, μ_i. Последние связаны соотношением [9]:

$$\tilde{\mathrm{d}}\mu_i = \tilde{\mathrm{d}}\mu_i\left(T,P\right) = \left(\partial\mu_i/\partial T\right)_P \tilde{\mathrm{d}}T + \left(\partial\mu_i/\partial P\right)_T \tilde{\mathrm{d}}P\,. \tag{4}$$

2. Определение калориметрических коэффициентов методами исчисления внешних дифференциальных форм

Система, поглощающая/выделяющая тепло, может быть описана с помощью базиса из двух независимых переменных, выбираемых из множества (T, V, P) и связанных уравнением состояния $f(T, V, P) = 0$. Очевидно, могут существовать три эквивалентных уравнения, описывающих процессы калориметрии. Формально они записываются в следующем виде:

$$\tilde{\delta}Q = \tilde{\delta}Q(x, y) = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y, \tag{5}$$

где $x, y \in (T, P, V)$ и $x \neq y$.

В терминологии стандартных дифференциальных форм проблема, рассматриваемая в статье, подробно освещена в прил. 1, 2.

Опираясь на второе начало термодинамики, запишем три эквивалентных уравнения калориметрии (прил. 2) в терминах внешних дифференциальных форм:

$$T\tilde{\mathrm{d}}S(T, V) = C_V(T, V)\tilde{\mathrm{d}}T + l_T^{(P)}(T, V)\tilde{\mathrm{d}}V, \tag{6}$$

$$T\tilde{\mathrm{d}}S(T, P) = C_P(T, P)\tilde{\mathrm{d}}T + l_T^{(V)}(T, P)\tilde{\mathrm{d}}P, \tag{7}$$

$$T\tilde{\mathrm{d}}S(P, V) = m_V(P, V)\tilde{\mathrm{d}}P + m_P(P, V)\tilde{\mathrm{d}}V. \tag{8}$$

Один из способов определения коэффициентов уравнений (6)–(8) – это нахождение соответствующих 2-форм. В частности, умножая уравнение (6) на внешний дифференциал $\tilde{\mathrm{d}}T$ и выполняя тривиальные математические операции [3–7], находим

$$l_T^{(P)} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V}. \tag{9}$$

Если совершить операцию внешнего умножения равенства (6) на 1-форму $\tilde{\mathrm{d}}V$, то из получаемого соответствующим образом равенства для 2-форм аналогично находим

$$C_V = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T}. \tag{10}$$

Таким же способом из соотношения (7) после умножения его последовательно на внешние дифференциалы $\tilde{\mathrm{d}}T$ и $\tilde{\mathrm{d}}P$ и выполнения соответствующих преобразований получим

$$l_T^{(V)} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}P}, \tag{11}$$

$$C_P = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T}. \tag{12}$$

Если выражение (8) умножить сначала на $\tilde{\mathrm{d}}P$, а затем на $\tilde{\mathrm{d}}V$ и выполнить аналогичные математические операции, то будем иметь

$$m_P = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}, \tag{13}$$

$$m_V = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}. \tag{14}$$

Полученные таким образом уравнения (6)–(14) формально определяют калориметрические коэффициенты системы. Подразумевается, что все знаменатели не равны нулю.

Для получения конкретного вида определяемых калориметрических параметров необходимо в каждом случае преобразовать 2-форму в числителе дроби. При этом следует учитывать функциональную зависимость энтропии. В частности, для решения уравнений (9) и (10) мы должны использовать зависимость энтропии от переменных (T,V), для равенств (11) и (12) – зависимость от переменных (T,P), а для соотношений (13) и (14) – от переменных (P,V).

Стандартная процедура решения уравнений (9)–(14) следующая (на примере (9)). Расписываем внешний дифференциал энтропии (1-форму): $\tilde{\mathrm{d}}S(T,V) = (\partial S/\partial T)_V\,\tilde{\mathrm{d}}T + (\partial S/\partial V)_T\,\tilde{\mathrm{d}}V$. Далее преобразуем вышеупомянутую 2-форму, используя обычные приемы применяемого математического аппарата [3–7]:

$$\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}T\wedge\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\tilde{\mathrm{d}}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\tilde{\mathrm{d}}V\right\} =$$
$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V = 0 + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V.$$

После сокращения дроби в (9) на величину $\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V \neq 0$ получаем результат:

$$l_T^{(P)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \tag{15}$$

Подобным образом из (10) находим определение другого калориметрического коэффициента:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \tag{16}$$

Аналогично получаем

$$l_T^{(V)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \tag{17}$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \tag{18}$$

$$m_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P, \tag{19}$$

$$m_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V. \tag{20}$$

Очевидно, коэффициенты C_V и C_P характеризуют тепловые свойства системы, тогда как остальные описывают калориметрию механического типа. Физический смысл всех этих величин раскрыт в прил. 2.

Параметры (17)–(20) удобно представить в форме, не содержащей энтропии, связав их таким образом с общеупотребительными термодинамическими величинами [6–9]. Используя методику якобианов, получаем

$$l_T^{(P)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} =$$
$$= T\cdot 1\cdot\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = TP\beta_V, \tag{21}$$

$$l_T^{(V)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(P,T)} =$$
$$= -T\cdot 1\cdot\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -TV\alpha_P. \tag{22}$$

Для калориметрических коэффициентов сугубо механического типа имеем

$$m_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(S,P)}{\partial(S,T)} =$$
$$= T\cdot 1\cdot\frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = TP\beta_S, \tag{23}$$

$$m_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,V)}\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,T)} =$$
$$= -T\cdot 1\cdot\frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -TP\alpha_S. \tag{24}$$

3. Связи между калориметрическими коэффициентами

Используя определения (15)–(20), а также (23)–(24), найдем комбинации, составленные из однородных (т.е. относящихся к уравнению одного типа) и разнородных калориметрических параметров.

В частности, разделив определение (17) на (15), получаем

$$\frac{l_T^{(V)}}{l_T^{(P)}} = -\frac{V}{P}\frac{\alpha_P}{\beta_V}. \tag{25}$$

Применяя метод якобианов, находим другую форму соотношения (25):

$$\frac{l_T^{(V)}}{l_T^{(P)}}=\frac{(\partial S/\partial P)_T}{(\partial S/\partial V)_T}=\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}\Big/\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)}=\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-V\kappa_T=-\frac{V}{K_T}. \quad (26)$$

Из (25) и (26) можно составить инвариантное равенство

$$\frac{K_T\alpha_P}{P\beta_V}=1. \quad (27)$$

Нетрудно получить безразмерный параметр следующего типа:

$$\gamma=\frac{C_P}{C_V}=\frac{(\partial S/\partial T)_P}{(\partial S/\partial T)_V}=\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}\Big/\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}=\frac{\partial(S,P)}{\partial(S,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,P)}=$$

$$=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=\frac{K_S}{K_T}. \quad (28)$$

Исходя из (23) и (24), находим

$$\frac{m_P}{m_V}=-\frac{P}{V}\frac{\beta_S}{\alpha_S}. \quad (29)$$

На основании определений (19) и (20) это же отношение может быть выражено следующим образом:

$$\frac{m_P}{m_V}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V=\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)}\Big/\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)}=$$

$$=\frac{\partial(S,P)}{\partial(S,V)}=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=-\frac{K_S}{V}. \quad (30)$$

Выражения (29) и (30) позволяют записать инвариантное равенство вида

$$\frac{1}{P}\frac{K_S\alpha_S}{\beta_S}=1. \quad (31)$$

Таким образом, отталкиваясь от чисто калориметрических соотношений, мы пришли к инвариантным уравнениям (29) и (31) для термодинамических коэффициентов некалориметрического типа, что позволяет связать величины, описывающие механические и тепловые свойства системы. Это выражается формулой

$$\frac{K_T\alpha_P}{\beta_V}=\frac{K_S\alpha_S}{\beta_S}. \quad (32)$$

Равенство (32) позволяет записать введенный ранее параметр (28) при помощи некалориметрических коэффициентов

$$\gamma=\frac{K_S}{K_T}=\frac{\alpha_S}{\alpha_P}\frac{\beta_V}{\beta_S}. \quad (33)$$

К тому же, на основании вышеизложенного легко заметить, что данный безразмерный параметр может быть представлен в виде отношения следующих калориметрических коэффициентов

$$\gamma = \frac{m_P}{m_V}\frac{l_T^{(V)}}{l_T^{(P)}}. \tag{34}$$

Уравнения, связывающие калориметрические коэффициенты, описывающие однотипные процессы, достаточно просто определяются с использованием приведенных выше равенств для 2-форм (9)–(14). Например,

$$\frac{C_V}{l_T^{(P)}} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\Bigg/\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S} = -\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}.$$

Расписав внешний дифференциал энтропии в переменных (T,V) и выполнив тривиальные (аналогичные вышеуказанным) действия, будем иметь

$$\frac{C_V}{l_T^{(P)}} = -\frac{\left(\partial S/\partial T\right)_V \cdot \tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\left(\partial S/\partial V\right)_T \cdot \tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S} = \frac{\left(\partial S/\partial T\right)_V}{\left(\partial S/\partial V\right)_T}.$$

Далее, используя метод якобианов, это соотношение приводим к виду

$$\frac{C_V}{l_T^{(P)}} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -V\alpha_S. \tag{35}$$

Аналогичным образом можно получить и следующие равенства:

$$\frac{C_P}{l_T^{(V)}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -P\beta_S, \tag{36}$$

$$\frac{m_V}{m_P} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -V\kappa_S = -\frac{V}{K_S}. \tag{37}$$

4. Производные калориметрических коэффициентов

Подействуем на уравнение (6) слева направо оператором внешнего дифференцирования $\tilde{\mathrm{d}}$. Определим 1-формы $\widehat{\mathrm{d}}C_V$ и $\tilde{\mathrm{d}}l_T^{(P)}$. После элементарных преобразований находим следующую формальную связь:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial l_T^{(P)}}{\partial T}\right)_V = \frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}. \tag{38}$$

Используя калибровочное соотношение [7–9]:

$$\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V,$$

а также развернутый вид 1-формы

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

преобразуем правую часть уравнения (38). После сокращения числителя и знаменателя на величину $\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V \neq 0$ приходим к равенству

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial l_T^{(P)}}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -P\beta_V . \tag{39}$$

Опираясь на определение термодинамического коэффициента

$$l_T^{(P)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = TP\beta_V , \tag{40}$$

из (39) автоматически находим

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l_T^{(P)}}{\partial T}\right)_V - \frac{l_T^{(P)}}{T} . \tag{41}$$

Покажем, что представление (41) для соответствующей производной совпадает с традиционным [1,2,10]. Из (40) определяем

$$\left(\frac{\partial l_T^{(P)}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V . \tag{42}$$

Используя (40) и (42), из (41) получаем

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V , \tag{43}$$

что и требовалось доказать [10].

Аналогично предыдущему находим соответствующую связь на плоскости переменных (T, P):

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial l_T^{(V)}}{\partial T}\right)_P = \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} . \tag{44}$$

Используя 1-форму $\tilde{\mathrm{d}}V$ в развернутом виде, запишем

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

Преобразуем числитель дроби в правой части соотношения (44). В результате получаем

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial l_T^{(V)}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha_P . \tag{45}$$

Исходя из определения термодинамического коэффициента

$$l_T^{(V)} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -TV\alpha_P , \tag{46}$$

находим термическую производную при изобарическом процессе

$$\left(\frac{\partial l_T^{(V)}}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P . \tag{47}$$

Таким образом, из (45) получаем производную от изобарической теплоемкости по давлению:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P . \tag{48}$$

Связь между производными от калориметрических коэффициентов на плоскости (P,V) определим несколько иным способом. Подействуем слева направо оператором внешнего дифференцирования на уравнение (4). В результате получим

$$\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}m_V \wedge \tilde{\mathrm{d}}P + \tilde{\mathrm{d}}m_P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V . \tag{49}$$

Распишем внешние дифференциалы соответствующих величин в (49):

$$\tilde{\mathrm{d}}m_V = \left(\frac{\partial m_V}{\partial P}\right)_V \tilde{\mathrm{d}}P + \left(\frac{\partial m_V}{\partial V}\right)_P \tilde{\mathrm{d}}V , \tag{50}$$

$$\tilde{\mathrm{d}}m_P = \left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V \tilde{\mathrm{d}}P + \left(\frac{\partial m_P}{\partial V}\right)_P \tilde{\mathrm{d}}V . \tag{51}$$

Заменив в (49) левую часть согласно вышеуказанному калибровочному соотношению, после простых выкладок с учетом (50) и (51) приходим к равенству

$$\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V = \left\{\left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V - \left(\frac{\partial m_V}{\partial V}\right)_P\right\} \tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V ,$$

из которого при условии $\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V \neq 0$ следует равенство

$$\left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V - \left(\frac{\partial m_V}{\partial V}\right)_P = 1 . \tag{52}$$

Уравнение (52) можно преобразовать к виду, в котором отсутствуют калориметрические коэффициенты. Исходя из определений

$$m_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S , \tag{53}$$

$$m_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S , \tag{54}$$

находим

$$\left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S + \frac{\partial}{\partial P}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\right]_V , \tag{55}$$

$$\left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S - T\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\right]_P . \qquad (56)$$

Опираясь на выражения (55) и (56) и определения удельных термодинамических коэффициентов некалориметрического типа, после соответствующих преобразований равенство (52) приведем к виду

$$\left(\frac{\beta_S}{\beta_V}+\frac{\alpha_S}{\alpha_P}\right)+T\left(\beta_S+\alpha_S\right)+T\left\{P\left(\frac{\partial\beta_S}{\partial P}\right)_V+V\left(\frac{\partial\alpha_S}{\partial V}\right)_P\right\}=1 . \qquad (57)$$

В прил. 3 продемонстрирована эффективность получения выражений для частных производных и связей между ними в термодинамике прямым путем на основе фундаментального уравнения [6–9].

5. Замечания

Отметим, что калориметрия, описывая тепловые свойства вещества, использует калориметрические коэффициенты так называемого термомеханического (на базисе переменных (T,V) и (T,P)), а также сугубо механического (на базисе (P,V)) типов.

Используемый метод получения термодинамических соотношений имеет более глубокий физический смысл, чем использование стандартного дифференциального исчисления. В частности, выражение (3) отражает факт калибровочной инвариантности [4–6,8,9]. Последняя используется в том числе для того, чтобы избавиться от переменной S (энтропии).

Представленный подход, основанный на исчислении внешних дифференциальных форм, с точки зрения алгебры является более универсальным, чем основанный на стандартных дифференциальных формах, а с точки зрения геометрических образов – более наглядным.

6. Обсуждение

Показаны преимущества используемого математического языка по отношению к стандартным дифференциальным формам. Расширение диапазона применения дифференциальных форм позволяет раскрыть потенциальные возможности данной дисциплины, наглядно продемонстрированные как в [3–6,9], так и в настоящей работе. Кроме того, в [3–6,9] показана взаимодополняемость стандартных и внешних дифференциальных 1- и 2-форм.

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. Кроме того, излагаемый в данной работе метод является более наглядным с точки зрения дифференциальной геометрии и абстрактного векторного анализа и физически более адекватным.

Выводы

Продемонстрированы нестандартные методы исчисления внешних дифференциальных форм, используемые в термодинамике. Показано, что применение соответствующего математического аппарата к основному соотношению термодинамики позволяет унифицировать термодинамические соотношения. Представленная методология по сравнению с подходами, обусловленными применением стандартных дифференциальных форм, с точки зрения алгебры абстрактного векторного анализа и фундаментальных образов дифференциальной геометрии является более наглядной и адекватной при описании физической реальности. В частности, получены эквивалентные основному соотношению термодинамики (совмещающему два фундаментальных принципа) уравнения в представлении внешних дифференциальных форм, связывающие 1-формы термодинамических потенциалов. Определены термодинамические силы и координаты в форме дробных отношений соответствующих 2-форм. Наглядно продемонстрированы схемы получения и решения уравнений для 2-форм.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические коэффициенты и основные инвариантные соотношения термодинамики

Рассмотрим множество переменных $\{x, y, z, t\}$, удовлетворяющих условию $x \neq y \neq z \neq t$. Выбор каждой переменной обусловлен множеством термодинамических переменных $\{T, V, P, S\}$. Очевидно, на таком базисе можно определить 24 термодинамические производные (коэффициента) типов $(\partial x / \partial y)_z$, $(\partial x / \partial y)_t$ и т.д. Однако в силу существования инвариантных к замене переменных соотношений типа

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t = 1 \qquad (\text{П}1.1)$$

число параметров, описывающих систему, уменьшается в два раза. Только три из них (любые, на выбор исследователя) являются независимыми. Это обусловлено тем, что между данными переменными имеется 9 термодинамических соотношений.

Одно из них представляет собой так называемое термодинамическое тождество, или калибровочное соотношение [3–6,9]:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1\,. \qquad (\text{П}1.2)$$

Данное равенство легко доказывается либо методом якобианов, либо методами исчисления внешних дифференциальных форм [1,2,4–7].

Восемь других инвариантных соотношений (по четыре соответственно) схематично можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \tag{П1.3}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t = 1. \tag{П1.4}$$

Для сравнения докажем методом якобианов уравнения (П1.1), (П1.3), (П1.4).

Равенство (П1.1) доказывается тривиально:

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

Аналогично

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

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

и

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

Доказательство соотношений (П1.2)–(П1.4) при помощи внешних дифференциальных форм столь же просто, но вместе с тем с точки зрения геометрии образов более поучительно и наглядно.

Уравнение (П1.2) отражает частный случай равенства единице якобиана перехода $(x, y) \leftrightarrow (z,t)$. В терминологии внешних дифференциальных форм такое равенство, т.е. отражающее переход $(T, S) \leftrightarrow (P,V)$, вытекает из соотношения для 2-форм [3–7,9]:

$$\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}S = \tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V\ .$$

Для доказательства соотношений (П1.1) и (П1.3) воспользуемся обычными для исчисления внешних дифференциальных форм приемами [3–7]. Задаем 0-формы вида $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$, $z = z(x, y)$. Определяем 1-формы

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

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

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

В принципе мы можем составить из этих 1-форм три вида 2-форм. Выберем одну из них ($\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$) и подставим в нее, например, внешний дифференциал переменной y в развернутом виде:

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

После тривиальных преобразований [3–7] приходим к выражению

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y=\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z. \tag{П1.5}$$

Далее в эту формулу аналогично подставим развернутый внешний дифференциал переменной z и таким же образом придем к тождеству

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

из которого вытекает соотношение (П1.1).

Если в промежуточных выкладках выбрать вариант, когда в правую часть равенства (П1.5) подставляется развернутый дифференциал $\tilde{\mathrm{d}}x$, то мы придем к несколько иному выводу, а именно получим уравнение (П1.3). Покажем это:

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

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

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

Из последнего равенства и вытекает соотношение (П1.3).

Для доказательства формулы (П1.4) 2-форма в правой части (П1.5) преобразуется следующим образом:

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

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

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

Покажем, что в правой части последнего равенства второе и третье слагаемые сокращаются.

С одной стороны, второе слагаемое приводится к 2-форме вида $\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x$, а именно:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x=\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\cdot 1\cdot\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x=$$

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

$$=\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x=1\cdot\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x\equiv\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x\,.$$

С другой стороны, третье слагаемое приводится к 2-форме вида $-\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x$, а именно:

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

$$=\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\cdot 1\cdot\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y=\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left\{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\tilde{\mathrm{d}}x+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\tilde{\mathrm{d}}y\right\}\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y=$$

$$=\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y=1\cdot\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\equiv-\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x\,.$$

Таким образом, наше утверждение доказано.

Доказательство соотношения (П1.4) состоит в следующем. Рассмотрим систему, для которой $t=\mathrm{const}$. Один из возможных выборов 0-форм следующий: $x=x(y,t)$, $y=y(z,t)$, $z=z(x,t)$. Согласно принятым условиям соответствующие 1-формы имеют вид

$$\tilde{\mathrm{d}}x=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t\tilde{\mathrm{d}}y\,,\quad \tilde{\mathrm{d}}y=\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_t\tilde{\mathrm{d}}z\,,\quad \tilde{\mathrm{d}}z=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t\tilde{\mathrm{d}}x\,.$$

Из данных 1-форм образуем 3-формы

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

Отсюда и следует равенство (П1.4).

Приложение 2

Калориметрия в свете исчисления стандартных дифференциальных форм

По определению, калориметрические коэффициенты – это термодинамические коэффициенты, характеризующие тепловые свойства системы, найденные на множестве переменных $\{T,P,V\}$. Последние связаны уравнением состояния

$$f(T,P,V)=0\,. \qquad (\text{П}2.1)$$

При этом одна из переменных в геометрической интерпретации выступает как задаваемая поверхность, по которой перемещается воображаемая точка. Траектория движения последней зависит от оставшихся двух переменных. Задаваемая поверхность может как оставаться постоянной, так и изменяться.

В математическом смысле калориметрические коэффициенты определяются производными вида $(\partial Q/\partial\mu)_{\nu}$, где μ и ν – переменные из множества $\{T, P, V\}$, когда $\mu \neq \nu$. Величина Q характеризует тепловые свойства системы, а ее изменение является поглощаемым или отдаваемым количеством теплоты. Существует всего три калориметрических дифференциальных уравнения, содержащих попарно соответствующие коэффициенты. Согласно термодинамическим принципам (первое начало – закон сохранения энергии) каждое уравнение определяет такое малое количество теплоты δQ, которое необходимо для изменения внутренней энергии системы и совершения ею работы при некотором термодинамическом процессе. С точки зрения дифференциальной геометрии упомянутое пространство трех переменных проецируется на плоскость, на которой и разворачиваются термодинамические процессы. Рассмотрим их.

В частном случае выделенной переменной V (объема) мы исследуем множество (P,T). В таком варианте имеем равенство

$$\delta Q^{(V)}(P,T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T =$$

$$= l_T^{(V)}(P,T)\mathrm{d}P + C_P(P,T)\mathrm{d}T\,. \qquad (\text{П}2.2)$$

В случае выделенной переменной P (давления), рассматривая множество (V,T), мы должны исследовать уравнение

$$\delta Q^{(P)}(V,T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T =$$

$$= l_V^{(P)}(V,T)\mathrm{d}V + C_V(V,T)\mathrm{d}T\,. \qquad (\text{П}2.3)$$

В варианте, когда выделенная поверхность соответствует переменой T (температуре), основываясь на множестве (P,V), будем опираться на равенство

$$\delta Q^{(T)}(P,V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P \mathrm{d}V =$$

$$= m_V^{(T)}(P,V)\mathrm{d}P + m_P^{(T)}(P,V)\mathrm{d}V\,. \qquad (\text{П}2.4)$$

В уравнения (П2.2)–(П2.4) входят шесть калориметрических коэффициентов, описывающих тепловые свойства системы. Они записываются в общепринятом виде: $C_V = (\partial Q/\partial T)_V$ (изохорическая теплоемкость), $C_P = (\partial Q/\partial T)_P$ (изобарическая теплоемкость), $l_T^{(V)} = (\partial Q/\partial P)_T$ (коэффициент изотермического сдавливания), $l_T^{(P)} = (\partial Q/\partial V)_T$ (коэффициент изотермического расширения),

$m_V^{(T)} = \left(\partial Q / \partial P\right)_V$ (коэффициент изохорического давления), $m_P^{(T)} = \left(\partial Q / \partial V\right)_P$ (коэффициент изобарического расширения). Две последние величины характеризуют скрытую теплоту изменения состояния системы для разных процессов.

Преобразуем уравнения (П2.2)–(П2.4), опираясь на второе начало термодинамики

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} \tag{П2.5}$$

и на разложение дифференциала энтропии

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y, \tag{П2.6}$$

где переменные x, y выбираются из множества (T, P, V). Распишем соотношение (П2.2) для варианта $x = P$, $y = T$:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T = l_T^{(V)}\mathrm{d}P + C_P\mathrm{d}T. \tag{П2.7}$$

Отсюда, сравнивая коэффициенты при одинаковых дифференциалах в левой и правой частях, определяем

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \tag{П2.8}$$

$$l_T^{(V)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \tag{П2.9}$$

Исследуем уравнение (П2.3), соответствующее варианту $x = V$, $y = T$. Тогда

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = l_V^{(P)}\mathrm{d}V + C_V\mathrm{d}T. \tag{П2.10}$$

Из равенства (П2.10) с очевидностью следует

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{П2.11}$$

$$l_V^{(P)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \tag{П2.12}$$

При $x = P$, $y = V$ уравнение (П2.4) приобретает вид

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \mathrm{d}V = m_V^{(T)}\mathrm{d}P + m_P^{(T)}\mathrm{d}V. \tag{П2.13}$$

Из последнего соотношения автоматически следует

$$m_V^{(T)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V, \tag{П2.14}$$

$$m_P^{(T)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P. \qquad (\text{П}2.15)$$

Опираясь на метод якобианов, полученные определения калориметрических коэффициентов легко связать как друг с другом, так и с иными термодинамическими коэффициентами (например, механического характера) [4–7].

Приложение 3

Применение фундаментального термодинамического уравнения для определения производных термодинамических коэффициентов и связей между ними

В [7,8] приведено одно из важнейших соотношений, связывающих производные любых функций от трех переменных (x, y, z), выбираемых из многообразия (T, S, P, V), при условиях $x \neq y \neq z$ и постоянства одной из них. В [7] данное уравнение доказано на частных примерах. Запишем его общий вид:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \qquad (\text{П}3.1)$$

Здесь φ – это любая функция трех переменных.

Продемонстрируем эффективность равенства (П2.1) применительно к термодинамике. Например, если положить $\varphi \equiv S$, а набор трех переменных задать как $x = S$, $y = T$, $z = V$, то получим соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial S}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = 1 + 0,$$

т.е. тождество $1 = 1$. Если при том же выборе функции переменные выбрать в виде $x = T$, $y = S$, $z = V$, то получим тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

Наконец, при такой же функции и выборе переменных $x = T$, $y = V$, $z = P$ будем иметь следующую связь между термодинамическими производными:

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

Легко показать, что полученное равенство преобразуется [4–10] к связи между теплоемкостями

$$C_P = C_V + C_V \gamma_\text{G} \alpha_P T,$$

которая наряду с коэффициентом теплового расширения α_P включает и параметр Грюнайзена γ_G.

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. Shelest, A. Hristov, D. Chervinskii, 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. *В.В. Шелест, Д.А. Червинский*, ФТВД **29**, № 1, 5 (2019).
8. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
9. *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин*, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
10. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION OF DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS. IV. CALORIMETRY FROM THE STANDPOINT OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS CALCULUS

The basic methods of the apparatus of external differential forms applied to thermodynamics have been demonstrated, in calorimetry in particular. It is shown that application of the external differential forms allows detailed demonstration of the sense of relations between the thermodynamic coordinates, forces, derivatives used when describing the matter properties.

Keywords: external differential forms, thermodynamic forces and coordinates, thermodynamic coefficients, calorimetric coefficients