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.
V. АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ К СИСТЕМАМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

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

Статья поступила в редакцию 20 января 2020 года

Продемонстрированы методологические аспекты такой математической дисциплины, как исчисление внешних дифференциальных форм. Показано, что язык данного математического аппарата позволяет описывать физические свойства конденсированной среды в рамках термодинамических концепций не менее последовательно, чем это делается традиционными математическими методами.

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

Введение

В последнее время при изучении конденсированного состояния вещества, подверженного различным возмущающим его факторам, и в связи с развитием экспериментальных и теоретических исследований, проводимых на стыке различных научных направлений, значительный интерес представляют работы, связанные с фундаментальным подходом, который позволяет с нетрадиционной точки зрения взглянуть на известные закономерности поведения вещества и прогнозировать явления, ранее не изучавшиеся [1–10].

В таком аспекте мотивация использования соответствующей математической дисциплины и ее актуальность обусловлены стремлением найти наиболее эффективные математические средства и способы для описания фундаментальных свойств вещества. Это наглядно показано в данной статье при исследовании систем с переменным числом частиц методами внешних дифференциальных форм.

Цель работы – продемонстрировать методологические аспекты применения аппарата исчисления внешних дифференциальных форм в физике на примере термодинамики. В частности, получить соотношения между термодинамическими коэффициентами для систем с переменным числом частиц. Показать, что принципы, на которых основывается применение внешних дифференциальных форм, расширяют возможности получения термодинамических связей между коэффициентами, характеризующими физические

© В.В. Шелест, Д.А. Червинский, 2020

свойства систем, и являются более эффективными по сравнению с прямыми дифференциальными формами.

1. Уравнение Гиббса–Дюгема в исчислении внешних дифференциальных форм и его решения

Уравнение Гиббса–Дюгема [1,2] в исчислении внешних дифференциальных форм представляет собой комбинацию 1-форм для интенсивных термодинамических величин с коэффициентами из экстенсивных переменных (см. прил. 1–3). По форме оно совпадает с выражением в прямом дифференциальном исчислении (с заменой прямого дифференциального оператора d на оператор внешнего дифференцирования $\tilde{\mathrm{d}}$) [4–7]. Наиболее простой вид это уравнение имеет в случае однокомпонентной системы с переменным числом частиц:

$$S\tilde{\mathrm{d}}T - V\tilde{\mathrm{d}}P + N\tilde{\mathrm{d}}\mu = 0\,. \tag{1.1}$$

Для удельных величин это соотношение приобретает вид

$$s\tilde{\mathrm{d}}T - v\tilde{\mathrm{d}}P + \tilde{\mathrm{d}}\mu = 0\,. \tag{1.2}$$

Здесь $s = S/N$, $v = V/N$, а 0-форма химического потенциала является функцией $\mu = \mu(T, P)$ от температуры T и давления P.

Подействуем на равенства (1.1) и (1.2) оператором внешнего дифференцирования $\tilde{\mathrm{d}}$. В результате стандартных преобразований [3–7] получим уравнения, связывающие 2-формы:

$$\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T - \tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P + \tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu = 0\,, \tag{1.3}$$

$$\tilde{\mathrm{d}}s\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T - \tilde{\mathrm{d}}v\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P = 0\,. \tag{1.4}$$

Соотношение (1.4) можно переписать в виде равенства

$$\tilde{\mathrm{d}}s\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T = \tilde{\mathrm{d}}v\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P\,. \tag{1.5}$$

Из соотношения (1.5), связывающего относительные экстенсивные и абсолютные интенсивные переменные, следует [5–7], что якобиан перехода от тепловых переменных к механическим равен единице:

$$\frac{\partial(v,P)}{\partial(s,T)} = 1\,. \tag{1.6}$$

Очевидно, что из уравнения (1.3) при $N = \mathrm{const}$ получим аналогичное уравнению (1.4) равенство

$$\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T = \tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P\,, \tag{1.7}$$

связывающее абсолютные величины. Отсюда вытекают аналогичные (1.6) калибровочные соотношения

$$\begin{aligned} &\partial(V,P)/\partial(S,T) = 1, \\ &\partial(S,T)/\partial(V,P) = 1. \end{aligned} \tag{1.8}$$

Их доказательства приведены в работах [5–7].

Отметим, что равенство (1.8) может быть получено из (1.3) при условиях либо $N = \text{const}$, либо $\mu = \text{const}$.

При другом выборе величин, являющихся постоянными, из (1.3) следуют еще два соотношения, равносильных (1.5). Так, при S = const либо T = const получаем

$$\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P = \tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu \tag{1.9}$$

либо

$$\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T = -\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu . \tag{1.10}$$

Доказательства калибровочных соотношений

$$\begin{gathered} \partial(V,P)/\partial(N,\mu) = 1, \\ \partial(N,\mu)/\partial(V,P) = 1 \end{gathered} \tag{1.11}$$

и

$$\begin{gathered} \partial(S,T)/\partial(N,\mu) = -1, \\ \partial(N,\mu)/\partial(S,T) = -1, \end{gathered} \tag{1.12}$$

следующих из равенств (1.9) и (1.10), даны в прил. 1.

Из уравнения Гиббса–Дюгема следует, что интенсивные переменные (так называемые термодинамические силы) взаимозависимы. Другими словами, их 0-формы (функции) имеют вид $T = T(P,\mu)$, $P = P(T,\mu)$, $\mu = \mu(T,P)$, а 1-формы (внешние дифференциалы) соответственно равны $\tilde{d}T = \left(\partial T/\partial P\right)_\mu \tilde{d}P + \left(\partial T/\partial \mu\right)_P \tilde{d}\mu$, $\tilde{d}P = \left(\partial P/\partial T\right)_\mu \tilde{d}T + \left(\partial P/\partial \mu\right)_T \tilde{d}\mu$, $\tilde{d}\mu = \left(\partial \mu/\partial T\right)_P \tilde{d}T + \left(\partial \mu/\partial P\right)_T \tilde{d}P$. Очевидно, из уравнения (1.1) при $\mu = \text{const}$, $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ можно определить соответственно отношения S/V, S/N, V/N.

Формально это выражается через отношения 1-форм

$$S/V = \tilde{d}P/\tilde{d}T,\ S/N = -\tilde{d}\mu/\tilde{d}T,\ V/N = \tilde{d}\mu/\tilde{d}P. \tag{1.13}$$

Если при налагаемых условиях в каждом из соотношений (1.13) в числители правых частей подставить вышеприведенные выражения для внешних дифференциалов, то после выполнения простых преобразований с 1-формами (см. [3–7], а также прил. 1–5) получим

$$S/V = \tilde{d}P/\tilde{d}T = \left(\partial P/\partial T\right)_\mu \tilde{d}T/\tilde{d}T = \left(\partial P/\partial T\right)_\mu, \tag{1.14}$$

$$S/N = -\tilde{d}\mu/\tilde{d}T = -\left(\partial \mu/\partial T\right)_P \tilde{d}T/\tilde{d}T = -\left(\partial \mu/\partial T\right)_P, \tag{1.15}$$

$$V/N = \tilde{d}\mu/\tilde{d}P = \left(\partial \mu/\partial P\right)_T \tilde{d}P/\tilde{d}P = \left(\partial \mu/\partial P\right)_T . \tag{1.16}$$

Соотношение (1.16) можно найти делением равенства (1.15) на (1.14) с применением метода якобианов, а именно:

$$\frac{S/N}{S/V}=\frac{V}{N}=-\frac{\left(\partial\mu/\partial T\right)_P}{\left(\partial P/\partial T\right)_\mu}=-\frac{\partial(\mu,P)}{\partial(T,P)}\bigg/\frac{\partial(P,\mu)}{\partial(T,\mu)}=$$

$$=\frac{\partial(\mu,P)}{\partial(T,P)}\bigg/\frac{\partial(\mu,P)}{\partial(T,\mu)}=\frac{\partial(T,\mu)}{\partial(T,P)}=\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T.$$

2. Особые способы применения внешних дифференциальных форм для установления связей между термодинамическими производными

Способы извлечения информации о свойствах системы на основе уравнения (1.3), связывающего 2-формы, в случае, когда учитываются только тепловые и механические переменные (T,S,P,V), продемонстрированы в [4–7]. Для монокомпонентной системы число переменных увеличивается до шести: (T,S,P,V,μ,N). Рассмотрение многокомпонентных систем тривиально (см. прил. 4, 5).

Прямой способ работы с данным множеством переменных заключается в использовании трех переменных, выбранных из вышеуказанного множества, которые являются функциями от остальных величин (0-формами). Последовательность работы с ними приведена в прил. 2.

Еще один прием базируется на мнемоническом правиле, основанном на методе замены переменных (см. прил. 3).

Рассмотрим равенство

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y=\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t, \tag{2.1}$$

в котором пары (x,y) и (z,t) выбираются из пар (T,S), (P,V) и (μ,N). Затем записываем 2-форму вида $\tilde{\mathrm{d}}\alpha\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\beta$. Здесь пару переменных выбираем из (x,y) и (z,t). Если уравнение (2.1) связывает механические и тепловые переменные (т.е. имеет вид (1.7)), то (α,β) выбирается из четырех пар (S,V), (S,P), (T,V), (T,P). В случае, если уравнение (2.1) имеет вид (1.9), (α,β) выбирается из пар (V,N), (V,μ), (P,N), (P,μ). И, наконец, если общему уравнению (2.1) отвечает (1.10), то выбор (α,β) осуществляется из пар (S,μ), (S,N), (T,μ), (T,N).

Мнемоническое правило заключается в замене формального отношения 2-форм на соответствующий якобиан. В общем виде это выглядит следующим образом:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}{\tilde{\mathrm{d}}\alpha\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\beta}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t}{\tilde{\mathrm{d}}\alpha\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\beta}\Rightarrow\frac{\partial(x,y)}{\partial(\alpha,\beta)}=\frac{\partial(z,t)}{\partial(\alpha,\beta)}. \tag{2.2}$$

Рассмотрим, например, уравнение (1.9), описывающее систему на множестве переменных (P,V,N,μ). Поделим (формально) его на $\tilde{\mathrm{d}}\alpha\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\beta\equiv\equiv\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N$ и получим

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}\Rightarrow\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,N)}=\frac{\partial(N,\mu)}{\partial(V,N)}\Rightarrow\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_N=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_N. \tag{2.3}$$

Доказательство равенства для производных в (2.3) методом якобианов (с использованием калибровочного соотношения (1.11)) элементарно.

Аналогично задаем $\tilde{d}\alpha\Lambda\tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}V\Lambda\tilde{d}\mu$, производя такие же действия, и будем иметь

$$\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}\mu} = \frac{\tilde{d}N\Lambda\tilde{d}\mu}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}\mu} \Rightarrow \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,\mu)} = \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(V,\mu)} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_V = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_\mu . \quad (2.4)$$

Если выберем $\tilde{d}\alpha\Lambda\tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}P\Lambda\tilde{d}N$, то придем к цепочке равенств

$$\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}N} = \frac{\tilde{d}N\Lambda\tilde{d}\mu}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}N} \Rightarrow \frac{\partial(V,P)}{\partial(P,N)} = \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(P,N)} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_N . \quad (2.5)$$

Наконец, выбирая $\tilde{d}\alpha\Lambda\tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}P\Lambda\tilde{d}\mu$, получим

$$\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}\mu} = \frac{\tilde{d}N\Lambda\tilde{d}\mu}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}\mu} \Rightarrow \frac{\partial(V,P)}{\partial(P,\mu)} = \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(P,\mu)} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial\mu}\right)_P = -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_\mu . \quad (2.6)$$

Преобразования равенства (1.7), описывающего систему на множестве переменных (S,T,V,P), можно выполнить как по описанной схеме, так и способами, рассмотренными в [4–7]. Это приведет к полученным в [4–7] связям между термодинамическими производными. Что касается уравнения (1.10), связывающего переменные (S,T,N,μ), то его преобразование по данной схеме показано в прил. 3.

Если α или β выбираются не из использовавшегося нами выше множества четырех переменных, то получение результатов и проверка их другим способом имеют свои нюансы. Например, пусть $\tilde{d}\alpha\Lambda\tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T$. Тогда будем иметь формальное равенство

$$\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}N\Lambda\tilde{d}\mu}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \Rightarrow \frac{\partial(V,P)}{\partial(P,T)} = \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(P,T)} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial(N,\mu)}{\partial(P,T)} . \quad (2.7)$$

Казалось бы, якобиан в (2.7) допускает два варианта преобразований. С одной стороны, если учитывать калибровочное соотношение (1.11), то получаем

$$\frac{\partial(N,\mu)}{\partial(P,T)} = \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(P,V)} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ,$$

т.е. в последней части (2.7) имеем тождество.

С другой стороны, если сначала использовать калибровочное соотношение (1.12), а потом – (1.7), то получаем

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

Очевидно, что имеем результат, противоречащий предыдущему. Следовательно, использование калибровочного соотношения (1.12) в данном случае неуместно. Это также можно показать путем выбора 2-формы $\tilde{\mathrm{d}}\alpha\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\beta \equiv \tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T$, что в излагаемом примере приводит к противоречию, а именно:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} \Rightarrow \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} = \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(S,T)} \Rightarrow 1 = -1.$$

Данное положение согласуется с выводами прил. 3. Другими словами, выбор калибровочного соотношения для совершения преобразований в этом формализме диктуется числом переменных той или иной природы, фигурирующих в формальном равенстве отношений 2-форм типа (2.2).

Такой формализм является частным случаем более общего варианта, когда переменные x, y, z, t образуют пары, содержащие величины различной природы (относятся к разным классам). В этом случае уравнение (2.1) в обобщенной форме имеет вид

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = J\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t. \qquad (2.8)$$

Здесь якобиан

$$J = \frac{\partial(x,y)}{\partial(z,t)}$$

не равен единице по модулю в отличие от предыдущих вариантов, где переменные в каждой из пар (x, y) и (z,t) принадлежат к разным классам. В таком случае данный формализм позволяет получать более сложные, чем ранее, формулы, связывающие термодинамические коэффициенты. Иными словами, будем исследовать формальное соотношение общего вида (см. прил. 2, 3), а именно:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}{\tilde{\mathrm{d}}\alpha\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\beta} = J\frac{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t}{\tilde{\mathrm{d}}\alpha\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\beta}. \qquad (2.9)$$

Как пример рассмотрим уравнение

$$\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S = J\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V. \qquad (2.10)$$

Соответствующий якобиан перехода $(P,S) \to (T,V)$ может быть записан в виде

$$J = \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)}\cdot\frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \qquad (2.11)$$

С другой стороны, этот же якобиан может быть представлен в следующей форме:

$$J = \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)}\cdot\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \qquad (2.12)$$

Рассмотрим случай, когда переменные α и β имеют одинаковую природу. Тогда при $\alpha = P$ и $\beta = V$ получим 2-форму $\tilde{d}\alpha \Lambda \tilde{d}\beta = \tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V$. Формально поделим левую и правую части (2.10) на эту 2-форму и найдем формальное равенство

$$\frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} = J \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}, \tag{2.13}$$

которое в данном формализме приобретает вид

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

и, будучи выраженным через производные, выглядит как

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = J \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \tag{2.14}$$

Соотношение (2.14) с учетом (2.11) и (2.12) может быть записано двумя способами: во-первых, как

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \tag{2.15}$$

и, во-вторых, как

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \tag{2.16}$$

Если разделить (2.15) на (2.16) и каждую производную в этих уравнениях выразить через соответствующий термодинамический коэффициент, то получим следующее соотношение:

$$\left(\frac{C_P}{C_V}\right)\left(\frac{\alpha_S}{\alpha_P}\right)\left(\frac{\beta_V}{\beta_S}\right) = -1. \tag{2.17}$$

Заметим, что из равенства якобианов (2.11) и (2.12) следует связь

$$-\frac{\beta_S}{\alpha_S} C_V = \frac{\beta_V}{\alpha_P} C_P,$$

которая есть не что иное, как эквивалент (2.17).

Если аналогично предыдущему примеру исследовать уравнение (2.17) при тех же величинах в качестве переменных x, y, z, t, но при 2-форме в знаменателе $\tilde{d}\alpha \Lambda \tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S$, то получим соотношение

$$\frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} = J \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,S)}. \tag{2.18}$$

Здесь якобиан J имеет тот же вид, что и в вышеприведенном примере: $J = \partial(P,S)/\partial(T,V)$. Выражение (2.18), с одной стороны, может быть записано в виде равенства

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

которое есть очевидное тождество. Его эквивалентом является равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 1 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T.$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(S,V)} \cdot \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} = -\frac{1}{V\alpha_S}\frac{C_V}{T},$$

а

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

получим соотношение

$$\frac{1}{PVT}\frac{C_V}{\alpha_S\beta_V} = -1. \tag{2.19}$$

С другой стороны, равенство (2.18) с использованием другого, равносильного выражения для якобиана J может быть записано в виде соотношения

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

которое в терминологии термодинамических коэффициентов автоматически представляется как

$$\frac{\beta_S}{\beta_V} = \frac{\alpha_S}{\alpha_P}\frac{C_P}{C_V}. \tag{2.20}$$

Очевидно, что (2.20) равнозначно (2.17).

Рассмотрим вариант, когда некоторые переменные, определяющие 2-формы в равенствах (2.8), (2.9), совпадают. Допустим, $x = P$, $y = z = T$, $t = V$, а $\alpha = P$, $\beta = V$. В этом случае соотношение (2.8), связывающее 2-формы, выглядит следующим образом:

$$\tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}T = J\tilde{\mathrm{d}}T \wedge \tilde{\mathrm{d}}V. \tag{2.21}$$

Здесь якобиан, выраженный через термодинамические коэффициенты, имеет вид

$$J = \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{K_T}{V} = -\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,V)} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} = \frac{\left(\partial P / \partial T\right)_V}{\left(\partial V / \partial T\right)_P} = \frac{P\beta_V}{V\alpha_P}. \tag{2.22}$$

Из (2.22) следует, что коэффициент теплового расширения есть величина

$$\alpha_P = P\frac{\beta_V}{K_T}. \tag{2.23}$$

С другой стороны, формальное равенство

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

записанное в терминах якобианов, приобретает вид

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

и выражает следующую связь термодинамических производных:

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

Указанная связь может быть также выражена через термодинамические коэффициенты:

$$\frac{1}{V\alpha_P} = \frac{K_T}{V}\frac{1}{P\beta_V}. \tag{2.24}$$

По сути, (2.24) – это равенство (2.23), записанное в другой форме.

В этом контексте, исходя из известного соотношения Грюнайзена [2,4] в форме

$$\alpha_P K_T = \gamma_{\mathrm{G}}\,\frac{C_V}{V}$$

и учитывая (2.23), получаем нетрадиционное выражение для параметра Грюнайзена, а именно:

$$\gamma_{\mathrm{G}} = PV\,\frac{\beta_V}{C_V}. \tag{2.25}$$

Равенство (2.25) легко подтверждается непосредственно из определения [2]:

$$\gamma_{\mathrm{G}} = V\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V. \tag{2.26}$$

Производную, входящую в (2.26), можно получить с помощью соотношения из прил. 3

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_U = -1$$

в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U \Big/ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P. \tag{2.27}$$

Формально перепишем уравнение (2.27) в терминах внешних дифференциальных форм. Для этого сначала применим язык якобианов:

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(U,V)} = -\frac{\partial(P,U)}{\partial(V,U)} \Big/ \frac{\partial(U,P)}{\partial(V,P)}.$$

Далее согласно используемой в данной работе методике переформатируем его с помощью 2-форм:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}U\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}=-\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{d}U}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}U}\bigg/\frac{\tilde{\mathrm{d}}U\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}.$$

Преобразуем правую часть последнего равенства:

$$-\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}U}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}U}\bigg/\frac{\tilde{\mathrm{d}}U\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}=-\frac{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}U}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}U}}{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}U\wedge\tilde{d}P}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}}=\frac{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}U}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}}{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}U\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}}\cdot\frac{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}}{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}U\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}}=$$

$$=\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}}{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}U\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}P}}{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}U\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}}=-\frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial U}{\partial P}\right)_V\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V}.$$

Таким образом, формула (2.27) приобретает вид

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V=-\frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial U}{\partial P}\right)_V\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V}. \tag{2.28}$$

Поскольку $\left(\partial P/\partial U\right)_V=1/\left(\partial U/\partial P\right)_V$, то, сокращая левую и правую части на соответствующие производные, приходим к следующему соотношению:

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

В терминах термодинамических коэффициентов последнее равенство приобретает вид связи

$$\frac{K_T\alpha_P}{P\beta_V}=1. \tag{2.29}$$

Полученное уравнение (2.29) – другая форма (2.24).

Последним примером мы продемонстрировали эквивалентность формализма внешних дифференциальных 2-форм и методологии якобианов.

Подтвердим это еще раз. Если в равенстве (2.28) знаменатель дроби в правой части преобразовать методом якобианов, то получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{\partial(U,V)}{\partial(P,V)}\cdot\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}=\frac{\partial(U,V)}{\partial(T,V)}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V. \tag{2.30}$$

Таким образом, согласно (2.26) параметр Грюнайзена приобретает стандартный вид [2,4], являющийся формой уравнения Грюнайзена:

$$\gamma_{\mathrm{G}}=V\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V=\frac{V}{C_V}K_T\alpha_P. \tag{2.31}$$

С другой стороны, если формально представить часть выражения (2.30) в терминах 2-форм

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

произвести сокращение на $\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V \neq 0$ и возвратиться к якобианам, то получим тот же результат:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}U\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} = \frac{\partial(U,V)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V .$$

Приведенные рассуждения доказывают правомерность вышеуказанных соображений.

3. Применение 1-форм термодинамических потенциалов к системам с переменным числом частиц

Запишем 1-формы (см. прил. 4, 5), являющиеся внешними дифференциалами термодинамических характеристических функций, в виде

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathrm{d}}U &= T\tilde{\mathrm{d}}S - P\tilde{\mathrm{d}}V + \mu\tilde{\mathrm{d}}N,\\
\tilde{\mathrm{d}}F &= -S\tilde{\mathrm{d}}T - P\tilde{\mathrm{d}}V + \mu\tilde{\mathrm{d}}N,\\
\tilde{\mathrm{d}}W &= T\tilde{\mathrm{d}}S + V\tilde{\mathrm{d}}P + \mu\tilde{\mathrm{d}}N,\\
\tilde{\mathrm{d}}G &= -S\tilde{\mathrm{d}}T + V\tilde{\mathrm{d}}P + \mu\tilde{\mathrm{d}}N,\\
\tilde{\mathrm{d}}\Omega &= -S\tilde{\mathrm{d}}T - P\tilde{\mathrm{d}}V - N\tilde{\mathrm{d}}\mu,\\
\tilde{\mathrm{d}}S &= \frac{1}{T}\tilde{\mathrm{d}}U + \frac{P}{T}\tilde{\mathrm{d}}V + \frac{\mu}{T}\tilde{\mathrm{d}}N = \frac{1}{T}\tilde{\mathrm{d}}W + \frac{V}{T}\tilde{\mathrm{d}}P + \frac{\mu}{T}\tilde{\mathrm{d}}N.
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Каждое из приведенных уравнений можно рассматривать как содержащее линейную комбинацию пяти зависимых параметров, если принимать за таковые внешние дифференциалы термодинамических потенциалов. Более того, коэффициенты в этих комбинациях, согласно принципам исчисления внешних дифференциальных форм, могут рассматриваться как 0-формы наряду с величинами, стоящими под знаком дифференциала. Техника внешних дифференциальных форм позволяет работать с таким расширенным множеством переменных.

Как пример рассмотрим множество переменных, включающее внутреннюю энергию: (U, T, S, P, V, μ, N).

Исследуем 0-форму внутренней энергии $U = U(S,V,N)$, для которой соответствующая ей 1-форма приведена в (3.1). С другой стороны, эта 1-форма может быть записана в виде

$$\tilde{\mathrm{d}}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}\tilde{\mathrm{d}}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}\tilde{\mathrm{d}}V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}\tilde{\mathrm{d}}N . \tag{3.2}$$

Таким образом, имеем:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}. \tag{3.3}$$

Формально можем записать

$$T = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U}{\tilde{\mathrm{d}}S}, \quad -P = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U}{\tilde{\mathrm{d}}V}, \quad \mu = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U}{\tilde{\mathrm{d}}N}. \tag{3.4}$$

Здесь соответственно $\tilde{\mathrm{d}}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \tilde{\mathrm{d}}S + 0 + 0$, $\tilde{\mathrm{d}}U = 0 + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \tilde{\mathrm{d}}V + 0$, $\tilde{\mathrm{d}}U = 0 + 0 + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \tilde{\mathrm{d}}N$. После подстановки этих внешних дифференциалов в определяющие термодинамические переменные формулы (3.4) и сокращения на 1-формы независимых переменных придем к результатам (3.3).

Используя формализмы якобианов и 2-форм, первые два из определений (3.3) при $N = \mathrm{const}$ можно привести к форме

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V} = \frac{\partial(U,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V}, \tag{3.5}$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S} = \frac{\partial(U,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S}. \tag{3.6}$$

Здесь 2-форма в числителе (3.5) может быть преобразована следующим образом:

$$\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \tilde{\mathrm{d}}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \tilde{\mathrm{d}}V + 0 \right\} \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V + 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V + 0 + 0.$$

После сокращения на 2-форму $\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V$ (при условии неравенства ее нулю) из (3.4) получаем определение температуры в (3.3). Таким же способом можно найти и определение давления.

По аналогии при $V = \mathrm{const}$ получим определения

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N} = \frac{\partial(U,N)}{\partial(S,N)} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N}, \tag{3.7}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S} = \frac{\partial(U,S)}{\partial(N,S)} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}N \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S}. \tag{3.8}$$

Так же при $S = \mathrm{const}$ будем иметь

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N} = \frac{\partial(U,N)}{\partial(V,N)} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N}, \tag{3.9}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_V = \frac{\partial(U,V)}{\partial(N,V)} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}N \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V}. \tag{3.10}$$

Аппарат исчисления внешних дифференциальных форм позволяет, исходя из 1-формы $\tilde{\mathrm{d}}U$, заданной на переменных (S,V,N), получить уравнения, связывающие 2-формы. С одной стороны действие оператора $\tilde{\mathrm{d}}$ при учете того, что $\tilde{\mathrm{d}}^2U = 0$, приводит к (1.3). С другой стороны, умножение упомянутой формы самой на себя дает соотношение

$$T\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S - P\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V + \mu\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N = 0, \tag{3.11}$$

так как $\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}U = 0$. Кроме этого, выполняются равенства

$$\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S = -P\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S + \mu\tilde{\mathrm{d}}N \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S, \tag{3.12}$$

$$\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V = T\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V + \mu\tilde{\mathrm{d}}N \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V, \tag{3.13}$$

$$\tilde{\mathrm{d}}U \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N = T\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N - P\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N. \tag{3.14}$$

При выводе (3.12)–(3.14) учтено, что $\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S = 0$, $\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V = 0$, $\tilde{\mathrm{d}}N \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N = 0$.

Далее действием оператора $\tilde{\mathrm{d}}$ из (3.12)–(3.14) можно найти соотношения для 3-форм:

$$0 = -\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S + \tilde{\mathrm{d}}\mu \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S, \tag{3.15}$$

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V + \tilde{\mathrm{d}}\mu \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V, \tag{3.16}$$

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N - \tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N. \tag{3.17}$$

Полученные в данной главе уравнения, содержащие 1-, 2- и 3-формы, могут быть использованы для определения связей между термодинамическими величинами при соответствующих условиях.

Такого же рода равенства можно найти, опираясь на 1-формы других термодинамических потенциалов (см. прил. 4, 5).

Замечания

Подчеркнем, что в традиционной термодинамике многие соотношения между термодинамическими коэффициентами (удельными величинами, выраженными через производные) могут быть получены методом якобианов, а также как условия того, что дифференциалы (пфаффовы формы) характеристических термодинамических функций являются полными. Метод внешних дифференциальных форм совмещает оба этих подхода и, следовательно, является более эффективным и фундаментальным.

Отметим, что существование уравнений (3.15)–(3.17) на 6-мерном множестве переменных, связывающих 3-формы, возможно только тогда, когда переменные этого множества не фиксированы, т.е. они удовлетворяют общему уравнению для 2-форм (1.3). В данном контексте нормировки (калибровочные соотношения (1.8), (1.11) и (1.12)) выполняются только для частных случаев на множестве четырех переменных.

Отметим следующее важное положение. При рассмотрении систем на базисе четырех переменных, как то (S,T,V,P), (S,T,N,μ), (V,P,N,μ), при выполнении калибровочных соотношений верны соответствующие неравенства для следующих производных:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_T \neq \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\mu, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_P \neq \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_\mu .$$

Покажем это:

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

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

Как известно, производные в правых частях приведенных уравнений не равны [9], а значит, не равны между собой и производные в левых частях, что и требовалось доказать.

Аналогичным образом имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(N,\mu)} \cdot \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(N,T)} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\mu = \frac{\partial(S,\mu)}{\partial(S,T)} \cdot \frac{\partial(S,T)}{\partial(N,\mu)} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_S .$$

Следовательно, и в этом случае в силу неравенства левых частей не равны и правые.

Наконец, можно показать, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_N \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_V,$$

Для доказательства этих равенств мы использовали калибровку $\partial(V,P)/\partial(N,\mu)=1$. Поскольку левые части данных соотношений не равны, не равны и правые: $(\partial\mu/\partial P)_N \neq (\partial\mu/\partial P)_V$.

При рассмотрении систем с расширенным (до шести) базисом переменных (S,T,P,V,N,μ) требования к термодинамическим производным становятся жестче. В этом случае сами переменные, определяемые из дифференциалов термодинамических характеристических функций (пфаффовых форм), зависят от условий, налагаемых на систему. В частности,

$$T^{(N)} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,(N)} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N,(V)} = T^{(V)},$$

$$P^{(S)} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,(S)} \neq -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,(N)} = P^{(N)} .$$

Такое же положение имеет место и для других переменных.

Отметим, что методами прямых и внешних дифференциальных форм можно успешно изучать как закрытые простые системы с постоянным числом частиц, которые при взаимодействии с другими телами обмениваются только энергией, так и системы, в которых число частиц при равновесных процессах (например, фазовых) изменяется.

Кроме того, изменение числа частиц может вызываться различными причинами. Так, в двухфазной системе жидкость–пар полное число частиц сохраняется, тогда как в каждой фазе оно может изменяться, например, вследствие изменения объема всей системы.

Число частиц может изменяться также под влиянием температуры или давления в системах, в которых происходят химические реакции.

Еще одним примером систем с переменным числом частиц может служить равновесное излучение, представляющее собой совокупность особых квантовых частиц – фотонов. Последние в отличие от стандартных классических частиц обладают и корпускулярными, и волновыми свойствами. В определенном смысле это же относится к таким квазичастицам в конденсированной среде, как фононы.

Современная физика изучает и природные процессы, наблюдаемые в сложных системах, в которых не сохраняются ни общее число частиц, ни число частиц определенного k-го сорта. Это может быть обусловлено как химическими реакциями, так и другими внешними факторами, приводящими к взаимопревращениям частиц.

В этом контексте внутренняя энергия системы может изменяться не только за счет сообщения ей теплоты и совершения системой работы, но и вследствие изменения числа частиц. В таком случае в соответствующую пфаффову форму вводится слагаемое $\sum\limits_k \mu_k \tilde{\mathrm{d}} N_k$. Следовательно, внешний дифференциал $\tilde{\mathrm{d}} N_k$ состоит из частей, отражающих внешнее воздействие и фактор химической реакции: $\tilde{\mathrm{d}} N_k = \tilde{\mathrm{d}}_e N_k + \tilde{\mathrm{d}}_c N_k$ (по аналогии с [1]).

Наконец, отметим, что определение химического потенциала (см. прил. 4, 5) можно получить дифференцированием любого из четырех термодинамических потенциалов по числу частиц. В то же время в каждом конкретном случае он будет являться 0-формой как функция от различных независимых переменных.

Заключение

Продемонстрированы возможности и эффективность исчисления внешних дифференциальных форм при исследовании систем с переменным числом частиц, когда в основу положены термодинамические принципы. В частности, из уравнения Дюгема–Гиббса, записанного с помощью внешних дифференциалов (1-форм), получено равенство для 2-форм, из которого, в свою очередь, следуют многие соотношения термодинамики [4–8]. Приведено мнемоническое правило для работы с 1- и 2-формами, позволяющее формализовать, как и при использовании метода якобианов, определения термодинамических соотношений.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Калибровочные соотношения для систем с переменным числом частиц

В схематическом виде преобразования от одних переменных к другим обозначим как $(V,P)\leftrightarrow(N,\mu)$ и $(S,T)\leftrightarrow(N,\mu)$. Рассмотрим уравнение для 2-форм

$$\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P=\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu\,. \tag{П1.1}$$

При замене переменных типа $(V,P)\to(N,\mu)$ 0-формами выступают функции $V=V(N,\mu)$, $P=P(N,\mu)$. Их 1-формы имеют вид

$$\begin{aligned}\tilde{\mathrm{d}}V&=\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{\mu}\tilde{\mathrm{d}}N+\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{N}\tilde{\mathrm{d}}\mu,\\ \tilde{\mathrm{d}}P&=\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{\mu}\tilde{\mathrm{d}}N+\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N}\tilde{\mathrm{d}}\mu.\end{aligned} \tag{П1.2}$$

Перемножим внешние дифференциалы $\tilde{\mathrm{d}}V$ и $\tilde{\mathrm{d}}P$ и выполним преобразования в полученной 2-форме [5–8]:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P&=\left\{\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{\mu}\tilde{\mathrm{d}}N+\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{N}\tilde{\mathrm{d}}\mu\right\}\Lambda\left\{\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{\mu}\tilde{\mathrm{d}}N+\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N}\tilde{\mathrm{d}}\mu\right\}=\\ &=\left\{\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N}-\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{N}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N}\right\}\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu=\frac{\partial(V,P)}{\partial(N,\mu)}\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu\,.\end{aligned} \tag{П1.3}$$

Сравнивая (П1.1) и (П1.3), придем к калибровочному соотношению

$$\frac{\partial(V,P)}{\partial(N,\mu)}=1\,. \tag{П1.4}$$

Аналогичным образом доказываются равенства (8), (11) и (12). Формализация получения калибровочных соотношений продемонстрирована в прил. 3.

Приложение 2

Схема решения уравнений, содержащих 2-формы, в трехмерном пространстве переменных

Пусть три величины x,y,z принадлежат более широкому множеству переменных $(x_1,x_2,...,x_n)$. В исчислении внешних дифференциальных форм каждая из таких величин, являясь 0-формой, может быть рассмотрена как функция двух переменных, т.е. $x=x(y,z)$, $y=y(x,z)$, $z=z(x,y)$. Из этих 0-форм можно образовать 1-формы, или внешние дифференциалы:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathrm{d}}x &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}z,\\ \tilde{\mathrm{d}}y &= \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}z,\\ \tilde{\mathrm{d}}z &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y.\end{aligned} \tag{П2.1}$$

Из данного набора 1-форм можно построить три комбинации (2-формы): $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$, $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z$, $\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z$. При раскрытии каждой из них проявляются связи между термодинамическими производными.

Особенностью используемой нами методики является то, что в зависимости от последовательности раскрытия 1-форм будут получаться различные результаты. Покажем это на примере 2-формы $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$.

С одной стороны, раскроем 1-форму $\tilde{\mathrm{d}}y$. В результате с применением правил внешнего умножения [3–5] получим

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\left\{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}z\right\} = 0 + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z\,. \tag{П2.2}$$

Раскроем 1-форму $\tilde{\mathrm{d}}z$ и придем к следующей цепочке равенств:

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\left\{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y\right\} = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\,. \tag{П2.3}$$

Из (П2.3) делаем вывод, что

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 \tag{П2.4}$$

или

$$\left(\partial y / \partial z\right)_x = 1\big/\left(\partial z / \partial y\right)_x\,. \tag{П2.5}$$

Теперь раскроем в (П2.2) 1-форму $\tilde{\mathrm{d}}x$:

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

В последнем равенстве в 2-форме $\tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z$ раскроем 1-форму $\tilde{\mathrm{d}}z$. В результате получим

$$\begin{aligned}\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y &= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\left\{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{\mathrm{d}}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{\mathrm{d}}y\right\} =\\ &= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \tilde{\mathrm{d}}y\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x\,.\end{aligned} \tag{П2.6}$$

Из (П2.6) следует уравнение

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1. \qquad (\text{П}2.7)$$

Соотношения (П2.5) и (П2.7) могут быть элементарно доказаны методом якобианов.

Продемонстрированная методика 2-форм, получаемых из трехмерного множества 0-форм, включая в себя два направления развития, приводит к различным результатам (П2.4) и (П2.7). В силу произвольного выбора переменных x, y, z вышеизложенный формализм носит общий характер.

Для примера применим упомянутый формализм к следующим множествам переменных, две из которых непременно являются или тепловыми, или механическими, или характеризующими системы с переменным числом частиц: (S,T,N), (S,T,μ), (V,P,N), (V,P,μ).

Исследуем комбинацию (S,T,N), полагая $\tilde{\mathrm{d}}V \wedge \tilde{\mathrm{d}}P = 0$. Из (П2.7) при $x = S$, $y = T$, $z = N$ следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_S \left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = -1. \qquad (\text{П}2.8)$$

Преобразуем данное выражение методом якобианов:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(N,S)} \cdot \frac{\partial(N,T)}{\partial(S,T)} \cdot \frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(N,\mu)} \cdot \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(N,S)} \cdot \frac{\partial(N,T)}{\partial(S,T)} \cdot \frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)} = \frac{\partial(N,\mu)}{\partial(N,S)} \cdot \frac{\partial(S,N)}{\partial(S,T)} = 1.$$

Отсюда находим, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_N \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_S = 1. \qquad (\text{П}2.9)$$

Выражение (П2.9) является соотношением, следующим из полноты прямого дифференциала внутренней энергии (см. прил. 4, 5): $\left(\partial\mu / \partial S\right)_N = \left(\partial T / \partial N\right)_S$.

Равенство (П2.9) также легко доказать, используя соответствующее калибровочное соотношение:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_N \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_S = \frac{\partial(\mu,N)}{\partial(S,N)} \cdot \frac{\partial(N,S)}{\partial(T,S)} = \frac{\partial(\mu,N)}{\partial(T,S)} \cdot \frac{\partial(N,S)}{\partial(S,N)} =$$

$$= -\frac{\partial(\mu,N)}{\partial(T,S)} \cdot \frac{\partial(N,S)}{\partial(N,S)} = -\frac{\partial(\mu,N)}{\partial(T,S)} = 1.$$

Теперь рассмотрим набор переменных (S,T,μ). В силу определенной симметрии, заменяя $N \leftrightarrow \mu$, будем иметь

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_S \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu = -1 \qquad (\text{П}2.10)$$

и

$$\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{\mu}\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{S}=-1. \qquad (П2.11)$$

Далее рассмотрим многообразия переменных (V,P,N) и (V,P,μ) при условии $\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S=0$. Опираясь на (П2.7), когда $x=V$, $y=P$, $z=N$, имеем следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V}\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N}=-1. \qquad (П2.12)$$

Используя соответствующее калибровочное соотношение, преобразуем (П2.12):

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(N,V)}\cdot\frac{\partial(N,P)}{\partial(V,P)}\cdot\frac{\partial(V,N)}{\partial(P,N)}=\frac{\partial(P,V)}{\partial(\mu,N)}\cdot\frac{\partial(\mu,N)}{\partial(N,V)}\cdot\frac{\partial(N,P)}{\partial(V,P)}\cdot\frac{\partial(V,N)}{\partial(P,N)}=$$
$$=-\frac{\partial(\mu,N)}{\partial(P,V)}\cdot\frac{\partial(P,N)}{\partial(V,N)}\cdot\frac{\partial(V,N)}{\partial(P,N)}=-1.$$

Отсюда следует выражение

$$\frac{\partial(P,N)}{\partial(V,N)}\cdot\frac{\partial(V,N)}{\partial(P,N)}=1.$$

Это соотношение есть не что иное, как (П2.4) в соответствующих переменных, а именно:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N}=1. \qquad (П2.13)$$

Наконец, рассмотрим совокупность переменных (V,P,μ), для которой соответствующие соотношения могут быть получены из предыдущего путем замены $N\leftrightarrow\mu$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V}\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\mu}=-1, \qquad (П2.14)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\mu}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\mu}=1. \qquad (П2.15)$$

Аналогичным способом можно исследовать и случаи, когда все три переменные принадлежат к различным типам: (S,V,N), (S,V,μ), (T,V,N), (T,V,μ), (T,P,N), (T,P,μ).

Приложение 3

Общая схема решения уравнений, содержащих 2-формы, в четырехмерном пространстве переменных

Исследуем уравнения для 2-форм вида

$$\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y=J\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t, \qquad (П3.1)$$

которые отражают переход от одних переменных к другим типа $(x,y)\to(z,t)$ или, другими словами, замену переменных. Переменные (x,y,z,t) при условии $x\neq y\neq z\neq t$ выбираются из множества $(S,T;V,P;N,\mu)$, в котором каждая пара величин характеризует различные типы физических свойств.

Очевидно, что обратное (П3.1) преобразование имеет вид

$$\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t = J^{-1}\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y\,. \quad (\text{П3.2})$$

Коэффициенты пропорциональности в этих равенствах – взаимно обратные якобианы переходов.

Формальные решения уравнений (П3.1) и (П3.2) имеют вид

$$J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t},\quad J^{-1}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t}{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}\,. \quad (\text{П3.3})$$

Изучим первое из них, содержащее в числителе 2-форму $\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y$. В этом случае придерживаемся такой схемы: 0-формы являются функциями других переменных $x=x(z,t)$, $y=y(z,t)$, а соответствующие 1-формы имеют вид $\tilde{\mathrm{d}}x(z,t)=\left(\partial x/\partial z\right)_t\tilde{\mathrm{d}}z+\left(\partial x/\partial t\right)_z\tilde{\mathrm{d}}t$, $\tilde{\mathrm{d}}y(z,t)=\left(\partial y/\partial z\right)_t\tilde{\mathrm{d}}z+\left(\partial y/\partial t\right)_z\tilde{\mathrm{d}}t$. Проводя стандартные вычисления [3–8], получаем

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

Через цепочку преобразований приходим к результату

$$J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t}=\frac{\partial(x,y)}{\partial(z,t)}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t}{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}t}=\frac{\partial(x,y)}{\partial(z,t)}\,. \quad (\text{П3.4})$$

Опираясь на общий вывод (П3.4), можно, очевидно, сразу получить и конечный результат. Последний можно переписать с помощью метода якобианов или альтернативного ему метода, использующего формальные дробные соотношения для 2-форм. При этом заметим, что если мы работаем на базисе четырех переменных, состоящем из родственных пар, то можно пользоваться калибровочными соотношениями (см. прил. 1). Как указывалось в статье, формальное использование таких соотношений для неродственных переменных, когда три из четырех принадлежат к разным классам, может привести к ошибкам.

В этом контексте очевидно, что в случае $x=S$, $y=T$, $z=N$, $t=\mu$ из (П3.4) следует равенство $J=-1$. Последний факт отражает то положение, что именно для этого множества переменных, принадлежащих к двум разным классам, выполняется калибровочное соотношение (1.12) (см. прил. 1).

Аналогично в случае $x=V$, $y=P$, $z=N$, $t=\mu$ из (П3.4) следует $J=1$.

Рассмотрим для двух классов переменных такие случаи соответствия: $(x,y,z,t)\to(S,N,T,\mu)$, $(x,y,z,t)\to(S,\mu,T,N)$ и $(x,y,z,t)\to(V,N,P,\mu)$, $(x,y,z,t)\to(V,\mu,P,N)$. Тогда можно составить четыре уравнения для 2-форм:

$$\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N = J\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu, \tag{П3.5}$$

$$\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu = J\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N, \tag{П3.6}$$

$$\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N = J\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu, \tag{П3.7}$$

$$\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu = J\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N. \tag{П3.8}$$

Из соотношений (П3.5)–(П3.8) можно вывести следующую символическую запись якобианов (как и в (П3.4)):

$$J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{d}\mu}=\frac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)},\quad J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}=\frac{\partial(S,\mu)}{\partial(T,N)}, \tag{П3.9}$$

$$J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}=\frac{\partial(V,N)}{\partial(P,\mu)},\quad J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}=\frac{\partial(V,\mu)}{\partial(P,N)}. \tag{П3.10}$$

Приведем эти якобианы к диагональному виду с использованием калибровочных соотношений

$$J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}=\frac{\partial(S,T)}{\partial(N,\mu)}=-1,\quad J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}=\frac{\partial(V,P)}{\partial(N,\mu)}=1. \tag{П3.11}$$

Преобразуем, например, первое из выражений (П3.9):

$$J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}\cdot 1=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}\left(-\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}\right)=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}\left(-\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}\right)=$$

$$=\left(-\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}\mu\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}\right)\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}\mu\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}=-\frac{\partial(S,N)}{\partial(\mu,N)}\cdot\frac{\partial(T,S)}{\partial(\mu,T)}=\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_N\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T. \tag{П3.12}$$

Проверим теперь правильность полученного результата непосредственно методом якобианов:

$$J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}=\frac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}=\frac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}\cdot 1=-\frac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}\cdot\frac{\partial(S,T)}{\partial(N,\mu)}=$$

$$=-\frac{\partial(S,N)}{\partial(N,\mu)}\cdot\frac{\partial(S,T)}{\partial(T,\mu)}=\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_N\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T. \tag{П3.13}$$

Аналогично преобразуем второе из уравнений (П3.9):

$$J=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}=-\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}\cdot(-1)=-\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}=$$

$$=-\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}N}=\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\mu\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_T. \tag{П3.14}$$

Вышеуказанным способом для первого из выражений (П3.10) (с использованием второй калибровки из (П3.11)) можно получить

$$J = \frac{\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_N \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_P . \tag{П3.15}$$

Таким же образом для второго соотношения из (П3.10) будем иметь

$$J = \frac{\tilde{\mathrm{d}}V \Lambda \tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_\mu \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_P . \tag{П3.16}$$

Уравнения (П3.5)–(П3.8) можно использовать как базис для получения связей между термодинамическими производными на расширенном множестве переменных. Для этого левую и правую части каждого из них поделим (формально) на 2-форму $\tilde{\mathrm{d}}\alpha \Lambda \tilde{\mathrm{d}}\beta$. Далее, отождествляя с 0-формами α и β с различными термодинамическими переменными, будем получать соответствующие равенства, в которых вид коэффициентов (якобианов) определен выше. Например, из (П3.5) при $\alpha = P$, $\beta = T$ получаем

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T} = J \frac{\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T} .$$

Выразим правую часть этого соотношения через якобианы и производные:

$$J \frac{\tilde{\mathrm{d}}T \Lambda \tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T} = J \frac{\partial(T,\mu)}{\partial(P,T)} = -J \frac{\partial(\mu,T)}{\partial(P,T)} = -J \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_N \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T =$$

$$= -\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_N \frac{\partial(S,T)}{\partial(\mu,T)} \cdot \frac{\partial(\mu,T)}{\partial(P,T)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_N \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_N \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T .$$

Преобразуем теперь дробь в левой части этого уравнения:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}N}{\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T} \cdot \frac{\tilde{\mathrm{d}}S \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P \Lambda \tilde{\mathrm{d}}T} = \frac{\partial(S,N)}{\partial(S,T)} \cdot \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T .$$

Приравнивая левую и правую части преобразуемого равенства, получаем

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_N \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

или, после сокращения:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_N .$$

Доказательство последнего равенства методом якобианов элементарно, а именно:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_N = \frac{\partial(S,N)}{\partial(\mu,N)} = -\frac{\partial(S,N)}{\partial(\mu,N)} \cdot \frac{\partial(\mu,N)}{\partial(S,T)} = -\frac{\partial(S,N)}{\partial(S,T)} = -\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_S .$$

Напомним, что калибровочные соотношения (см. прил. 1) имеют вид

$$\partial(S,T)/\partial(V,P)=1\,,$$

$$\partial(S,T)/\partial(N,\mu)=-1\,,$$

$$\partial(V,P)\,/\,\partial(N,\mu)=1\,.$$

Другими словами, именно в случае перехода от одних родственных переменных к другим якобиан перехода равен единице.

В то же время аппарат исчисления внешних дифференциальных форм позволяет абстрагироваться от конкретного физического смысла рассматриваемых переменных.

Например, преобразуем равенство $\partial(S,T)/\partial(V,P)=1$. Преобразование якобиана (левой части данного равенства) при использовании соответствующей калибровочной нормировки приводит к противоречию, а именно:

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

В этом контексте рассмотрим получаемое из уравнения Гиббса–Дюгема (1.1) соотношение (1.3). Разделим его левую и правую части на величину $\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu\neq 0$ и получим равенство

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}-\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}=1\,. \qquad (П3.5)$$

Если (1.3) разделить на $\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P\neq 0$, то получим такое соотношение:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}+\frac{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}=1\,. \qquad (П3.6)$$

Наконец, разделив (1.3) на $\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T\neq 0$, будем иметь следующее равенство:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}-\frac{\tilde{\mathrm{d}}N\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}=1\,. \qquad (П3.7)$$

Если в (П5.4)–(П5.6) вместо отношений 2-форм подставить якобианы, то придем к одному и тому же противоречию, а именно: 2 = 1.

Непротиворечивый результат мы получили только в случае, если в каждом равенстве числитель одной из дробей будет равен нулю. Другими словами, это означает, что при оперировании на множестве шести переменных калибровочные соотношения, полученные на множестве четырех переменных, неработоспособны.

Приложение 4

Основные положения термодинамики систем с переменным числом частиц в исчислении прямых дифференциальных форм

В силу соображений однородности однокомпонентной системы число частиц *N* как функция от переменных P,T,V имеет вид $N=Vf(P,T)$ [1,10–13].

Принцип аддитивности величин в термодинамике означает, что при изменении количества вещества (массы, числа частиц) аддитивные величины становятся удельными. Аддитивность и однородность предполагают особые правила оперирования с интенсивными и экстенсивными (аддитивными) величинами. Принято считать, что термодинамические координаты S, V, N – аддитивные величины, тогда как T, P, μ – интенсивные. В контексте вышесказанного запишем для простых систем общий вид характеристических функций (термодинамических потенциалов): внутреннюю энергию

$$U = Nf_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) = Nf_1(s, v),$$

свободную энергию Гельмгольца

$$F = Nf_2\left(\frac{V}{N}, T\right) = Nf_2(v, T),$$

тепловую функцию (энтальпию)

$$W = Nf_3\left(\frac{S}{N}, P\right) = Nf_3(s, P),$$

термодинамический потенциал Гиббса

$$G = Nf(P, T).$$

Если формально рассматривать число частиц N как еще одну непрерывную независимую переменную, то в дифференциалы термодинамических потенциалов должны быть добавлены члены, пропорциональные $\mathrm{d}N$. Другими словами, дифференциалы имеют соответствующий вид (см. прил. 5 и [12]).

Следовательно, коэффициентом пропорциональности при $\mathrm{d}N$ выступает величина μ (химический потенциал), которая определяется так:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_f = f(P, T).$$

При этом имеем

$$G = N\mu.$$

Таким образом, химический потенциал простой системы (состоящей из одинаковых частиц) есть термодинамический потенциал Гиббса, отнесенный к одной частице. Тогда как для многокомпонентной системы (см. ниже) химический потенциал каждой компоненты определяется индивидуально.

В такой конструкции химический потенциал представляет собой явную функцию от термодинамических переменных (P, T) и не зависит от числа частиц. Иными словами, $\mu = \mu(P, T)$ и $\mathrm{d}\mu = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$.

Часто для удобства используется термодинамический потенциал в независимых переменных (T, μ): $\Omega = F - G = F - (F + PV) = -PV$. При этом для систем с переменным числом частиц $G = \mu N$, и тогда $\Omega = F - \mu N =$

$=U-TS-\mu N$. Следовательно, $\mathrm{d}\Omega=\mathrm{d}U-\mathrm{d}(TS)-\mathrm{d}(\mu N)$, и, поскольку $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}N$, окончательно получаем

$$\mathrm{d}\Omega=-S\mathrm{d}T-P\mathrm{d}V-N\mathrm{d}\mu=-\mathrm{d}(PV). \tag{П4.1}$$

Из этого выражения непосредственно следует соотношение Гиббса–Дюгема

$$S\mathrm{d}T-V\mathrm{d}P+N\mathrm{d}\mu=0. \tag{П4.2}$$

Прежде чем распространить данную концепцию на многокомпонентные системы, отметим такие важные положения. Изменение числа частиц в системе может осуществляться различными путями в зависимости от контекста: при фазовых переходах первого рода газ–жидкость, при химических реакциях и при диффузии. В случае диффузии следует придерживаться двух вариантов (см. [1,12]).

Для многокомпонентных систем при условии связи – постоянства полного числа частиц в системе:

$$N=\sum_i N_i=\mathrm{const} \tag{П4.3}$$

(где $i=1,\ldots,\nu$, а ν – число компонент системы) характеристические функции имеют вид [10–12]:

$$U=Nu\left(\frac{S}{N},\frac{V}{N},\ldots,\frac{N_i}{N},\ldots\right)=Nu\left(s,v,\ldots,n_i,\ldots\right), \tag{П4.4}$$

$$W=Nw\left(\frac{S}{N},P,\ldots,\frac{N_i}{N},\ldots\right)=Nw(s,P,\ldots,n_i,\ldots), \tag{П4.5}$$

$$F=Nf\left(\frac{V}{N},T,\ldots,\frac{N_i}{N},\ldots\right)=Nf\left(v,T,\ldots,n_i,\ldots\right), \tag{П4.6}$$

$$G=Ng\left(P,T,\ldots,\frac{N_i}{N},\ldots\right)=Ng\left(P,T,\ldots,n_i,\ldots\right). \tag{П4.7}$$

Кроме того, учтем, что сама энтропия может рассматриваться как характеристическая функция вида

$$S=Ns\left(\frac{U}{N},\frac{V}{N},\ldots,\frac{N_i}{N},\ldots\right)=Ns\left(u,v,\ldots,n_i,\ldots\right). \tag{П4.8}$$

К тому же потенциал Гиббса может быть определен альтернативным способом как

$$G=\sum_i N_i\mu_i \tag{П4.9}$$

или, в удельных величинах,

$$g=\frac{G}{N}=\sum_i n_i\mu_i. \tag{П4.10}$$

В дальнейшем будет подразумеваться суммирование по повторяющимся индексам без записи знака суммы.

Следовательно, дифференциалы термодинамических потенциалов запишем следующим образом:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v,n_i} \mathrm{d}s + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s,n_i} \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,v} \mathrm{d}n_i = -T\mathrm{d}s + P\mathrm{d}v + \mu_i \mathrm{d}n_i, \quad (\text{П}4.11)$$

$$\mathrm{d}w = \left(\frac{\partial w}{\partial s}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}s + \left(\frac{\partial w}{\partial P}\right)_{s,n_i} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial w}{\partial n_i}\right)_{s,P} \mathrm{d}n_i = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}P + \mu_i \mathrm{d}n_i, \quad (\text{П}4.12)$$

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right)_{v,T} \mathrm{d}n_i = -P\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T + \mu_i \mathrm{d}n_i, \quad (\text{П}4.13)$$

$$\mathrm{d}g = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P} \mathrm{d}n_i = v\mathrm{d}P - s\mathrm{d}T + \mu_i \mathrm{d}n_i, \quad (\text{П}4.14)$$

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{v,n_i} \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u,n_i} \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{u,v} \mathrm{d}n_i = \frac{1}{T}\mathrm{d}u + \frac{P}{T}\mathrm{d}v + \frac{1}{T}\mu_i \mathrm{d}n_i. \quad (\text{П}4.15)$$

Кроме того, имеем

$$\mathrm{d}g = \mu_i \mathrm{d}n_i + n_i \mathrm{d}\mu_i. \quad (\text{П}4.16)$$

Очевидно, что, приравнивая выражения (П4.13) и (П4.15), мы получим уравнение Гиббса–Дюгема для многокомпонентной системы:

$$s\mathrm{d}T - v\mathrm{d}P + n_i \mathrm{d}\mu_i = 0. \quad (\text{П}4.17)$$

Соотношение (П4.17) показывает, что термодинамические переменные T, P, μ_i являются зависимыми величинами, а значит, термодинамического потенциала, построенного на них, не существует (точнее сказать, он тождественно равен нулю). Выражения (П4.10)–(П4.14) утверждают, что наборы переменных (u,s,v,n_i), (w,s,P,n_i), (f,T,v,n_i), (g,P,T,n_i), включающие в себя также и соответствующие потенциалы, являются зависимыми.

В то же время для переменных (T,V,μ_i) существует так называемый большой термодинамический потенциал, который выражается через другие следующим образом:

$$\Omega = U - TS - \mu_i N_i = W - PV - TS - \mu_i N_i = F - G = -PV. \quad (\text{П}4.18)$$

Здесь $F = U + TS$, $W = U + PV$, $G = F + PV = \mu_i N_i$. При этом для определения соответствующих характеристических дифференциалов используется дифференциал внутренней энергии $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu_i \mathrm{d}N_i$. В этом контексте дифференциал характеристической функции (П4.18) имеет вид

$$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}(F - G) = \mathrm{d}F - \mathrm{d}(\mu_i N_i) = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V - \mu_i \mathrm{d}N_i. \quad (\text{П}4.19)$$

С другой стороны, поскольку

$$\mathrm{d}\Omega = -\mathrm{d}(PV)\,, \tag{П4.20}$$

то, приравнивая (П1.19) и (П1.20) и совершая элементарные алгебраические преобразования, получаем уравнение Гиббса–Дюгема в изначальных единицах

$$-S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P - N_i\mathrm{d}\mu_i = 0\,. \tag{П4.21}$$

При этом, поделив (П4.21) на общее число частиц N, придем к (П4.17).

Далее, разделив выражение (П4.19) на N, получим дифференциал удельного большого термодинамического потенциала $\omega = \Omega / N$:

$$\mathrm{d}\omega = -s\mathrm{d}T - P\mathrm{d}v - \mu_i\mathrm{d}n_i\,. \tag{П4.22}$$

Приложение 5

Особенности термодинамики систем с переменным числом частиц в исчислении внешних дифференциальных форм

Следуя принципам исчисления внешних дифференциальных форм, простой заменой оператора стандартного дифференцирования d на оператор внешнего дифференцирования $\tilde{\mathrm{d}}$ получаем соотношения для 1-форм, записываемые в следующем виде (см. прил. 4):

$$\begin{gathered}
\tilde{\mathrm{d}}u - T\tilde{\mathrm{d}}s + P\tilde{\mathrm{d}}v - \mu_i\tilde{\mathrm{d}}n_i = 0\,,\\
\tilde{\mathrm{d}}w - T\tilde{\mathrm{d}}s - v\tilde{\mathrm{d}}P - \mu_i\tilde{\mathrm{d}}n_i = 0\,,\\
\tilde{\mathrm{d}}f + s\tilde{\mathrm{d}}T + P\tilde{\mathrm{d}}v - \mu_i\tilde{\mathrm{d}}n_i = 0\,,\\
\tilde{\mathrm{d}}g + s\tilde{\mathrm{d}}T - v\tilde{\mathrm{d}}P - \mu_i\tilde{\mathrm{d}}n_i = 0\,,\\
\tilde{\mathrm{d}}s - \frac{1}{T}\tilde{\mathrm{d}}u - \frac{P}{T}\tilde{\mathrm{d}}v + \frac{\mu_i}{T}\tilde{\mathrm{d}}n_i = 0\,,\\
\tilde{\mathrm{d}}s - \frac{1}{T}\tilde{\mathrm{d}}w - \frac{v}{T}\tilde{\mathrm{d}}P + \frac{\mu_i}{T}\tilde{\mathrm{d}}n_i = 0\,,\\
\tilde{\mathrm{d}}\omega + s\tilde{\mathrm{d}}T + P\tilde{\mathrm{d}}v + n_i\tilde{\mathrm{d}}\mu_i = 0\,.
\end{gathered} \tag{П5.1}$$

Уравнение Гиббса–Дюгема для многокомпонентной системы имеет вид

$$s\tilde{\mathrm{d}}T - v\tilde{\mathrm{d}}P + n_i\tilde{\mathrm{d}}\mu_i = 0\,. \tag{П5.2}$$

Все равенства (П5.1) могут быть использованы для определения соотношений между термодинамическими производными различными способами. Один из них предполагает определение соответствующей комбинации 2-форм, которую мы получим, если подействуем на соответствующие равенства слева оператором $\tilde{\mathrm{d}}$, учитывая, что повторное внешнее дифференцирование обращает результат в нуль. Таким образом, в случае многокомпонентных систем получаем, как и для однокомпонентных, следующее равенство:

$$\tilde{\mathrm{d}}s\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T-\tilde{\mathrm{d}}v\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P+\tilde{\mathrm{d}}n_i\Lambda\tilde{\mathrm{d}}\mu_i=0\,. \tag{П5.3}$$

Для удобства сравнения методологий внутренних и внешних дифференциалов выпишем в стандартных терминах дифференциалы термодинамических потенциалов в «своих» переменных и из них выведем известные соотношения. Имеем

$$\begin{gathered}\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}N\,,\\ \mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-P\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}N\,,\\ \mathrm{d}W=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}P+\mu\mathrm{d}N\,,\\ \mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}P+\mu\mathrm{d}N\,,\\ \mathrm{d}\Omega=-S\mathrm{d}T-P\mathrm{d}V-N\mathrm{d}\mu\,,\\ \mathrm{d}S=\frac{1}{T}\mathrm{d}U+\frac{P}{T}\mathrm{d}V+\frac{\mu}{T}\mathrm{d}N\,,\\ \mathrm{d}S=\frac{1}{T}\mathrm{d}W+\frac{V}{T}\mathrm{d}P+\frac{\mu}{T}\mathrm{d}N\,.\end{gathered} \tag{П5.4}$$

Для внутренней энергии $U=U(S,V,N)$ из соответствующего дифференциала следует

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N},\quad -P=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N},\quad \mu=\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}. \tag{П5.5}$$

Исходя из условия полноты данного дифференциала, на множестве переменных (S,V) при $N=\mathrm{const}$ (это условие будем обозначать квадратными скобками в индексах) имеем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right\}_{S,[N]}=\left\{\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right\}_{V,[N]}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S}\right)_{V,S,[N]}=\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)_{S,V,[N]}.$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,[N]}=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,[N]}. \tag{П5.6}$$

Аналогичным образом при $V=\mathrm{const}$ на множестве (S,N) получается связь между производными:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,[V]}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,[V]}. \tag{П5.7}$$

Таким же путем при $S = \text{const}$ на множестве (V, N) получаем равенство

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,[S]} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,[S]}. \qquad (\text{П}5.8)$$

Методом якобианов равенства (П5.6)–(П5.8) доказываются элементарно. При доказательстве используются соответствующие калибровочные соотношения (см. прил. 1, 2), не содержащие величины, которые в индексах записываются в квадратных скобках, так как иначе мы придем к противоречию (см. прил. 3).

На множестве естественных (т.е. «своих») переменных из дифференциала энергии Гельмгольца (см. (П5.4)) следует

$$-S = (\partial F / \partial T)_{V,N}, \quad -P = (\partial F / \partial V)_{T,N}, \quad \mu = (\partial F / \partial N)_{T,V}. \qquad (\text{П}5.9)$$

Из полноты исходного дифференциала при соответствующих условиях связи вытекают определенные соотношения, а именно: при $N = \text{const}$ на множестве (T, V) имеем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right\}_{T,[N]} = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right\}_{V,[N]}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_{V,T,[N]} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_{T,V,[N]}.$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,[N]} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,[N]}. \qquad (\text{П}5.10)$$

При $T = \text{const}$ на множестве (V, N) получаем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_N\right\}_{V,[T]} = \left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_V\right\}_{N,[T]}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V}\right)_{N,V,[T]} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}\right)_{V,N,[T]}.$$

Отсюда следует, что

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,[T]} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,[T]}. \qquad (\text{П}5.11)$$

На множестве (T, N) при условии $V = \text{const}$ выполняются равенства:

$$\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_T\right\}_{N,[V]} = \left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N\right\}_{T,[V]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N}\right)_{T,N,[V]} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T}\right)_{N,T,[V]},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{N,[V]} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,[V]}. \qquad (\text{П}5.12)$$

Энтальпия найдена на естественных переменных (S,P,N). Поэтому из ее дифференциала (см. (П5.4)) определяются величины

$$T = (\partial W / \partial S)_{P,N},\ V = (\partial W / \partial P)_{S,N},\ \mu = (\partial W / \partial N)_{S,P}. \qquad (\text{П}5.13)$$

При условии $N = \text{const}$ на множестве (S,P) выполняются соотношения

$$\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P\right\}_{S,[N]} = \left\{\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S\right\}_{P,[N]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S}\right)_{S,[N]} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial S \partial P}\right)_{P,[N]}.$$

Далее имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,[N]} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,[N]}. \qquad (\text{П}5.14)$$

На множестве (S,N) при $P = \text{const}$, в свою очередь, имеем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_S\right\}_{N,[P]} = \left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_N\right\}_{S,[P]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 W}{\partial S \partial N}\right)_{N,[P]} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial N \partial S}\right)_{S,[P]},$$

откуда получаем

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_{N,[P]} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,[P]}. \qquad (\text{П}5.15)$$

Наконец, при $S = \text{const}$ на множестве (P,N) по аналогии заключаем, что

$$\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_P\right\}_{N,[S]} = \left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_N\right\}_{P,[S]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 W}{\partial P \partial N}\right)_{N,[S]} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial N \partial P}\right)_{P,[S]}$$

или

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{N,[S]} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,[S]}. \qquad (\text{П}5.16)$$

Исходя из дифференциала потенциала Гиббса (см. (П5.4)), получаем следующие соотношения:

$$-S = (\partial G / \partial T)_{P,N},\ V = (\partial G / \partial P)_{T,N},\ \mu = (\partial G / \partial N)_{T,P}. \qquad (\text{П}5.17)$$

Для вторых производных в различных случаях будем иметь нижеследующее.

Для $N = \text{const}$ на множестве (T,P)

$$\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right\}_{T,[N]} = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right\}_{P,[N]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)_{T,[N]} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_{P,[N]}$$

или

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,[N]}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,[N]}. \qquad (\text{П}5.18)$$

В случае $P=\text{const}$ на множестве переменных (T,N) получаем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_N\right\}_{T,[P]}=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_T\right\}_{N,[P]}\Rightarrow\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N\partial T}\right)_{T,[P]}=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial N}\right)_{N,[P]}$$

или

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,[P]}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,[P]}. \qquad (\text{П}5.19)$$

Для варианта $T=\text{const}$ на множестве (P,N) получаем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_N\right\}_{P,[T]}=\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_P\right\}_{N,[T]}\Rightarrow\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N\partial P}\right)_{P,[T]}=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P\partial N}\right)_{N,[T]}$$

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,[T]}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{N,[T]}. \qquad (\text{П}5.20)$$

Дифференциал большого термодинамического потенциала (см. (П5.4)) позволяет нам определить

$$-S=\left(\partial\Omega/\partial T\right)_{V,\mu},\quad -P=\left(\partial\Omega/\partial V\right)_{T,\mu},\quad -N=\left(\partial\Omega/\partial \mu\right)_{T,V}. \qquad (\text{П}5.21)$$

Для такого потенциала при $\mu=\text{const}$ на множестве (T,V) имеем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_V\right\}_{T,[\mu]}=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_T\right\}_{V,[\mu]}\Rightarrow\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V\partial T}\right)_{T,[\mu]}=\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T\partial V}\right)_{V,[\mu]}$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,[\mu]}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,[\mu]}. \qquad (\text{П}5.22)$$

Для $V=\text{const}$ на множестве (T,μ) находим

$$\left\{\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_\mu\right\}_{T,[V]}=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_T\right\}_{\mu,[V]}\Rightarrow\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu\partial T}\right)_{T,[V]}=\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T\partial \mu}\right)_{\mu,[V]}$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,[V]}=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,[V]}. \qquad (\text{П}5.23)$$

Если $T=\text{const}$, на множестве (V,μ) имеем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\mu}\right\}_{V,[T]}=\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{V}\right\}_{\mu,[T]}\Rightarrow\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu\partial V}\right)_{V,[T]}=\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial V\partial\mu}\right)_{\mu,[T]}$$

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{V,[T]}=\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\mu,[T]}. \tag{П5.24}$$

Дифференциал такого нетрадиционного потенциала, как энтропия, рассмотрим поочередно на двух множествах: (U,V,N) и (W,P,N) (см. (П5.4)). Для первого из них получаем

$$1/T=\left(\partial S/\partial U\right)_{V,N},\quad P/T=\left(\partial S/\partial V\right)_{U,N},\quad \mu/T=\left(\partial S/\partial N\right)_{U,V}. \tag{П5.25}$$

Условия полноты при $N=\mathrm{const}$ на множестве (U,V) дает

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V}\right\}_{U,[N]}=\left\{\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U}\right\}_{V,[N]}\Rightarrow\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial U}\right)_{U,[N]}=\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\right)_{V,[N]},$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_{U,[N]}=\left(\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{P}{T}\right)\right)_{V,[N]}. \tag{П5.26}$$

При условии $V=\mathrm{const}$, когда переменными являются (U,N):

$$\left\{\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U}\right\}_{N,[V]}=\left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N}\right\}_{U,[V]}\Rightarrow\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial N}\right)_{N,[V]}=\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N\partial U}\right)_{U,[V]},$$

а значит,

$$\left(\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right)_{N,[V]}=\left(\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_{U,[V]}. \tag{П5.27}$$

В случае $U=\mathrm{const}$, когда переменными выступают (N,V), имеем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N}\right\}_{V,[U]}=\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V}\right\}_{N,[U]}\Rightarrow\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N\partial V}\right)_{V,[U]}=\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial N}\right)_{N,[U]},$$

иначе говоря,

$$\left(\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{P}{T}\right)\right)_{V,[U]}=\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right)_{N,[U]}. \tag{П5.28}$$

Для второго из них получаем

$$1/T=\left(\partial S/\partial W\right)_{P,N},\quad V/T=\left(\partial S/\partial P\right)_{W,N},\quad \mu/T=\left(\partial S/\partial N\right)_{W,V}. \tag{П5.29}$$

Условия полноты при $N=\mathrm{const}$ на множестве (W,V) дает

$$\left\{\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W\right\}_{P,[N]} = \left\{\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_P\right\}_{W,[N]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial W \partial P}\right)_{P,[N]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial W}\right)_{W,[N]},$$

откуда вытекает

$$\left(\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{V}{T}\right)\right)_{P,[N]} = \left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_{W,[N]}. \qquad (\text{П5.30})$$

Если $P = \mathrm{const}$ и переменными выступают (W, N), то

$$\left\{\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_W\right\}_{N,[P]} = \left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_N\right\}_{W,[P]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial W \partial N}\right)_{N,[P]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial W}\right)_{W,[P]}.$$

Другими словами,

$$\left(\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right)_{N,[P]} = \left(\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_{W,[P]}. \qquad (\text{П5.31})$$

В случае, когда $W = \mathrm{const}$ и, соответственно, переменными являются (P, N), получаем

$$\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_P\right\}_{N,[W]} = \left\{\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_N\right\}_{P,[W]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial N}\right)_{N,[W]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial P}\right)_{P,[U]},$$

иначе говоря,

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right)_{N,[W]} = \left(\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{V}{T}\right)\right)_{P,[W]}. \qquad (\text{П5.32})$$

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**, 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. *В.В. Шелест, Д.А. Червинский*, ФТВД **29**, № 3, 47 (2019).
9. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
10. *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин*, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
11. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
12. *А.М. Федорченко*, Введение к курсу статистической физики и термодинамики, Высшая школа, Киев (1973).
13. *А.И. Ансельм*, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION OF DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS.
V. ASPECTS OF THE USE OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS APPLICATIONS IN THE ANALYSIS OF THE SYSTEMS WITH CHANGEABLE PARTICLES NUMBER

Methodological aspects of such a branch of mathematics as calculation of external differential forms have been demonstrated. It is shown that the language of this mathematical apparatus allows description of the physical properties of condensed matter within the frameworks of thermodynamical conceptions as logically as it is done by traditional mathematical methods.

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