Физика и техника высоких давлений 2020, том 30, № 4

PACS: 63.20.Ry, 63.20.–e, 64.70.qj, 65.40.–b

В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО АНГАРМОНИЗМА НА ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ В ФОРМАЛИЗМЕ ТЕРМОДИНАМИКИ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 24 июня 2020 года

Изучены взаимообусловленность дилатометрических и калориметрических свойств конденсированной среды с точки зрения комплексного ангармонизма, а также их влияние на условия термодинамической устойчивости фазового состояния системы [1–9].

Ключевые слова: термодинамические коэффициенты, комплексный ангармонизм, параметр Грюнайзена, дилатометрия, термодинамика устойчивости, детерминант устойчивости

Введение

Дилатометрия – наука, изучающая свойства конденсированной среды, связанные с изменением объема (которое обусловлено влиянием температуры T, давления P, электрических и магнитных полей, ионизирующего излучения, внутренних физико-химических процессов и т.д.) и сопутствующих этому эффектов (локальное изменение физико-химических параметров среды, фазовые превращения) [1–4].

Основными измеряемыми характеристиками изотропной среды являются изобарический и адиабатический коэффициенты теплового расширения/сжатия среды α_P, α_S и параметр Грюнайзена γ_{G}:

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \alpha_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \quad \gamma_{\mathrm{G}} = V\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V .$$

Физическая взаимообусловленность параметров связана с комплексным ангармонизмом и выражается через соотношение Грюнайзена, записанное в стандартной форме [2–4]:

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

где $K_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ – изотермический модуль упругости, $\beta_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ – термический коэффициент давления.

Легко показать, что параметр Грюнайзена может быть представлен и в нетрадиционной форме, в частности [2–5]:

$$\gamma_{\text{G}} = V\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T\alpha_S} = \frac{PV}{C_V}\beta_V .$$

Цель статьи – определение связей между тепловыми, механическими и калориметрическими коэффициентами, которые могут быть выражены через величины, характеризующие комплексный ангармонизм. Указанные коэффициенты составляют детерминант устойчивости D_y (см. ниже), который согласно принципам термодинамики является основной величиной, характеризующей равновесные и аномальные состояния.

1. Определение калориметрических величин

Калориметрические коэффициенты будем определять, исходя из второго принципа термодинамики, записанного в виде

$$\delta Q = T\mathrm{d}S . \tag{1.1}$$

Дифференциалы в данном уравнении могут быть представлены зависящими от пары переменных (x, y), выбираемых из множества термодинамических переменных (T, V, P), которые связываются уравнением состояния $f(T, V, P) = 0$. В общем виде указанные дифференциалы могут быть записаны в форме

$$\delta Q(x, y) = A(x, y)\mathrm{d}x + B(x, y)\mathrm{d}y . \tag{1.2}$$

В развернутом виде эти же дифференциалы будут выглядеть следующим образом:

$$\delta Q(x, y) = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y . \tag{1.3}$$

Для более строгого обозначения соответствия коэффициентов тому или иному физическому процессу введем верхние индексы, описывающие принадлежность параметров поверхности $z = z(x, y)$. В этом контексте все калориметрические процессы можно разбить на три класса: термические ($z = T$), хорические ($z = V$) и барические ($z = P$).

Таким образом, для пары переменных (x, y) = (T, V), когда переменная $z = P(V, T)$, имеем

$$C_V^{(P)}(T,V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V^{(P)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V^{(P)} , \tag{1.4}$$

$$l_T^{(P)}(T,V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T^{(P)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T^{(P)} . \tag{1.5}$$

Здесь $C_V^{(P)}$ – изохорическая теплоемкость, характеризующая термическую зависимость соответствующего калориметрического коэффициента в барических процессах, а $l_T^{(P)}$ – изотермическая величина, характеризующая поглощение/выделение теплоты при изменении объема системы в барических процессах.

Для хорических процессов, когда $z = V$, а $(x, y) = (T, P)$, имеем

$$C_P^{(V)}(T,P) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P^{(V)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P^{(V)}, \tag{1.6}$$

$$l_T^{(V)}(T,P) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T^{(V)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T^{(V)}, \tag{1.7}$$

где $C_P^{(V)}$ – стандартная изобарическая теплоемкость [1–4], $l_T^{(V)}$ – изотермический коэффициент, характеризующий изменение теплоты при изотермическом сдавливании в хорических процессах [1–6].

Для термических процессов приняты обозначения

$$m_V^{(T)}(P,V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V^{(T)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V^{(T)}, \tag{1.8}$$

$$m_P^{(T)}(P,V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P^{(T)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P^{(T)}. \tag{1.9}$$

Здесь $m_V^{(T)}$, $m_P^{(T)}$ – коэффициенты соответственно изохорического сдавливания и изобарического расширения [1–6].

2. Определение связей калориметрических термодинамических коэффициентов между собой и с другими термодинамическими параметрами комбинированным методом внешних дифференциальных форм и якобианов

Задача получения всевозможных связей между термодинамическими производными одних переменных по другим на множестве (T, S, P, V) может быть решена методами внешних дифференциальных форм. В работах [4,10] продемонстрирована связь исчисления последних с методологией якобианов. В контексте этой идеологии любой якобиан символически можно рассматривать как дробь, представляющую собой отношение дифференциальных форм соответствующей размерности. В частности, якобиан размерности 2 можно представить в виде дроби как отношение 2-форм и в последующем работать с ними, опираясь на алгебраические правила (по аналогии с якобианами, см. [4,10]).

Поскольку в термодинамике мы имеем дело с поверхностями, каждая из переменных вышеуказанного множества может выступать в качестве функции любых двух из трех оставшихся.

Согласно вышеизложенному будем придерживаться следующей символики:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}u\Lambda\tilde{\mathrm{d}}v}{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}=\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}, \tag{2.1}$$

где переменные $x \neq y \neq u \neq v$ выбираются из множества (T, S, P, V). Доказательство соотношения (2.1) тривиально [4,10].

Имеют место очевидные соотношения

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}u\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}=\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)}=\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \text{ и } \frac{\tilde{\mathrm{d}}u\Lambda\tilde{\mathrm{d}}v}{\tilde{\mathrm{d}}u\Lambda\tilde{\mathrm{d}}v}=\frac{\partial(u,v)}{\partial(u,v)}=1. \tag{2.2}$$

В последующих расчетах будем опираться на калибровочное соотношение [4,10]:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}=1. \tag{2.3}$$

Таким образом, из множества четырех переменных можно составить шесть независимых пар (T, S), (T, P), (T, V), (S, P), (S, V), (P, V) и образовать соответственно шесть 2-форм вида $\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S$, $\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P$, $\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V$, $\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P$, $\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V$, $\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V$. Из этих 2-форм можно образовать шесть дробей типа условной единицы [4,10] (2-форма, деленная сама на себя):

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}=...=1. \tag{2.4}$$

Кроме того, можно составить 10 пар взаимно обратных дробей из вышеприведенного ряда вида

$$\begin{gathered}
\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} \text{ и } \frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S};\\
\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} \text{ и } \frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S};\\
\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} \text{ и } \frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S};\\
\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} \text{ и } \frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S};\\
\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} \text{ и } \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}.
\end{gathered} \tag{2.5}$$

Остальные пары дробей образуются аналогично.

Таким образом, опуская верхние индексы в формулах (1.4)–(1.9) и используя символику условных единиц, найдем наиболее простые соотношения для соответствующих коэффициентов. Например,

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

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

$$= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -TVP\alpha_S\beta_V\,. \tag{2.6}$$

Если использовать обратную условную единицу, то будем иметь

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

$$= T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot 1\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot 1\right) = T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\right) =$$

$$= T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\right) = T\left(\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)}\cdot\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}\right)\left(\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)}\cdot\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,V)}\right) =$$

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

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

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

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

$$= -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -TVP\beta_V\alpha_S\,.$$

Если выбрать за условную единицу дробь вида $\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}$, то будем иметь

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

$$= T\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot 1 = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S} =$$

$$= -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T} = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,S)}\cdot\frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} =$$

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

При переходе к термодинамическим коэффициентам получаем

$$C_V = -TVK_T\alpha_S\alpha_P. \tag{2.7}$$

Проверка данного соотношения методом якобианов элементарна.

Если в только что проведенных преобразованиях за вторую условную единицу возьмем $\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}$, то после элементарных преобразований придем к тождеству

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

В то же время если использовать условную единицу вида $\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}$, то в результате стандартных преобразований получим соотношение, связывающее теплоемкость с механическими коэффициентами:

$$C_V = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,P)}\cdot\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,V)} =$$

$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right\} = C_V\frac{K_T}{K_S} + TVP\frac{\beta_V}{K_S}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T .$$

Преобразуем производную во втором слагаемом.

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

Таким образом, подставляя указанную величину в предшествующее соотношение, определяем из него изохорическую теплоемкость вида

$$C_V = \frac{TVP^2\beta_V^2}{K_S - K_T} . \tag{2.8}$$

Если в формуле (2.8) положим $P\beta_V = K_T\alpha_P$ (см. ниже), то получим эквивалентное выражение [6].

Теперь проведем подобные преобразования с изобарической теплоемкостью. Запишем:

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot 1 = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S} =$$

$$= T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,S)}\cdot\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,P)} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = TPV\beta_S\alpha_P . \tag{2.9}$$

Если в последнем преобразовании использовать инверсную условную единицу, то будем иметь

$$C_P = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot 1 = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} =$$

$$= T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot 1\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot 1\right) = T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\right) =$$

$$= T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\right) =$$

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

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

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

Из последнего равенства найдем изохорическую теплоемкость в виде

$$C_V = -PVT\beta_V\alpha_S\,. \tag{2.10}$$

Исследуем изобарическую теплоемкость:

$$C_P = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot 1 = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} =$$

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

$$= \frac{TV}{K_T}\left(\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)}\cdot 1\cdot P\beta_V + \frac{C_V}{T}\cdot\frac{K_T}{V}\right) = \frac{TVP\beta_V}{K_T}\cdot\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)}\cdot\frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} + C_V = \frac{TVP^2\beta_V^2}{K_T} + C_V\,.$$

Таким образом, мы получили нестандартное термодинамическое соотношение

$$C_P = C_V + \frac{TVP^2\beta_V^2}{K_T}\,. \tag{2.11}$$

Методами якобианов или внешних дифференциальных форм легко доказать справедливость связи между термодинамическими коэффициентами:

$$PV\frac{\beta_V}{K_T} = -\frac{\partial(P,V)/\partial(T,V)}{\partial(P,T)/\partial(V,T)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} = V\alpha_P\,.$$

Последнее равенство позволяет нам записать (2.11) в другой форме

$$C_P = C_V + TPV\beta_V\alpha_P = C_V + TVK_T\alpha_p^2\,. \tag{2.12}$$

Свяжем изобарическую теплоемкость с параметром Грюнайзена [2–9]:

$$\gamma_{\mathrm{G}} = \frac{V}{C_V} P\beta_V = \frac{V}{C_V} K_T \alpha_P . \tag{2.13}$$

Используя такое определение, из (2.12) получаем известную формулу [3–7], связывающую теплоемкости исключительно с величинами, характеризующими ангармонизм изотропной среды, и температурой:

$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + T\gamma_{\mathrm{G}}\alpha_P . \tag{2.14}$$

Получим еще одно важное соотношение [6] (но полученное нами другим путем):

$$C_P = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,S)}\cdot\frac{\partial(V,S)}{\partial(T,P)} =$$

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

$$= T\frac{K_S}{V}\left(V\alpha_P\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}\cdot\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} + \frac{V}{K_T}\cdot\frac{C_P}{T}\right) =$$

$$= T\frac{K_S}{V}\left(V\alpha_P\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)}\cdot\frac{\partial(V,P)}{\partial(P,T)} + \frac{V}{K_T}\cdot\frac{C_P}{T}\right) = T\frac{K_S}{V}\left(-V\alpha_P\cdot 1\cdot\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} + \frac{V}{K_T}\cdot\frac{C_P}{T}\right) =$$

$$= T\frac{K_S}{V}\left[-\left(V\alpha_P\right)^2 + \frac{V}{K_T}\cdot\frac{C_P}{T}\right] = -TVK_S\alpha_p^2 + \frac{K_S}{K_T}C_P .$$

Выразив отсюда C_P, получим искомое соотношение [6]:

$$C_P = TV\frac{K_S K_T}{K_S - K_T}\alpha_p^2 . \tag{2.15}$$

Изучим изотермические калориметрические коэффициенты. Согласно определению и в соответствии с вышеизложенным имеем

$$l_T^{(V)} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot 1 = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -TV\alpha_p . \tag{2.16}$$

В случае условной единицы вида $\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V / \tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V$ получаем

$$l_T^{(V)} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot 1 = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} =$$

$$= T\frac{\partial(S,T)}{\partial(S,V)}\cdot\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)} = \frac{T}{V\alpha_S}\cdot\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\cdot\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,T)} = -\frac{T}{V\alpha_S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{C_V}{\alpha_S K_T} . \tag{2.17}$$

Аналогичным способом находим

$$l_T^{(V)} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot 1 = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} =$$

$$= T\frac{1}{\dfrac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}}\left(-\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\right) = -T\frac{1}{\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{P\beta_S}. \tag{2.18}$$

Из (2.17) и (2.18) следует связь

$$K_S\alpha_S = -P\beta_S, \tag{2.19}$$

что легко доказывается с помощью внешних дифференциальных форм или методом якобианов.

Рассмотрим еще один вариант преобразования вышеупомянутой величины:

$$l_T^{(V)} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot 1 = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} =$$

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

$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T(-1)\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -TVP\frac{\beta_V}{K_T}. \tag{2.20}$$

С другой стороны, поскольку

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

из (2.20) следует (2.16).

Кроме этого, из уравнений (2.16) и (2.20) вытекает соотношение

$$K_T\alpha_P = P\beta_V. \tag{2.21}$$

Более того, опираясь на (2.19), (2.21), а также на равенство

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{K_S}{K_T}, \tag{2.22}$$

получаемое методами внешних дифференциальных форм либо якобианов, можно вывести дополнительные связи между термодинамическими коэффициентами.

Подобным образом преобразуем величину $l_T^{(P)}$:

$$l_T^{(P)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot 1 = T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} =$$

$$= T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = T\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = TP\beta_V. \tag{2.23}$$

При использовании обратной условной единицы будем иметь

$$l_T^{(P)}=T\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}=T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot 1\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot 1\right).$$

Если условные единицы в скобках одинаковы, то результат будет один, если разные – то другой. Продемонстрируем это.

$$l_T^{(P)}=T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\right)=$$

$$=T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\right)=$$

$$=T\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(-\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\right]=C_V\frac{1}{(V\alpha_S)^2}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V. \quad (2.24)$$

Для разных условных единиц имеем

$$l_T^{(P)}=T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\right)=$$

$$=T\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\right)=$$

$$=T\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]\left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\right]=-C_V\frac{1}{V\alpha_S P\beta_S}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P. \quad (2.25)$$

Теперь для преобразования параметра $l_T^{(P)}$ используем другой тип условной единицы, а именно:

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

$$=T\cdot 1\cdot\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)}=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=TP\beta_V. \quad (2.26)$$

Опираясь на вышеизложенную методологию, нетрудно показать, что калориметрические коэффициенты, характеризующие соответственно термические процессы (т.е. где температура выступает как параметр, обозначаемый верхним индексом) изменения теплоты в результате изохорического изменения давления $m_V^{(T)}$ и изобарического изменения объема $m_P^{(T)}$, выражаются формулами

$$m_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V=-TV\alpha_S=\frac{C_V}{P\beta_V}=\frac{V}{\gamma_G}=\frac{C_V}{K_T\alpha_P}=\frac{C_P}{K_S\alpha_P}, \quad (2.27)$$

$$m_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{V\alpha_P} = \frac{C_P}{C_V}\cdot\frac{K_T}{\gamma_G}. \tag{2.28}$$

Здесь и далее, когда отсутствует надобность, не пишем верхний индекс в обозначениях коэффициентов.

Вызывает интерес получение более сложной связи между коэффициентами, например

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

$$= T\frac{1}{V\alpha_P}\cdot\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)} = \frac{T}{V\alpha_P}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right].$$

Определяя производную

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

и подставляя ее в предыдущее соотношение, получаем

$$m_V = \frac{T}{V\alpha_P}\left(V\alpha_P\frac{C_P}{T} + V\alpha_P\frac{V}{K_T}\right) = C_P + \frac{TV}{K_T}. \tag{2.29}$$

Аналогично находим

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

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

Поскольку $\left(\partial S/\partial V\right)_T = P\beta_V$ (см. выше), окончательно имеем

$$m_P = \frac{T}{P\beta_V}\left(P\beta_V\frac{C_V}{T} + \frac{K_T}{V}P\beta_V\right) = C_V + \frac{TK_T}{V}. \tag{2.30}$$

В последующих вычислениях будем опираться на уравнение [6]:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \tag{2.31}$$

где $\varphi = \varphi\,(x, y, z(x, y))$ при условии $y = \mathrm{const}$, а переменные x, y, z пробегают значения (T, S, P, V).

Запишем (2.31) с использованием внешних дифференциальных форм:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}\varphi\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}\varphi\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z}{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}z} + \frac{\tilde{\mathrm{d}}\varphi\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x}{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}x}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}z\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}{\tilde{\mathrm{d}}x\Lambda\tilde{\mathrm{d}}y}. \tag{2.32}$$

В конкретном случае определения калориметрических параметров при использовании формулы (2.32) при $\varphi = S$ следует рассмотреть следующие три случая с разной фиксацией переменной y (выделяя в каждом два варианта – А и Б, соответствующих тому или иному выбору переменной x, при этом автоматически изменяется переменная $z = z(x, y)$): 1) $y = T$, тогда при $x = V$ (вариант А) $z = P(V, T)$, а при $x = P$ (вариант Б) $z = V(P, T)$; 2) $y = V$, тогда при $x = T$ (вариант А) имеем $z = P(V, T)$, а при $x = P$ (вариант Б) $z = T(V, P)$; 3) $y = P$, тогда при $x = T$ (вариант А) $z = V(T, P)$, а при $x = V$ (вариант Б) $z = T(V, P)$.

В первом случае для варианта А уравнение (2.32) приобретает вид

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} + \frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} \cdot \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}. \tag{2.33}$$

В терминологии якобианов данное соотношение можно записать как

$$\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} + \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)}. \tag{2.34}$$

Равенство (2.34) определяет связь между термодинамическими производными:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{2.35}$$

В свою очередь, выражение (2.35) можно представить как связь между термодинамическими коэффициентами:

$$l_T^{(P)} = m_P^{(T)} - m_V^{(T)} \frac{K_T}{V}. \tag{2.36}$$

Для варианта Б записываем:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} + \frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} \cdot \frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}. \tag{2.37}$$

В терминологии якобианов это равенство будет выглядеть как

$$\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} = \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} + \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}. \tag{2.38}$$

Соответствующая связь между термодинамическими производными имеет вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{2.39}$$

Выражение (2.39) может быть записано в терминах термодинамических коэффициентов:

$$l_T^{(V)} = m_V^{(T)} - m_P^{(T)} \frac{V}{K_T}. \tag{2.40}$$

Во втором случае (вариант А) выражения, аналогичные вышеприведенным, приобретают вид

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}+\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}. \tag{2.41}$$

С помощью якобианов (2.41) записывается как

$$\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}=\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}+\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}\cdot\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}. \tag{2.42}$$

Из равенства (2.42) следует соотношение между термодинамическими производными:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{2.43}$$

Выражение (2.35) представляется как связь между термодинамическими коэффициентами:

$$C_V=C_P+l_T^{(V)}P\beta_V. \tag{2.44}$$

Учитывая, что, как показано выше, $l_T^{(V)}=C_V/(K_T\alpha_S)$, а $\gamma_{\mathrm{G}}=-1/(T\alpha_S)$, из (2.44) можно получить соотношение (2.14).

Рассмотрим теперь вариант Б:

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}+\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}. \tag{2.45}$$

После перехода к якобианам данное соотношение приобретает вид

$$\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)}=\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}+\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}\cdot\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)}. \tag{2.46}$$

Отсюда вытекает, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \tag{2.47}$$

Следовательно, для термодинамических коэффициентов верно такое равенство:

$$m_V^{(T)}=l_T^{(V)}+\frac{C_P}{P\beta_V}. \tag{2.48}$$

Если принять во внимание, что $C_V=P\beta_V m_V^{(T)}$ и $l_T^{(V)}P\beta_V=C_V T\gamma_{\mathrm{G}}\alpha_P$ (см. выше), то вновь получим уравнение (2.14).

Наконец, рассмотрим третий случай. В варианте А имеем

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}=\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}+\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}. \tag{2.49}$$

Последовательно переходя к якобианам, затем – к производным и далее – к коэффициентам, получаем равенство

$$C_P=C_V+TPV\beta_V\alpha_P. \tag{2.50}$$

Это уравнение в силу (2.21) приводится к виду

$$C_P = C_V + TVK_T\alpha_P^2. \tag{2.51}$$

Кроме того, если воспользоваться определением параметра Грюнайзена (2.13), то из (2.50) и (2.51) можно получить (2.14).

Для варианта Б аналогично вышесказанному имеем соотношение

$$\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T} + \frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}, \tag{2.52}$$

которое может быть трансформировано в равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T \tag{2.53}$$

и далее записано в виде связи между калориметрическими коэффициентами:

$$m_P^{(T)} = l_T^{(P)} + \frac{C_V}{V\alpha_P}. \tag{2.54}$$

3. Термодинамика устойчивости фазы

Традиционно детерминант устойчивости – это якобиан вида [2–5,8,9]:

$$D_y = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T,-P)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,V)} > 0. \tag{3.1}$$

В работах [3–5,8,9] методом якобианов получена связь детерминанта устойчивости с калориметрическими коэффициентами:

$$D_y = -\frac{T}{C_V}\cdot\frac{l_T^{(P)}}{l_T^{(V)}} = \frac{T}{C_P}\cdot\frac{m_P^{(T)}}{m_V^{(T)}} = \frac{T}{V}\cdot\frac{K_T}{C_V} = \frac{T}{V}\cdot\frac{K_S}{C_P}. \tag{3.2}$$

Запишем детерминант устойчивости в терминах внешних дифференциальных форм:

$$D_y = \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}. \tag{3.3}$$

Опираясь на вышеизложенную методику, используя условную единицу – калибровочное соотношение, получаем дополнительные равенства:

$$D_y = \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot 1 = \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}V\Lambda\tilde{\mathrm{d}}P}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\Lambda\tilde{\mathrm{d}}V} =$$

$$= -\frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)}\cdot\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{V^2}\cdot\frac{1}{\alpha_P\alpha_S}. \tag{3.4}$$

Теперь применим обратную условную единицу:

$$D_y = \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot 1 = \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S} = \frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V} =$$

$$= \left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\cdot 1\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot 1\right) = \left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\right) =$$

$$= \left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}T}{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}S}\right)\left(\frac{\tilde{\mathrm{d}}P\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\cdot\frac{\tilde{\mathrm{d}}T\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}{\tilde{\mathrm{d}}S\wedge\tilde{\mathrm{d}}V}\right) =$$

$$= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T^2P^2\frac{\beta_S\beta_V}{C_PC_V}. \qquad (3.5)$$

В заключение выпишем наиболее употребляемые (см., напр., [3,8,9]) зависимости калориметрических коэффициентов и детерминанта устойчивости от параметров комплексного ангармонизма, которые можно получить вышеуказанным способом:

$$l_T^{(V)}(T,P) = -T\gamma_{\mathrm{G}}\frac{C_V}{K_T} = \frac{C_V}{K_T\alpha_S} = -TV\alpha_P = \frac{C_P}{K_S\alpha_S}, \qquad (3.6)$$

$$l_T^{(P)}(T,V) = T\gamma_{\mathrm{G}}\frac{C_V}{V} = TP\beta_V = T\gamma_{\mathrm{G}}\frac{C_P}{V}\cdot\frac{K_T}{K_S}, \qquad (3.7)$$

$$m_V^{(T)} = -TV\alpha_S = \frac{C_V}{P\beta_V} = \frac{V}{\gamma_{\mathrm{G}}} = \frac{C_V}{K_T\alpha_P} = \frac{C_P}{K_S\alpha_P}, \qquad (3.8)$$

$$m_P^{(T)} = \frac{C_P}{V\alpha_P} = \frac{C_P}{C_V}\cdot\frac{K_T}{\gamma_{\mathrm{G}}} = \frac{K_S}{\gamma_{\mathrm{G}}}, \qquad (3.9)$$

$$C_P = C_V(1+T\gamma_{\mathrm{G}}\alpha_P), \qquad (3.10)$$

$$D_y = \frac{T}{V^2}\cdot\frac{\gamma_{\mathrm{G}}}{\alpha_P}. \qquad (3.11)$$

В отношении равенства (3.11) следует напомнить нестандартную связь детерминанта устойчивости с калориметрическими коэффициентами (3.2).

Замечания. Отметим широкие возможности выведения соотношений между термодинамическими коэффициентами, полученными в данной статье, нетрадиционными методами на основе уравнений (2.31) и (2.32). Вызывает интерес определение упругих модулей K_S и K_T в зависимости от других термодинамических коэффициентов, в частности от параметров ангармонизма. Так, если положить в (2.31), (2.32) $\varphi = P$, $x = V$, $y = S$, $z = T(V, S)$, то после выкладок, аналогичных вышеприведенным, можно получить соотношение

$$K_S = K_T\left(1+T\gamma_{\mathrm{G}}\alpha_P\right),$$

которое эквивалентно равенству (2.22) при выполнении (2.14).

Кроме этого, отметим, что из (3.6)–(3.10) можно получить, например, следующие связи, наглядно демонстрирующие зависимость калориметрических свойств вещества от комплексного ангармонизма:

$$l_T^{(P)} m_P^{(T)} = \frac{T}{V} C_V K_S \,, \quad \frac{l_T^{(V)}}{m_V^{(T)}} = \frac{\alpha_P}{\alpha_S} , \quad l_T^{(P)} = \frac{T}{V} \gamma_{\mathrm{G}} C_P \frac{1}{1 + T\gamma_{\mathrm{G}} \alpha_P} \,.$$

В них справа наряду с термодинамическими переменными T и V фигурируют параметры, связанные исключительно с ангармонизмом.

Выводы

Показана фундаментальная связь между дилатометрией, калориметрией, комплексным ангармонизмом и формализмом термодинамики устойчивости фазового равновесия. Получены зависимости, в которых более явно по сравнению с общепринятым подходом демонстрируется связь тепловых и механических свойств системы с ангармонизмом.

1. *Физика* твердого тела: энциклопедический словарь, В.Г. Барьяхтар (гл. ред.), Наукова думка, Киев (1998).
2. *В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский*, в сб. докл. VIII Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2018), Ковчег , Минск (2018), с. 110–112.
3. *В.В. Шелест, А.В. Христов*, ФТВД **29**, № 4, 73 (2019).
4. *В.В. Шелест, Д.А. Червинский*, ФТВД **30**, № 2, 5 (2020).
5. *В.В. Шелест, А.В. Христов*, Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Информационные и инновационные технологии в науке и образовании», Таганрог (2019), с. 716.
6. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
7. *Л. Жирифалько*, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
8. *В.В. Шелест, А.В. Христов*, Вестник ЛНУ им. В. Даля № 7 (25), 131 (2019).
9. *В.В. Шелест, А.В. Христов*, Материалы IV Международной научной конференции «Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», С.В. Беспалова (ред.), Изд-во ДонНУ, Донецк (2019), т. 1, ч. 2, с. 158–160.
10. *В.В. Шелест, Д.А. Червинский*, ФТВД **30**, № 3, 21 (2020).

V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii

EFFECT OF COMPLEX ANHARMONICITY ON DILATOMETRIC AND CALORIMETRIC PROPERTIES OF THE CONDENSED SYSTEMS STUDIED BY THE METHODS OF THERMODYNAMICS OF STABILITY OF THE EQUILIBRIUM PHASE STATE

Interdependence of dilatometric and calorimetric properties of the condensed matter have been studied from the viewpoint of complex anharmonicity as well as the effect on the conditions of thermodynamic stability of the phase state of the system [1–9].

Keywords: thermodynamic coefficients, complex anharmonicity, Gruneisen parameter, dilatometry, thermodynamics of stability, determinant of stability