Аналитическая термодинамика.

Рассмотрим множество состояний произвольного термодинамического тела. Оно характеризуется четырьмя параметрами:

$$\begin{array}{ll} \text{температурой} & N = x; \\ \text{энтропией} & S = y; \\ \text{объёмом} & V = \xi \\ \text{и давлением} & P = \eta. \end{array}$$

Само термодинамическое тело характеризуется четырьмя термодинамическими потенциалами

$$\begin{array}{ll} \text{свободная энергия} & F(T,V) = A_{00}(x,\xi); \\ \text{энергией Гиббса} & G(T,P) = A_{01}(x,\eta); \\ \text{внутренней энергией} & U(S,V) = A_{10}(y,\xi); \\ \text{энтальпией} & H(S,P) = A_{11}(y,\eta). \end{array}$$

Работа, совершаемая системой при переходе из состояния $\underline{i}$ в состояние $\overline{k}$ сначала по изотерме, а потом по адиабате

$$\overset{TS}{A}_{\underline{i}\overline{k}} = u_k - T_i S_k - F_i$$

работа, совершаемая системой при переходе из состояния $\underline{i}$ в состояние $\overline{k}$ сначала по адиабате, а потом по изотерме

$$\overset{ST}{A}_{\underline{i}\overline{k}} = F_k + S_i T_k - u_i.$$

Количество теплоты, полученное системой при переходе из состояние $\underline{i}$ в состояние $\overline{k}$ сначала по изохоре, а потом по изобаре

$$\overset{VP}{Q}_{\underline{i}\overline{k}} = H_k - V_i P_k - u_i$$

количество теплоты, полученное системой при переходе из состояния $\underline{i}$ в состояние $\overline{k}$ сначала по изобаре, а потом по изохоре

$$\overset{PV}{Q}_{\underline{i}\overline{k}} = u_k + P_i V_k - H_i.$$

Итак, рассмотрим два множества состояний

$$\underline{\mathfrak{M}} = \{\underline{i}_1, \underline{i}_2, \ldots\}$$
$$\overline{\mathfrak{M}} = \{\overline{k}_1, \overline{k}_2, \ldots\}$$

и соответствующий репрезентатор $w_{\underline{i}\overline{k}}$ играющий роль “расстояния” между состояниями $\underline{i}$ и $\overline{k}$.

Если на множестве $\mathfrak{M}$ и $\overline{\mathfrak{M}}$ имеет место физическая структура ранга $(n+2, n+2) = (r,r)$, то это означает, что между $(n+2)^2$ репрезентаторами $w_{\underline{i}\overline{k}}$ существует связь

$$\Phi\begin{pmatrix} \overset{n}{w}_{\underline{i}_1\overline{k}_1}, \ldots, \overset{n}{w}_{\underline{i}_1\overline{k}_r}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \overset{n}{w}_{\underline{i}_r\overline{k}_1}, \ldots, \overset{n}{w}_{\underline{i}_r\overline{k}_r} \end{pmatrix} \equiv 0.$$

Согласно теореме Михайличенко имеется единственное решение рода

$$\overset{n+1}{K}{}^{11}_{\underline{i}_1\ldots\underline{i}_{n+2};\overline{k}_1\ldots\overline{k}_{n+2}}(\overset{n}{w}) \equiv 0,$$

где

$$\overset{n}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = -s^0(\overline{k}) + x_1(\underline{i})x^1(\overline{k}) + \ldots + x_n(\underline{i})x^n(\overline{k}) - s_0(\underline{i}).$$

Сравнивая этот репрезентатор с работой

$$-\overset{TS}{A}_{\underline{i}\overline{k}} = -u_k + T_i S_k + F_i$$

и с количеством теплоты

$$-\overset{VP}{Q}_{\underline{i}\overline{k}} = -H_k + V_i P_k + u_i$$

можно сказать, что в случае моновариантой термодинамики имеется два репрезентатора и соответственно два набора переменных: $\overset{TS}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = -\overset{TS}{A}_{\underline{i}\overline{k}}$ и $\overset{VP}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = -\overset{VP}{Q}_{\underline{i}\overline{k}}$

$$\overset{TS}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = -\overset{TS}{A}_{\underline{i}\overline{k}} \quad \text{и} \quad \overset{VP}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = -\overset{VP}{Q}_{\underline{i}\overline{k}}$$

$$\overset{TS}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = -s^0(\overline{k}) + x(\underline{i})y(\overline{k}) - s_0(\underline{i}),$$

где
$$\begin{aligned} s^0(\overline{k}) &= U\big(S(\overline{k}), V(\overline{k})\big), \\ -s_0(\underline{i}) &= F\big(T(\underline{i}), V(\underline{i})\big), \\ x(\underline{i}) &= T(\underline{i}), \\ y(\overline{k}) &= S(\overline{k}) \end{aligned}$$

и

$$\overset{VP}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = -\sigma^0(\overline{k}) + \xi(\underline{i})\eta(\overline{k}) - \sigma_0(\underline{i}),$$

где
$$\begin{aligned} \sigma^0(\overline{k}) &= H\big(S(\overline{k}), P(\overline{k})\big), \\ -\sigma_0(\underline{i}) &= U\big(S(\underline{i}), V(\underline{i})\big), \\ \xi(\underline{i}) &= V(\underline{i}), \\ \eta(\overline{k}) &= P(\overline{k}). \end{aligned}$$

Налагая на репрезентаторы $\overset{TS}{w}_{\underline{i}\overline{k}}$ и $\overset{VP}{w}_{\underline{i}\overline{k}}$ дополнительное требование рефлексии

$$\overset{TS}{w}_{\underline{i}\overline{i}} \equiv 0 \quad \text{и} \quad \overset{VP}{w}_{\underline{i}\overline{i}} \equiv 0$$

получаем хорошо известные связи между термодинамическими потенциалами:

$$-U(S,V)+TS+F(T,V)=0$$

и

$$-H(S,P)+VP+U(S,V)=0.$$

Дифференцируя полученные выражения, имеем

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial S}+T\right)dS+\left(-\frac{\partial U}{\partial V}+\frac{\partial F}{\partial V}\right)dV+\left(\frac{\partial F}{\partial T}+S\right)dT=0$$

$$\left(-\frac{\partial H}{\partial S}+\frac{\partial U}{\partial S}\right)dS+\left(-\frac{\partial H}{\partial P}+V\right)dP+\left(\frac{\partial U}{\partial V}+P\right)dV=0$$

Если

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

то

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

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

Итак, имеем

$$DU=TdS-PdV,$$
$$dF=-SdT-PdV,$$
$$dH=TdS+VdP.$$

Из последнего равенства находим

$$dH=d(TS)-SdT+VdP$$

или

$$dG=-SdT+VdP,$$

то есть

$$\frac{\partial G}{\partial T}=-S, \qquad \frac{\partial G}{\partial P}=V.$$

Итак, исходя из физической структуры рода

$$\overset{2}{K}{}^{11}_{\underline{i}_1\underline{i}_2\bar{i}_3;\bar{k}_1\bar{k}_2\bar{k}_3}(\overset{1}{w})\equiv 0,$$

мы получили полный набор соотношений, лежащих в основании моновариантной термодинамики:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial S} &= T, \qquad & \frac{\partial U}{\partial V} &= -P, \\
\frac{\partial F}{\partial T} &= -S, \qquad & \frac{\partial F}{\partial V} &= -P, \\
\frac{\partial H}{\partial S} &= T, \qquad & \frac{\partial H}{\partial P} &= V, \\
\frac{\partial G}{\partial T} &= -S, \qquad & \frac{\partial G}{\partial P} &= V.
\end{aligned}
$$