5. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

А. ТЕРМОДИНАМИКА

5.1. ПРОСТЫЕ СИСТЕМЫ

Сначала рассмотрим однокомпонентную систему (скажем, газ), для которой закон сохранения энергии имеет вид

$$\delta Q = P\mathrm{d}V + \mathrm{d}U, \tag{5.1}$$

где U — внутренняя энергия, а δQ — количество тепла, получаемое газом, когда он совершает работу $P\mathrm{d}V$ и изменяет свою энергию. Мы будем понимать это равенство (уравнение состояния) как соотношение между различными один-формами на двумерном многообразии с координатами (V, U), на котором определена функция $P(V, U)$. Итак, $\tilde{\mathrm{d}}V$ и $\tilde{\mathrm{d}}U$ будут у нас один-формами, а следовательно, и $\tilde{\delta}Q$ тоже. Но будет ли $\tilde{\delta}Q$ точной один-формой? То есть можно ли найти функцию $Q(V, U)$, такую что $\tilde{\delta}Q = \tilde{\mathrm{d}}Q$? Если бы это было так, то мы имели бы $\tilde{\mathrm{d}}\tilde{\delta}Q = 0$, что означало бы

$$0 = \tilde{\mathrm{d}}P \wedge \tilde{\mathrm{d}}V = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U \tilde{\mathrm{d}}V + \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V \tilde{\mathrm{d}}U\right] \wedge \tilde{\mathrm{d}}V$$
$$= \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V \tilde{\mathrm{d}}U \wedge \tilde{\mathrm{d}}V.$$

(Индексы у производных указывают, какая переменная при дифференцировании фиксирована.) Таким образом, нужная функция Q может существовать, только если $(\partial P/\partial U)_V$ всюду обращается в нуль, — довольно странный это был бы газ!

Поскольку $\tilde{\delta}Q$ — один-форма в двумерном пространстве, то её идеал автоматически *замкнут*, и из теоремы Фробениуса (§ 4.26) следует, что должны существовать функции $T(U, V)$ и $S(U, V)$, такие что $\tilde{\delta}Q = T\tilde{\mathrm{d}}S$. Таким образом, мы определили функции температуры и энтропии для однокомпонентной системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, просто как функции, фигурирующие в записи один-формы из левой части (5.1):

$$\blacklozenge \quad T\tilde{\mathrm{d}}S = P\tilde{\mathrm{d}}V + \tilde{\mathrm{d}}U. \tag{5.2}$$

Важно понимать, что это — чисто математическое определение S и T, не имеющее никакого отношения ко второму закону термодинамики, который мы немного погодя рассмотрим. Математические *тождества* такого рода для многокомпонентной жидкости уже не имеют места. (Мы увидим, что второй закон термодинамики эквивалентен требованию $\tilde{\delta}Q = T\,\tilde{d}S$ для композитных систем. Поскольку это тождество не выполняется автоматически, то второй закон термодинамики является физическим законом: он налагает ограничения на возможную математическую природу физической системы.)

5.2. ТОЖДЕСТВА МАКСВЕЛЛА И ДРУГИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ТОЖДЕСТВА

Взяв внешнюю производную от (5.2), мы получим

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \tag{5.3}$$

Предположим, что мы записали $T = T(S, V)$, $P = P(S, V)$. Тогда (5.3) даёт (поскольку $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}S \equiv 0$, $\tilde{d}V \wedge \tilde{d}V \equiv 0$)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S;$$

отсюда вытекает равенство

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \tag{5.4}$$

известное как одно из тождеств Максвелла. Аналогично, записав $S = S(T, V)$, $P = P(T, V)$, мы можем вывести ещё одно тождество Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{5.5}$$

Разделив обе части (5.2) на T и взяв внешнюю производную, получаем

$$\frac{1}{T}\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V - \frac{P}{T^2}\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V - \frac{1}{T^2}\tilde{d}T \wedge \tilde{d}U = 0.$$

Полагая $U = U(T, V)$, $P = P(T, V)$, имеем

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V - \frac{P}{T^2}\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V = 0,$$

или

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \tag{5.6}$$