кону 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 $\tilde{\delta} Q = T\,\tilde{\mathrm{d}}S$ 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

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

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

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

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

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

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

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

или

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

Упражнение 5.1. Выведите тождество

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S, \tag{5.7}$$

умножив (5.2) на $1/P$ и продифференцировав.

Другое важное соотношение, которое легко получается с помощью форм, — это

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -1. \tag{5.8}$$

Соотношение такого вида верно для любой тройки из (P, V, U, T, S). Для доказательства запишем

$$T = T(P, S), \quad S = S(T, P), \quad P = P(T, S), \tag{5.9}$$

что допустимо в силу двумерности нашего многообразия. Тогда мы получаем последовательность тождеств

$$\begin{aligned} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \tilde{d}P \wedge \tilde{d}S \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \tilde{d}P \wedge \tilde{d}T \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \tilde{d}S \wedge \tilde{d}T, \end{aligned}$$

из которых и следует (5.8). Заметим, что весь вывод основан на возможности записать формулы (5.9), поэтому такое тождество в действительности верно для любых трёх функций на двумерном многообразии.

То, как просто мы вывели тождества Максвелла и (5.8) при помощи форм, указывает, насколько естественно введение их в термодинамику; один-формы $\tilde{d}P$, $\tilde{d}S$ и т. д. — это математически точная замена расплывчатых физических понятий бесконечно-малых dP, dS и т. д.

5.3. КОМПОЗИТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ; ТЕОРЕМА КАРАТЕОДОРИ

Теперь рассмотрим композитную (составную) термодинамическую систему, части которой могут обмениваться энергией друг с другом и с окружающим миром. Для неё закон сохранения энергии имеет вид (в случае системы из N частей)

$$\begin{aligned} \tilde{\delta}Q &= P_1 \tilde{d}V_1 + \tilde{d}U_1 + P_2 \tilde{d}V_2 + \tilde{d}U_2 + \ldots \\ &= \sum_{i=1}^{N} (P_i \tilde{d}V_i + \tilde{d}U_i). \end{aligned} \tag{5.10}$$

Мы будем смотреть на него как на соотношение между один-формами на $2N$-мерном многообразии с координатами (V_i,