

ЕЛЕМЕНТИ МАТЕМАТИЧНОГО АПАРАТУ ТЕРМОДИНАМІКИ

В статті розглядаються елементи математичного апарату термодинаміки, який використовується при підготовці вчителя фізики. На прикладі рівняння першого закону термодинаміки показано використання умови Ейлера для визначення наявності ознак повного диференціалу в пфаффовій формі. Аналізуються властивості якобіанів.

Ключові слова: повний диференціал, частинні похідні, функція стану, якобіани, диференціальні рівняння.

Постановка проблеми. Необхідність окремого розгляду математичного апарату термодинаміки пояснюється двома обставинами. 1. Як показує практика викладання термодинаміки та аналіз літературних джерел, в курсах математики та в навчальній літературі прикладні питання математичних розділів висвітлюються недостатньо для того, щоб студенти зрозуміли, що матеріал з математичних дисциплін – це в подальшому основа розуміння і застосування законів фізики. 2. Математичний апарат термодинаміки в значній мірі відрізняється від того, який використовувався в класичній механіці та термодинаміці. Все це створює значні труднощі в розумінні студентами термодинамічного аналізу та застосування його на практиці.

Мета статті. На основі вивчення та аналізу літературних джерел, розглянути основні диференціальні рівняння, які використовуються в термодинаміці.

Виклад основного матеріалу. Характеристики термодинамічних систем (параметри та функції стану) пов'язані між собою певними співвідношеннями і, залежно від умов задачі, деякі з них можуть розглядатися як функції інших параметрів та функцій стану. Таким чином, в термодинаміці, як правило, розглядаються функції багатьох змінних. Для простих систем, які в основному й розглядаються при вивченні термодинаміки в педагогічних

ВНЗ, це завжди функції двох змінних. Тому елементи математичного апарату термодинаміки розглянемо на прикладі функцій двох змінних.

а) Частинні похідні. Термічне рівняння стану для простої системи має вигляд: $f(p, V, T) = 0$. Розв'язок цього рівняння відносно однієї з величин представляє функціональну залежність цієї величини від двох інших, наприклад $T = T(V, p)$. Диференціал цієї функції, очевидно, дорівнює:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp. \quad (I)$$

Величини $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$ є частинними похідними від температури по незалежним параметрам V і p (об'єм і тиск). Такі ж частинні похідні зустрічаються в багатьох співвідношеннях термодинаміки. Нижній індекс, що стоїть у частинній похідній справа внизу, показує, що ця похідна взята за умови постійності цієї величини, яка стоїть у вигляді індексу. Причому написання цього індексу є абсолютно обов'язковим, оскільки $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$ виражають різні фізичні величини, що мають різне чисельне значення.

У деяких окремих випадках частинні похідні одночасно є й повними похідними. Так, наприклад, питомий об'єм чистої речовини V (в загальному випадку) є функцією двох термодинамічних параметрів (тиску p і температури T). Проте питомий об'єм речовини на прикордонній кривій, що відокремлює однофазну область від двофазної, є функцією лише однієї змінної, бо, як відомо, тиск у стані насичення однозначно пов'язаний з температурою. Отже, стосовно величини питомого об'єму на прикордонній кривій похідна, узята від V по T уздовж цієї кривої, є не лише частинною, але й повною похідною.

Як для частинних, так і для повних похідних справедлива теорема про зворотні величини, яка часто використовується при розв'язуванні багатьох задач термодинаміки:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}, \quad \left(\frac{dp}{dV}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{dV}{dp}\right)_T}. \quad (\text{II})$$

Необхідно також пам'ятати, що скорочення величин в частинних похідних допустиме лише в присутності однакових індексів, наприклад, у виразі:

$$\frac{\chi_T}{\chi_s} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

скорочення робити не можна, не дивлячись на те, що і чисельник, і знаменник характеризують зміну тиску при зміні об'єму, але ця зміна відбувається у різних фізичних умовах.

б) Диференціювання складної функції. Якщо $y = y(U)$, а у свою чергу $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n)$, отже, $y = y(x_1, x_2, \dots, x_n)$, то має місце наступне співвідношення (так зване ланцюгове правило):

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i} = \left(\frac{\partial y}{\partial U}\right)_{x \neq x_i} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i}. \quad (\text{III})$$

Для випадку двох змінних, коли $p = p(s)$ і $s = s(T, V)$, це співвідношення запишеться у вигляді:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V. \quad (\text{IV})$$

Аналогічним чином, якщо йдеться про функцію однієї змінної $y = y(U)$, причому $U = U(x)$, то:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dU} \frac{dU}{dx}. \quad (\text{V})$$

Враховуючи (I), можна записати вираз (IV) у наступному вигляді:

$$1 = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (\text{VI})$$

При доведенні ряду важливих диференціальних рівнянь термодинаміки

часто використовується теорема Бернуллі-Ейлера про рівність других змішаних похідних. Відповідно до цієї теореми другі змішані похідні функції $z = z(x, y)$ (за умови їх неперервності в точці (x, y)), рівні між собою у цій точці. Іншими словами, для функції $z = z(x, y)$ значення її другої змішаної похідної не залежить від порядку диференціювання, тобто:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (\text{VII})$$

або, що те ж саме:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) \right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) \right]_x \quad (\text{VIII})$$

Дуже корисним для використання у деяких термодинамічних рівняннях є співвідношення, що пов'язує між собою другі похідні:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} \quad \text{і} \quad \frac{d^2 x}{dy^2}.$$

Із (II) очевидно, що:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1}.$$

Права частина цього співвідношення відповідно до (V) може бути перетворена таким чином:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} \frac{dy}{dx}. \quad \text{Звідси:}$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dy} \right)^{-1} = -\frac{d^2 x}{dy^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^3, \quad \text{отже:}$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{d^2 x}{dy^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^3. \quad (\text{IX})$$

Аналогічним шляхом можна показати, що

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)_z = -\left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z^3. \quad (\text{X})$$

в) Повний диференціал. Диференціальні співвідношення, які використовуються в термодинаміці, такі як рівняння першого закону

термодинаміки, об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки, співвідношення для роботи термодинамічної системи, структурно схожі між собою. Вони мають вигляд:

$$dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy. \quad (\text{XI})$$

Їх в математиці часто називаються пфаффовою формою.

Аналогічно записуються вирази для повних диференціалів різних термодинамічних функцій:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (\text{XII})$$

При розгляді термодинамічних співвідношень, які мають вигляд (XI) найважливіше питання – це питання про те, є чи не є права частина співвідношення (XI) повним диференціалом функції Z . Річ у тому, що у випадку, коли dZ є повним диференціалом, величина зміни функції Z при переході системи із стану 1(x_1, y_1) в стан 2(x_2, y_2) дорівнює просто різниці значень функції Z у цих станах:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1. \quad (\text{XIII})$$

Якщо ж dZ не є повним диференціалом, то величина зміни функції Z при переході системи від стану 1(x_1, y_1) до стану 2(x_2, y_2) буде різною залежно

$$\Delta Z = \int_{1-2} dZ \quad (\text{XIV})$$

від того, по якому шляху здійснюється цей перехід. Відповідно до цього, в термодинаміці прийнято розділяти всі термодинамічні функції на дві категорії – функції стану і функції процесу. Із урахуванням вище сказаного, очевидно, що функції стану – це такі функції, диференціал яких є повним диференціалом, а функції процесу – це такі функції, диференціал яких не є повним диференціалом.

Зрозуміло, що надзвичайно важливо з'ясувати ознаку, яка дозволила б однозначно визначати, чи є вираз вигляду (XI) повним диференціалом, чи ні. Така ознака була знайдена Ейлером. Якщо вираз (XI) є повним

диференціалом, то з урахуванням (XII) маємо:

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y; \quad (\text{XV})$$

$$N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x. \quad (\text{XVI})$$

Оскільки, як уже наголошувалося, відповідно до теореми Бернуллі-Ейлера для функції $Z(x,y)$ значення її другої змішаної похідної не залежить від порядку диференціювання $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$, то із (XV-XVI) слідує:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (\text{XVII})$$

Звідси очевидно, що якщо для диференціального співвідношення (XI) виконується умова (XVII), то диференціал dZ є повним диференціалом і, отже, функція Z є функцією стану. Якщо ж умова (XVII) не виконується, то вираз у правій частині (XI) не є повним диференціалом і, отже, функція Z є функцією процесу. Враховуючи цю принципову відмінність функцій стану і функцій процесу, стає зрозумілим, що умова Ейлера (XVII) є важливим інструментом математичного апарату термодинаміки.

Для ілюстрації умови Ейлера покажемо, що диференціал кількості теплоти не є повним диференціалом. Розглянемо рівняння першого закону термодинаміки для простої системи:

$$dQ = dE + pdV.$$

Із цього співвідношення виходить, що величина Q представлена тут у вигляді функції від E і V . У позначеннях рівнянь (XI, XV- XVI) маємо: $M=1$, $x=E$, $N=p$, $y=V$.

Тому:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = 0; \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_V.$$

Друге із цих співвідношень перепишемо з урахуванням (I) і (V):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v} = \frac{1}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \neq 0.$$

Таким чином, у першому законі термодинаміки $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$, тому диференціал dQ не є повним диференціалом, тобто кількість теплоти Q є функцією процесу.

Аналогічним чином можна показати, що диференціал роботи dA не є повним диференціалом, а диференціал внутрішньої енергії dE є повним диференціалом.

У випадку, коли диференціал (XI) не є повним диференціалом, тобто коли не виконується умова (XVII), виникає питання: чи не можна яким-небудь чином перетворити (XI) так, щоб цей (або пропорційний йому) диференціальний вираз став повним диференціалом? У математичному аналізі доводиться, що можна знайти таку функцію $\lambda(x, y)$, в результаті множення на яку вираз (XI) перетворюється на повний диференціал деякої функції $R(x, y)$. Множники такого роду, тобто множники, які перетворюють функції процесу у функції стану, прийнято називати інтегруючими множниками. Із сказаного слідує, що якщо для пфаффової форми $dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy$ функція $\lambda(x, y)$ є інтегруючим множником, то:

$$\lambda M(x, y)dx + \lambda N(x, y)dy = dR, \text{ де } \lambda M = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)_y, \lambda N = \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)_x.$$

Звідси, з урахуванням теореми Бернуллі-Ейлера, очевидно, що:

$$\left(\frac{\partial(\lambda M)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(\lambda N)}{\partial x}\right)_y,$$

тобто функція $\lambda(x, y)$ дійсно є інтегруючим множником для пфаффової форми $dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy$. Для знаходження інтегруючого множника виконаємо диференціювання останнього виразу:

$$M \left(\frac{\partial \lambda}{\partial y}\right)_x + \lambda \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = N \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right)_y + \lambda \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Подальші елементарні перетворення:

$$N\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right)_y - M\left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right)_x = \left[\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y\right]\lambda$$

дозволяють одержати рівняння з одним невідомим, яким є шуканий інтегруючий множник $\lambda(x, y)$:

$$N\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right)_y - M\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Це рівняння визначає шукану величину $\lambda(x, y)$. Можна показати, що число інтегруючих множників нескінченно велике і що пфаффова форма двох змінних завжди має інтегруючий множник. Що ж до виразів вигляду (XI) для трьох і більшої кількості змінних, то одні з них мають інтегруючі множники, інші – ні.

Із термодинаміки відомо, що другий закон термодинаміки, по суті, є твердженням про існування функції стану – ентропії, яка пов'язана з кількістю теплоти співвідношенням:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Ентропія є функцією стану, отже, її диференціал на відміну від елементарної кількості теплоти dQ , є повним диференціалом. Це означає, що величина $1/T$ є інтегруючим множником для пфаффової форми $dQ = dE + dA$.

г) Якобіани. У термодинамічних дослідженнях дуже часто зустрічаються диференціальні співвідношення, в яких виникає необхідність перейти від одних частинних похідних, які по деяким причинам не можуть бути визначені експериментальним чи теоретичним шляхом, до інших, що не мають таких недоліків. У деяких випадках це можна зробити використовуючи термодинамічні потенціали й співвідношення Максвелла. Але останні не вирішують усі проблеми. Тому дуже корисними для операцій з диференціальними співвідношеннями термодинаміки є так звані визначники Якобі, які часто називають просто якобіанами.

Якщо задано дві функції x і y від двох змінних m і n , то якобіаном від x і y називається визначник виду:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \\ \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m \end{vmatrix}, \quad (\text{I})$$

де $y = f_1(m, n)$ і $x = f_2(m, n)$.

Такі визначники (якобіани) зазвичай записують скорочено наступним чином:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(m, n)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \\ \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m \end{vmatrix}. \quad (\text{II})$$

Використовуючи правила розрахунку визначників, маємо:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(m, n)} = \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m - \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n. \quad (\text{III})$$

Якобіани володіють наступними властивостями, які їм дозволяють в диференціальних співвідношеннях термодинаміки переходити від одних змінних до інших.

1. У відповідності з означенням (I), можна записати:

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m \\ \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n & \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \end{vmatrix}. \quad (\text{IV})$$

Тобто:

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)} = \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m - \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n. \quad (\text{V})$$

Порівнюючи (V) і (III), очевидно, що:

$$\frac{\partial(y, x)}{\partial(m, n)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(m, n)}. \quad (\text{VI})$$

2. Використовуючи означення (I), можна записати якобіан наступного

виду:

$$\frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z & \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z & \left(\frac{\partial z}{\partial z}\right)_x \end{vmatrix} \quad (\text{VII})$$

або

$$\frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z & \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (\text{VIII})$$

Такими чином, приходимо до висновку, що частинна похідна $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$ може

бути представлена як якобіан:

$$\frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \quad (\text{IX})$$

3. Очевидною є наступна властивість якобіанів:

$$\frac{\partial(y, z)}{\partial(m, n)} = \frac{\partial(y, z)}{\partial(a, b)} \frac{\partial(a, b)}{\partial(m, n)}. \quad (\text{X})$$

4. Із означення (II) слідує, що:

$$\frac{\partial(m, n)}{\partial(m, n)} = 1, \quad (\text{XI})$$

$$\frac{\partial(x, x)}{\partial(m, n)} = 0, \quad (\text{XII})$$

$$\frac{\partial(\kappa, x)}{\partial(m, n)} = 0, \quad (\text{XIII})$$

якщо $\kappa = \text{const}$.

Висновки. Пропонований аналіз диференціальних рівнянь, які найбільш часто використовуються в термодинаміці, допомагає викладачам при розгляді термодинамічного методу не відволікатись на математичній стороні питання, а засвоєння їх студентами дозволяє їм відносно легко сприймати теоретичний матеріал та розв'язувати задачі з термодинаміки.

Література

1. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. - М.: Наука, 1964, - 567 с.
2. І.О. Мороз. Основи термодинаміки. Навчальний посібник/ - Суми.: Видавництво «МакДен», 2011. -352 с.
3. И.П. Базаров. Термодинамика. - М. :Высшая школа,1976.-447с.
4. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Наука, 1981, -195 с.

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваются элементы математического аппарата термодинамики, который используется при подготовке учителя физики. На примере уравнения первого закона термодинамики показано использование условия Эйлера для определения наличия признаков полного дифференциала в пфафовой форме. Анализируются свойства якобианов.

Ключевые слова: полный дифференциал, частные производные, функция состояния, якобианы, дифференциальные уравнения.

SUMMARY

In the article are examined the elements of mathematical vehicle of thermodynamics, which is used for preparation of teacher of physics. On the example of equalization of the first law of thermodynamics the use of condition of Euler is shown for determination of presence of signs of complete differential in pfaff form. Properties of yacobians are analysed.

Key words: complete differential, partials, function of the state, yacobians, differential equalizations.