Пример 16. Аналитическая термодинамика

1. Моновариантная термодинамика

Рассмотрим множество состояний произвольного термодинамического тела. Оно характеризуется четырьмя физическими величинами: температурой T, энтропией S, давлением p, объемом V.

В случае моновариантной термодинамики полная система самосогласованных уравнений, связывающих между собой T, S, p, V имеет следующий вид:

$$\begin{array}{ll} \dfrac{\partial U}{\partial S}(S,V) = T & \dfrac{\partial U}{\partial V}(S,V) = -p \\ \dfrac{\partial H}{\partial S}(S,p) = T & \dfrac{\partial H}{\partial p}(S,p) = V \\ \dfrac{\partial F}{\partial T}(T,V) = -S & \dfrac{\partial F}{\partial V}(T,V) = -p \\ \dfrac{\partial \Phi}{\partial T}(T,p) = -S & \dfrac{\partial \Phi}{\partial p}(T,p) = V \end{array}, \tag{1}$$

где U, H, F, Φ — четыре термодинамических потенциала;

$U(S,V)$ — внутренняя энергия,
$H(S,p)$ — энтальпия,
$F(T,V)$ — свободная энергия,
$\Phi(T,p)$ — энергия Гиббса.

Система самосогласованных уравнений (1) получается из основного уравнения термодинамики

$$dU = TdS - pdV \tag{2}$$

следующим образом:

Уравнение (2) может быть переписано в виде:

$$dU = TdS - d(pV) + Vdp$$

или

$$d(U + pV) = TdS + Vdp,$$

то есть

$$dH = TdS + Vdp, \tag{3}$$

где

$$\boxed{H(S,p) = U(S,V) + pV}$$

Уравнение (2) может быть переписано в новом виде:

$$dU = d(TS) - SdT - pdV$$

или

$$d(U - TS) = -SdT - pdV,$$

то есть

$$dF = -SdT - pdV, \tag{4}$$

где

$$\boxed{F(T,V) = U(S,V) - TS.}$$

Уравнение (2) может быть переписано в виде:

$$dU = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp$$

или

$$d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp,$$

то есть

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \tag{5}$$

где

$$\boxed{\Phi(T,p) = U(S,V) - TS + pV.}$$

Из соотношений (2)–(5) следует полная система самосогласованных уравнений (1).

Но откуда берётся основное уравнение термодинамики (2)?

При рассмотрении Примера 15 было показано, как сакральные потенциалы второго рода возникают в Теории физических структур.

В самом общем случае четыре сакральных потенциала

$$A^{00}(x^\mu, \xi^\nu), \quad A^{01}(x^\mu, \xi_\nu), \quad A^{10}(x_\mu, \xi^\nu), \quad A^{11}(x_\mu, \xi_\nu)$$

связаны между собой с помощью двух билинейных многочленов $x_\mu x^\mu$ и $\xi_\nu \xi^\nu$ следующим образом

$$\begin{aligned}
&A^{00}(x^\mu, \xi^\nu) + x_\mu x^\mu + \xi_\nu \xi^\nu - A^{11}(x_\mu, \xi_\nu) = 0,\\
&A^{00}(x^\mu, \xi^\nu) + x_\mu x^\mu - A^{10}(x_\mu, \xi^\nu) = 0,\\
&A^{00}(x^\mu, \xi^\nu) + \xi_\nu \xi^\mu - A^{01}(x^\mu, \xi_\nu) = 0,
\end{aligned}$$

откуда после дифференцирования возникает полная система самосогласованных уравнений:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial A^{00}}{\partial x^\mu}(x^\mu, \xi^\nu) = -x_\mu, \qquad &&\frac{\partial A^{00}}{\partial \xi^\nu}(x^\mu, \xi^\nu) = -\xi_\nu,\\
&\frac{\partial A^{01}}{\partial x^\mu}(x^\mu, \xi_\nu) = -x_\mu, \qquad &&\frac{\partial A^{01}}{\partial \xi_\nu}(x^\mu, \xi_\nu) = \xi^\nu,\\
&\frac{\partial A^{10}}{\partial x_\mu}(x_\mu, \xi^\nu) = x^\mu, \qquad &&\frac{\partial A^{10}}{\partial \xi^\nu}(x_\mu, \xi^\nu) = -\xi_\nu,\\
&\frac{\partial A^{11}}{\partial x_\mu}(x_\mu, \xi_\nu) = x^\mu \qquad &&\frac{\partial A^{11}}{\partial \xi_\nu}(x_\mu, \xi_\nu) = \xi^\nu\\
&\mu = 1, 2, \ldots, m \qquad &&\nu = 1, 2, \ldots, n.
\end{aligned} \tag{6}$$

Полагая $m = n = 1$ и вводя новые обозначения:

$$x^1 = S \qquad \xi^1 = V$$
$$x_1 = -T \qquad \xi_1 = p$$

$$A^{00}(x^1, \xi^1) = U(S, V)$$
$$A^{01}(x^1, \xi_1) = H(S, p)$$
$$A^{10}(x_1, \xi^1) = F(T, V)$$
$$A^{11}(x_1, \xi_1) = \Phi(T, p)$$

перепишем исходную систему самосогласованных уравнений (6) в виде системы уравнений (1), лежащей в основании моновариантной термодинамики.

Заметим, что введённые в теории сакральных потенциалов два репрезентатора,

$$\overset{m}{w}(1)_{\underline{i}\overline{k}} = A^{00}\big(x^\mu(k), \xi^\nu(k)\big) + x_\mu(i)x^\mu(k) - A^{10}\big(x_\mu(i), \xi^\nu(i)\big)$$
$$\overset{n}{w}(2)_{\underline{i}\overline{k}} = A^{00}\big(x^\mu(k), \xi^\nu(k)\big) + \xi_\nu(i)\xi^\nu(k) - A^{01}\big(x^\mu(i), \xi_\nu(i)\big),$$

в новых обозначениях имеют вид:

$$\overset{1}{w}(1)_{\underline{i}\overline{k}} = U_k - T_i S_k - F_i, \tag{7}$$
$$\overset{1}{w}(2)_{\underline{i}\overline{k}} = U_k + p_i V_k - H_i. \tag{8}$$

С другой стороны, исходя из основного уравнения термодинамики (2), нетрудно показать, что

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

$$\overset{TS}{A}_{\underline{i}\overline{k}} = U_k - T_i S_k - F_I; \tag{9}$$

аналогичным образом можно показать, что количество тепла, полученное системой при переходе из состояния $\underline{i}$ в состояние $\overline{k}$ сначала по изобаре, а затем по изохоре, равно

$$\overset{pV}{Q}_{\underline{i}\overline{k}} = U_k + p_i V_k - H_i. \tag{10}$$

Сравнивая равенства (7) и (9), можно утверждать, что репрезентатор

$$\overset{1}{w}(1)_{\underline{i}\overline{k}} = \overset{TS}{Q}_{\underline{i}\overline{k}}$$

имеет простой физический смысл работы, совершаемой системой при переходе из состояния $\underline{i}$ в состояние $\overline{k}$ сначала по изохоре, а затем по адиабате.

Точно так же, сравнивая равенство (8) и (10), можем утверждать, что репрезентатор

$$\overset{1}{w}(2)_{\underline{i}\overline{k}} = \overset{pV}{Q}_{\underline{i}\overline{k}}$$

имеет простой физический смысл количества тепла, полученного системой при переходе из состояния $\underline{i}$ в состояние $\overline{k}$ сначала по изобаре, а затем по изохоре.

Итак, устанавливаем, что три термодинамических потенциала $U(S,V)$, $F(T,V)$ и $H(S,p)$ являются скрытыми параметрами двух репрезентаторов $\overset{1}{w}(1)_{\underline{i}\overline{k}}$ и $\overset{1}{w}(2)_{\underline{i}\overline{k}}$;

внутренняя энергия $U(S,V)$ играет роль контравариантного скрытого параметра, взятого со знаком минус, первого $\overset{1}{w}(1)_{\underline{i}\overline{k}}$ и второго $\overset{1}{w}(2)_{\underline{i}\overline{k}}$ репрезентатора;

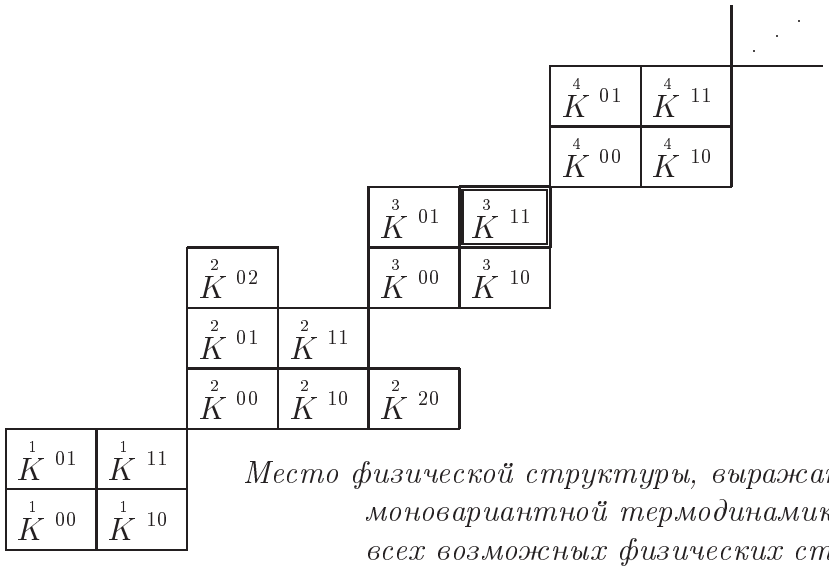
свободная энергия $F(T,V)$ играет роль ковариантного скрытого параметра первого репрезентатора $\overset{1}{w}(1)_{\underline{i}\overline{k}}$;

а энтальпия $H(S,p)$ играет роль ковариантного скрытого параметра второго репрезентатора $\overset{1}{w}(2)_{\underline{i}\overline{k}}$.

Оставшийся четвертый термодинамический потенциал, энергия Гиббса $\Phi(T,p)$ играет роль ковариантного скрытого параметра репрезентатора фундаментальной физической структуры ранга (4,4).

Образно говоря, моновариантная термодинамика – это классический балет с участием двух пар:

$$x^1 = S \qquad \xi^1 = V$$
$$x_1 = -T \qquad \xi_1 = p,$$



Место физической структуры, выражающей сущность моновариантной термодинамики, среди всех возможных физических структур.

Сакральная формулировка моновариантной термодинамики

$$\boldsymbol{\overset{3}{K}{}^{11}_{\underline{i}_1\,\underline{i}_2\,\underline{i}_3\,\underline{i}_4;\,\overline{k}_1\,\overline{k}_2\,\overline{k}_3\,\overline{k}_4}\left(\overset{2}{w}\right) \equiv 0}$$

$$\overset{2}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = A^{00}\big(x^1(k),\xi^1(k)\big) + x_1(i)x^1(k) + \xi_1(i)\xi^1(k) - A^{11}\big(x_1(i),\xi_1(i)\big) =$$
$$= U(S_k,V_k) - T_iS_k + p_iV_k - \Phi(T_i,p_i)$$

$$\boxed{\overset{2}{w}_{\underline{i}\overline{i}} = U_i - T_iS_i + p_iV_i - \Phi_i \equiv 0.}$$

$$\overset{1}{w}(1)_{\underline{i}\overline{k}} = A^{00}\big(x^1(k),\xi^1(k)\big) + x_1(i)x^1(k) - A^{10}\big(x_1(i),\xi^1(i)\big) =$$
$$= U(S_k,V_k) - T_iS_k - F(T_i,V_i) = \overset{TS}{A}_{\underline{i}\overline{i}}$$

$$\boxed{\overset{1}{w}(1)_{\underline{i}\overline{i}} = U_i - T_iS_i - F_i \equiv 0.}$$

$$\overset{1}{w}(2)_{\underline{i}\overline{k}} = A^{00}\big(x^1(k),\xi^1(k)\big) + \xi_1(i)\xi^1(k) - A^{01}\big(x^1(i),\xi_1(i)\big) =$$
$$= U(S_k,V_k) + p_iV_k - H(S_i,p_i) = \overset{pV}{Q}_{\underline{i}\overline{k}}$$

$$\boxed{\overset{1}{w}(2)_{\underline{i}\overline{i}} = U_i + p_iV_i - H_i \equiv 0.}$$

2. Поливариантная термодинамика

Рассмотрим множество состояний произвольного термодинамического тела, находящегося под действием различных обобщённых сил [1]. Оно характеризуется четырьмя группами переменных:

температурой T,
энтропией S,
обобщёнными силами $A_1,\dots,A_n$ и
обобщёнными координатами $a^1,\dots,a^n$.

В случае поливариантной термодинамики полная система самосогласованных уравнений, связывающих между собой $T, S.A_1,\dots,A_n,a^1,\dots,a^n$, имеет следующий вид:

$$\begin{array}{ll}
\dfrac{\partial U}{\partial S}(S;a^1,\ldots,a^n)=T & \dfrac{\partial U}{\partial a^\nu}(S;a^1,\ldots,a^n)=-A_\nu \\
\dfrac{\partial H}{\partial S}(S;A_1,\ldots,A_n)=T & \dfrac{\partial H}{\partial A_\nu}(S;A_1,\ldots,A_n)=a^\nu \\
\dfrac{\partial F}{\partial T}(T;a^1,\ldots,a^n)=-S & \dfrac{\partial F}{\partial a^\nu}(T;a^1,\ldots,a^n)=-A_\nu \\
\dfrac{\partial \Phi}{\partial T}(T;A_1,\ldots,A_n)=-S & \dfrac{\partial \Phi}{\partial A_\nu}(T;A_1,\ldots,A_n)=a^\nu\ ,
\end{array} \tag{11}$$

где U, H, F, Φ – четыре термодинамических потенциала, связанные между собой следующими соотношениями:

$U(S;a^1,\ldots,a^n)=U(S;a^1,\ldots,a^n)$ — внутренняя энергия,

$H(S;A_1,\ldots,A_n)=U(S;a^1,\ldots,a^n)+A_\mu a^\mu$ — энтальпия,

$F(T;a^1,\ldots,a^n)=U(S;a^1,\ldots,a^n)-TS$ — свободная энергия,

$\Phi(T;A_1,\ldots,A_n)=U(T;A_1,\ldots,A_n)+A_\mu a^\mu-TS$ — энергия Гиббса.

$$\mu=1,2,\ldots,n$$

Полная система $4+4n$ самосогласованных уравнений (11) может быть получена из основного уравнения поливариантной термодинамики:

$$dU=TdS-A_\nu da^\nu. \tag{12}$$

Но откуда берётся основное уравнение (12)?

Утверждается, что поливариантная термодинамика представляет собой $n+1$-мерную криптоточечную сакральную геометрию на двух множествах $\underline{\mathfrak{M}}$ и $\overline{\mathfrak{M}}$ с одним “расстоянием”.

При рассмотрении Примера 15 было показано, как сакральные потенциалы второго рода возникают из Теории физических структур.

Утверждается, что поливариантная термодинамика представляет собой криптоточечную сакральную геометрию на двух множествах $\underline{\mathfrak{M}}$ и $\overline{\mathfrak{M}}$ с одним “расстоянием”.

В основании поливариантной термодинамики лежит фундаментальная физическая структура ранга $(n+3,n+3)$ рода

$$\overset{n+2}{K}{}^{11}_{\underline{i}_1\ldots\underline{i}_{n+3};\overline{k}_1\ldots\overline{k}_{n+3}}\big(\overset{n+1}{w}\big)\equiv 0$$

$$\overset{n+1}{w}{}_{\underline{i}\overline{k}}=A^{00}\big(x^1(k),\xi^\alpha(k)\big)+x_1(i)x^1(k)+\xi_\alpha(i)\xi^\alpha(i)-A^{11}\big(x_1(k),\xi_\alpha(k)\big)$$

Полагая $m=1$ при произвольном n, осуществим следующие переобозначе-

ния:

$$\begin{aligned} x^1 = S \qquad & \xi^1, \ldots, \xi^n = a^1, \ldots, a^n \\ x_1 = -T \qquad & \xi_1, \ldots, \xi_n = A_1, \ldots, A_n \\ A^{00}(x^1; \xi^1, \ldots, \xi^n) &= U(S; a^1, \ldots, a^n) \\ A^{01}(x^1; \xi_1, \ldots, \xi_n) &= H(S; A_1, \ldots, A_n) \\ A^{10}(x_1; \xi^1, \ldots, \xi^n) &= F((T; a^1, \ldots, a^n) \\ A^{11}(x_1; \xi_1, \ldots, \xi_n) &= \Phi(T; A_1, \ldots, A_n). \end{aligned}$$

В новых обозначениях репрезентатор $\overset{n+1}{w}_{\underline{i}\overline{k}}$ примет вид:

$$\overset{n+1}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = U\left(S_k; a_k^1, \ldots, a_k^n\right) - T_i S_k + A_{\mu(i)} a_k^\mu - \Phi\left(T_i; A_{1(i)}, \ldots, A_{n(i)}\right).$$

Воспользуемся требованием рефлексии

$$\overset{n+1}{w}_{\underline{i}\overline{i}} = 0$$

и получим связь между термодинамическими потенциалами:

$$\boxed{U(S; a^1, \ldots, a^n) - TS + A_\mu a^\mu - \Phi(T; A_1, \ldots, A_n) = 0.} \tag{13}$$

Дифференцируя равенство (13), получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} - T\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial a^\mu} + A_\mu\right) da^\mu + \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial T} - S\right) dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial A_\mu} + a^\mu\right) dA_\mu = 0.$$

Если

$$\frac{\partial U}{\partial S}(S, a^\mu) = T \quad \text{и} \quad \frac{\partial U}{\partial a^\mu}(S, a^\mu) = -A_\mu, \tag{14}$$

то

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T}(T, A_\mu) = -S \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial A_\mu}(T, A_\mu) = a^\mu.$$

Из равенств (14) следует

$$dU = TdS - A_\mu da^\mu. \tag{15}$$

Перепишем (15) в виде:

$$dU = d(TS) - SdT - A_\mu da^\mu$$

или

$$dF = -SdT - A_\mu da^\mu,$$

где

$$\boxed{F(T; a^\mu) = U(S; a^\mu) - TS.}$$

Перепишем равенство (15) в виде

$$dU = TdS - d(A_\mu a^\mu) + a^\mu dA_\mu$$

или

$$dH = TdS + a^\mu dA_\mu,$$

где

$$\boxed{H(S; A_\mu) = U(S, a^\mu) + A_\mu a^\mu.}$$

И наконец, перепишем равенство (15) в виде:

$$dU = d(TS) - SdT - d(A_\mu a^\mu) + a^\mu dA_\mu$$

или

$$d\Phi = -SdT + a^\mu dA_\mu,$$

где

$$\boxed{\Phi(T; A_\mu) = U(S; a^\mu) - TS + A_\mu a^\mu.}$$

Итак, исходя из физической структуры ранга $(n+3, n+3)$ рода

$$\overset{n+2}{K}{}^{11}_{\underline{i}_1 \ldots \underline{i}_{n+3}; \overline{k}_1 \ldots \overline{k}_{n+3}} (\overset{n+1}{w}) \equiv 0,$$

мы получили полный набор четырех сакральных потенциалов:

$$\begin{array}{ll} U(S; a^\mu) & H(A; A_\mu) \\ F(T; a^\mu) & \Phi(T; A_\mu). \end{array}$$

Отсюда, как следствие, обнаруживаются ещё две физические структуры: одна ранга (3,3) рода

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

$$\overset{1}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = U(S_k, a^\mu_k) - T_i S_k - F(T_i, a^\mu_i),$$

другая — ранга $(n+2, n+2)$ рода

$$\overset{n+1}{K}{}^{11}_{\underline{i}_1 \ldots \underline{i}_{n+3}; \overline{k}_1 \ldots \overline{k}_{n+3}} (\overset{n}{w}) \equiv 0$$

$$\overset{n}{w}_{\underline{i}\overline{k}} = U(S_k, a^\mu_k) - A_\mu(i) a^\mu - H(S_i, A^\mu).$$

Итак, в случае поливариантной термодинамики четыре сакральных потенциала,

$$\begin{aligned} A^{00}(x^1, \xi^\nu) &= U(S; a^1, \ldots, a^n) \\ A^{01}(x^1, \xi_\nu) &= H(S; A_1, \ldots, A_n) \\ A^{10}(x_1, \xi^\nu) &= F(T; a^1, \ldots, a^n) \\ A^{11}(x_1, \xi_\nu) &= \Phi(T; A_1, \ldots, A_n) \end{aligned}$$

связаны между собой с помощью двух билинейных многочленов $x_1x^1 = -TS$ и $\xi_\nu\xi^\nu = A_\nu a^\nu$ следующим образом:

$$\begin{aligned}
&A^{00}(x^1,\xi^\nu) + x_1x^1 + \xi_\nu\xi^\nu - A^{11}(x_1,\xi_\nu) = 0,\\
&A^{00}(x^1,\xi^\nu) + x_1x^1 - A^{10}(x_1,\xi^\nu) = 0,\\
&A^{00}(x^1,\xi^\nu) + \xi_\nu\xi^\nu - A^{01}(x^1,\xi_\nu) = 0,
\end{aligned}$$

или – в новых обозначениях:

$$\begin{aligned}
&U(S;a^1,\ldots,a^n) - TS + A_1a^1 + \ldots + A_na^n - \Phi(T;A_1,\ldots,A_n) = 0,\\
&U(S;a^1,\ldots,a^n) - TS - F(T;a^1,\ldots,a^n) = 0,\\
&U(S;a^1,\ldots,a^n) + A_1a^1 + \ldots + A_na^n - H(S;A_1,\ldots,A_n) = 0,
\end{aligned}$$

откуда после дифференцирования получаем полную систему самосогласованных уравнений (11), лежащих в основании поливариантной термодинамики.

Образно говоря, поливариантная термодинамика – это классический балет с участием $1+n$ пар:

$$\begin{array}{ccccc}
x^1 = S & & \xi^1 = a^1 & \ldots & \xi^n = a^n\\
x_1 = -T & & \xi_1 = A_1 & \ldots & \xi_n = A_n.
\end{array}$$

Сакральная формулировка поливариантной термодинамики

$$\boldsymbol{K}^{\boldsymbol{n+2}\ \boldsymbol{11}}_{\underline{\boldsymbol{i}}_{\boldsymbol{1}}\ldots\underline{\boldsymbol{i}}_{\boldsymbol{n+3}};\overline{\boldsymbol{k}}_{\boldsymbol{1}}\ldots\overline{\boldsymbol{k}}_{\boldsymbol{n+3}}}\left(\overset{\boldsymbol{n+1}}{\boldsymbol{w}}\right) \equiv \boldsymbol{0}$$

$$\overset{n+1}{w}{}_{\underline{i}\overline{k}} = A^{00}\big(x^1(k),\xi^\mu(k)\big) + x_1(i)x^1(k) + \xi_\mu(i)\xi^\mu(k) - A^{11}\big(x_1(i),\xi_\mu(i)\big) =$$
$$= U\big(S_k;a^1_k,\ldots,a^n_k\big) - T_iS_k + A_{i\mu}a^\mu_k - \Phi\big(T_i;A_{i1},\ldots,A_{in}\big).$$

$$\overset{n+1}{w}{}_{\underline{i}\overline{i}} = U\big(S_i;a^1_i,\ldots,a^n_i\big) - T_iS_i + A_{i\mu}a^\mu_i - \Phi\big(T_i;A_{i1},\ldots,A_{in}\big) \equiv 0.$$

$$\overset{1}{w}\,(1)_{\underline{i}\overline{k}} = A^{00}\big(x^1(k);\xi^1(k)\big) + x_1(i)x^1(k) - A^{10}\big(x_1(i),\xi^1(i)\big) =$$
$$= U(S_k;a^1_k,\ldots,a^n_k) - T_iS_k - F(T_i;a^1_i,\ldots,a^n_i)$$

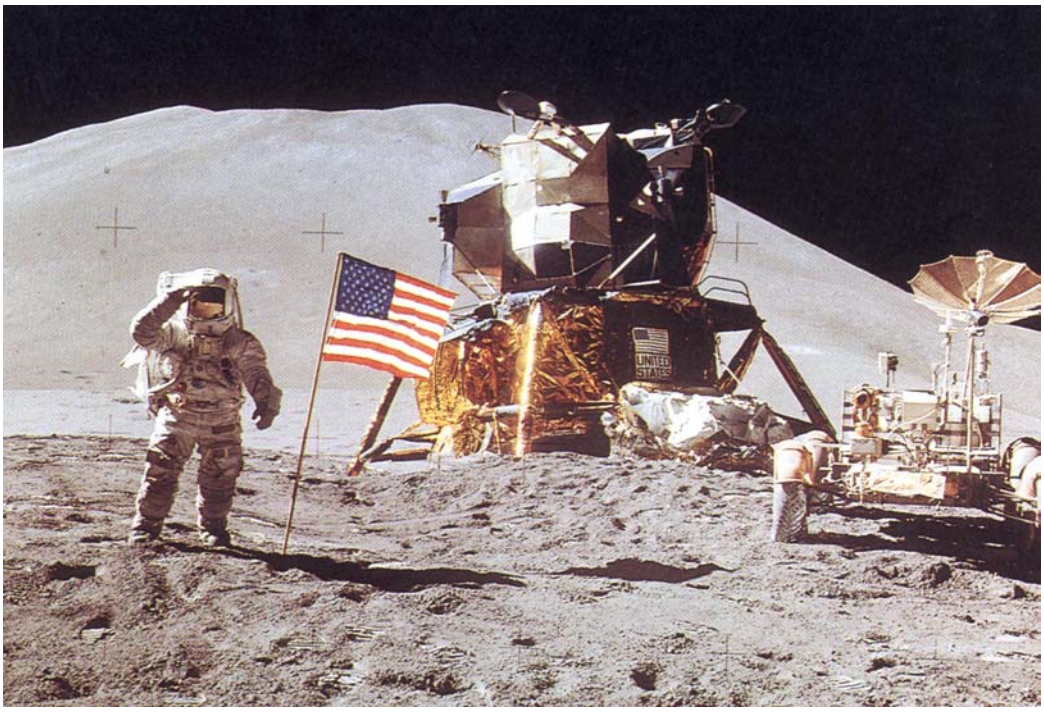
$$\overset{1}{w}\,(1)_{\underline{i}\overline{i}} = U(S_i; a_i^1, \ldots, a_i^n) - T_i S_i - F(T_i; a_i^1, \ldots, a_i^n) \equiv 0.$$

$$\overset{n}{w}\,(2)_{\underline{i}\overline{k}} = A^{00}\big(x^1(k), \xi^\mu(k)\big) + \xi_\mu(i)\xi^\mu(k) - A^{11}\big(x_1(i), \xi_\mu(i)\big) =$$
$$= U\big(S_k; a_k^1, \ldots, a_k^n\big) + A_{i\mu}a_k^\mu - H\big(S_i; A_{i1}, \ldots, A_{in}\big).$$

$$\overset{n}{w}\,(2)_{\underline{i}\overline{i}} = U\big(S_i; a_i^1, \ldots, a_i^n\big) + A_{i\mu}a_i^\mu - H\big(S_i; A_{i1}, \ldots, A_{in}\big) \equiv 0.$$

Литература к Примеру 16

[1]. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинематика. М.; 1977, с. 97.



Человек на Луне. Следующая станция – Мир Высшей реальности