

Один из вопросов, выносящихся на экзамен – вот такой:

Вывести условия согласования термического и калорического уравнений состояния термодинамической системы.

Сперва надо понять разность между термическими и калорическими уравнениями.

Термические уравнения – это уравнения состояния. Например, уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pv = N\theta$$

или уравнение Ван-Дер-Ваальса, или уравнение Кюри-Вейса:

$$\frac{M}{H} = \chi = \frac{b}{\theta - \theta_0}$$

Они связывают неэнергетические величины состояния (т.е. там не может быть U и прочих F, G, H). Как правило, там обязательно температура θ (не зря эти уравнения называются термическими!), нет энтропии (и нафиг, бо противная) и не-термодинамические величины: объём, давление, намагниченность, магнитная напряжённость.

Комментарий: величин U, F, G, H, S нет в т.ч. и потому, что они определены с точностью до константы, а в этом уравнении важны абсолютные значения величин, а не только «с точностью до константы».

А что такое калорические уравнения? Корень «калорич» намекает, что тут как раз что-то про тепло.

Да, это так. Калорическое уравнение – это уравнение на тепло. Например, 1-е начало:

$$dU = \theta dS - pdV$$
$$dU = \theta dS + mdH$$

Иногда калорическое уравнение записывают иначе: вместо одного полного дифференциала U записывают нужное число теплоёмкостей. Например, для газа калорическими уравнениями являются $C_p(p, V, \theta)$ и $C_V(p, V, \theta)$, а для парамагнетика - $C_M(m, H, \theta)$ и $C_H(m, H, \theta)$.

Вопрос 1: как одно первое начало может нести информацию о нескольких уравнениях (на теплоёмкости)? Как одно уравнение может содержать два?

Ответ: дык оно же на полные дифференциалы. Если

$$da = bdc + fdg$$

то отсюда мигом следуют два уравнения:

$$b = \left(\frac{\partial c}{\partial a} \right)_g$$
$$f = \left(\frac{\partial g}{\partial a} \right)_c$$

Вопрос 2: стоп, у нас уже получается одно термическое уравнение (состояния) и два калорических (на теплоёмкости). Всего 3 – и это на систему с двумя степенями свободы. Кажется, это перегрузка



Ответ: верное замечание! Поэтому две теплоёмкости не являются независимыми, они выражаются друг через друга. Есть такое тождество Майера:

$$C_p - C_v = -\theta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}$$

Для идеальных газов, это, например, 1 (можете сами убедиться, подставив $pv = \theta$).

Аналогично считается $C_H - C_M$ (надо просто проделать замены букв).

Не выпендривайся. Если что, я заменю тебя с помощью тождества Майера



Теперь перейдём к

Вывести условия согласования термического и калорического уравнений состояния термодинамической системы.

Задача. Ваш младший брат Вася учится на ФФ и проходит матан-2. Он утверждает, что взял какую-то функцию $w(x, y)$ (какую, вам не говорит) и нашёл две её частные производные $u(x, y)$ и $v(x, y)$, которые он приносит вам. Вы



подозреваете, что ~~чтобы отправить его на передачу~~ **TROLL DETECTED**, и хотите убедиться, что он ошибся в расчётах, ~~чтобы отправить его на передачу~~. Как вы это сделаете?

Ответ: с помощью смешанной производной. Если $u(x, y) = w_x(x, y)$, а $v(x, y) = w_y(x, y)$, то должно выполняться $u_y(x, y) = v_x(x, y)$.

В термодинамике аналогично: между любыми двумя теплоёмкостями должно выполняться

$$\frac{\partial C_a(A, a, \theta)}{\partial A} = \frac{\partial C_A(A, a, \theta)}{\partial a}$$

Это условие согласования двух калорических уравнений (т.е. на теплоёмкости). Осталось понять, при чём термическое уравнение. Как раз потому, что одну теплоёмкость можно выразить через другую (см. тождество Майера) через термическое уравнение. Например, нам дали уравнение состояния газа и теплоёмкость C_p . Тогда теплоёмкость $C_v = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V - p$. И уже её мы должны подставить в равенство смешанных производных.