

УДК 621.565

**А. В. Троценко**, доктор техн. наук

Одесская национальная академия пищевых технологий, Учебно-научный институт холода, криотехнологий и экоэнергетики им. В.С. Мартыновского, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082

e-mail: trotalex@rambler.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1408-1764>

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ ВТОРОГО ПОРЯДКА

На основании термодинамических дифференциальных уравнений Максвелла получен ряд соотношений для производных второго порядка. Они справедливы как для любых единичных уравнений состояния, так и для любых чистых веществ. Исходя из выявленных зависимостей, впервые определены значения некоторых смешанных производных и установлено отношение двух смешанных производных в критической точке чистого вещества.

**Ключевые слова:** Термодинамика. Чистое вещество. Дифференциальные соотношения Максвелла. Уравнения состояния. Критическая точка.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Дифференциальные уравнения (соотношения) термодинамики широко используются при анализе процессов и состояний чистых веществ и смесей постоянного состава. Полученные на основе первого и второго законов термодинамики они являются универсальными, т. е. справедливыми как для любого реального вещества, так и любой его математической модели в виде уравнения состояния.

Одна из особенностей этих уравнений состоит в том, что они устанавливают связь между термическими и калорическими свойствами вещества. Это даёт возможность, в частности, на их основе вычислять калорические свойства по известному термическому уравнению состояния.

Аппарат дифференциальных уравнений позволяет также исследовать некоторые особенности термодинамических функций на характерных кривых термодинамической поверхности [1] и в критическом состоянии [1–4]. Сингулярность ряда функций в критической точке и невозможность определенно вычислить в ней значения некоторых термодинамических свойств (например, изоэнтальной теплоёмкости) делает актуальной задачу использования рассматриваемых соотношений для установления новых общих закономерностей в данной точке.

Большинство дифференциальных уравнений термодинамики состоят из частных производных первого порядка. В то же время для анализа особенностей критической точки необходимо оперировать и производными более высокого порядка. Цель данной работы заключается в установлении связи между производными второго порядка на основе указанных выше соотношений. Из их множества часто выделяются уравнения Максвелла. Они главным образом и будут рассматриваться в настоящей работе при выводе дифференциальных уравнений термодинамики

для частных производных второго порядка.

### 2. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ВТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ, ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ УРАВНЕНИЙ МАКСВЕЛЛА

На примере уравнения Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (1)$$

далее будет продемонстрирована процедура установления зависимости между производными второго порядка. В равенстве (1) через  $p, T, v, s$  соответственно обозначены давление, температура, мольные (удельные) значения объёма и энтропии.

Дифференцируя обе части равенства (1) по объёму при фиксированной энтропии, можно записать

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \right]_s = - \frac{\partial}{\partial v} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \right]_s.$$

Из последнего соотношения непосредственно следует, что

$$\left( \frac{\partial^2 T}{\partial v^2} \right)_s = - \frac{\partial^2 p}{\partial s \partial v}. \quad (2)$$

Выражение для производных обеих частей уравнения (1) по энтропии при постоянном объёме имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial s} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \right]_v = - \frac{\partial}{\partial s} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \right]_v.$$

На основании последнего равенства, поменяв