2. Вывод дифференциальных уравнений

Для однофазного чистого компонента или гомогенного раствора постоянного состава все количественные вычисления базируются на основном соотношении, полученном комбинацией уравнений (4-33), (4-34) и (4-36):

$$dE = TdS - pdv, \tag{5-1}$$

где

E — внутренняя энергия;
T — абсолютная температура;
S — абсолютная энтропия,
p — общее давление системы.

Это уравнение по существу содержит все основные данные, которые можно получить из термодинамического анализа замкнутой системы с объемом в качестве единственного внешнего параметра; оно является отправной точкой для вывода конкретных рабочих уравнений. В сочетании с определением других термодинамических функций, таких как энтальпия, теплоемкость и свободная энергия, а также с помощью правила частного дифференцирования, это уравнение дает выражение для полного дифференциала любой термодинамической величины в функции p, v, T. Если известны свойства, адэкватные p, v, T, то дифференциальное уравнение можно проинтегрировать, чтобы получить изменение термодинамической функции при переходе системы из одного состояния в другое.

Дифференциальное уравнение для полного дифференциала термодинамической величины в функции измеримых свойств системы может быть получено следующим способом.

1. Выразить полный дифференциал термодинамической величины φ в функции ее частных производных по двум произвольно выбранным независимым переменным x и y, используя математическое уравнение

$$d\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x dy. \tag{5-2}$$

2. Получить второе выражение для полного дифференциала термодинамической функции φ, комбинируя определение этой функции с уравнением (5-1).

3. Вычислить первую из частных производных, входящих в уравнение (5-2), делением уравнения, полученного в п. 2, на dx, приняв затем постоянство y. Другую частную производную уравнения (5-2) можно вычислить делением уравнения, полученного в п. 2, на dy, введя затем условие, что x постоянно.

4. Любые частные производные энтропии, полученные в п. 3, могут быть вычислены дифференцированием каждого уравнения, полученного в п. 3 по второй переменной, приняв во внимание,