где J_t и J_{Au} — спектральная интенсивность излучения на длине волны λ черного тела, имеющего соответственно температуру t и t_{Au} (точка затвердевания золота), $T_0 = 273,16$, $C_2 = 0,01438$ *м·град*, а длина волны λ выражена в метрах.

Детальное описание других экспериментальных условий приводится в книге [1].

В качестве вспомогательных стандартов в добавление к шести вышеназванным точкам рекомендуется еще около двадцати фиксированных точек: точка затвердевания углекислого газа (—78,5° C), точка затвердевания ртути (—38,87° C), точка плавления вольфрама (3380° C) и т. д.— все при давлении в одну атмосферу.

Ниже точки кипения кислорода у нас еще нет международного стандарта. Однако экспериментаторы, работающие при очень низких температурах, пользуются температурной шкалой, основанной на уравнении давления паров He^4 и He^3.

Определение практической шкалы было проделано очень тщательно, поэтому она с очень высокой степенью точности дает приближение к абсолютной температурной шкале 1954 г. Однако в принципе в любой точке эти шкалы могут отличаться друг от друга. Проведенное в США их сравнение дало для точки кипения воды 99,994° C (термодинамическая шкала 1954 г.), в то время как в Международной практической шкале она равна 100° C (Int. 1948).

§ 6. Неравенство Клаузиуса для произвольного цикла

Если система совершает циклический процесс, при котором она находится в контакте с термостатом и поглощает теплоту Q_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ из теплового резервуара R_i с температурой $T_i^{(e)}$, то справедливо неравенство

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leqslant 0. \tag{2.9}$$

Суммирование можно заменить интегрированием, если изменение состояния происходит непрерывно. Тогда (2.9) принимает вид

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leqslant 0. \tag{2.10}$$

Доказательство. Введем вспомогательные источники тепла R_0 (с температурой T_0) и циклы Карно $C_1, C_2, \ldots, C_n$. Цикл C_i действует между R_0 и i-м тепловым резервуаром R_i. Пусть Q_i' — теплота, поглощенная циклом C_i от R_0, а A_i' — работа, совершаемая окружающей средой, когда цикл C_i действует таким образом, что передает резервуару R_i теплоту Q_i. С помощью (2.5) получаем

$$Q_i' = Q_i \frac{T_0}{T_i^{(e)}} \quad \text{и} \quad A_i' = Q_i - Q_i' = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i^{(e)}}\right).$$

Пусть теперь исходный цикл и вспомогательные циклы $C_1, \ldots$ $\ldots, C_n$ действуют вместе, тогда резервуары $R_1, \ldots, R_n$ не будут ни получать, ни отдавать тепло, поэтому окончательным результатом будет поглощение тепла $(Q_1' + \ldots + Q_n')$ из теплового резервуара R_0 и совершение работы

$$\sum Q_i - \sum A_i' = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i^{(e)}}$$

над термостатом.

Согласно принципу Томсона, эта величина должна быть равна нулю или отрицательна. Таким образом, неравенство (2.9) доказано. Равенство будет иметь место только для обратимого цикла, так как тогда процесс может совершаться в обратном направлении.

§ 7. Энтропия

Определение. Пусть некоторое термически равновесное состояние α_0 выбрано в качестве исходного состояния рассматриваемой системы. Энтропия $S(\alpha)$ системы в другом равновесном состоянии α определяется соотношением

$$S(\alpha) = \int\limits_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d'Q}{T}, \tag{2.11}$$

где интегрирование проводится вдоль любого квазистатического процесса, связывающего состояния α и α_0, $d'Q$ — количество тепла, поглощенное системой при температуре T за бесконечно малую часть всего процесса. В дифференциальной форме это определение принимает вид

$$dS = \frac{d'Q}{T}. \tag{2.12}$$

Согласно первому закону термодинамики (1.5), это определение можно переписать в следующей форме:

$$dS = \frac{1}{T}(dU - d'A - d'Z). \tag{2.13}$$

Если воспользоваться соотношениями (1.7а) и (1.7б), то (2.13) переходит в соотношение Гиббса

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_i X_i\,dx_i + \sum_j \mu_j\,dN_j. \tag{2.14}$$

Это фундаментальное уравнение объединяет первый и второй законы термодинамики. Уравнение (2.14) имеет вид пфаффовой формы

$$dU = \sum_i y_i\,dY_i \tag{2.15}$$