

Пусть теперь исходный цикл и вспомогательные циклы C_1, \dots, \dots, C_n действуют вместе, тогда резервуары R_1, \dots, R_n не будут ни получать, ни отдавать тепло, поэтому окончательным результатом будет поглощение тепла $(Q'_1 + \dots + Q'_n)$ 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

$$S(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d'Q}{T}, \quad (2.11)$$

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

$$dS = \frac{d'Q}{T}. \quad (2.12)$$

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

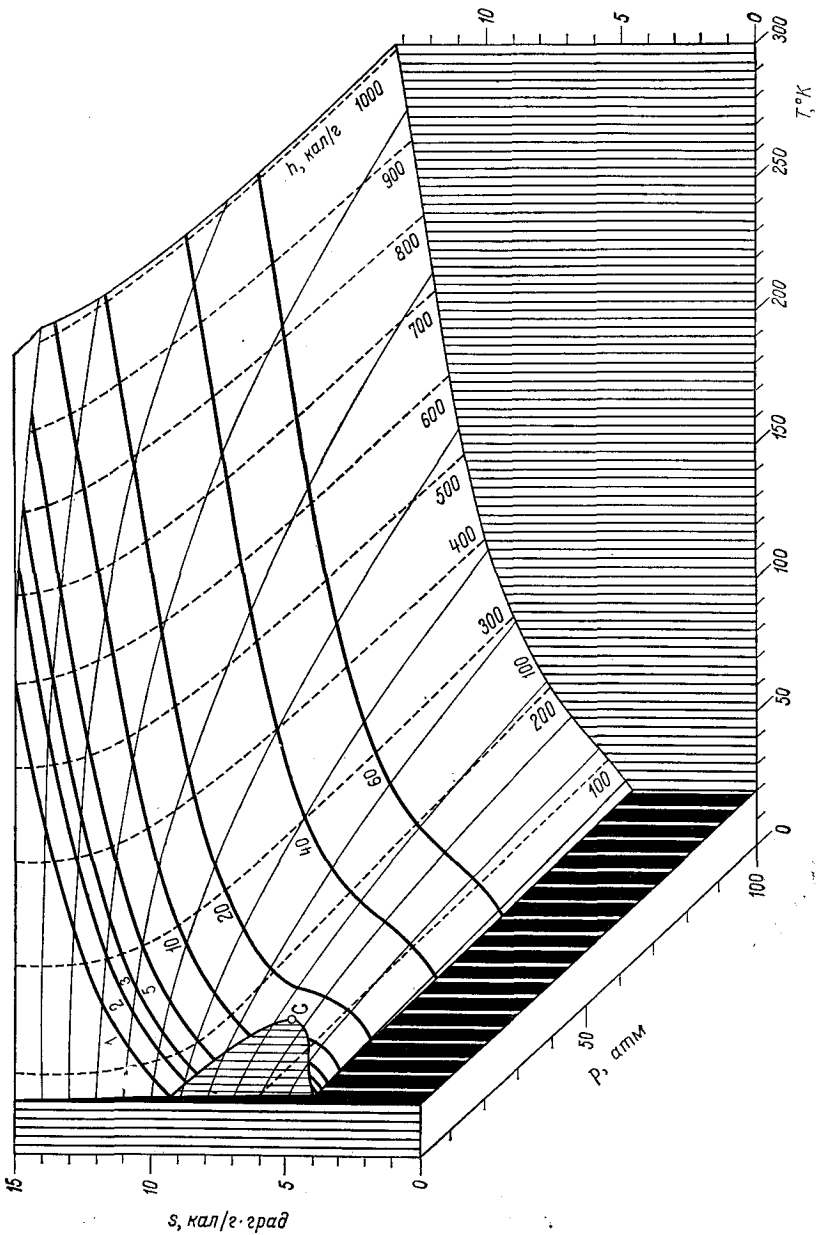
$$dS = \frac{1}{T} (dU - d'A - d'Z). \quad (2.13)$$

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

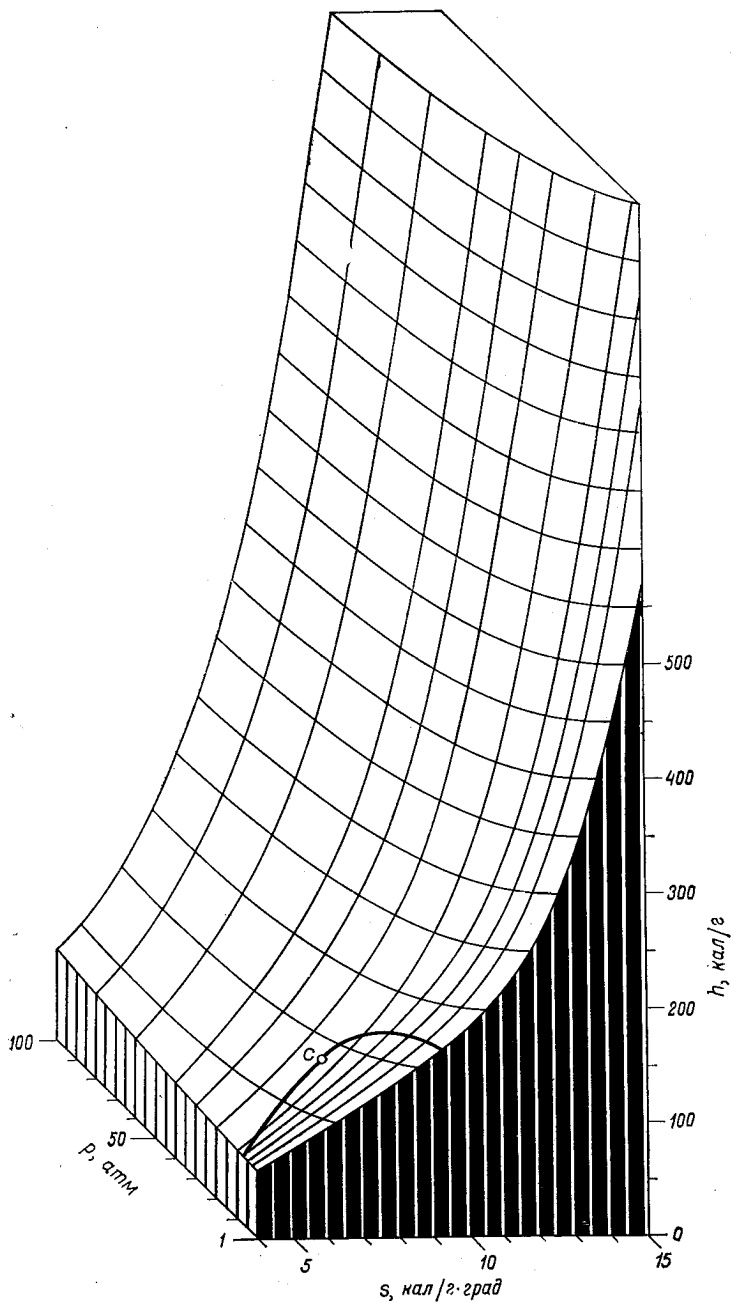
$$dU = T dS - p dV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (2.14)$$

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

$$dU = \sum_i y_i dY_i \quad (2.15)$$



Ф и г. 23. Энтропия водорода.



Ф и г. 24. Энтальпия водорода.

(где $y_1 = T$, $y_2 = -p$, $y_3 = X_1, \dots$, $Y_1 = S$, $Y_2 = V$, $Y_3 = x_1, \dots$). Для замкнутой системы, у которой происходит только изменение объема, уравнение (2.14) переходит в

$$dU = TdS - pdV. \quad (2.16)$$

Энтропия. Функция состояния. Пусть L и L' представляют собой два квазистатических процесса, связывающих состояния α_0 и α . Применяя к обратимому циклу $\alpha_0(L)\alpha(L')\alpha_0$ соотношения (2.10), получаем

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} + \int_{\alpha(L')}^{\alpha_0} \frac{d'Q}{T} = 0.$$

Как известно, это означает, что интеграл

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} = \int_{\alpha_0(L')}^{\alpha} \frac{d'Q}{T}$$

определяется состояниями α_0 и α и не зависит от L и L' . Следовательно, если состояние α_0 фиксировано, то этот интеграл, или $S(\alpha)$, является функцией состояния, определяемой однозначно для заданного состояния α .

З а м е ч а н и е. Как указывалось в гл. 1, § 6, $d'Q$, $d'A$ и $d'Z$ не являются полными дифференциалами, а зависят от процесса, связывающего два состояния. В отличие от них величина $d'Q/T$ является полным дифференциалом для квазистатического процесса и равна бесконечно малому изменению функции состояния S . Другими словами, T^{-1} является *интегрирующим множителем* для $d'Q$.

На фиг. 23 изображена энтропия газообразного водорода как функция температуры и давления, а на фиг. 24 — энтальпия газообразного водорода как функция давления и энтропии. Отметим, что во втором из этих случаев энтропия обычно рассматривается как независимая переменная (см. гл. 3, § 1).

§ 8. Аддитивность энтропии

Почти очевидно, что энтропия представляет собой экстенсивную величину. Для однородной термически равновесной системы энтропия пропорциональна массе или объему, так как при переходе системы из исходного в рассматриваемое термодинамическое состояние количество тепла, поглощаемое на каждой стадии процесса, пропорционально массе.