

(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.

Термодинамическое состояние в общем смысле является локально равновесным состоянием. Пусть система состоит из термически равновесных подсистем. В этом случае естественно обобщить введенное выше определение энтропии и считать, что энтропия системы равна сумме энтропий подсистем. Это значит, что полная энтропия имеет вид

$$S = S_A(\alpha) + S_B(\beta) + \dots, \quad (2.17)$$

где части системы A, B, \dots находятся в состояниях α, β, \dots с энтропиями, равными соответственно $S_A(\alpha), S_B(\beta), \dots$. Выражение (2.17) и является обобщением понятия энтропии на случай общего термодинамического состояния.

§ 9. Общая формулировка второго закона термодинамики

Для процесса перехода рассматриваемой системы из термодинамического состояния α' в другое состояние α'' справедливы следующие соотношения:

второй закон термодинамики

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \sum \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq \Delta S, \quad \text{где } \Delta S = S(\alpha'') - S(\alpha'); \quad (2.18)$$

первый закон термодинамики

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \sum d'Q = \Delta U - A - Z, \quad \text{где } \Delta U = U(\alpha'') - U(\alpha'). \quad (2.19)$$

Здесь $d'Q$ — бесконечно малое количество тепла, полученное различными частями системы от термостата (с температурой $T^{(e)}$), Σ означает суммирование по различным частям системы, а интегрирование проводится вдоль траектории процесса L . Равенство имеет место только в том случае, когда процесс L обратимый. Для инфинитезимального процесса соотношение (2.18) принимает вид

$$\frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq dS. \quad (2.20)$$

Если температура системы однородна, то можно считать, что термостат имеет температуру, очень близкую к температуре системы. Тогда температуру $T^{(e)}$ можно заменить температурой T системы, после чего соотношение (2.20) переходит в

$$d'Q \leq TdS, \quad (2.21)$$

или

$$dU - TdS \leq d'A + d'Z. \quad (2.21a)$$