

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

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

Доказательство. Рассмотрим квазистатический процесс R перехода из состояния α' в α'' и применим неравенство (2.9) к циклу $\alpha'(L)\alpha''(R)\alpha'$ (фиг. 25). Тогда

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \int_{\alpha''(R)}^{\alpha'} \frac{d'Q}{T} \leq 0,$$

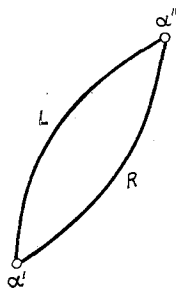
откуда

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S(\alpha'') - S(\alpha').$$

Соотношение (2.20) является дифференциальной формой соотношения (2.18). Если температура системы однородна, то теплообмен происходит при той же температуре, поэтому мы можем считать, что $T^{(e)} = T$, т. е. перейти от (2.20) к (2.21). Неравенство (2.21а) получается с помощью первого закона термодинамики (1.5). Укажем, что в неравенства (2.21) и (2.21а) входят только переменные рассматриваемой системы.

§ 10. Направление реальных процессов

Процесс L перехода между состояниями α' и α'' данной системы не может быть реализован, если при этом будет нарушаться неравенство (2.18). Это означает, что в том случае, когда на систему наложены некоторые ограничения, ее состояние может меняться только таким образом, чтобы выполнялось неравенство (2.18) при этих ограничениях. Если ни одно из возможных изменений не удовлетворяет неравенству (2.18), то никакие изменения не могут осуществиться и система останется в равновесии. Следовательно, неравенство (2.18) представляет собой условие возможности изменения состояния или условие равновесия при различных ограничениях. Эти условия указаны в приводимой ниже (см. следующую стр.) таблице, в которой A — работа, совершаемая над системой,



Фиг. 25.

$$F = U - TS \tag{2.22}$$

— свободная энергия Гельмгольца,

$$G = F + pV = H - TS \tag{2.23}$$

— свободная энергия Гиббса (термодинамический потенциал) (см. гл. 3).