

§ 24. Энтропия и основное термодинамическое равенство

Формула (23,5) показывает, что при квазистатическом процессе количество тепла, получаемого или отдаваемого системой, может быть представлено в виде

$$\delta Q = \theta \delta \sigma, \quad (24,1)$$

где $\delta \sigma$ — изменение некоторой функции:

$$\delta \sigma = \delta \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right). \quad (24,2)$$

Очевидно, что $\delta \sigma$ представляет полный дифференциал выражения, стоящего в скобках,

$$\sigma = \frac{E}{\theta} + \ln Z + \text{const}, \quad (24,3)$$

где const — произвольная постоянная. Функция σ получила название энтропии системы. Физический смысл этой важнейшей величины будет выяснен несколько позднее.

С помощью энтропии изменение энергии системы при квазистатическом процессе может быть записано в виде

$$\delta E = \theta \delta \sigma - \Lambda \delta \lambda. \quad (24,4)$$

Чаще всего внешним параметром является объем системы V . Тогда

$$\delta E = \theta \delta \sigma - p \delta V. \quad (24,5)$$

Формулы (24,4) или (24,5), выражающие изменение энергии системы в самом общем случае квазистатического процесса, носят название основного термодинамического равенства.

Основное термодинамическое равенство было получено нами чисто статистическим путем. Исторически, однако, это равенство, а также энтропия, определенная формулой (24,1), были введены в феноменологической термодинамике (см. ниже).

Основное термодинамическое равенство показывает, что полное изменение энергии системы при квазистатическом процессе определяется изменением внешнего параметра $\delta \lambda$ и энтропии $\delta \sigma$.

Действительно, из формул (24,4) и (24,5) находим

$$\Lambda = - \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{\sigma}, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\sigma}, \quad \theta = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{\lambda}, \quad (24,6)$$

так что можно написать

$$\delta E = \theta \delta \sigma - \Lambda \delta \lambda = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{\lambda} \delta \sigma + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{\sigma} \delta \lambda. \quad (24,7)$$

Таким образом, термодинамическую внутреннюю энергию системы можно рассматривать как функцию независимых

переменных σ и λ (или V). При этом, как видно из равенства $\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right)_\lambda$ и условия $\theta > 0$, энергия является монотонной функцией энтропии.

Формула для изменения энергии по своей структуре сходна с формулой, связывающей изменение потенциальной энергии с обобщенной координатой в механике. По этой причине внутреннюю энергию называют термодинамическим потенциалом по отношению к обобщенным координатам σ и λ . Величины θ и Λ играют роль обобщенных сил.

Величина δE является полным дифференциалом в отличие от количества тепла δQ и работы δW , которые в общем случае не представляют полных дифференциалов каких-либо выражений.

Взяв интеграл по замкнутому циклу изменений состояния системы, находим

$$\oint \delta E = 0.$$

Это вполне естественно, так как внутренняя энергия E является однозначной функцией состояния системы. При возвращении системы в первоначальное состояние ее энергия также будет приобретать первоначальное значение.

Работа W и количество тепла Q зависят не только от состояния, но и от характера процесса, происходящего с системой. Поэтому не имеет смысла говорить о количестве тепла, заключенном в системе в данном состоянии. Смысл имеет лишь изменение количества тепла δQ .

Формула (24,1) показывает, что отношение $\frac{\delta Q}{\theta}$ является полным дифференциалом, следовательно, энтропия σ представляет однозначную функцию состояния системы. Для нее имеет место условие:

$$\oint \delta \sigma = \oint \frac{\delta Q}{\theta} = 0.$$

Температуру θ можно с математической точки зрения рассматривать как интегрирующий делитель выражения δQ .

Для выяснения физического смысла энтропии, которое будет проведено в следующем параграфе, мы должны еще рассмотреть другие ее свойства.

Согласно формуле (24,3), для вычисления энтропии необходимо лишь знать функцию состояний Z . В формуле (24,3) фигурирует постоянная интегрирования. Таким образом, энтропия определена с точностью до произвольной постоянной. Существенно, однако, что, как это будет показано в § 36, постоянная

энтропия является действительно постоянной, не зависящей не только от температуры системы, но также и от всех других параметров, характеризующих ее состояние (объема, физического и химического состояния системы и т. д.). Эту постоянную можно выбрать за начало отсчета энтропии и написать формулу (24,3) в виде

$$\sigma = \frac{E}{\theta} + \ln Z. \quad (24,8)$$

Преобразуем последнее выражение для энтропии, воспользовавшись тем, что в состоянии статистического равновесия система подавляюще большой промежуток времени будет обладать энергиями ε_i , близкими к средней энергии $\bar{\varepsilon}$.

Преобразуем функцию состояний системы, учитывая, что заметный вклад в нее вносит только наиболее вероятное состояние с энергией $\bar{\varepsilon}$. Мы можем написать

$$Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \approx e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{\theta}} \Omega(\bar{\varepsilon}) = e^{-\frac{E}{\theta}} \Omega(\bar{\varepsilon}). \quad (24,9)$$

При этом в сумме по состояниям мы пренебрегли всеми членами, кроме самого большого.

Подставляя (24,9) в (24,8), находим

$$\sigma = \ln \Omega(\bar{\varepsilon}). \quad (24,10)$$

Энтропия макроскопической квазизамкнутой системы оказывается равной логарифму числа состояний, отвечающему средней энергии системы, т. е. логарифму числа состояний системы, находящейся в состоянии статистического равновесия.

Таким образом, энтропия σ идентична функции σ , введенной нами в § 16 (формула (16,7)). Весьма важным свойством энтропии является ее аддитивность. Энтропия сложной системы, находящейся в равновесии и состоящей из n подсистем, равна

$$\sigma = \ln \Omega = \ln \prod_n \Omega_n = \sum \ln \Omega_n = \sum \sigma_n. \quad (24,11)$$

Аддитивность энтропии непосредственно следует из ее определения (16,7) или (24,3).

Степень точности утверждения об аддитивности энтропии та же, что и утверждения об аддитивности энергии.

§ 25. Закон возрастания энтропии

В предыдущих параграфах мы рассматривали квазизамкнутую систему, находящуюся в состоянии статистического равновесия или совершающую квазистатистический (обратимый) процесс. При этом мы установили, что ряду макроскопических