

§ 44. Различные понимания второго начала термодинамики

Термин «второе начало термодинамики» употребляется в физике уже более ста лет. Однако до сих пор разные авторы вкладывают в него различное содержание. Хотя этот вопрос и чисто терминологический, имеет смысл коротко остановиться на нем.

Наиболее логично поступают те авторы, которые понимают под вторым началом основной постулат: постулат Томсона — Планка, постулат Клаузиуса или эквивалентные им утверждения.

Другие авторы сводят содержание второго начала термодинамики к двум положениям, являющимся следствиями основного постулата: 1) существованию энтропии S как функции состояния системы; 2) принципу возрастания энтропии. Эти два положения, как впервые отметила Т. А. Афанасьева-Эренфест (1876—1964), логически независимы друг от друга. В самом деле, существование функции S совершенно не зависит от необратимости естественных процессов, отраженной в формулировке основного постулата. Это видно уже из того, что в основу доказательства существования энтропии S можно было бы положить прямо противоположный постулат, например, такой: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы нагревание теплового резервуара за счет механической работы». Доказательство же возрастания энтропии существенно опирается именно на основной постулат, а не на обратное ему утверждение. Если бы было справедливо обратное утверждение, то энтропия адиабатически изолированной системы не возрастала бы, а убывала.

Наконец, многие авторы по примеру Афанасьевой-Эренфест понимают под вторым началом термодинамики только одно следствие основного постулата, а именно существование энтропии как функции состояния системы. Основанием для такого понимания может служить замечание, что все соотношения, имеющие характер равенств, выводимые из второго начала термодинамики, используют лишь одно свойство энтропии — ее бесконечно малое приращение является полным дифференциалом.

§ 45. Термодинамические функции

1. Наряду с энтропией можно пользоваться множеством других, связанных с ней функций состояния. Рассмотрим главнейшие из них.

Если процесс — квазистатический, то $\delta Q = TdS$. Для такого процесса уравнение первого начала

$$\delta Q = dU + P dV \quad (45.1)$$

можно переписать в виде

$$dU = T dS - P dV. \quad (45.2)$$

Если ввести энтальпию $I = U + PV$, то можно исключить U и получить

$$dI = T dS + V dP. \quad (45.3)$$

Так как $TdS = \delta Q$, то при постоянном давлении $dI = \delta Q$. Отсюда видно, что энтальпия есть такая функция состояния, приращение которой в квазистатическом процессе при постоянном давлении дает количество тепла Q , полученное системой. По этой причине