

стояния — энтропией S , изменение к-рой при бесконечно малом обратимом процессе связано с поглощённой системой теплотой:

$$dQ = TdS. \quad (6)$$

Здесь T — абсолютная температура. Выражение (6) указывает путь эксперим. построения абс. шкалы темп-ры: величина T должна быть такой, чтобы интеграл

$$\Delta S = \int dQ/T \quad (7)$$

не зависел от способа перехода из нач. состояния в конечное. Утверждение о возможности такого построения наз. иногда 2-м началом T . для обратимых процессов. Абс. темп-ра T является положительно определённой величиной. (Понятие отрицательной температуры вводится для сильно неравновесных подсистем.) Фиксируя в интеграле (7) нач. точку процесса и изменяя конечную, можно вычислить (с точностью до константы) энтропию S для любого равновесного состояния системы. Для определения энтропии S неравновесной системы следует воспользоваться аддитивностью энтропии, т. е. вычислять S как сумму энтропий подсистем, достаточно малых для того, чтобы считать их внутр. состояния равновесными.

Второе начало термодинамики свидетельствует о необратимости термодинамич. процессов. При соприкосновении двух тел теплота самопроизвольно переходит от более нагретого тела, т. е. тела с большей абс. темп-рой, к менее нагретому телу, т. е. телу с меньшей абс. темп-рой. Для того чтобы передать теплоту от менее нагретого тела к более нагретому, необходимо совершить работу (такой процесс осуществляется в холодильных машинах). 2-е начало T . можно сформулировать в виде утверждения о невозможности создания вечного двигателя 2-го рода, т. е. устройства, полностью преобразующего тепловую энергию к.-л. тела в работу. Количеств. выражением необратимости термодинамич. процессов является закон возрастания энтропии: энтропия замкнутой системы возрастает (точнее, не убывает) со временем.

1-е и 2-е начала T . используют, в частности, для исследования закономерностей функционирования тепловых машин. Эффективность тепловой машины характеризуется коэф. полезного действия (кпд), равным отношению работы, совершённой тепловой машиной, к теплоте, потерянной нагревателем. Из соотношений (5) и (6) следует, что кпд тепловой машины, рабочее тело к-рой совершает обратимый Карно цикл, равен

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1, \quad (8)$$

здесь T_1 — абс. темп-ра нагревателя, T_2 — абс. темп-ра холодильника. Из 2-го начала T . следует Карно теорема, согласно к-рой кпд любой тепловой машины не может превосходить (8), где T_1 — макс., T_2 — мин. абс. темп-ры рабочего тела.

Свойства термодинамич. систем вблизи нуля абс. темп-ры устанавливает третье начало термодинамики, согласно к-рому энтропия любой равновесной системы стремится к 0, если $T \rightarrow 0$. 3-е начало T . устанавливает начало отсчёта энтропии, что однозначно фиксирует её для любой системы. Из 3-го начала, в частности, следует, что при $T \rightarrow 0$ обращается в 0 коэф. теплового расширения тела, а также теплоёмкость для любого процесса. Последнее позволяет дать альтернативную формулировку 3-му началу T ., согласно к-рой абс. нуль темп-ры экспериментально недостижим. Энтропия стёкол и др. неупорядоченных систем не стремится к нулю при охлаждении, т. к. эти системы метастабильны, т. е. не являются в строгом смысле равновесными.

Термодинамические потенциалы. Метод термодинамич. потенциалов используют для описания обратимых процессов. В простейшем случае равновесное состояние тела можно описать двумя параметрами, при этом можно ограничиться выражением (4) для совершённой над телом работы. Из соотношений (5) и (6) получаем след. выражение для дифференциала внутр. энергии:

$$dU = TdS - PdV. \quad (9)$$

С помощью Лежандра преобразований можно перейти от внутр. энергии U к Гельмгольца энергии (свободной энергии) F , Гиббса энергии G и энтальпии H . Соответств. дифференц. соотношения имеют след. вид:

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - PdV, \\ dG &= -SdT + VdP, \\ dH &= TdS + VdP. \end{aligned} \quad (10)$$

Термодинамич. потенциалами наз. введённые выше величины $U(S, V)$, $F(T, V)$, $G(T, P)$, $H(S, P)$. Если известна любая из этих ф-ций, то на основании соответств. термодинамич. тождеств (9), (10) можно определить все термодинамич. характеристики системы. Так, прямым дифференцированием $F(T, V)$ можно найти ф-ции $S = S(T, V)$, $P = P(T, V)$. Функциональная зависимость P от T и V наз. уравнением состояния. Зная ур-ние состояния, можно в соответствии с определениями (2), (3) найти изобарич. коэф. теплового расширения тела

$$\alpha_P = -V^{-1}(\partial P/\partial T)_V(\partial P/\partial V)_T^{-1}$$

и изотермич. сжимаемость

$$\kappa_T = -V^{-1}(\partial P/\partial V)_T^{-1}.$$

Дифференцируя ф-цию S , можно в соответствии с (1), (6) найти изохорич. теплоёмкость тела

$$c_V = T(\partial S/\partial T)_V = -T(\partial^2 F/\partial T^2)_V.$$

Аналогично вычисляют изобарич. теплоёмкость

$$c_P = -T(\partial^2 G/\partial T^2)_P.$$

При переходе в дифференц. соотношениях от одного набора термодинамич. переменных к другому удобно использовать технику якобианов. Для двух пар переменных (a, b) (x, y) якобиан равен

$$\frac{\partial(a, b)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial a}{\partial x} & \frac{\partial b}{\partial x} \\ \frac{\partial a}{\partial y} & \frac{\partial b}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

Справедливы след. тождества:

$$\frac{\partial(a, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)_y, \quad (11)$$

$$\frac{\partial(a, b)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(a, b)}{\partial(u, v)} \bigg/ \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}. \quad (12)$$

Соотношение (11) позволяет записывать введённые выше величины через якобианы, а соотношение (12) позволяет выражать эти величины через производные по любой паре термодинамич. переменных. Так, для изобарич. теплоёмкости $c_P = T\partial(S, P)/\partial(T, P)$. Переходя в этом выражении от переменных T, P к переменным T, V по ф-ле (12) и используя соотношение между вторыми производными свободной энергии $(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$, можно получить:

$$c_P - c_V = \kappa_T TV(\partial P/\partial T)_V^2. \quad (13)$$

Аналогично выводится связь между изотермич. и адиабатич. сжимаемостями:

$$\kappa_T - \kappa_S = c_P(TV)^{-1}(\partial T/\partial P)_S^2. \quad (14)$$

При помощи якобианов легко показать, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1.$$

Аналогичное соотношение имеет место для любой тройки переменных, связанных функциональной зависимостью.

В более общей ситуации равновесное состояние тела описывается произвольным числом термодинамич. параметров. Экстенсивными и (аддитивными) параметрами наз. величины, к-рые при разбиении системы на подсистемы разбиваются на сумму по подсистемам. Интенсив-