

## § 14. Дифференциал энтропии. Термодинамические соотношения

Определенная соотношением (12.7) или соотношением (12.5) энтропия есть функция состояния системы. Это означает, что приращение энтропии  $dS$  при изменении параметров состояния может быть найдено как **полный дифференциал** энтропии. Так, если в качестве параметров состояния выбраны температура  $T$  и объем системы  $V$ , то

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (14.1)$$

При использовании для задания состояния температуры  $T$  и давления в системе  $p$  или, соответственно, давления  $p$  и объема системы  $V$  наряду с (14.1) можно записать

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp, \quad (14.2)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV. \quad (14.3)$$

Соотношение (12.7) ( $TdS = dQ$ ), связывающее дифференциал энтропии  $dS$  и количество сообщенной системе теплоты  $dQ$ , и формулы (3.7), (3.10), (3.11), выражающие первое начало термодинамики в разрешенном относительно  $dQ$  виде позволяют раскрыть дифференциал энтропии в терминах переменных состояния несколькими способами. В переменных  $T$  и  $V$ , из (3.7) и (12.7) найдем

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (14.4)$$

При использовании пар переменных  $T$ ,  $p$  или  $p$ ,  $V$  из (3.10), (3.11) соответственно найдем

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_V \right] dp, \quad (14.5)$$

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV. \quad (14.6)$$

Отметим хотя и очевидный, но заслуживающий внимания факт. При внешнем сходстве правых частей формул (3.7) и (14.4), (3.10) и (14.5), (3.11) и (14.6), соответственно, между ними существует важное отличие. Формулы (14.4)-(14.6) есть полные дифференциалы функции состояния. В то время как формулы (3.7), (3.10), (3.11) только вычисляют малое количество теплоты  $\delta Q$ , полученное системой при данном изменении параметров состояния и не являющееся в общем случае дифференциалом какой-либо функции состояния.

Из тождественности форм записи дифференциала энтропии, например, в виде (14.1) и (14.4) следуют не только очевидные термодинамические соотношения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right], \quad (14.7)$$

но и менее очевидные соотношения, которые вытекают из условия равенства перекрестных производных

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V. \quad (14.8)$$

Заметим, что последнее равенство является достаточным признаком того, что дифференциальная форма, в которой производные  $(\partial S/\partial T)_V$  и  $(\partial S/\partial V)_T$  выступают просто как коэффициентные функции, является полным дифференциалом. Подставим в (14.8) выражения для производных энтропии из (14.7) и запишем

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right)_V. \quad (14.9)$$

При выполнении операций дифференцирования в (14.9) учтем, что переменные  $T$  и  $V$  здесь независимые, и воспользуемся равенством перекрестных производных

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V.$$

В итоге получим простое по виду, но важное в силу своей общности термодинамическое соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (14.10)$$

Поясним соотношение (14.10). Величина в левой части (14.10) физически представляет собой отношение приращения внутренней энергии системы, поддерживаемой при постоянной температуре (находящейся в тепловом контакте с термостатом при температуре  $T$ ) к малому изменению  $dV$  объема системы, которое и вызывает изменение внутренней энергии. Изменение внутренней энергии будет складываться согласно первому началу термодинамики в форме (3.5) из совершенной над системой работы  $-pdV$ , с которой связано второе слагаемое в правой части (14.10), и из количества теплоты  $\delta Q$ , которое система получила при этом от термостата. Отнесенное к малому изменению объема  $dV$  количество теплоты  $\delta Q$  и представлено первым слагаемым в правой части (14.10). Таким образом, зная из опыта производную  $(\partial p/\partial T)_V$ , можно находить количество теплоты  $\delta Q$ , которым при малом изменении объема  $dV$  система обменивалась с термостатом, как произведение  $\delta Q = T(\partial p/\partial T)_V dV$ .

Если вещество термодинамической системы подчиняется уравнению состояния идеального газа:

$$pV = N k_B T, \quad (14.11)$$

то из (14.10) следует

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{Nk_B T}{V}\right)_V - p = 0. \quad (14.12)$$

Этот простой вывод подтверждает экспериментально доказанный Джоулем факт независимости внутренней энергии идеального газа с данной температурой от величины занимаемого им объема.

В заключение настоящего параграфа воспользуемся общей формулой (14.4) и найдем энтропию идеального газа из  $N$  молекул. Принимая во внимание (14.12), уравнение состояния идеального газа и соотношение (4.3), согласно которому  $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ , запишем (14.4) в виде

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \frac{Nk_B}{V} dV. \quad (14.13)$$

Правая часть (14.13) есть полный дифференциал функции  $S(T, V)$ . В области температур, в пределах которой теплоемкость  $C_V$  может считаться постоянной, эта функция имеет вид

$$S(T, V) = C_V \ln T + N k_B \ln V + S_0, \quad (14.14)$$

где  $S_0$  – аддитивная постоянная интегрирования. В соответствии с определением энтропии такая постоянная всегда будет присутствовать в выражениях типа (4.14). Представив объем  $V$  в (4.13) согласно (14.11) как  $V = N k_B T / P$  и учитывая соотношение  $C_p = C_V + N k_B$ , придем к записи формулы для энтропии идеального газа в переменных  $T$  и  $p$ :

$$S(T, p) = C_p \ln T - N k_B \ln p + S_1, \quad (14.15)$$

с аддитивной постоянной  $S_1 = S_0 + N k_B \ln N k_B$ . Наконец, выразив из (14.11) температуру через объем и давление:  $T = pV / N k_B$ , преобразуем (14.14) в выражение для энтропии идеального газа в переменных  $p$  и  $V$ :

$$S(p, V) = C_V \ln p + C_p \ln V + S_2, \quad (14.16)$$

с аддитивной постоянной  $S_2 = S_1 - C_p \ln N k_B$ .

Привлекая условие постоянства энтропии в адиабатическом процессе, из (14.14) – (14.16) легко получаем знакомые уравнения адиабаты идеального газа в соответствующих переменных. Так, записав согласно (14.16) уравнение адиабаты сначала в виде  $C_V \ln p + C_p \ln V = const$ , после очевидных преобразований приходим к формуле Пуассона (6.6):  $pV^\gamma = const$ .