

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 1 Законы термодинамики.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Введение

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно
- Второй закон термодинамики

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно
- Второй закон термодинамики
- Цикл Карно

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно
- Второй закон термодинамики
- Цикл Карно
- Энтропия

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно
- Второй закон термодинамики
- Цикл Карно
- Энтропия
- Неравенство Клаузиуса

Продолжительность курса “Термодинамика и статистическая физика” – 2 семестра. В первом семестре рассматривается термодинамика и статистическая физика классических (в основном) систем, во втором – квантовые системы, флуктуации и кинетика.

Программа лекций “Термодинамика и статистическая физика-1”

1. Введение. Тепловое равновесие. Нулевой и первый закон термодинамики. Идеальный газ. [1]
2. Второй закон термодинамики. Цикл Карно. Энтропия. [1]
3. Термодинамические потенциалы, их экстремальные свойства. Термодинамические коэффициенты. Третий закон термодинамики. [1,2]
4. Термодинамика диэлектриков и магнетиков. [1]

5. Статистическая физика. Микроканоническое распределение. Энтропия и температура. [2]
6. Каноническое распределение Гиббса. Флуктуации энергии. [2]
7. Идеальный больцмановский газ. Распределение Максвелла. [1,2]
8. Двухатомные молекулы, вращательные и колебательные степени свободы. Молекулы из одинаковых атомов, орто- и пара-модификации. [1,2]
9. Распределение Гиббса с переменным числом частиц. [2]
10. Условие равновесия при реакциях. Закон действующих масс. Теплота реакции. Ионизационное равновесие. [1,2]
11. Условие равновесия фаз, уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Метастабильные состояния, образование зародышей новой фазы. [1,2]
12. Отсутствие магнетизма классического газа. Парамагнетизм Паули и диамагнетизм Ландау. [2]

- 13. Неидеальные газы, короткодействующий потенциал. Вириальное разложение, газ ван-дер-Ваальса. [2]
- 14. Неидеальные газы, дальноедействующий потенциал. Самосогласованное поле. Термодинамика классической плазмы, дебаевское экранирование. [2]
- 15. Слабые растворы. Осмотическое давление. Соприкосновение фаз растворителя. [2]

Основная литература:

1. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976.

Дополнительная литература:

3. Коткин Г. Л. Лекции по статистической физике. Новосибирск: НГУ, 2003.
4. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
5. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
6. Коткин Г. Л., Образовский Е. Г. Задачи по статистической физике. Новосибирск: НГУ, 2007.

Задача 1 (сдать до 23-го февраля)

Найти изменение давления и температуры воздуха с высотой для адиабатической атмосферы (в которой давление и плотность в зависимости от высоты удовлетворяют соотношению $P\rho^{-\gamma} = \text{Const}$). Сравнить со случаем изотермической атмосферы.

Задача 2 (сдать до 9-го марта)

Три одинаковых куска металла находятся при температуре 100, 300 и 300°K, теплоемкость каждого куска равна 390 Дж/°K. Тепло извне не подводится и работа внешних сил не совершается. Используя два тела как резервуары тепла, найти максимальную работу, которую можно извлечь. Используя эту работу, на сколько градусов можно увеличить температуру третьего тела? Как при этом изменится энтропия системы?

Задача 3 (сдать до 23-го марта)

Определить высоту поднятия уровня воды, втягиваемой в вертикальный плоский конденсатор.

Задача 4 (сдать до 6-го апреля)

N шаров движутся на наклонном плоском бильярде, испытывая упругие столкновения друг с другом и бортиками. Определить распределение шаров по высоте (полагая, что верхнего бортика шары не достигают и что размеры шариков достаточно малы). Для замкнутой системы шаров справедливо микроканоническое распределение. Рассмотреть предел $N \gg 1$, $E/N = \text{Const}$, где E – полная энергия всех шаров.

Задача 5 (сдать до 13-го апреля)

Двумерный больцмановский газ находится в потенциале

$$U(x, y) = \begin{cases} \alpha \ln(\rho^2/\rho_0^2) + \beta \rho^2 & \text{при } \rho > a, \\ \alpha \ln(a^2/\rho_0^2) + \beta a^2 & \text{при } \rho < a, \end{cases}$$

где $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\alpha > 0$, $\beta > 0$, ρ_0 – некоторая константа размерности ρ . Исследовать зависимость теплоемкости газа от температуры если а) $a^2\beta/\alpha \gg 1$; б) $a^2\beta/\alpha \ll 1$; в) рассмотреть предельный случай $a \rightarrow 0$.

Задача 6 (сдать до 20-го апреля)

Замкнутая система состоит из двух подсистем A и B . Подсистема A – это N двухуровневых систем (уровни энергии 0 и ω), B – одноатомный больцмановский газ, состоящий из M частиц, заключенный в объем V ($N, M \gg 1$). В начальный момент энергия подсистемы A равна $E_A = \omega(N - q)$, $q \ll N$, энергия подсистемы B равна E_B . Подсистемы привели в тепловой контакт и они пришли в тепловое равновесие. Найти изменение энергий и температур подсистем в двух случаях: а) $N \ll M$, $E_A \ll E_B$; б) $N \gg M$, $E_A \gg E_B$.

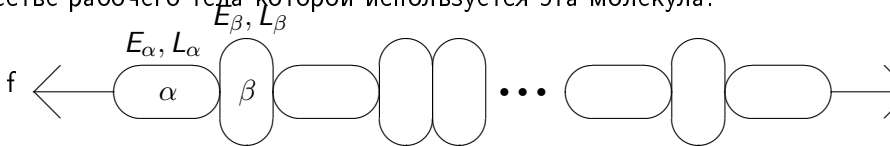
Задача 7 (сдать до 27-го апреля)

Найти изменение скорости звука в парамагнитном газе под действием приложенного магнитного поля.

Задача 8 (сдать до 4-го мая)

Линейная молекула состоит из N элементов. Каждый элемент может находиться в двух состояниях α или β . В состоянии α элемент имеет длину L_α и энергию E_α , в состоянии β — L_β E_β . Молекула находится в термостате.

- 1) Найти зависимость длины молекулы L от натяжения f и температуры.
- 2) Найти, какое количество тепла получит молекула от термостата при медленном изменении натяжения от f до f_1 .
- 3) В случае $f|L_\alpha - L_\beta| \ll T$ нарисовать цикл Карно для системы, в качестве рабочего тела которой используется эта молекула.



Задача 9 (сдать до 11-го мая)

Примесь дейтерия (D) в естественном водороде (H) составляет 0.015 %. Найти отношение концентраций D_2 и HD при комнатной температуре.

Задача 10 (сдать до 18-го мая)

Сколько тепла выделится в реакции $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$ при $T = 27^\circ C$, $P = 1$ атм? Для оценок принять энергию диссоциации O_2 равной 5,12 эВ, энергию разрыва связи $O_3 \rightarrow O_2 + O$ — равной 1,04 эВ. На сколько изменится найденная величина, если реакция идёт при постоянном объёме?

Задача 11 (сдать до 25-го мая)

Найти уравнение состояния двумерного газа заряженных частиц (N положительных и N отрицательных). Потенциал взаимодействия равен

$$\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = -q_i q_j \ln(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|),$$

где $q_i = \pm q$ — “заряд” i -ой частицы. Газ заключен в сосуд в виде квадрата $L \times L$.

Оценки

Задания – 30 баллов,

Контрольная работа (конец марта – начало апреля) – 30 баллов.

Письменный экзамен – 40 баллов.

$\Sigma < 40$ – неудовлетворительно (2)

$\Sigma = 40 - 59$ – удовлетворительно (3)

$\Sigma = 60 - 79$ – хорошо (4)

$\Sigma \geq 80$ – отлично (5)

Предмет рассмотрения – макроскопические системы.

Термодинамика использует феноменологический подход, т. е. основана на обобщении опытных данных в законы термодинамики.

Статистическая физика описывает макроскопические системы на основе законов микромира (классическая или квантовая механика).

Каждый подход имеет свои преимущества и недостатки.

Соотношения между различными термодинамическими величинами являются точными, однако термодинамика не является замкнутой наукой, т.е. ее средствами нельзя получить, например, уравнение состояния или теплоемкость. Термодинамика игнорирует флуктуации в равновесии, не позволяет ответить на вопрос о причинах той или иной зависимости (например, почему при нагревании металлический стержень удлиняется, а резиновая полоска сжимается и т.д.).

Статистическая физика в принципе (!) позволяет рассчитать все макроскопические характеристики, однако поскольку она основана на модельных представлениях о микроскопическом строении вещества, то ее выводы являются приближенными.

Оптимальный подход состоит в сочетании статистической физики и термодинамики.

Термодинамика создавалась как “наука о паровозе”, т.е. исследовался вопрос о наиболее рациональном преобразовании тепла в работу. Однако в дальнейшем методы термодинамики были распространены и на другие области науки.

Термодинамика стержней, диэлектриков, магнетиков, излучения, плазмы, воды,

Методы термодинамики и статистической физики применяются в физике полимерных молекул, рассматриваемых как отдельная макроскопическая система с относительно небольшим числом частиц $N \sim 10^4 - 10^9$,

моделях атомов и ядра, ядерных реакций, множественного рождения частиц при столкновениях ядер с большой энергией (начиная с Ферми Э. (кстати, автор учебника по классической термодинамике), Ланау Л.Д. и др.).

Астрофизика и космология ранней вселенной (Гамов Г.).

Ускорительная физика: охлаждение пучка антипротонов электронным пучком (Будкер Г.И.)

Совсем неожиданное применение в физике черных дыр (Bekenstein J.D. (энтропия черной дыры), Hawking S.W.(тепловое излучение черной дыры), см. Новиков И.Д., Фролов В.П. Физика черных дыр, гл. 11. Термодинамика черных дыр.)

Экзотические применения. Mimkes J. Thermodynamic Formulation of Economics,
Sergeev V. The thermodynamic approach to market, arXiv:0803.3432v1.

Термодинамические системы состоят из большого числа частиц $N \sim N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ Термодинамические системы описываются макроскопическими параметрами, например, давлением, температурой и т.д.

При фиксированных внешних условиях любая термодинамическая система самопроизвольно достигает состояния теплового равновесия. В этом состоянии макроскопические параметры постоянны и нет потоков числа частиц, энергии и т.д.

Свойство транзитивности – если одна система может находиться в равновесии как со второй, так и с третьей системой, то вторая и третья системы будут находиться в равновесии между собой. Следствие – существование важной функции состояния, эмпирической температуры.

тепловое равновесие

Условие равновесия систем 1 и 2 можно записать как

$$f_{1+2}(x_1, x_2) = 0, \quad (1)$$

где x_i – набор параметров, полностью описывающих систему (например давление и объем газа) Аналогично условие равновесия систем 1 и 3 как

$$f_{1+3}(x_1, x_3) = 0 \quad (2)$$

для выполнения условия

$$f_{2+3}(x_2, x_3) = 0 \quad (3)$$

необходимо чтобы

$$f_{1+2}(x_1, x_2) = q_1(x_1) - q_2(x_2) = 0, \quad f_{1+3}(x_1, x_3) = q_1(x_1) - q_3(x_3) = 0. \quad (4)$$

Тогда получаем

$$q_1(x_1) = q_2(x_2) = q_3(x_3) = T = \text{Const} \quad (5)$$

в силу произвольности систем 1, 2, 3 Таким свойством, как известно из опыта, обладает температура. Тогда, например для газа

$$q(V, P) = T \quad (6)$$

представляет уравнение состояния газа.

аддитивность термодинамических величин

Все термодинамические величины либо экстенсивны

$$Q_{1+2} = Q_1 + Q_2, \quad (7)$$

например, внутренняя энергия

$$Q(T, V, N) = Nq(T, V/N), \quad (8)$$

либо интенсивны

$$q_{1+2} = q_1 = q_2, \quad (9)$$

например, давление

$$q(T, V, N) = q(T, V/N) \quad (10)$$

первый закон термодинамики

Рассматриваются только бесконечно малые возмущения равновесных состояний, приводящие к бесконечно малым изменениям равновесных значений термодинамических параметров.

Изменение внешних параметров – работа термодинамической системы

$$\delta A = Xdx = PdV \text{ (для газа)}, \quad (11)$$

Тепловое воздействие через теплопроводящие стенки – количество тепла δQ .

Внутренняя энергия U есть функция равновесного состояния термодинамической системы, тогда как работа и количество переданного тепла зависят от способа перехода от одного равновесного состояния к другому.

Изменение внутренней энергии

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (12)$$

Это первый закон термодинамики

идеальный газ

Простейшая термодинамическая система – идеальный газ. Уравнение состояния связывает давление P с температурой T объемом V и числом частиц N

$$PV = Nk_B T = \nu RT, \quad (13)$$

ν – число молей,

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}, \quad R = 8.3 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}$$

универсальная газовая постоянная.

Теплоемкость C определяется как

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x \quad (14)$$

и зависит от условий теплопередачи.

Уравнение состояния

$$PV = \nu RT, \quad (15)$$

служит для определения шкалы температур идеального газа

$$T = \frac{PV}{\nu R}. \quad (16)$$

Для градуировки шкалы в качестве реперных точек Кельвин выбрал точки замерзания и кипения воды и интервал между этими точками содержит 100 единиц.

Если постоянен объем V , то работа не производится и

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v. \quad (17)$$

Первый закон термодинамики можно переписать в виде

$$\delta Q = C_v dT + PdV. \quad (18)$$

Тогда теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = C_v + R \quad (19)$$

для одного моля газа $\nu = 1$.

Для теплоизолированной системы $\delta Q = 0$. Из первого закона термодинамики получим

$$C_v dT + PdV = C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad (20)$$

Отсюда при условии постоянства C_v ,

$$C_v \ln T + R \ln V = \text{Const} \quad (21)$$

Имеем

$$TV^{R/C_v} = TV^{\gamma-1} = \text{Const}, \quad PV^\gamma = \text{Const}, \quad (22)$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1. \quad (23)$$

Работа при изотермическом процессе $T = \text{Const}$, при увеличении объема газа от V_1 до V_2 равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (24)$$

Работа при адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, при таком же изменении объема газа, равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma dV}{V^\gamma} = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right], \quad (25)$$

где T_1 – начальная температура. При $\gamma \rightarrow 1$ получаем изотермический процесс и последнее выражение для работы переходит в предыдущее.

Цикл Карно

Работа машины Карно (обратимой).

От термостата с температурой T_2 забирается количество тепла Q_2 , термостату с T_1 ($T_1 < T_2$) передается Q_1 и совершается работа

$A = Q_2 - Q_1$. Машина возвращается в исходное состояние - циклическая. Цикл состоит из двух изотерм и двух адиабат.

Можно обратить цикл: от термостата с T_1 забирается тепло Q_1 и передается термостату с T_2 тепло Q_2 , затрачивая работу $A = Q_2 - Q_1$.

Цикл Карно

Для машины Карно, с идеальным газом в качестве рабочего тела, количество тепла Q_2 , получаемое от термостата с температурой T_2 , равно работе при расширении газа от начального объема V_1 до конечного V_2

$$Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (26)$$

поскольку энергия рабочего тела есть функция только температуры. Количество тепла Q_1 , отданное термостату с температурой T_1 , равно работе, затраченной на сжатие газа от начального объема V_3 до конечного V_4

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (27)$$

Но на адиабатах выполняется

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}, \quad T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}. \quad (28)$$

Отсюда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad (29)$$

и значит

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}. \quad (30)$$

второй закон термодинамики

Формулировка Кельвина

Не существует процессов, единственным результатом которых является полное превращение тепла в работу.

Формулировка Клаузиуса

Не существует процессов, единственным результатом которых является перенос тепла от холодного тела к горячему.

Эквивалентность формулировок:

1) Если не верен первый постулат, то можно забрать какое-то количество тепла от термостата с низкой температурой и превратить его в работу. Эту работу можно превратить в тепло (трением) и передать более горячему телу. В итоге нарушится второй постулат.

второй закон термодинамики

Если неверен второй постулат, то можно перенести количество тепла Q от термостата с температурой T_1 к термостату с $T_2 > T_1$. Затем с помощью машины Карно забрать то же количество тепла Q от термостата с температурой T_2 , совершить работу A и отдать термостату с T_1 какое-то количество тепла $Q_1 < Q$. В итоге: было взято от термостата с T_1 количество тепла $Q - Q_1$ и полностью превращено в работу, без каких-то других изменений.

второй закон термодинамики

КПД (η) машины Карно максимальный.

$$\eta = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (31)$$

Допустим есть другая машина, которая забирает у термостата с T_2 тоже количество теплоты Q_2 (если это не так, то можно использовать большое количество циклов той и другой машины чтобы эти величины сравнялись), а отдает T_1 меньшее количество теплоты $Q'_1 < Q_1$ и совершает работу $A' = Q_2 - Q'_1$. Запустив машину Карно в режиме холодильника, получим, что у термостата T_1 забрали тепло и превратили его в работу без каких-либо других изменений, Это нарушает принцип Кельвина.

Если вторая машина тоже обратима, то получим равенство КПД с машиной Карно. Все обратимые машины работают с одним КПД, т.е.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2}. \quad (32)$$

второй закон термодинамики

Таким образом отношение Q_1/Q_2 зависит только от температур T_1, T_2 как универсальная функция

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2). \quad (33)$$

Рассмотрим три термостата с температурами T_1, T_2, T_3 и две обратимые циклические машины, C_1 работает между термостатами с T_1, T_3 , C_2 работает между термостатами с T_2, T_3 ,

C_1 поглощает количество тепла Q_1 при T_1 и отдает Q_3 при T_3 . Тогда

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3). \quad (34)$$

C_2 поглощает количество тепла Q_2 при T_2 и отдает Q_3 при T_3 . Тогда

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3). \quad (35)$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)}. \quad (36)$$

второй закон термодинамики

Объединим две машины в одну, так что первая работает в прямом направлении, а вторая в обратном. При этом количество тепла у термостата с температурой T_3 не меняется. Тогда объединенная обратимая машина работает только между термостатами с T_1 и T_2 . Значит

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)} = f(T_1, T_2). \quad (37)$$

В силу произвольности T_3 получаем

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}. \quad (38)$$

и тогда можно переопределить термодинамическую температуру как отношение

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (39)$$

Это определение температуры совпадает с определением температуры газового термометра.

теорема Клаузиуса

Рассмотрим замкнутый процесс O и докажем, что

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (40)$$

Представим интеграл как предел суммы

$$\oint \frac{dQ}{T} \rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}. \quad (41)$$

Рассмотрим n машин Карно, которые работают между температурами T_i и T_0 ($T_0 > T_i$). i -я машина Карно поглощает тепло $Q_i^{(o)}$ от термостата с T_0 и отдает точно количество тепла Q_i , которое было забрано на i -ом участке процесса O . Тогда

$$\frac{Q_i^{(o)}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}. \quad (42)$$

Итогом совместного процесса будет поглощение тепла

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i^{(o)} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (43)$$

и совершение работы. Но по второму закону термодинамики это возможно только если $Q_0 \leq 0$, то есть

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (44)$$

Если цикл обратим, то в обратном направлении все Q_i меняют знак и получаем

$$-\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \geq 0. \quad (45)$$

Значит выполнение двух условий дает для обратимого цикла

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (46)$$

Для обратимого процесса из равенства

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (47)$$

следует, что интеграл между какими-то точками цикла не зависит от пути, и следовательно можно определить функцию состояния A

$$S(A) - S(o) = \int_o^A \frac{dQ}{T}, \quad (48)$$

– энтропию с точностью до константы $S(o)$.

Образует цикл, связывающий два состояния A и B двумя путями:
один обратимый

$$\left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R = S(A) - S(B), \quad (49)$$

другой необратимый

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I. \quad (50)$$

Поскольку весь цикл необратимый, имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} = \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R + \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I \leq 0 \quad (51)$$

В итоге для необратимого процесса от состояния A до состояния B получается

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (52)$$

Если система изолирована, $dQ = 0$, то

$$S(B) \geq S(A), \quad (53)$$

– для любого процесса для изолированной системы энтропия конечного состояния не меньше энтропии начального состояния.

Для обратимого процесса

$$\delta Q = TdS \quad (54)$$

Тогда первый закон термодинамики для газа (жидкости) можно написать в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (55)$$

Отсюда можно получить выражение для энтропии идеального газа ($C_v = \text{Const}$)

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (56)$$

или

$$S(T, V) = C_v \ln T + R \ln V + \text{Const} = C_v \ln (TV^{\gamma-1}) + \text{Const}, \quad (57)$$

а также

$$S(P, T) = C_p \ln T - R \ln P + \text{Const} = C_p \ln (TP^{1/\gamma-1}) + \text{Const}, \quad (58)$$

$$S(P, V) = C_v \ln (PV^{\gamma}) + \text{Const}. \quad (59)$$

Перепишем выражение

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (60)$$

в виде

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \right]. \quad (61)$$

Из равенства смешанных производных

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \right] \quad (62)$$

получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (63)$$