

Проблема координации: Энтропия как физическая величина в классической термодинамике

Е. Б. Рудный, 2025, evgenii@rudnyi.ru

Аннотация

Проблема координации для термодинамической энтропии как физической величины выражается в виде двух связанных вопросов: 1) Что можно считать измерением энтропии? 2) Что такое энтропия? Эти вопросы рассмотрены в настоящей работе на примере построения таблиц термодинамических свойств чистого вещества в классической термодинамике. Особенностью термодинамической энтропии является то, что концептуальную модель для определения энтропии во втором законе термодинамики нельзя использовать непосредственно для формирования идеального эксперимента при проведении реальных измерений. Решение проблемы координации для энтропии основано на тесной интеграции энтропии с другими термодинамическими свойствами в формализме классической термодинамике. Как следствие, решение проблемы координации для энтропии связано с одновременным решением проблемы координации для других термодинамических величин, таких как теплоемкость, внутренняя энергия, энтальпия и энергия Гиббса.

Ключевые слова: проблема координации, классическая термодинамика, калориметрия, энтропия, внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса

Содержание

Введение.....	2
Внутренняя энергия и энтропия как свойства вещества.....	3
Калориметрия.....	5
Калорическое уравнение состояния.....	6
Энтальпия и теплоемкость при постоянном давлении.....	8
Термодинамические свойства чистого вещества.....	9
Что такое энтропия?.....	11
Список литературы.....	13

Введение

При рассмотрении связи математических уравнений теории физики с миром Бас ван Фраассен ввел проблему координации [1]. В предыдущей работе [2] этот вопрос разбирался на примере температуры, а в настоящей статье рассмотрение распространено на энтропию в классической термодинамике (ниже просто термодинамика). В случае энтропии проблема координации представляет собой обсуждение двух связанных между собой вопросов:

- Что можно считать измерением энтропии?
- Что такое энтропия?

Для простоты рассмотрение ограничено чистым веществом, но даже в этом случае все становится существенно более сложным по сравнению с температурой. Основное отличие в том, что энтропия принадлежит формализму классической термодинамики и решение проблемы координации для энтропии невозможно без одновременного решения проблемы координации для других термодинамических свойств, таких как теплоемкость, внутренняя энергия, энтальпия и энергия Гиббса. В рассмотрении предполагается, что физические величины давление, объем и температура уже определены, а также, что известно термическое уравнение состояния вещества $f(V, p, T) = 0$ (см. [2]). Также предполагается, что масса вещества остается постоянной и все уравнения приведены для заданного количества вещества, например, для одного моля.

На рисунке 1 приведена часть таблицы термодинамических свойств графита из справочника 'Термодинамические свойства индивидуальных веществ' [3]. Численные значения термодинамических свойств, включая энтропию, получены из результатов проведенных экспериментов; таким образом, понимание процесса построения этой таблицы является решением проблемы координации. Теория термодинамики отвечает на вопрос, что такое энтропия и другие термодинамические свойства, и позволяет создать концептуальные модели идеальных экспериментов, на основе которых проводятся измерения, необходимые для построения таблицы термодинамических свойств вещества. Как всегда, к этому добавляется выбор шкалы измерения - определенные соглашения по поводу используемой размерности физических величин.

Рис. 1.

Класс точности IV – C		УГЛЕРОД С (к, графит; ж)				
$K^{\circ}(T) = p$ (С)			$\Delta_f H^{\circ}(0) = 711.185 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$			
T	$C_p^{\circ}(T)$	$\Phi^{\circ}(T)$	$S^{\circ}(T)$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$\lg K^{\circ}(T)$	T
К	Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹			кДж · моль ⁻¹		К
100	1.660	.342	.952	.061	-365.6878	100
200	4.940	1.155	3.090	.387	-179.1549	200
298.15	8.536	2.218	5.740	1.050	-117.6033	298.15
300	8.619	2.240	5.793	1.066	-116.8290	300
400	12.179	3.501	8.798	2.119	-85.6111	400
500	14.669	4.862	11.797	3.467	-66.8570	500
600	16.617	6.258	14.650	5.035	-54.3433	600
700	18.212	7.650	17.335	6.779	-45.3996	700
800	19.543	9.020	19.856	8.669	-38.6893	800
900	20.659	10.357	22.224	10.680	-33.4693	900
1000	21.590	11.656	24.451	12.794	-29.2932	1000

Часть таблицы термодинамических свойств графита из [3]

Мы начнем с рассмотрения концептуальной модели для первого и второго законов термодинамики, которые являются определениями двух физических величин, внутренней энергии и энтропии. Эта модель будет преобразована в концептуальную модель идеального эксперимента в калориметрии; при этом будет введена теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении. Реальные калориметрические эксперименты проводятся при постоянном давлении, поэтому для удобства вводится новое термодинамическое

свойство, энтальпия. В таблице выше приведены энтальпии вещества, поскольку внутренняя энергия в практических расчетах практически не используется. Математические преобразования первого и второго закона открывают путь для получения из результатов проведенных экспериментов термодинамических свойств в таблице, включая энтропию. Будет рассмотрена энергия Гиббса, поскольку ее использование позволяет предложить оптимальное проведение совместной обработки экспериментальных данных разнородных термодинамических экспериментов. В заключение будет рассмотрено, что такое энтропия в термодинамике.

Внутренняя энергия и энтропия как свойства вещества

Для обсуждения концептуальной модели хорошо подходит рисунок из книги Сади Карно [4]. На нем изображен цилиндр с поршнем, внутри которого находится исследуемое вещество. Предполагается, что цилиндр и поршень обладают идеальными термическими свойствами, а также не происходит их деформации. В результате считается, что их свойства не влияют на взаимодействие вещества с внешней средой. Поршень задает внешнее давление, а два других тела А и В внизу рисунка используются для теплообмена, то есть, для задания температуры. Когда цилиндр не касается ни одного из этих тел, теплообмен исключен, а при подсоединении цилиндра к одному из этих тел происходит теплообмен.

Термодинамика, как и механика сплошных сред, основана на введении свойств вещества, которые должны быть определены для каждого вещества при проведении соответствующих экспериментов. Теория термодинамики задает существующие термодинамические свойства, а также предлагает связь этих свойств с реальными экспериментами. Особенностью термодинамики является тесная взаимосвязь термодинамических свойств и это накладывает требования к обработке результатов разнородных экспериментов - необходимо точное выполнение всех математических соотношений между разными термодинамическими свойствами.

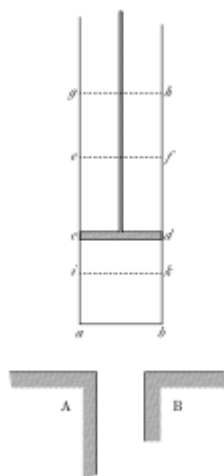


Рис. 2. Рисунок из книги Сади Карно [4] для обсуждения концептуальных моделей.

Законы термодинамики относятся к изменению состояния постоянной массы вещества, находящегося под поршнем. Состояние характеризуется температурой и давлением при отсутствии градиентов - температура и давление однородны внутри всего объема вещества. Изменение состояния вызывается изменением внешних условий, например, скачкообразное изменение внешнего давления над поршнем или подключение вещества к одному из источников теплоты. После этого начинается самопроизвольный процесс, который заканчивается установлением нового состояния с другими однородными значениями температуры и давления внутри вещества.

Термодинамика возникла при идеализации процессов механики сплошных сред и поэтому в термодинамике реальные самопроизвольные процессы называются неравновес-

ными или необратимыми, в них в веществе возникают градиенты температуры и давления. В ходе идеализации вводится представление об обратимом процессе, в котором нет времени и в котором вещество все время находится в однородном состоянии без градиентов температуры и давления.

Изменения состояния в необратимом или обратимом процессе сопровождается совершением механической работы и передачей количества теплоты. Работа и теплота не относятся к состоянию вещества, поскольку они не являются функциями состояния. Их дифференциалы называются неполными, поскольку им нельзя сопоставить функцию, соответствующую свойству вещества; интегралы от дифференциалов теплоты и работы зависят от пути интегрирования, а интеграл по замкнутому контуру не равен нулю.

Термодинамические свойства вещества являются функциями состояния, их изменение не зависит от пути процесса, а также от того, был ли процесс необратимым или обратимым. Это обстоятельство является ключевым при рассмотрении термодинамики. Концептуальные модели с использованием обратимых процессов требуются для определения термодинамических величин, но их невозможно непосредственно использовать для формирования идеальных экспериментов, поскольку все реальные измерения связаны с протеканием необратимых процессов. Использование свойства функции состояния позволяет преобразовать концептуальные модели на базе обратимых процессов в концептуальные модели идеального эксперимента с использованием необратимых процессов. Это обеспечивает связь с проведением реальных измерений.

Первый закон термодинамики связывает изменение внутренней энергии (U) с теплотой (Q) и работой расширения ($p_{\text{ex}}dV$, p_{ex} - внешнее давление над поршнем, V - объем вещества) (см. например, [5, 6]):

$$dU = dQ - p_{\text{ex}}dV$$

В общем случае работа вычисляется через внешнее давление на поршне, поскольку в необратимом процессе внутри вещества возникает поле давлений. Запись выше позволяет корректно вычислить работу, совершенную рабочим телом в необратимом процессе. Уравнение выше является определением внутренней энергии, то есть, оно формально отвечает на вопрос, что такое внутренняя энергия в термодинамике.

Энтропия связана с теплотой по второму закону термодинамики (см. например, [5, 6]):

$$\text{Обратимый процесс} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\text{Необратимый процесс} \quad dS > \frac{dQ}{T_{\text{ex}}}$$

Приведенные уравнения выше являются определением энтропии и в этом смысле уравнения содержат ответ на вопрос, что такое энтропия; это будет рассмотрено в последнем разделе.

Итак, первый и второй законы вводят функции состояния, внутреннюю энергию и энтропию, на основе теплоты и работы, которые сами по себе не являются функциями состояния. Это означает появление новых уравнений состояния вещества, аналогичных термическому уравнению состояния $p(T, V)$ - уравнение состояния для внутренней энергии $U(T, V)$ и энтропии $S(T, V)$. Проблема координации для внутренней энергии и энтропии сводится к рассмотрению пути построения этих уравнений на базе проведенных экспериментов. Более точно, следует сказать, что теория задает какие эксперименты подходят для определения термодинамических свойств.

Как уже говорилось, обратимый процесс является идеализацией. Это потребовалось для рассмотрения идеального цикла Карно и для получения приведенных уравнений первого и второго закона в дифференциальной форме. Понятие обратимого процесса достаточно нетривиально и его обсуждение не прекращается до настоящего времени, - см. например, правильное рассмотрение в статьях 2018 года [7, 8] и неправильную интерпретацию в статье 2016 года [9] (обсуждение этой статьи в [10]). В любом случае, определение энтропии не

может быть использовано для построения концептуальной модели идеального эксперимента, поскольку обратимый процесс в реальности провести нельзя. Это, однако, не означает, что энтропию нельзя связать с экспериментами - для перехода к экспериментам потребуются преобразования приведенных выражений.

Подстановка неравенства из второго закона в первый приводит к основному неравенству термодинамики:

$$dU < T_{\text{ex}}dS - p_{\text{ex}}dV$$

В неравенстве используются температура и давление, задаваемые внешними условиями. Тем самым неравенство рассматривает в том числе состояние вещества с градиентами температуры и давления. Неравенство задает критерий самопроизвольного процесса и критерий равновесия при заданных внешних условиях. В этой статье неравенство не используется, поскольку установление конечного состояния необратимого процесса рассматривается как неотъемлемое свойство проводимых реальных экспериментов. Я вернусь к основному неравенству в конце статьи при обсуждении вопроса, что такое энтропия.

Подстановка равенства из второго закона в первый дает основное уравнение термодинамики:

$$dU = TdS - pdV$$

Теперь измерение состояния вещества характеризуется только функциями состояния. Формально основное уравнение относится к состоянию вещества с однородными температурой и давлением внутри вещества без возникновения градиентов. Интегралы с использованием основного уравнения в принципе могут классифицироваться как обратимые процессы, но теперь, результаты вычислений изменения функций состояния таким путем будут такими же для всех процессов, включая необратимые.

Простой пример — если мы знаем величину двух объемов в двух состояниях, то изменением объема будет разница этих величин, независимо от того, каким образом произошел процесс. Та же логика применяется для всех термодинамических свойств — внутренней энергии, энтропии, энтальпии, и энергии Гиббса; в этом заключается основной смысл понятия функция состояния, введенных первым и вторым законом термодинамики.

Например, энтропия в обеих частях второго закона (равенство и неравенство) имеет одно и то же значение — это свойство вещества, то есть, это функция состояния. В этом отличие энтропии от теплоты в правой части уравнения, поскольку теплота не есть свойство вещества. Тем самым знак неравенства во второй части относится не к энтропии, а к теплоте. Изменение энтропии от состояния 1 до состояния 2 является одним и тем же для обратимых и необратимых процессов при условии, что начальные и конечные состояния в обоих процессах совпадают. Переход к основному уравнению состояния открывает путь к связи энтропии с экспериментально измеряемыми величинами.

Калориметрия

Калориметрические эксперименты играют ключевую роль в последующем рассмотрении и в этом разделе дается упрощенное введение в калориметрию. Представление о теплоте появилось в опытах по смешению горячих и холодных веществ. Так, Георг Рихман в Санкт-Петербургской академии опубликовал правило для смешения горячих и холодных количеств воды в 1750 году:

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$$

где m_1 и m_2 обозначают массы смешиваемых частей воды, а t_1 и t_2 — их начальные температуры. Понятие теплоты появилось позже в работах Джозефа Блэка. Было установлено, что правило Рихмана не работает при смешении горячей воды и холодной ртути. Для получения

правильных результатов потребовалось введения удельной теплоемкости вещества и модификации правила следующим образом:

$$t = \frac{m_1 C_1 t_1 + m_2 C_2 t_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}$$

В уравнение дополнительно введены удельные теплоемкости C_1 и C_2 . В случае смешения воды они одинаковы и в этом случае получается правило Рихмана, в случае смешения ртути и воды они разные и без их использования невозможно описать наблюдаемые результаты. Разные значения теплоемкостей отражают факт, что разным веществам при смешении до достижения теплового равновесия требуется разное количество теплоты.

Для практического использования уравнения выше была введена единица теплоты. Одна калория определялась как теплота, необходимая для нагревания одного грамма воды на один градус по Цельсию; таким образом удельная теплоемкость воды получилась равной единице. Принятая теплоемкость воды давала возможность для определения теплоемкостей других тел. Таким образом, уравнение выше стало основой для введения количественной шкалы количества теплоты.

Параллельно проводились опыты по смешению горячей воды и льда, находящегося при 0°C . Конечная температура отличалась от таковой по правилу Рихмана, то есть, от результатов смешения горячей воды и холодной воды при 0°C . Таким образом, была введена скрытая теплота плавления льда, которая требуется для плавления льда при постоянной температуре 0°C . На этой основе Антуан Лавуазье и Пьер-Симон Лаплас предложили более универсальную конструкцию калориметра в 1780 году (ледяной калориметр), который активно использовался для измерения количества теплоты в первой половине 19-го века.

Идеальный измерительный прибор, соответствующий ледяному калориметру, представляет собой лед при температуре плавления льда, 0°C , внутри которого происходит процесс охлаждения вещества от исходной температуры до 0°C . Количество теплоты равно удельной теплоте плавления льда умноженной на массы образовавшейся воды. Другой вариант — протекание реакции сгорания в сосуде внутри льда. В этом случае из массы образовавшейся воды получается теплота сгорания реакции. Есть много технических сложностей, в силу которых точность ледяного калориметра невелика и поэтому он перестал использоваться. Однако понимания калориметрии на уровне ледяного калориметра уже дает неплохое представление о калориметрии.

Идеи в основе современных калориметров близки к калориметрии смешения, рассмотренной выше. Отличие заключается во введении разнообразных поправок на теплообмен с окружающей средой, который невозможно устранить полностью, учете зависимости теплоемкости от температуры и, конечно, в переходе на использование единиц энергии ($1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}$).

Калорическое уравнение состояния

Как уже говорилось, теплота не является функцией состояния и поэтому необходимо связать результаты калориметрических экспериментов с изменениями функции состояния. В этом разделе это будет сделано для внутренней энергии и одновременно рассмотрено построение функции $U(T, V)$. После того как теплоте было отказано в статусе свойства вещества, эту функцию стали называть калорическим уравнением состояния.

При постоянном объеме не происходит работы расширения и поэтому измеряемое количество теплоты при постоянном объеме (Q_v) равно изменению внутренней энергии:

$$dQ_v = dU \Rightarrow Q_v = \Delta U$$

Второе уравнение показывает связь результата эксперимента в калориметрии при постоянном объеме с изменением внутренней энергии вещества. Это уравнение справедливо для необратимого процесса, то есть, оно относится к проведению реального эксперимента.

Например, на рисунке Карно следует представить подключение цилиндра с веществом в определенном состоянии при фиксированном положении поршня (постоянный объем) к источнику теплоты. Количество переданной теплоты при достижении нового равновесного состояния будет равно изменению внутренней энергии вещества. В данном случае концептуальная модель превращается в модель идеального эксперимента, который служит основой для проведения реальных экспериментов.

Отсюда следует определение теплоемкости при постоянном объеме как производной внутренней энергии:

$$C_v = (\partial Q / \partial T)_v = (\partial U / \partial T)_v$$

Теплоемкость при постоянном объеме является функцией состояния, то есть, свойством вещества. Как обычно, производную можно считать постоянной только в небольшом интервале температур, в общем случае теплоемкость при постоянном объеме остается функцией температуры и объема.

Теперь можно формально записать дифференциал для калорического уравнения состояния при использовании двух производных:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Первая производная есть теплоемкость при постоянном объеме (связь с калориметрией), а для определения зависимости внутренней энергии от объема при постоянной температуре требовались специальные усилия. В истории физики 19-го века опыты Гей-Люссака и Джоуля с газами позволили заключить, что для газов эта производная равна нулю. Правда, потом при повышении точности измерений оказалось, что вывод справедлив лишь для уравнения состояния идеального газа, а для реальных газов дело обстоит более сложным образом (опыты Джоуля-Томсона).

В то же время второй закон термодинамики, то есть, введение в рассмотрение функции состояния $S(T, V)$, не только не требует новых экспериментов, но даже позволяет выразить вторую производную внутренней энергии через термическое уравнение состояния. Формально функция $S(T, V)$ приводит к появлению двух новых производных:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Однако подстановка этого уравнения в основное уравнение термодинамики $dU = TdS - pdV$ дает связь этих производных с производными внутренней энергии по температуре и объему:

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV$$

В классической термодинамике также доказывается соотношение Максвелла (см. например [6]), которое выражает производную энтропии по объему через термическое уравнение состояния:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Все вместе приводит к следующим выражениям для внутренней энергии $U(T, V)$ и энтропии $S(T, V)$:

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dV$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

Таким образом, для определения внутренней энергии и энтропии чистого вещества достаточно данных по теплоемкости при постоянном объеме и термического уравнения состояния. Калориметрические эксперименты и изучение термического уравнения состояния (относительный коэффициент давления) ведут одновременно к построению функций внутренней энергии и энтропии. Оба уравнения являются совместным решением проблемы координации для внутренней энергии и энтропии, поскольку входящие в них величины связаны с идеальными экспериментами, которые служат основой для проведения реальных измерений. При этом эти уравнения появляются при совместном рассмотрении энтропии и внутренней энергии, то есть, проблему координации этих величин нельзя отделить друг от друга.

Уравнения наглядно показывают, что построение внутренней энергии и энтропии следует из одинаковых экспериментов. Конечно, эти уравнения нельзя рассматривать как определения внутренней энергии и энтропии. Определениями являются первый и второй закон, а эти уравнения являются следствиями, которые приводят к связи с экспериментами. Интегрирование уравнений на основе доступных измерений приводит к искомым функциям $U(T, V)$ и энтропии $S(T, V)$. Интегрирование дает результаты, которые соответствуют протеканию любых процессов, как обратимых, так и необратимых, поскольку подынтегральное выражение содержит только функции состояния. В случае энтропии это является ответом на вопрос, каким образом второй закон позволяет из экспериментальных данных для реальных, необратимых процессов построить функцию энтропии.

Энтальпия и теплоемкость при постоянном давлении

Реальные калориметрические эксперименты проводятся при постоянном давлении; рассмотрение в предыдущем разделе интересно с теоретической точки зрения, но использование приведенных уравнений на практике крайне затруднено. Требуется переход к новым независимым переменным и преобразование Лежандра позволяет достичь желаемой цели:

$$H = U + pV$$

Приведенное уравнение является формальным определением энтальпии. В отличие от внутренней энергии и энтропии, которые вводятся законами термодинамики, введение энтальпии является эквивалентным преобразованием, которое вводится для удобства.

Введение новых термодинамических функций в классической термодинамике при использовании выражения 'для удобства' вызывает определенный когнитивный диссонанс, но это дает хороший повод для размышления об отношении математики в теории физике к миру. Например, возникает вопрос, существует ли энтальпия. Формальный ответ - если у вещества есть функции состояния внутренняя энергия, давление и объем, то у него также есть свойство, которое выражается как энтальпия $H = U + pV$. Выражение 'для удобства' связано с существованием в математике возможности эквивалентного преобразования исходных выражений к виду, который более удобно использовать на практике. Это, конечно, поднимает непростые вопросы для метафизиков, которые озабочены устройством мира — существует ли энтальпия на самом деле. Но это не вызывает проблем при решении практических задач.

Взятие дифференциала от определения энтальпии и использование выражения для внутренней энергии из первого закона приводит к связи энтальпии с теплотой

$$dH = dQ + Vdp$$

а также к новому основному уравнению термодинамики

$$dH = TdS + Vdp$$

Произошла замена переменных, в дифференциальных уравнениях для энтальпии давление является независимой переменной, а объем стал производной. Таким образом,

количество теплоты в калориметрическом эксперименте при постоянном давлении равно изменению энтальпии вещества:

$$dQ_p = dH \Rightarrow Q_p = \Delta H$$

Можно сказать, что энтальпия отличается от внутренней энергии работой расширения, но такое утверждение относится только к процессам при постоянном давлении. В любом случае энтальпия оказывается функцией состояния, которую удобно использовать при обработке данных калориметрических экспериментов и которая связана с теплоемкостью при постоянном давлении:

$$C_p = (\partial Q / \partial T)_p = (\partial H / \partial T)_p$$

В принципе возможно использовать результаты этих экспериментов для расчета изменения внутренней энергии, поскольку существует связь между теплоемкостями при постоянном объеме и постоянном давлении. Однако, это потребовало бы использование термического уравнения состояния, а использование энтальпии позволяет отделить обработку результатов калориметрии при постоянном давлении от экспериментов по изучению термического уравнения состояния. Более того, многие расчеты проводятся при использовании независимых переменных давление и температура и для них удобнее использовать энтальпию. Как следствие, в таблице термодинамических свойств приводится энтальпия, а не внутренняя энергия. Если требуется, то внутреннюю энергию рассчитывается как $U = H - pV$.

Существуют аналогичные выкладки для функций $H(T, p)$ и энтропии $S(T, p)$ и я приведу только конечные выражения, которые используются при построении таблиц термодинамических свойств:

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Термодинамические свойства чистого вещества

Приведенные уравнения для дифференциалов энтропии $dS(T, p)$ и энтальпии $dH(T, p)$ подчеркивают возможность отделения калориметрических экспериментов от таковых с термическим уравнением состояния. Как следствие, в таблицах термодинамических свойств даются свойства веществ как функции температуры в стандартном состоянии при выбранном стандартном давлении $H(T, p^\circ)$ и $S(T, p^\circ)$, где p° согласно последним рекомендациям ИЮПАК равно одному бару (p° в справочнике [3] было равно одной атмосфере). Стандартное состояние твердых и жидких веществ соответствует реальному состоянию этих веществ при стандартном давлении, в то время как стандартное состояние газов - идеализированному состоянию (см. например, [6]).

Таким образом, слагаемое с dp выпадает из рассмотрения и остается только интеграл по температуре:

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = \int_0^T C_p^\circ dT$$

$$S^\circ(T) = \int_0^T \frac{C_p^\circ}{T} dT$$

Отличие энтропии от энтальпии в приведенных интегралах связано с третьим законом термодинамики, согласно которому энтропии всех веществ при абсолютном нуле одинаковы, поэтому можно использовать соглашение о равенстве этой энтропии нулю: $S^\circ(0 \text{ K}) = 0$.

Таким образом, из экспериментальных теплоемкостей можно получить абсолютную энтропии, в то время как для энтальпии (также для внутренней энергии) речь идет только об изменении. Это обстоятельство приводит к необходимости дополнительных экспериментов по определению энтальпий образования (см. например, [6]).

В термодинамике важную роль играет энергия Гиббса, которая представляет собой двойное преобразование Лежандра:

$$G = U + pV - TS$$

Как определение энтальпии, определение энергии Гиббса чисто математическое, энергия Гиббса появляется для более удобного решения практических задач.

Энергия Гиббса системы используется как критерий самопроизвольности процесса и критерий равновесия при постоянных температуре и давлении. Использование температуры и давления в качестве контролируемых внешних условий хорошо подходит к проведению многих экспериментов и поэтому энергия Гиббса является составной частью термодинамических таблиц. При рассмотрении свойств вещества важное свойство энергии Гиббса заключается в том, что она представляет характеристическую функцию. Это означает, что из функции $G(T, p)$ чистого вещества можно определить все остальные термодинамические свойства путем взятия производных, например

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$H = - T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

Это обстоятельство используется при совместной обработке разнородных экспериментов. В моем рассмотрении присутствовала только калориметрия и термическое уравнения состояния, но существуют другие эксперименты, которые связаны с термодинамическими свойствами вещества. Экспериментальные измерения содержат ошибки измерения, как ошибки воспроизводимости, так и систематические ошибки. Поэтому наиболее оптимальная процедура обработки всех доступных экспериментальных данных следующая. В выражение энергии Гиббса вещества вводятся неизвестные параметры, а затем все первичные разнородные экспериментальные данные выражаются через эти параметры. Такой путь приводит к оптимальному решению при совместной обработке разнородных данных. В качестве примера приведу статью по поиску неизвестных параметров в энергии Гиббса $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ [11].

В современных термодинамических базах данных в компьютерном представлении хранится только выражение энергии Гиббса, а все остальные термодинамические свойства находятся как производные этой функции. В этой связи полезно еще раз вернуться к рассмотрению других возможностей. Так, функции $U(S, V)$ и $H(S, p)$ также являются характеристическими. С этой точки зрения представления термодинамических свойств вещества в виде функций $U(S, V)$, $H(S, p)$ или $G(T, p)$ математически эквивалентны: для любой функции производные дают все остальные термодинамические свойства.

Разница заключается в независимых переменных - при решении задач в термодинамике требуются термодинамические свойства при заданных температуре и давлении. В случае энергии Гиббса вычисления следуют непосредственно, а в случае внутренней энергии и энтальпии вначале требуется решить внутреннюю математическую задачу для нахождения необходимых значений независимых переменных, которые соответствуют заданным температуре и давлению. В результате использование энергии Гиббса на практике связано с

выбором удобных независимых переменных, которые хорошо подходят для решения практических задач.

Что такое энтропия?

Второй закон термодинамики содержит две части и поэтому рассмотрение вопроса, что такое энтропия, содержит два этапа. Первый этап связан с энтропией как свойством вещества, изменение которого не зависит от пути перехода из одного состояния вещества в другое, в том числе для обратимых и необратимых процессов. Проведенное рассмотрение энтропии выше соответствует этому уровню рассмотрения. Был рассмотрен процесс появления численных значений энтропии в термодинамических таблицах и была раскрыта связь между математическими уравнениями термодинамики и проводимыми экспериментальными измерениями.

Перечислю отличия функции состояния энтропии $S(T, p)$ от термического уравнения состояния $V(T, p)$. Во-первых, необходима операции интегрирования для получения функции энтропии; в этом смысле энтропию, впрочем, как и внутреннюю энергию, энтальпию и энергию Гиббса, можно назвать интегральным свойством. Во-вторых, концептуальную модель, связанную с определением энтропии, нельзя непосредственно использовать при организации измерений необходимых величин и требуется преобразование к другим концептуальным моделям с использованием формализма термодинамики. В-третьих, энтропия неразрывно связана с другими термодинамическими свойствами; построение функции энтропии оказывается возможным по сути дела только при одновременном построении всех термодинамических величин.

Второй этап связан со второй частью второго закона - неравенством Клаузиуса, но в этом случае первый этап служит пререквизитом рассмотрения второго этапа. В данном случае следует начать со связи между энтропией вещества и энтропией системы, поскольку неравенство Клаузиуса требует рассмотрения неравновесных состояний. Трагикомедия термодинамики (использовано выражение Трусделла [12], но в другом смысле) состоит в том, что в учебниках термодинамики в одном месте приводится неравенство Клаузиуса и примеры его использования, а в другом утверждается, что в термодинамике возможно только рассмотрение равновесных системы. Этот вопрос разбирался в статье Г. Ф. Воронина [13] на примере в целом неплохого учебника [14], в котором в разных местах можно увидеть противоречивые утверждения.

Я кратко рассмотрю этот вопрос на примере изолированной системы, в которой неравенство Клаузиуса сводится к принципу возрастания энтропии и это используется как еще один ответ на вопрос, что такое энтропия:

$$(dS)_{U,V} > 0$$

Подстрочные индексы U и V указывают, что внутренняя энергия и объем изолированной системы остаются постоянными. Предположим, что определено состояние глобального равновесного в изолированной системе, для которого энтропия максимально. Возникает вопрос, можно ли придать смысл такому утверждению, если термодинамика не позволяет рассмотрение энтропии неравновесных состояний.

Термодинамика появилась одновременно с развитием механики сплошных сред, уравнения которой содержат время в явном виде. При этом уравнения механики сплошных сред асимметричны относительно времени, они предсказывают установление равновесного состояния в изолированной системе даже без введения энтропии в явном виде. Термодинамика не содержит времени в явном виде, поскольку в ходе идеализации при построении идеального цикла Карно в обратимых процессах время исчезло.

Клиффорд Трусделл называл трагикомедией термодинамики [12] отсутствие интеграции термодинамики и механики сплошных сред. Его идеалом являлось создание варианта неравновесной термодинамики [15], в котором неравенство Клаузиуса

принадлежало неравновесной термодинамике, и оно исключалось из классической термодинамики [16]. Такой подход, возможно, был бы неплохим решением, однако рациональная термодинамика, предложенная Труделлом, не удалась и развитие неравновесной термодинамики продолжается [17]. Это хорошо показывает правильность сложившегося решения в 19-м веке по созданию отдельного формализма термодинамики.

Критика термодинамики Труделлом получила неожиданное развитие в работах [18, 19], в которых, однако, было отвергнуто не только неравенство Клаузиуса, но и неравновесная термодинамика в целом. Критика этих работ проведена в [20] и ниже идут основные моменты рассмотрения неравновесных состояний в термодинамике.

Рассмотрение термодинамических свойств системы, включая энтропию, в неравновесном состоянии возможно при введении отличия между локальным и глобальным равновесием. Рассматриваемая система разбивается на подсистемы, каждая из которых находится в состоянии локального равновесия, в котором возможно использование термодинамических свойств вещества. При этом подсистемы могут обмениваться энергией между собой и поэтому глобальное равновесие отсутствует. Энтропия системы находится как сумма энтропий всех подсистем, то есть, как сумма свойств веществ во всех подсистемах. При необходимости возможен переход к рассмотрению градиентов температуры и давления при разбиении системы на бесконечно большое число бесконечно малых подсистем.

Таким образом, термодинамика в состоянии работать с неравновесными состояниями механики сплошных сред, а неравенство Клаузиуса без времени совместимо с уравнениями механики сплошных сред, которые содержат время в явном виде. Неравенство Клаузиуса отражает асимметрию уравнений механики сплошных сред во времени, стрела времени переносится из механики сплошных сред в термодинамику (см. обсуждение в [20]).

Такое рассмотрение дает еще один ответ, что такое энтропия. Энтропия изолированной системы используется как критерий самопроизвольности процесса и критерий достижения равновесия для изолированной системы (энтропия максимальна). Правда, термодинамика не содержит времени, поэтому из рассмотрения неравенства Клаузиуса ничего нельзя сказать о скорости перехода от состояния с более низкой энтропии в состояние с более высокой энтропией. Для определения пути и скорости перехода требуются уравнения механики сплошных сред.

Важно не забывать, что возрастание энтропии в самопроизвольном процессе относится только к изолированной системе. В случае других внешних условий требуется переход к другим критериям, которые получаются из неравенства Клаузиуса путем преобразований. Например, при постоянном внешнем давлении и температуре как критерий самопроизвольности процесса используется энергии Гиббса системы, которая стремится к минимуму. Энтропия входит как составная часть в энергию Гиббса, но в данном случае нельзя говорить о возрастании энтропии.

В заключение еще раз отмечу тесную связь всех термодинамических величин в формализме термодинамике. Любая попытка связать энтропию с информацией или незнанием автоматически свяжет с информацией или незнанием все термодинамические величины.

Список литературы

1. Bas C. van Fraassen, *Scientific Representation: Paradoxes of Perspective*, 2008. Part II: *Windows, Engines, and Measurement*.
2. Е. Б. Рудный, *Проблема координации: Температура как физическая величина*, 2025, PREPRINTS.RU. [doi:10.24108/preprints-3113833](https://doi.org/10.24108/preprints-3113833)
3. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Справочное издание в четырех томах, третье издание, 1978 - 1982.
4. Сади Карно, *Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу* (1824), в кн. *Второе начало термодинамики*, 1934.
5. Анри Пуанкаре, *Термодинамика*, 2005. H. Poincaré, *Termodinamique*, 1908, первое издание - 1892 г.
6. П. Эткинс, Дж. де Паула, *Физическая химия*, т. 1. *Равновесная термодинамика*, 2007.
7. H. S. Leff and C. E. Mungan. *Isothermal heating: purist and utilitarian views*. *European Journal of Physics* 39, no. 4 (2018): 045103.
8. H. S. Leff, *Reversible and irreversible heat engine and refrigerator cycles*. *American Journal of Physics* 86, no. 5 (2018): 344-353.
9. J. D. Norton, *The impossible process: Thermodynamic reversibility*. *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in Hist. and Philosophy of Modern Physics* 55 (2016): 43-61.
10. Е. Б. Рудный, *Обратимые процессы в классической термодинамике*, 2025, PREPRINTS.RU. [doi:10.24108/preprints-3113916](https://doi.org/10.24108/preprints-3113916)
11. E. B. Rudnyi, V. V. Kuzmenko, G. V. Voronin. *Simultaneous assessment of the $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6+z$ thermodynamics under the linear error model*. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, v. 27, N 5, p. 855-888.
12. Clifford Truesdell. *The tragicomical history of thermodynamics, 1822–1854*. 1980.
13. Г. Ф. Воронин, *Заметки о качестве учебников по термодинамике*, *Вестник Московского Университета. Химия* 1997, том 38, N 2, с. 138-144.
14. И. П. Базаров, *Термодинамика*, 1991.
15. C. Truesdell, *Rational Thermodynamics*. 1969.
16. Clifford A. Truesdell and Subramanyam Bharatha. *The concepts and logic of classical thermodynamics as a theory of heat engines: rigorously constructed upon the foundation laid by S. Carnot and F. Reech*, 1977.
17. Ingo Müller, Wolf Weiss. *Thermodynamics of irreversible processes—past and present*. *The European Physical Journal H* 37, no. 2 (2012): 139-236.
18. Jos Uffink, *Bluff your way in the second law of thermodynamics*. *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 32, no. 3 (2001): 305-394.
19. Harvey R. Brown, Jos Uffink. *The origins of time-asymmetry in thermodynamics: The minus first law*. *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 32, no. 4 (2001): 525-538.
20. Е. Б. Рудный, *Неравенство Клаузиуса в философии и истории физики*, 2025, PREPRINTS.RU. [doi:10.24108/preprints-3113884](https://doi.org/10.24108/preprints-3113884)