האנטרופיה כפונקצית מצב

בכתה הדגמנו כי עבור גז אידיאלי הנפח הוא פונקצית מצב. למעשה, ניתן להוכיח כי בהינתן שהאנרגיה הפנימית היא פונקצית מצב (כפי שנקבע אקסיומטית בחוק הראשון), כל המשתנים התרמודינמיים שהגדרנו, באופן כללי (לאו דווקא לגז אידיאלי), הם פונקציות מצב.

נוכיח לדוגמא שהאנטרופיה היא פונקצית מצב. לשם קיצור נניח כי מספרי המולים אינם משתנים, ומצב המערכת מתואר, אפוא, ע"י שני משתנים תרמודינמיים (למשל, S ו-V).

נתון כי

$$dU = TdS - pdV \tag{1}$$

הוא דיפרנציאל שלם. מכאן ש-

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{2}$$

אנו צריכים להוכיח כי dS גם הוא דיפרנציאל שלם. ממשוואה (1):

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \tag{3}$$

נטפל בנגזרת המעורבת של S:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \tag{4}$$

ונראה כי היא שווה לנגזרת המעורבת של S בסדר ההפוך.

מהנוסחא הכללית שפותחה בכתה להחלפת המשתנה המוחזק קבוע אנו מקבלים:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \frac{p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \tag{5}$$

כאשר בשוויון השני השמשנו במשוואה (3). עתה נציב את משוואה (2) ונקבל:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V + \frac{p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -T\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V - \frac{p}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right] = -T\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial S}\right)_V = \\ &= -T\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial U}\right)_V\end{aligned} \tag{6}$$

נציב תוצאה זו חזרה במשוואה (4):

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \tag{7}$$

כאשר השוויון השני נובע ממשוואה (3). הוכחנו, אפוא, את קיום קריטריון אוילר ל-S. מש"ל.