

ТЕРМОДИНАМИКА

А. А. Аковян

О втором начале термодинамики

§ 1. Цель исследования

Второе начало феноменологической термодинамики может быть разбито на два положения.

Первое из них состоит в утверждении

[1, А] Существуют функции состояния: термодинамическая* температура (θ) и энтропия (S).

Приращение энтропии в элементарном обратимом процессе

$$dS = \frac{DQ}{\theta},$$

где DQ — количество теплоты, подведенной системе в этом процессе.

[1, А] часто называют принципом существования энтропии.

Второе положение устанавливает особенности изменения энтропии в необратимых процессах и может быть выражено неравенством, которое мы назовем неравенством (α).

Давно уже отмечено существование в микромире фактов, противоречащих этому неравенству.

Как известно [2, 4], количество теплоты элементарного обратимого процесса

$$DQ = Cdt + \sum_i^k z_i dx_i, \quad (1.1)$$

поэтому [1, А] эквивалентно следующему утверждению:

[1, Б] DQ не является полным дифференциалом какой-нибудь функции состояния, но существуют интегрирующие множители выражения (1.1), превращающие DQ в полный дифференциал.

* Температура t , определяемая посредством произвольного, например, ртутного, термометра, называется эмпирической.

Эмпирическая температура T , определяемая на основании уравнения состояния идеальных газов

$$pv = nRT$$

называется абсолютной температурой.

Температура θ , о которой говорится в [1, А], называется термодинамической.
 θ — одинаковая для всех систем функция эмпирической температуры.

Один из этих множителей

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\theta} \\ \frac{DQ}{\theta} &= dS \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

и тогда

После исследования Каратеодори [1] об основах термодинамики, иногда (и все чаще) рассматривают обе части второго начала как вполне самостоятельные [2].

Тем не менее содержание второго начала обычно выводится из какого-нибудь *одного* постулата: Клаузиуса, Томсона, Каратеодори [3, 4, 5, 6, 1].

Хотя точный смысл неравенства (α) зависит от исходного постулата, однако оно при всех случаях приводит к заключению, что в необратимых адиабатных процессах энтропия увеличивается,

$$d_a S > 0$$

(индекс a означает „в необратимом адиабатном процессе“).

Между тем давно отмечены в микромире такие необратимые адиабатные процессы, при которых энтропия уменьшается [7].

Известны и другие случаи, когда из неравенства (α) выведены неправильные заключения.

Поэтому, при желании изменить содержание второго начала, сделав его применимым ко всем необратимым процессам, не следует исходить из указанных постулатов или из равноценных им — по широте содержания — негативных (т. е. запрещающих некоторые классы процессов) положений.

В настоящем исследовании показано, что принцип существования энтропии

1) может быть выведен без пользования каким бы то ни было негативным положением: достаточно только принять, что в каждой системе — как и в идеальном газе — выражению DQ присущ интегрирующий множитель, зависящий от эмпирической температуры;

2) приводит к таким заключениям о некоторых необратимых процессах, которые не противоречат известным в настоящее время фактам.

§ 2. Первое начало, его некоторые следствия

В настоящем исследовании роль первого начала очень существенна. Поэтому мы несколько остановимся на нем и рассмотрим некоторые из зависимостей, к которым оно приводит.

Заметим, что в §§ 2—6 все процессы предполагаются обратимыми, так что под словом процесс нужно подразумевать „обратимый процесс“.

Пусть U и dU — внутренняя энергия и ее приращение в элементарном изменении состояния системы, а DQ и DW_e — теплота и внешняя работа в процессе, которым осуществляется изменение состояния.

Согласно первому началу

$$dU = DQ + DW_e \quad (e - \text{exterior}). \quad (2.1)$$

Предположим $x_1, x_2, \dots, x_k$ — величины, при изменении которых на $dx_1, dx_2, \dots, dx_k$ совершается внешняя работа

$$DW_e = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_k dx_k = \sum_1^k X_v dx_v, \quad (2.2)$$

X_v — обобщенная сила, сопряженная с обобщенной координатой x_v .

Изотермическому изменению x_v на dx_v соответствует скрытая теплота

$$\left. \begin{aligned} \sigma_v dx_v \\ v = 1, 2, \dots, k \end{aligned} \right\}. \quad (2.3)$$

Кроме того, при постоянных $x_1, x_2, \dots, x_k$, для изменения температуры на dt необходимо количество теплоты Cdt , где $C \equiv C_x$ — теплоемкость системы при постоянных $x_1, x_2, \dots, x_k$.

Таким образом, теплота элементарного процесса, в течение которого температура и обобщенные координаты изменяются на $dt, dx_1, dx_2, \dots, dx_k$

$$DQ = Cdt + \sum_1^k \sigma_v dx_v. \quad (2.4)$$

Из (2.1), (2.2) и (2.4) имеем

$$dU = Cdt + \sum_1^k (X_v + \sigma_v) dx_v. \quad (2.5)$$

Отсюда вытекает, что

$$\left. \begin{aligned} U &= U(t, x_1, x_2, \dots, x_k) \\ \text{и в общем случае} \\ C &= C(t, x_1, x_2, \dots, x_k) \\ \sigma_v &= \sigma_v(t, x_1, x_2, \dots, x_k) \\ X_v &= X_v(t, x_1, x_2, \dots, x_k) \end{aligned} \right\}. \quad (2.6)$$

Из (2.5) получаются важные зависимости двух типов.

В самом деле, U — функция состояния и в (2.5) dU — полный дифференциал. По свойству последнего имеем*

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial x_i} &= \frac{\partial (X_i + \sigma_i)}{\partial t} \\ i &= 1, 2, \dots, k \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial (X_i + \sigma_i)}{\partial x_k} &= \frac{\partial (X_k + \sigma_k)}{\partial x_i} \\ i, k &= 1, 2, \dots, k; \quad i \neq k \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

(2.8) можно записать несколько иначе:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \sigma_k}{\partial x_i} &= \frac{\partial X_k}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_k} \\ i, k &= 1, 2, \dots, k; \quad i \neq k \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

§ 3 Примеры

Простыми называют однородные системы постоянного состава, подверженные только внешнему давлению p .

Здесь число обобщенных сил $k=1$; обобщенной координатой и сопряженной с ней силой являются

$$x_1 = v, \quad X_1 = -p \quad (v \text{ — объем системы}) \quad (3.1)$$

и внешняя работа

$$\left. \begin{aligned} DW_e &= -pdv \\ DQ &= Cdt + \sigma_1 dv \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

где $C = C_v$ — теплоемкость системы при постоянном объеме, а

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \left(\frac{DQ}{dv} \right)_t \\ dU &= C_v dt + (\sigma_1 - p) dv \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

Так как $k=1$, то зависимости (2.8) и (2.9) теряют смысл, а (2.7) принимает вид

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_t = \left(\frac{\partial (\sigma_1 - p)}{\partial t} \right)_v \quad (3.4)$$

Частным видом такой системы служит идеальный газ.

* Во всех общих зависимостях индексы при частных производных, указывающие на постоянство величин, опущены. Такими индексами снабжены частные производные при переходе к частным случаям.

Пусть n , T , p , v и c_v — число молей, абсолютная температура, давление, объем и молярная теплоемкость при $v = \text{const}$.

Тогда — по определению идеального газа —

$$pv = nRT, \quad (3.5)$$

$$c_p = c_v(t), \quad (3.6)$$

$$z_1 = \frac{1}{T} p, \quad (3.7)$$

$$C = nc_v \quad (3.8)$$

причем

$$n = \text{const}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial C}{\partial v}\right)_t = n \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t = 0.$$

По (3.1) и (3.7) $X_1 + z_1 = -p + p = 0$ и, следовательно, (3.4) принимает вид

$$0 = 0.$$

Нужно также иметь в виду, что в случае идеального газа по (3.4) и (3.6)

$$z_1 dv = p dv = nRT d \ln v$$

и

$$DQ = n(c_v dt + RT d \ln v). \quad (3.9)$$

Рассмотрим системы, в которых $k = 2$.

Пусть верхнее основание однородного металлического цилиндра закреплено, а к нижнему основанию приложены: растягивающая сила P , линия действия которой совпадает с геометрической осью цилиндра и пара сил, момент M которой параллелен оси цилиндра.

Теперь

$$X_1 = P, \quad X_2 = M,$$

$$x_1 = l, \quad x_2 = \varphi,$$

где l — длина цилиндра, а φ — угол поворота нижнего основания относительно верхнего.

Положив

$$z_1 = \left(\frac{DQ}{dl}\right)_{t, \varphi}, \quad z_2 = \left(\frac{DQ}{d\varphi}\right)_{t, l},$$

имеем

$$DW_e = Pdl + Md\varphi,$$

$$DQ = Cdt + z_1 dl + z_2 d\varphi,$$

$$dU = Cdt + (P + z_1) dl + (M + z_2) d\varphi,$$

и по (2.7)

$$\left(\frac{\partial C}{\partial l}\right)_{l, \varphi} = \left(\frac{\partial (P + \sigma_1)}{\partial t}\right)_{\varphi, l}, \quad \left(\frac{\partial C}{\partial \varphi}\right)_{l, l} = \left(\frac{\partial (M + \sigma_2)}{\partial t}\right)_{l, \varphi}.$$

Согласно (2.9)

$$\frac{\partial \sigma_1}{\partial \varphi} - \frac{\partial \sigma_2}{\partial l} = \frac{\partial M}{\partial l} - \frac{\partial P}{\partial \varphi}.$$

Для нас представляет интерес другая система, в которой $k = 2$.

Пусть A' и A'' — простые системы, объем, давление и температура которых соответственно равны

$$v', p', t'; \quad v'', p'', t''.$$

Назовем системой A совокупность систем A' и A'' , приведенных в термическое соприкосновение.

Вследствие термического соприкосновения, температуры t' и t'' становятся одинаковыми

$$t' = t'' = t, \quad (3.11)$$

так что система A — термически однородна.

Во всех других отношениях системы A' и A'' сохраняют полную независимость. В частности изменения dv' и dv'' их объемов независимы одно от другого и теплоемкости C' и C'' являются соответственно функциями состояния систем A' и A'' :

$$\left. \begin{aligned} C' &= C'(t, v'), & C'' &= C''(t, v'') \\ \text{т. е.} \quad \frac{\partial C'}{\partial v'} &= 0, & \frac{\partial C''}{\partial v''} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

Таким образом, в системе A

$$\left. \begin{aligned} DW_s &= -p'dv' - p''dv'' \\ DQ &= Cdt + \sigma'dv' + \sigma''dv'' \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

где

$$C = C' + C'', \quad \sigma' = \frac{DQ}{dv'}, \quad \sigma'' = \frac{DQ}{dv''}$$

и согласно (3.12)

$$\frac{\partial C}{\partial v'} = \frac{\partial C'}{\partial v'}, \quad \frac{\partial C}{\partial v''} = \frac{\partial C''}{\partial v''}. \quad (3.14)$$

На основании (2.7), (3.12) и (3.14) можем написать

$$\frac{\partial C}{\partial v'} = \frac{\partial C'}{\partial v'} = \frac{\partial (\sigma' - p')}{\partial t}, \quad \frac{\partial C}{\partial v''} = \frac{\partial C''}{\partial v''} = \frac{\partial (\sigma'' - p'')}{\partial t},$$

а (2.9) примет вид

$$\frac{d\sigma'}{dv''} - \frac{\partial \sigma''}{\partial v'} = - \left(\frac{\partial p''}{\partial v'} - \frac{\partial p'}{\partial v''} \right), \quad (3.15)$$

причем вследствие независимости состояний систем A' и A'' каждая из частных производных в (3.15) равна 0.

В частном случае, когда A' и A'' — идеальные газы

$$C' = n' c_v', \quad C'' = n'' c_v'', \quad c_v' = c_v'(t), \quad c_v'' = c_v''(t), \\ \sigma' = +p', \quad \sigma'' = +p'' \quad (3.16)$$

и выражению DQ в (3.13) может быть придан вид

$$DQ = n' (c_v' dt + RT d \ln v') + n'' (c_v'' dt + RT d \ln v'') \quad (3.17)$$

аналогичный (3.9).

§ 4. Примеры систем, в которых DQ имеет интегрирующий множитель

Согласно (3.6) в (3.9) c_v — функция температуры. Пользуясь этим, можно ввести функцию $\psi = \psi(t)$, удовлетворяющую условию

$$d\psi = \frac{c_v}{T} dt. \quad (4.1)$$

Тогда, разделив обе части (3.9) на T и имея в виду, что

$$n = \text{const},$$

получим

$$\frac{DQ}{T} = dn [\psi(t) + R \ln v]. \quad (4.2)$$

Правая часть (4.2) представляет дифференциал функции

$$n [\psi(t) + R \ln v]$$

и, следовательно, $\frac{DQ}{T}$ — полный дифференциал, а интегрирующим множителем ρ служит $\frac{1}{T}$.

К аналогичному результату приводит и (3.17):

$$\frac{DQ}{T} = dn' [\psi'(t) + R \ln v'] + dn'' [\psi''(t) + R \ln v''], \quad (4.3)$$

где

$$d\psi' = \frac{c_v'}{T} dt, \quad d\psi'' = \frac{c_v''}{T} dt.$$

Сравнивая (4.2) и (4.3) с (1.2), мы заключаем, что

а) в случаях идеального газа и термически однородной системы отделенных друг от друга идеальных газов выражению DQ присущ интегрирующий множитель $\rho = \frac{1}{T}$, а роль термодинамической температуры θ играет абсолютная газовая температура T .

б) энтропия S n молей идеального газа

$$S = n [\phi(t) + R \ln v].$$

В термически однородной системе отделенных друг от друга идеальных газов

$$dS = dS' + dS'',$$

где S , S' и S'' — энтропии систем A , A' , A'' .

Следует иметь в виду, что, если $\rho = \frac{1}{T}$ является интегрирующим множителем, то и $\rho = \frac{a}{T}$, где a — произвольная постоянная, также будет интегрирующим множителем.

Если бы газы A' и A'' не были приведены в термическое соприкосновение, то их температуры t' и t'' были бы различными и вместо (3.16) мы бы имели

$$DQ = n' (c'_v dt' + RT' d \ln v') + n'' (c''_v dt'' + RT'' d \ln v'')$$

или, введя функции $\phi'(t')$, $\phi''(t'')$,

$$DQ = T' dn' [\phi'(t') + R d \ln v'] + T'' dn'' [\phi''(t'') + R d \ln v''];$$

из этой зависимости нельзя получить (4.3), так как $T' \neq T''$.

Это пример, подтверждающий общее положение, что в термически неоднородных системах DQ не имеет интегрирующего множителя.

§ 5. Вывод положения [1, Б]

1°. Естественно допустить, что кроме рассмотренных только что систем могут существовать и другие системы, в которых выражению (1.1) для DQ присущ интегрирующий множитель $\rho = \rho(t)$, оказывающийся функцией только температуры.

Определим те дополнительные зависимости между c , τ , X , при которых это имеет место, и функцию $\rho = \rho(t)$.

Предположим, что выражению (1.1) в некоторой системе присущ интегрирующий множитель $\rho = \rho(t)$, тогда

$$\rho DQ = \rho C dt + \sum_1^k (\rho \tau_i) dx_i, \quad (5.1)$$

будет полным дифференциалом.

Вследствие этого коэффициенты ρc , $\rho \tau_i$ должны удовлетворять условиям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial (\rho C)}{\partial x_\nu} &= \frac{\partial (\rho z_\nu)}{\partial t} \\ \nu &= 1, 2, \dots, k \end{aligned} \right\} \quad (5.2)$$

и

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial (\rho z_\nu)}{\partial x_\lambda} &= \frac{\partial (\rho z_\lambda)}{\partial x_\nu} \\ \nu, \lambda &= 1, 2, \dots, k; \quad \nu \neq \lambda \end{aligned} \right\} \quad (5.3)$$

Так как $\rho = \rho(t)$, то, воспользовавшись (2.7), можно (5.2) записать так

$$\frac{d \ln \rho}{dt} = \frac{1}{z_\nu} \frac{\partial X_\nu}{\partial t} \quad (5.4)$$

или, придав индексу ν все значения от 1 до k ,

$$\frac{d \ln \rho}{dt} = \frac{1}{z_1} \frac{\partial X_1}{\partial t} = \frac{1}{z_2} \frac{\partial X_2}{\partial t} = \dots = \frac{1}{z_k} \frac{\partial X_k}{\partial t} \quad (5.5)$$

Таким же образом, вследствие того, что ρ не зависит от $X_1, X_2, \dots, X_k$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial x_\lambda} = \frac{\partial \rho}{\partial x_\nu} = 0$$

и (5.3) вместе с (2.9) приводят к зависимостям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial z_\nu}{\partial x_\lambda} &= \frac{\partial z_\lambda}{\partial x_\nu} \\ \frac{\partial X_\lambda}{\partial x_\nu} &= \frac{\partial X_\nu}{\partial x_\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (5.6)$$

Основными для нашей цели являются соотношения (5.5); (5.6) будут использованы позже, хотя (5.6) тоже легко приводят к выражению интегрирующего множителя.

2°. (5.5) означает, что во всякой системе, в которой выражению DQ присущ интегрирующий множитель $\rho = \rho(t)$, произведение

$$\frac{1}{z_\nu} \frac{\partial X_\nu}{\partial t}$$

должно быть одинаковой для всех значений индекса ν , функцией температуры.

Назвав эту функцию $\omega(t)$, имеем из (5.4)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln \rho}{dt} &= \frac{1}{z_\nu} \frac{\partial X_\nu}{\partial t} = \omega(t) \\ \nu &= 1, 2, \dots, k \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

Так, в случае цилиндра, к нижнему основанию которого приложены растягивающая сила P и пара с моментом, равным M (§ 3), произведения

$$\frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial P}{\partial t} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\sigma_2} \frac{\partial M}{\partial t}$$

должны быть одинаковы и равны функции $\omega(t)$.

В термически однородной системе A , образованной отделенными друг от друга идеальными газами A' и A'' , согласно (3.13) и (3.16)

$$\begin{aligned} X' &= -p', & X'' &= -p'', \\ \varepsilon' &= +p', & \varepsilon'' &= +p'', \end{aligned}$$

и поэтому (5.7) имеет вид

$$\frac{d \ln p}{dt} = -\frac{1}{p'} \left(\frac{\partial p'}{\partial t} \right)_{v'} = -\frac{1}{p''} \left(\frac{\partial p''}{\partial t} \right)_{v''}.$$

Но в идеальных газах A' и A''

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial t} \right)_{v'} = \frac{p'}{T}, \quad \left(\frac{\partial p''}{\partial t} \right)_{v''} = \frac{p''}{T}$$

и таким образом

$$\frac{d \ln p}{dt} = -\frac{1}{T}. \quad (5.8)$$

Мы пришли бы к (5.8), рассмотрев систему, состоящую из одного идеального газа.

Интегрируя (5.8), получаем

$$p = \frac{a}{T}, \quad (5.9)$$

где a — произвольная постоянная.

В § 4, на основании (4.2), мы установили, что, в случае идеального газа и термически однородной системы отделенных друг от друга газов интегрирующий множитель

$$p = \frac{1}{T}. \quad (5.10)$$

Там же было отмечено, что, если (5.10) является интегрирующим множителем, то при любом значении постоянной a (5.9) также будет интегрирующим множителем.

3°. Можно сделать еще один существенный шаг, основываясь на том, что две произвольные системы A' и A'' , приведенные в термическое соприкосновение, можно рассматривать как одну термически однородную систему A .

Вследствие этого внешняя работа и количество теплоты в этих системах выразятся так

$$\left. \begin{aligned} DW'_e &= \sum_1^{k'} X'_v dx'_{v'}, & DW'_i &= \sum_1^{k''} X''_v dx''_{v'}, \\ DW_e &= \sum_1^{k'} X'_v dx'_{v'} + \sum_1^{k''} X''_v dx''_{v'} \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

$$\left. \begin{aligned} DQ' &= c' dt + \sum_1^{k'} \sigma'_{v'} dx'_{v'}, \\ DQ'' &= C'' dt + \sum_1^{k''} \sigma''_{v'} dx''_{v'}, \\ DQ &= DQ' + DQ'' = C dt + \sum_1^{k'} \sigma'_{v'} dx'_{v'} + \sum_1^{k''} \sigma''_{v'} dx''_{v'} \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

Здесь

$$C = C' + C''$$

и так как

$$\left. \begin{aligned} C' &= C'(t, x'_1, x'_2, \dots, x'_{k'}), & C'' &= C''(t, x''_1, x''_2, \dots, x''_{k''}) \\ \frac{\partial C}{\partial x'_{v'}} &= \frac{\partial C'}{\partial x'_{v'}}, & \frac{\partial C}{\partial x''_{v''}} &= \frac{\partial C''}{\partial x''_{v''}} \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

Предполагая, что каждому из выражений (5.12) присущ интегрирующий множитель (ρ' , ρ'' , ρ), можем согласно (5.4) и (5.5) написать

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln \rho'}{dt} &= \frac{1}{\sigma'_{v'}} \frac{\partial X'_{v'}}{\partial t}, & v' &= 1, 2, \dots, k' \\ \frac{d \ln \rho''}{dt} &= \frac{1}{\sigma''_{v''}} \frac{\partial X''_{v''}}{\partial t}, & v'' &= 1, 2, \dots, k'' \\ \frac{d \ln \rho}{dt} &= \frac{1}{\sigma'_{v'}} \frac{\partial X'_{v'}}{\partial t} = \frac{1}{\sigma''_{v''}} \frac{\partial X''_{v''}}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (5.14)$$

Ввиду произвольности систем A' и A'' , заключение, к которому приводит последняя строка (5.14), таково:

[5. A] Если в любой системе элементарному количеству тепла присущ интегрирующий множитель, зависящий от температуры, то произведение $\frac{1}{\sigma_v} \frac{\partial X_v}{\partial t}$ и равная ему производная $\frac{d \ln \rho}{dt}$ должны быть одной и той же функцией температуры для всех систем.

Следует заметить, что в той мере, в какой осуществляемые процессы можно считать обратимыми, зависимость (5.5) и заключение

[5, А] допускают экспериментальную проверку и были бы подтверждены экспериментом.

4°. Выше, (5.9), мы видели, что и случае идеального газа

$$\rho = \frac{a}{T},$$

где a — произвольная постоянная, а T — абсолютная газовая температура.

Поэтому, основываясь на (5.9) и [5, А], можем утверждать:

[5, А] а) зависящий от температуры интегрирующий множитель элементарного количества теплоты для всех систем один и тот же и равен

$$\rho = \frac{a}{T},$$

[5, Б] б) термодинамическая температура $\theta = \frac{T}{a}$ и таким образом

$$\rho = \frac{1}{\theta}.$$

Термодинамическая температура пропорциональна абсолютной газовой температуре, нуль обеих шкал совпадает.

Обычно принимают $a = 1$, и тогда $\theta = T$.

в) в термически однородной системе

$$dS = \frac{DQ}{\theta},$$

т. е.

$$\theta dS = T dS_{\text{эм}},$$

где

$$dS_{\text{эм}} = \frac{DQ}{T}.$$

Совокупность пунктов а, б, в [5, Б] эквивалентна [1, А] или [1, Б].

5°. В этой статье мысль о возможности существования интегрирующего множителя DQ , зависящего от температуры, связана с идеальными газами.

Тем не менее, при нежелании обращаться к свойствам идеальных газов, можно функцию $\rho = \rho(t)$ определить следующим образом.

Из (5.7) получаем

$$\ln \rho = \int \omega(t) dt + \ln a$$

и

$$\rho = a e^{\int \omega(t) dt},$$

где a — произвольная постоянная, а функция $\omega(t)$ считается установленной по данным эксперимента.

§ 6. Несколько полезных соотношений

Некоторые из зависимостей, полученных в предыдущих параграфах, представляют самостоятельный интерес и широко используются.

1. Так, выписав выражение для элементарной внешней работы

$$DW_e = \sum_1^R X_i dx_i,$$

и сопоставив с зависимостью (5.6)

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i},$$

приходим к заключению, что при $t = \text{const}$ DW_e — полный дифференциал и поэтому в изотермическом цикле

$$\oint DW_e = 0. \quad (6.1)$$

Этот очень важный результат называется теоремой Мутье и находит широкое применение в физической химии.

(6.1) можно рассматривать как постулат Томсона в применении к обратимым циклам.

2. Приняв $p = \frac{1}{T}$, из (5.7) получаем

$$\sigma_i = -T \frac{\partial X_i}{\partial t}, \quad (6.2)$$

а (6.2) и (2.7) дают

$$\frac{\partial C}{\partial x_i} = -T \frac{\partial^2 X_i}{\partial t^2}. \quad (6.3)$$

В частном случае, когда $DW_e = -pdv$,

$$X_1 = -p, \quad x_1 = v, \quad C = C_v, \quad z_1 = \left(\frac{DQ}{\partial v} \right)_t;$$

поэтому (6.2) и (6.3) принимают вид

$$\sigma_1 = T \frac{\partial p}{\partial t}, \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_t = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \right)_v.$$

§ 7. Об изменении энтропии в некоторых необратимых процессах

Хотя принцип существования энтропии относится только к обратимым процессам, но с его помощью можно установить знак изменения энтропии в некоторых необратимых процессах.

Ниже рассмотрено несколько таких процессов.

1. Пусть равновесные состояния 1 и 2 бесконечно близки, а пе-

переход из состояния 1 в состояние 2 может быть осуществлен и необратимым и обратимым способами.

Теплоту и внешнюю работу необратимого процесса обозначим через $D\bar{Q}$ и DW_e ; те же величины в обратимом процессе будут DQ и DW_e .

Известны случаи, когда

$$D\bar{W}_e = DW_e = 0 \quad (7.1)$$

(например, сообщение системе теплоты при постоянстве всех обобщенных координат $x_1, x_2, \dots, x_k$; этот процесс необратим, если температуры источника и системы отличаются на конечную величину; при бесконечно малой разности температур процесс обратим).

Обыкновенно же

$$D\bar{W}_e > DW_e \quad (7.2)$$

(например, если система деформируется при наличии трения или вязкости; если смешение газов осуществляется удалением непроницаемой диафрагмы, отделяющей газы, то $D\bar{W}_e = 0$, тогда как в обратимом смешении газов $DW_e < 0$ всегда).

Случаи

$$D\bar{W}_e < DW_e$$

неизвестны.

Согласно первому началу

$$DQ + DW_e = D\bar{Q} + D\bar{W}_e.$$

Поэтому при (7.1)

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} D\bar{Q} &= DQ = TdS \\ dS &= \frac{D\bar{Q}}{T} \end{aligned} \right\} \quad (7.3)$$

а при (7.2)

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} D\bar{Q} &< DQ = TdS \\ dS &> \frac{D\bar{Q}}{T} \end{aligned} \right\} \quad (7.4)$$

2. Пусть 1 и 2 бесконечно близкие состояния произвольной адиабатной системы.

В состоянии 1 равновесие поддерживается внешними силами $X_1, X_2, \dots, X_k$; состояние же 2 получается из 1, если необратимый адиабатно-изодинамический процесс, вызванный одновременным удалением всех внешних сил, прекратить наложением соответствующих связей.

Отнеся индексы 1 и 2 к состояниям 1 и 2, имеем

$$U_2 = U_1 \quad (7.5)$$

и можно легко показать, что

$$S_2 > S_1. \quad (7.6)$$

В самом деле, можно вернуть систему обратимым способом из состояния 2 в состояние 1, удалив адиабатную оболочку и восстановив силы $X_1, X_2, \dots, X_k$. При этом работа сил X_i будет безусловно положительной и вследствие (7.5) теплота DQ процесса окажется отрицательной, ввиду чего приращение энтропии

$$S_1 - S_2 = \frac{DQ}{T} < 0,$$

т. е.

$$S_2 - S_1 > 0. \quad (7.7)$$

Таким образом

[7, А] во всяком необратимом адиабатно-изодинамическом процессе энтропия системы увеличивается.

Следует отметить еще один хорошо известный адиабатно-изодинамический необратимый процесс: выравнивание температур в системе, части которой имеют различные температуры, когда обобщенные координаты $x_1, x_2, \dots, x_k$ постоянны (и внешняя работа равна 0).

В этом случае вместе с выравниванием температур увеличивается энтропия системы.

3. У нас нет средств, опираясь на [1, А], показать, что энтропия увеличивается в *любом* необратимом адиабатном процессе.

Вместе с тем, хотя обычно в таких процессах энтропия возрастает, но в адиабатных явлениях микромира (броуновское движение, флуктуации) энтропия может и увеличиваться и *уменьшаться*.

Выше мы видели, что в необратимых процессах при (7.3)

$$dS = \frac{D\bar{Q}}{T},$$

а при (7.1)

$$dS = \frac{DQ}{T}.$$

Следовательно, часто употребляемое неравенство (7.4) неправильно при условии (7.1).

§ 8. Заключение

В § 7 было указано, что второе начало, основанное на одном из постулатов Клаузиуса, Томсона, Каратеодори, приводит к заключению

$$d_w S > 0,$$

не всегда согласному с фактами.

Это обстоятельство редко упоминается в литературе.

Обычно отмечают другие дефекты. Так, указывают, что, как постулат Клаузиуса, так и постулат Томсона относятся к циклам [8]. Между тем в применении удобны только положения, относящиеся к элементарным процессам.

В качестве дефекта обычно отмечают и то, что в этих постулатах и (или) выводах из них положения [1, А] и неравенства (α) содержатся понятия и представления, заимствованные из техники (термические двигатели, их коэффициенты полезного действия), и все рассуждения чужды физикам [8], [9].

Метод Каратеодори имеет очевидные преимущества: его постулат относится к элементарным процессам (а не циклам); содержание этого постулата уже содержания постулатов Клаузиуса и Томсона. Выводы из постулата получаются — как обычно в физике — с помощью математического аппарата [8], [9].

Однако по общему мнению метод Каратеодори значительно труднее, так как он опирается на математическую теорему, неизвестную рядовому физику и не имеющую применений в других областях физики [10], [11].

Мне представляется, что прием, которым доказывается в настоящей статье существование энтропии и термодинамической температуры, свободен от недостатков постулатов Клаузиуса и Томсона и математически совершенно прост, так как основан на свойствах полного дифференциала и на общеупотребительном критерии существования полного дифференциала.

К этому следует еще прибавить, что принцип существования энтропии позволяет установить знак изменения S в некоторых необратимых процессах.

Поступило 19 XI 1958

Б. А. Захарьян

ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԵՐԿՐՈՐԴ ՍԿԶԲՈՒՆՔԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Թերմոդինամիկայի երկրորդ սկզբունքը կարելի է տրոհել երկու մասի, որոնք ալժմ սովորաբար դիտարկվում են որպես ինքնուրույն դրույթներ:

Դրանցից առաջինն այն պնդումն է, թե զրույթյուն ունեն վիճակի ֆունկցիաներ՝ (b) Թերմոդինամիկական ջերմաստիճան h (S) էնտրոպիա, ընդ որում հակադարձելի պրոցեսներում

$$DQ = h dS$$

որակող DQ — պրոցեսի ջերմաթյունն է:

Երկրորդ դրույթը որոշում է էնտրոպիայի փոփոխությունների առանձնահատկությունները անհակադարձելի պրոցեսներում:

Այդ երկու դրույթների արտածման հիմքում դնում են մի որևէ պոս-
տուլատ:

Ընդունված պոստուլատները բերում են այն արդյունքին, որ բոլոր ան-
հակադարձելի ադիարատիկ պրոցեսներում էնտրոպիան աճում է, մինչդեռ
հալտսի են դեպքեր, որոնք հակասում են այդ դրույթին:

Այդ պատճառով նպատակահարմար է միշտ ճիշտ (1) դրույթի ար-
տածումը անջատել երկրորդ սկզբունքի երկրորդ մասի արտածումից:

Այստեղ (1)-ը արտածված է այն ենթադրությունից, որ, իդեալական
դադերին համանման, ամեն մի այլ սխեմայում նույնպես DQ -ի համար ար-
տահայտությունը հակադարձելի պրոցեսում ունի ջերմաստիճանից կախված
ինտեգրող բաղադրատեսիլ:

Ընդամին՝ 1) (1)-ի հետ միասին ստացվում են մի խումբ սանչություն-
ներ, 2) ստացվում է էնտրոպիայի փոփոխության նշանը մի քանի անհակա-
դարձելի պրոցեսներում:

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Carathéodory, Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, Math. Ann 67, 355 (1909).
2. T. Ehrenfest-Afanassjewa, Die Grundlagen der Thermodynamik, Leiden, Brill, 1956, стр. 67.
3. А. А. Аконин, Общая термодинамика, Москва, Энергониздат, 1955, стр. 370 и 391
4. A. B. Pippard, The elements of classical thermodynamics, Cambridge University Press, 1957, стр. 29—30.
5. A. H. Willson, Thermodynamics and statistical mechanics, Cambridge University Press, 1957, стр. 18.
6. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику ГТТИ, М.-Л., 1950, стр. 46.
7. У меня под рукой нет работ А. Эйнштейна и М. Смолуховского по молекулярной физике, где это впервые установлено. Высказывание Эйнштейна приводится в сборнике: Эйнштейн и современная физика, Москва, ГТТИ 1956, стр. 9.
8. R. Etsenschtz, The Principle of Carathéodory, Science Progress № 170 (1955), стр. 246.
9. Max Born, Natural Philosophy of Cause and Chance Oxford University Press, 1958, стр. 38.
10. A. B. Pippard, l.c. стр. 31.
11. A. H. Willson l.c. стр. 64.