ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ARMENIAN SSR
V 1946 4

ТЕРМОДИНАМИКА

Александр Акопян, действ. член АН Арм. ССР

Об одном возможном обосновании второго начала термодинамики

(Представлено 6 X 1946)

1. В настоящей заметке дан в общих линиях вывод второго начала, опирающийся на теорему живых сил и на то, что число частиц системы очень велико. При этом получается равенство, выражающее приращение энтропии во всех случаях и допускающее ее уменьшение в адиабатических процессах. Возможность уменьшения энтропии в адиабатических процессах, как известно, предусматривается статистической механикой и отрицается феноменологической термодинамикой.

2. *Внешняя работа.* Величины α_k $(k=1, 2, 3...)$, при изменении которых может совершаться внешняя работа, назовем обобщенными макрокоординатами, а сопряженные с ними внешние обобщенные силы обозначим через A_k. При этом элементарная внешняя работа

$$dW_e=\Sigma A_k d\alpha_k \tag{1}$$

3. *Внутренняя работа.* Все внутренние обобщенные силы можно разбить на две группы:

силы a_k, сопряженные с α_k,

силы b_j, сопряженные не с α_k, а с обобщенными микрокоординатами β_j, о которых сказано несколько ниже $(j = 1, 2, 3...)$.

Покажем это на примерах. Пусть $D_0 D_n$—стержень, образованный молекулами $D_0, D_1,..., D_n$, находящимися друг от друга на расстоянии λ (см. рис. на стр. 105). Длина стержня $l=n\lambda$; поэтому элементарное изменение расстояния между любой парой молекул можно выразить через dl. Следовательно, работа сил, действующих между любыми двумя молекулами, может быть выражена через dl. Это и означает существование внутренней силы, сопряженной с макрокоординатой l.

Очевидно, можно

(а) при постоянных расстояниях между центрами молекул изменять расстояния частиц молекулы от ее центра и, наоборот, (б) при постоянных расстояниях частиц каждой молекулы от ее центра изменять расстояния между центрами молекул.

Таким образом, расстояния между частицами одной молекулы или выбранные взамен их другие обобщенные микрокоординаты β_j, должны считаться независящими от расстояний между центрами молекул, выражаемых через макрокоординаты α_k. При принятых выше обозначениях элементарная внутренняя работа

$$dW_i=\Sigma a_k d\alpha_k+\Sigma b_j d\beta_j. \tag{2}$$

По (1) и (2) работа всех сил

$$dW=dW_e+dW_i=\Sigma(A_k+a_k)d\alpha_k+\Sigma b_j d\beta_j. \tag{3}$$

Положив $\Sigma(A_k+a_k)d\alpha_k=dW_\alpha . \Sigma b_j d\beta_j=dW_\beta$, (4)

имеем

$$dW=dW_\alpha+dW_\beta. \tag{5}$$

4. *Кинетическая энергия.* Частицы системы непрестанно движутся. Но, если все α_k постоянны, система, как целое, находится в покое. В этом случае совокупность движений частиц называется термическим движением. Пусть $\bar{u}_r$ и m_r —скорость и масса r-той частицы; тогда

$$\Sigma m_r \bar{u}_r=0 \tag{6}$$

(это непосредственно вытекает из существования покоя), а кинетическая энергия термического движения

$$T_i=\frac{\Sigma m_r u_r^2}{2}. \tag{7}$$

Если не все α_k постоянны, то система, как целое, движется. Обозначим в этом случае через $\bar{v}_r$ скорость r-той частицы; разность

$$\bar{w}_r=\bar{v}_r-\bar{u}_r \tag{8}$$

назовем скоростью макродвижения r-той частицы; кинетическая энергия макродвижения

$$T_e=\frac{\Sigma m_r w_r^2}{2}. \tag{9}$$

Из (7), (8), (9) следует, что полная кинетическая энергия всей системы

$$T=\frac{\Sigma m_r v_r^2}{2}=T_i+T_e+\Sigma m_r \bar{u}_r . \bar{w}_r. \tag{10}$$

Нетрудно убедиться, что в системах с весьма большим числом частиц последнее слагаемое в (10) (в котором $\bar{u}_r . \bar{w}_r$—скаларное произведение $\bar{u}_r$ и $\bar{w}_r$) обращается в 0 и поэтому

$$T=T_e+T_i. \tag{11}$$

5. *Теорема живых сил.* Согласно этой тереме, (5) и (11)

$$dT^e+dT^i=dW_\alpha+dW_\beta,$$

или $$dW_\alpha - dT_e = dT_i - dW_\beta.$$

Обозначив каждую из этих разностей через $d\varepsilon$, имеем:

$$dW_\alpha - dT_e = dT_i - dW_\beta = d\varepsilon. \tag{12}$$

$d\varepsilon$ назван элементарным кинетическим теплом.

Примеры применения (12).

(а). Система состоит из жидкости и маятника, могущего качаться в ней. Индекс 1 относится к моменту, когда маятнику сообщена скорость, а индекс 2—к моменту, когда маятник и жидкость придут в состояние макропокоя.

Здесь α—высота центра тяжести маятника; поэтому

$$\int_1^2 dW_\alpha = 0 \quad \text{и} \quad \int_1^2 d\varepsilon = T_{1e} > 0 \qquad (\text{т. к. } T_{2e} = 0).$$

(б). Все $A_k = 0$; удалением некоторой связи и последующим ее наложением вызывают элементарный процесс из состояния равновесия (индекс 1) и снова восстанавливают макропокой (индекс 2). (Это—обобщение процесса Джоуля внезапного расширения в пустоту). В этом случае

$$dW_\alpha = \Sigma a_k d\alpha_k > 0 \quad \text{и} \quad d\varepsilon = dW_\alpha.$$

6. *Кинетическое тепло.* Чтобы иметь правильное представление о значении $d\varepsilon$, сравним (12) с началом возможных перемещений. В механике, исследуя условия равновесия, совершенно отвлекаются от термического движения (т. е. считают $dT_i = 0$, $dW_\beta = 0$, $d\varepsilon = 0$). При этом на основании (12)

$$dW_\alpha = dT_e. \tag{13}$$

Отсюда вытекает сохранение макропокоя (т. е. механическое равновесие) во всех случаях, в которых или $dW_\alpha = 0$, или эта работа (dW_α) оказалась бы отрицательной.

Если же $d\varepsilon \neq 0$, то согласно (12)

$$dW_\alpha - d\varepsilon = dT_e. \tag{13'}$$

Это означает, что

(а) при $d\varepsilon < 0$ имеет место спонтанное (т. е. при $dW_\alpha = 0$) нарушение макропокоя и возможны такие изменения α_k, при которых $dW_\alpha < 0$ (если $dW_\alpha - d\varepsilon \geqslant 0$).

(б) при $d\varepsilon > 0$ спонтанное нарушение макропокоя невозможно и даже процессы, в которых $dW_\alpha > 0$, могут происходить без нарушения макропокоя (если $dW_\alpha - d\varepsilon = 0$).

7. *Первое начало.* В наиболее общем виде первое начало выражается равенством

$$dU + dT_e = dQ + dW_e \tag{14}$$

(U—внутренняя энергия, dQ—тепло, подведенное системе). (1), (4) и (14) приводят к результату

$$dU+\Sigma a_k d\alpha_k = dQ + d\varepsilon, \qquad (15)$$

справедливому во всех случаях.

8. *Основная теорема.* Рассмотрим элементарные процессы $C\gamma'$, $C\gamma''$, $C\gamma'''$..., удовлетворяющие следующим требованиям:

$$(a)\ d'\alpha_k = d''\alpha_k = \cdots = d\alpha_k\ ,\ k = 1, 2, 3... \qquad (16)$$

($d'\alpha_k$ соответствует процессу $C\gamma'$ и т. д.).

$$(б)\ d'Q+d'\varepsilon=d''Q+d''\varepsilon= \cdots = dQ+d\varepsilon=0 \qquad (17)$$

Считая очевидным, что

$$\text{силы } a_k \text{ суть функции состояния,} \qquad (18)$$

получаем из (15), (16) и (17)

$$d'U=d''U= \cdots = dU = -\Sigma a_k d\alpha_k \qquad (19)$$

Из (19) следует, что в многомерной координатной системе U, α_1, α_2,... α_n всем процессам $C\gamma'$, $C\gamma''$... соответствует одна и та же линия.

Этот результат можно выразить в форме (20), аналогичной постулату Каратеодори [1]:

(20) В бесконечной близости от любого состояния C существуют состояния, недостижимые из C посредством процессов, в которых $dQ+d\varepsilon=0$.

(20) переходит в постулат Каратеодори, если заменить сумму $dQ+d\varepsilon$ элементом dQ тепла.

9. *Следствия теоремы* (20). Заменив в рассуждениях Каратеодори dQ суммой $dQ+d\varepsilon$, получим

(а) в случае термически однородных систем

$$TdS=dQ+d\varepsilon, \qquad (21)$$

где T — абсолютная температура, S — энтропия.

(б). Энтропия (S) любой системы равна сумме энтропий (S_r) ее частей

$$S=\Sigma S_r \qquad (22)$$

(в). Если термически неоднородная система состоит из термически однородных частей, то

$$\Sigma T_r dS_r = dQ+d\varepsilon. \qquad (23)$$

10. *Необходимость дополнительного постулата.* В феноменологической термодинамике принимают, что

(а) необратимый адиабатический процесс всегда сопровождается увеличением энтропии;

(б) спонтанное нарушение макропокоя невозможно. (24)

Согласно тому, что сказано в пункте 6, последнее утверждение равносильно неравенству $d\varepsilon \not< 0$, (25)

при чем, очевидно, все процессы, в которых $d\varepsilon > 0$, будут необратимыми.

(25) и (21) дают в необратимых адиабатических процессах:

$$Td_aS > 0. \tag{26}$$

Индекс (а) означает „в адиабатическом процессе“.
Из (26) нельзя определить знаки T и d_aS в отдельности.

Введем постулат

$$T < 0. \tag{27}$$

Тогда из (26) имеем
$$d_aS < 0, \tag{28}$$

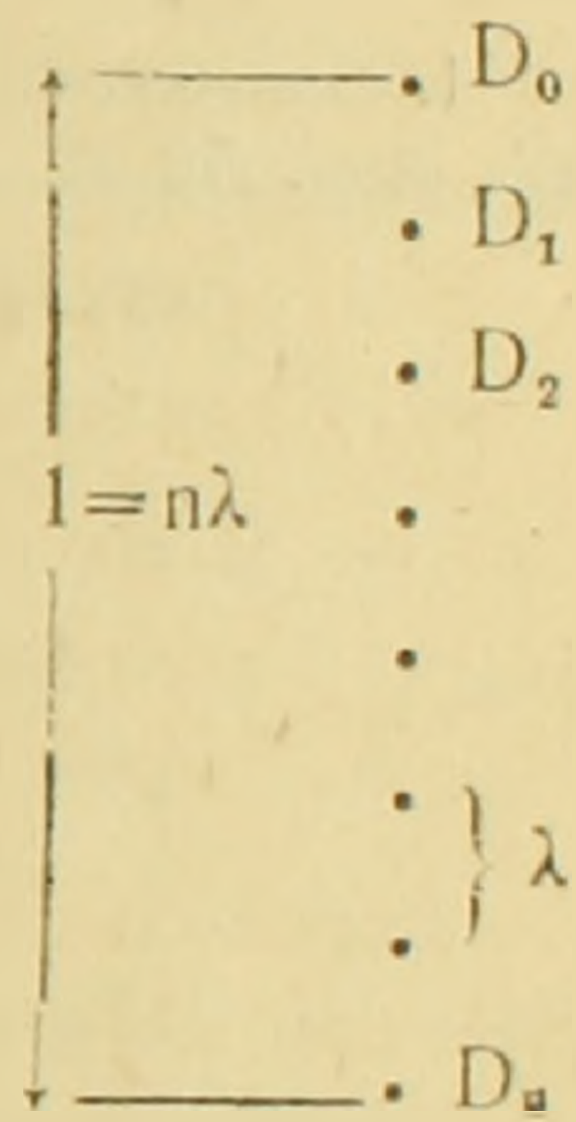
т. е. в адиабатическом процессе приращение энтропии не может быть отрицательным.

(24), (21)—(23), (27), (28) дают полное содержание второго начала феноменологической термодинамики.

11. *Заключение.*

1°. Приращение энтропии выражено посредством равенств (21), (23), применимых во всех случаях.

Ограничительное условие $d\varepsilon < 0$ является следствием не всегда справедливого утверждения (24), а вовсе не вытекает из сущности термодинамики.



2°. Все содержание второго начала феноменологической термодинамики выведено из (20), (24) и (27). Постулат (27) может быть заменен следующим: „во всех адиабатических необратимых процессах, сопровождающихся изменениями энтропии системы, эти изменения имеют один и тот же знак“.

3°. Теорема (20) основана на (11) и (18). Оба эти положения представляются вполне убедительными. Тем не менее, при стремлении аксиоматизировать вывод содержания второго начала, (11) и (18) должны рассматриваться как постулаты.

Сектор математики
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1946, сентябрь.

ԱԼԵՔՍԱՆԴՐ ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Թերմոդինամիկայի երկրորդ սկզբունքի մի հնարավոր հիմնավորման մասին

Ներկա հոդվածում ընդհանուր գծերով տրվում է երկրորդ սկզբունքի մի արտածում, որը հիմնված է կենդանի ուժերի թեորեմի և այն հանգամանքի վրա, որ սիստեմի մասնիկների թիվը շատ մեծ է։ Այսպիսով ստացվում է բոլոր դեպքերում էնտրոպիայի աճն արտահայտող հավասարություն, որի համաձայն, էնտրոպիան կարող է նաև նվազել ադիաբատ պրոցեսներում։

Ադիաբատ պրոցեսներում էնտրոպիայի նվազման հնարավորությունը, ինչպես հայտնի է, ընդունվում է ստատիստիկ մեխանիկայում և բացառվում ֆենոմենոլոգիական թերմոդինամիկայում։

Երկրորդ սկզբունքի ամբողջ բովանդակությունն ի հայտ բերելու համար անհրաժեշտ է վերոհիշյալ հավասարությունը լրացնել հետևյալ պոստուլատով՝ «Բացարձակ տեմպերատուրը երբեք բացասական չէ»։

Alexander Akopian

On One Possible Foundation of the Second Principle of Thermodynamics

In the present paper a general outline of a deduction of the second principle of thermodynamics is given, which is based on the theorem of kinetic energy and on the fact that the quantity of the particles of the system is enormously great. By this way an equality has been received, which in all cases expresses the change of entropy and according to which the entropy can also be decreased in adiabatic processes.

It is well known, that the possibility of decreasment of the entropy in adiabatic processes is accepted in statistical mechanics, and denied in phenomenological thermodynamics.

To set out the whole contents of the second principle, it is necessary to complete the above mentioned equality by the following postulate:

„Absolute temperature can never be negative".

ЛИТЕРАТУРА

1. *Caratheodory*. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik (Math. Ann. Bd. 67, 1909, p. 363, Axiom. II).