

изолированной системы стремится к максимуму, то приведенная формулировка Больцмана становится самоочевидной. Но понятно, что принципиально важным и поучительным является как раз обратный строй рассуждений, позволяющий предугадать свойства энтропии из молекулярно-кинетического рассмотрения системы и вывести невозможность перпетуум-мобиле второго рода из логически ясного положения Больцмана.

3.15. Принцип положительной работы

Статистическое понимание второго начала не оставляет сомнения в возможности его применения как принципа, определяющего направление самопроизвольных процессов, например, самопроизвольно протекающих химических реакций. Бертелло первый пытался установить общий принцип определения направления химических реакций. Более широкое признание получила та формулировка второго начала (в нашем обзоре семнадцатая), которую в целях расширения и уточнения принципа Бертелло предложил Нернст: *каждый процесс, происходящий в природе сам собой, может совершить положительную работу; в природе могут происходить только такие процессы, при которых может быть получена положительная работа.*

Это утверждение обычно называют принципом максимальной работы, хотя правильнее было бы называть его принципом положительной работы. Предвосхищая один из выводов этой главы (см. стр. 101), я упомяну здесь, пока без пояснений, ту формулировку принципа положительной работы, которая, как мне кажется, является и более строгой и более удобной для вывода следствий из этого принципа (в нашем обзоре — это восемнадцатая формулировка второго начала): *изолированная система проходит в самопроизвольном развитии такой ряд состояний, что если бы система была проведена через этот ряд состояний квазиравновесно, то на любом элементе процесса система производила бы в арифметическом смысле работу, поглощая эквивалентное количество тепла.*

Позже я покажу, что второе начало, высказанное в форме принципа положительной работы, так просто приводит к теории термодинамических потенциалов (без постулирования критериев равновесия, как это принужден был делать Гиббс), что уже одно это побуждает при изложении вопросов химической термодинамики уделить принципу положительной работы серьезное внимание.

ЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕОРЕМЫ О СУЩЕСТВОВАНИИ ЭНТРОПИИ И АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уже во введении, говоря, о современном состоянии термодинамики, я вкратце охарактеризовал существующие методы логического развития второго начала, в том числе и метод, предложенный мною. Не буду повторять сказанное там, но еще раз остановлюсь на причинах, оправдывающих изыскание и защиту нового по форме решения этой старой проблемы. Многие физики придерживаются мнения, что вопросы, связанные с уточнением логического развития термодинамики, якобы утратили свою актуальность. Такое мнение нельзя признать правильным.

В области термодинамики, как это часто бывает в науке, прогресс специальных теорий и их приложений значительно опередил необходимую работу над логическими основами. Наряду с этим новейшая физика привела к усложнению некоторых связанных с термодинамикой вопросов, которые раньше казались простыми. Например, теория вырождения идеального газа сделала неприемлемым тот обычный и, бесспорно, самый простой и наглядный метод развития второго начала, который был изложен в предыдущем

разделе. Действительно, там мы определили энтропию как сумму приведенных теплот, т. е. использовали для определения энтропии абсолютную температуру, которую молчаливо считали известной, как величину, пропорциональную энергии идеального газа. Но по теории вырождения идеального газа, которая хотя еще и не доказана экспериментально, но пользуется широким признанием, энергия идеального газа при весьма низких температурах вовсе не пропорциональна абсолютной температуре.

Недоработанность логических основ термодинамики сказывается: в сложности строгого обоснования понятий энтропии и абсолютной температуры; в постулировании критериев равновесия вместо их доказательств; в отсутствии отчетливого чисто термодинамического, а не статистического вывода неравенств; в наличии некоторых существенных неточностей, касающихся формулировки и использования таких важных принципов, как принцип максимальной работы (принцип положительной работы) или, например, принцип Ле Шателье и, пожалуй, еще во многом другом.

Но задача заключается не только в уточнении вывода фундаментальных теорем и законов термодинамики. Вероятно, все, кому часто приходится применять уравнения термодинамики к исследованию разнообразных технических и химических проблем, будут согласны со мной, что на практике успеху использования термодинамики вредит неясность, недостаточная определенность многих термодинамических понятий, включая самые «ходовые» из них, например такие, как фаза, компонент, вариантность, максимальная работа и т. д. Когда применение уравнений термодинамики сводится к использованию готовых, стандартных методов расчета, то упомянутый недостаток, конечно, мало заметен (поэтому-то некоторые физики его и вовсе не замечают), но каждый раз, когда исследуемый вопрос, хотя бы и весьма простой, требует нового подхода, сейчас же обнаруживаются трудности, происходящие от недостаточной определенности многих термодинамических понятий.

Естественно, что термодинамика, имея дело с широчайшим кругом явлений, должна располагать богатейшим арсеналом вспомогательных понятий. Термодинамический метод близок к математическому; поэтому в термодинамике, не менее чем в любой чисто математической дисциплине, должно уделяться большое внимание доведению всех вспомогательных понятий до совершенной отчетливости. Главным образом, вследствие недодуманности этих понятий в работах, касающихся термодинамических расчетов, содержится множество подчас весьма грубых ошибок.

Итак, мне кажется, следует считать бесспорным, что во-первых, задача усовершенствования логических основ термодинамики далеко не ограничивается строгим обоснованием энтропии и абсолютной температуры, выводом критериев равновесия и т. д., но охватывает гораздо более широкий круг вопросов, связанных с уточнением многих вспомогательных понятий; во-вторых, что упомянутая задача заслуживает пристального внимания со стороны физиков.

3.16. О термодинамической аксиоматике

В 1909 г. Каратеодори опубликовал оригинальную систему термодинамической аксиоматики. Вкратце идеи Каратеодори уже изложены во введении. Напомним кое-что из сказанного там. Каратеодори расчленяет второе начало на аксиомы и вводит представление об абсолютной температуре как об интегрирующем делителе уравнения для элемента теплоты. Энтропия вводится как функция, полный дифференциал которой определяется тем же уравнением, после того как оно разделено на абсолютную температуру. В такой постановке проблема сводится к доказательству, что уравнение для элемента теплоты в «квазистатическом» процессе всегда голономно (т. е. всегда имеет интегрирующий делитель). Для простейшего случая, когда тело производит лишь работу расширения, свойство голономности устанавливает-