

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-

ся известной теоремой Коши; но в более общем случае требуется специальное предположение, которое было высказано Каратеодори в форме аксиомы об адиабатной недостижимости.

В статье, опубликованной в 1926 г., М. Планк, хотя и высказывается против «бесполезных и искусственных осложнений», к которым приводит предложенное Каратеодори расчленение второго начала на аксиомы, но частью принимает установленный Каратеодори метод определения абсолютной температуры и энтропии и, не отдаляясь от этого метода, дает изложение второго начала, исходя из невозможности перпетуум-мобиле второго рода. Т. А. Афанасьева-Эренфест, в противоположность Планку, выступила в защиту дальнейшего (в сравнении с Каратеодори) расчленения второго начала на аксиомы. Она высказывает при этом идею, что термодинамика квазистатических процессов должна строиться без каких-либо ссылок на нестатические процессы. Поскольку эта точка зрения не была проведена в аксиоматике Каратеодори, Т. А. Афанасьева-Эренфест подвергает аксиоматику Каратеодори критике и устанавливает четыре аксиомы, составляющие в совокупности «второе начало для квазистатических процессов».

При ознакомлении с этими попытками уточнения логических основ термодинамики обращает на себя внимание своеобразная завуалированность излагаемых авторами мыслей; может создаться впечатление, что предмет настолько труден, что не поддается простому и ясному изложению. Однако правильнее признать, что причиной этой досадной завуалированности изложения является несвойственный предмету дух формально-математической трактовки вопросов, внесенный в термодинамику работами Каратеодори и Борна и поддержанный статьями Т. А. Афанасьевой-Эренфест. Хотя эти работы содержат немало важных указаний, но их общее направление (аксиоматическое расчленение второго начала) и их стиль (господство отвлеченной математической эстетики в ущерб физическому подходу к определению термодинамических величин) не соответствуют, как мне кажется, тем требованиям, которые должны быть предъявлены к изложению основ термодинамики.

Конечно, для математически тренированного ума трудности предмета могут быть в некоторой мере смягчены, если изложение переведено на язык математических символов. Но вряд ли этот путь рационален при выводе основных положений термодинамики. Здесь для доказательства теорем, на которых основано представление об энтропии и абсолютной температуре, приходится пользоваться уравнениями, уже содержащими символы этих еще только подлежащих определению величин. Подобное применение аналитических методов не только не облегчает, но, напротив, затрудняет усвоение физической сути дела. Замена логических построений математическими операциями неуместна и вредна, если эта замена влечет за собой выхолащивание физического смысла; а это имеет место, когда в уравнения вводят величины, про которые не было раньше сказано, что собственно следует физически под ними понимать.

Работы Каратеодори затрагивают в сущности только одну часть проблемы уточнения логических основ термодинамики (главным образом определение энтропии и абсолютной температуры). Но если в этой части проблемы статья на точку зрения Каратеодори, то, будучи последовательным, нужно было бы и в других вопросах логического развития термодинамики идти по пути формальной аксиоматики. Этот путь раньше был чужд термодинамике, и я думаю, что он останется неприемлем для всех, кто работу над логическими основами термодинамики подчиняет цели сделать термодинамику, в ее самом строгом изложении, наукой по возможности простой, в которой все изучаемые величины определены по возможности конкретно, чтобы был ясен их физический смысл и чтобы в итоге важные тонкости термодинамики не оставались достоянием одних только специалистов по математической физике, но были понятны каждому инженеру-исследователю, имеющему дело с

термодинамикой, и могли быть, таким образом, приняты во внимание на практике при расчете машин и химико-технологических процессов.

Я всецело разделяю отрицательный взгляд Планка на предложение Каратеодори заменить физически ясные формулировки второго начала довольно абстрактной аксиомой об адиабатной недостижимости, ценной только в том отношении, что она прозрачно обеспечивает голономность уравнения для элемента тепла.

Что касается определений абсолютной температуры и энтропии, предложенных Каратеодори (напомню, что, по Каратеодори, абсолютная температура есть зависящий только от эмпирической температуры множитель в выражении интегрирующего делителя уравнения квазистатического элемента тепла), то я не знаю, какова должна быть привычка к абстрактному мышлению, чтобы руководствуясь определениями такого рода, можно было уяснить себе физический смысл определяемой величины. В физике многие величины определяются как коэффициенты, т. е., казалось бы, хотя и элементарно, но все же чисто математически; однако понятие коэффициента просто связано с процессом измерения, который всегда можно представить себе совершенно наглядно, чем и обеспечивается легкость понимания физического смысла определяемой величины. То же можно сказать и про величины, определяемые как производные (быстрота изменения), и про величины, определяемые как интегралы (наглядный процесс суммирования), и т. д. Но как свести один из множителей в выражении интегрирующего делителя к некоторому процессу, который можно было бы представить себе наглядно? Не думаю, чтобы кто-либо мог это сделать.

Как уже было упомянуто выше, термодинамическая аксиоматика, начатая Каратеодори, получила свое дальнейшее развитие в работах Т. А. Афанасьевой-Эренфест. Главная идея исследований Т. А. Афанасьевой-Эренфест заключается в том, что поскольку формально понятия энтропии и абсолютной температуры могут быть установлены из рассмотрения одних только квазистатических (равновесных) процессов, то обоснование термодинамики следует расчленить на две логически независимые части: обоснование термодинамики квазистатических процессов и термодинамики нестатических процессов.

Я позволю себе здесь весьма решительно высказать сомнение в какой бы то ни было полезности этого защищаемого Т. А. Афанасьевой-Эренфест аксиоматического разграничения термодинамики на две области: на термодинамику квазистатических и нестатических процессов.

Т. А. Афанасьева-Эренфест ссылается на «неясность», которую она усматривает в том, что «одно и то же начало (второе начало) представляется в двух совершенно различных обликах: 1) как утверждение существования интегрирующего множителя для δQ и 2) как утверждение о неуклонном возрастании энтропии при реальных адиабатических процессах». Проведя подробное обсуждение вопроса, Т. А. Афанасьева-Эренфест приходит к выводу, что если отказаться от второго начала, то для построения термодинамики квазистатических процессов нужно исходить из четырех аксиом, а для нестатических процессов нужно присоединить еще две аксиомы. Я думаю, что в любой дисциплине, которая построена дедуктивно, можно указать немалое число примеров, когда из одного какого-либо принципа выводятся утверждения, между которыми трудно или даже невозможно установить логическую связь, если отказаться рассматривать эти утверждения как следствие общего исходного принципа. Поступая подобным образом, можно измыслить множество «неясностей», разбор которых будет представлять собой совершенно бесполезное усложнение науки.

Статистическое обоснование термодинамики с полной очевидностью показало, что существование энтропии является следствием необратимости реальных процессов. Мне кажется, что критика этого утверждения может иметь место только вследствие недоразумения. Например, часто забывают о

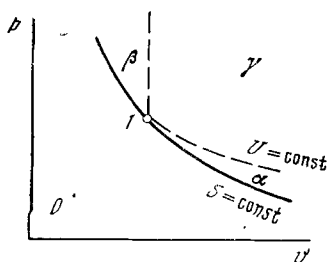


Рис. 10. К доказательству полной адиабатной недостижимости

роли, которую de facto играет в термодинамике постулат самоненаушимости равновесных состояний, постулат, удобный для развития термодинамического метода, но ведущий к искусственному изъятию из термодинамики флуктуационных изменений состояний. Это нельзя расценивать как ограничение второго начала. Область приложений второго начала ограничена лишь постольку, поскольку понятие тепла не может быть приложимо к отдельным элементарным частицам вещества. Необратимость есть первое и неизбежное следствие второго начала, поэтому Планк, конечно, глубоко прав, утверждая, что с необратимостью «стоит и падает» вся термодинамика.

В аспекте идей Каратеодори тот же факт надлежало бы выразить следующим образом: *энтропия есть мера адиабатной недостижимости*. Можно или нельзя сузить аксиому Каратеодори настолько, чтобы в ней речь шла только о квазистатических процессах, — хотя это обстоятельство и является решающим для взглядов Т. А. Афанасьевой-Эренфест — в действительности это несущественно. Можно, например, формально изложить магнитостатику, не упоминая о законах электродинамики, тем не менее все магнитные явления суть явления электродинамические. Точно так же можно определить энтропию, рассматривая только одни обратимые процессы, тем не менее энтропия есть мера необратимости.

Представим себе, что для некоторого тела, нормального в отношении термодинамических свойств, на диаграмме (p, v) через какое-то состояние 1 проведена адиабата, отрезок изохоры (кверху) и отрезок (вправо) линии уровня внутренней энергии (рис. 10). Любого состояния в области α между адиабатой и линией уровня энергии можно достигнуть из 1 посредством неравновесного расширения; всякого состояния в области β между адиабатой и изохорой можно достигнуть посредством неравновесного адиабатного сжатия; наконец, все состояния в области γ между изохорой и линией уровня энергии достижимы из 1 сочетанием неравновесного адиабатного расширения и неравновесного адиабатного сжатия. Любое из состояний, лежащих влево от адиабаты, например 0 , недостижимо посредством адиабатного процесса. Энтропия S в состоянии 1 по отношению к 0 есть мера этой полной адиабатной недостижимости 0 из 1 . Для перехода из 1 в 0 нужно отнять у тела некоторое минимальное количество тепла; поскольку этот минимум достигается при равновесном (квазистатическом) переходе, постольку энтропию можно определить, исходя из рассмотрения одних только равновесных процессов. Если бы можно было отнять у тела тепло превратить в работу без компенсации, то, включив механизм этого превращения в рассматриваемую систему, мы пришли бы к выводу, что всякое состояние 0 всегда адиабатно достижимо из любого другого состояния 1 . Отсюда ясно, что полная адиабатная недостижимость является следствием второго начала.

Этому фундаментальному факту полной адиабатной недостижимости переходов влево от адиабаты подчинен факт относительной (квазистатической) адиабатной недостижимости переходов и влево и вправо от адиабаты. Взяв одну лишь относительную (квазистатическую) адиабатную недостижимость, Т. А. Афанасьева-Эренфест возводит этот подчиненный факт в аксиому (аксиома I); далее, в качестве аксиомы она принимает равенство Клаузиуса

$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ (аксиома III) и постулирует положительный знак абсолютной температуры (аксиома IV). (Я не упоминаю здесь аксиомы II, которая представляется мне тавтологией в отношении понятий теплового равновесия и температуры). Такая совокупность аксиом позволяет обосновать второе начало для квазистатических процессов.

Неожиданной и странной является эта идея — изолировать второе начало от неравновесных процессов, т. е. сохранить риторическую видимость второго начала, выбросив из него его главное содержание. Конечно, нет ничего удивительного в том, что при таком «обескровливании» второго начала различные его классические формулировки утрачивают свою адекватность. Т. А. Афанасьева-Эренфест сопоставляет две суженные формулировки второго начала (невозможность перпетуум-мобиле второго рода для одних квазистатических процессов и аналогично суженный принцип Клаузиуса); она находит, что аксиома о знаке абсолютной температуры нужна для обоснования второй из этих формулировок и не нужна для обоснования первой.

Очевидно, что и некоторые другие формулировки второго начала можно аналогично перефразировать применительно к одним лишь квазистатическим процессам и более или менее произвольно расчленив их на аксиомы, но сомнительно, чтобы исследования такого рода могли представлять какой бы то ни было интерес для прогресса термодинамики.

В связи с затронутыми вопросами следует упомянуть исследования Н. Н. Шиллера, которые хотя и не оказали непосредственного влияния на развитие термодинамики, но содержали идеи, получившие развитие в методе Каратеодори. Так, например, в § 20 и 21 статьи «Происхождение и развитие понятий о температуре и тепле» Шиллер определяет абсолютную температуру как интегрирующий делитель выражения для δQ .

Поскольку исследования Шиллера утратили актуальность, нет нужды останавливаться на их критическом разборе, но все же уместно установить свое отношение к ним. Мне представляется, что эти исследования не достигают цели, которую преследовал автор. В них роковую роль играют две важные ошибки: 1) неверная предпосылка о процессах, сопровождающихся изменением температуры при неизменности всех остальных параметров состояния; она приводит Шиллера к путанице в отношении понятия теплового равновесия; 2) неправильный подход к установлению понятия обратимости процессов, а именно отождествление этого понятия с равновесностью, поэтому Шиллер упускает из виду истинную связь этого понятия со вторым началом.

Не разделяя того строя мыслей, который представлен в работах Шиллера, Каратеодори, Борна и Т. А. Афанасьевой-Эренфест, я сделал попытку изыскать другой метод логического развития термодинамики, затронув при этом более широкий круг вопросов, на который я указал в начале этого раздела.

Об обратимости и равновесности процессов и термодинамическом обосновании неравенств я говорил в предыдущем разделе; ниже изложено экстремальное определение энтропии и определение абсолютной температуры. В следующем разделе дан более подробный анализ понятия равновесности в связи с изысканием строгой формулировки принципов, указывающих направление неравновесных процессов (принципа максимальной работы и принципа положительной работы). В других главах, в особенности в гл. VI, я продолжу изложение защищаемых мною взглядов.

3.17. Теорема о существовании энтропии

Мне кажется, что существенные преимущества имеет следующее экстремальное определение энтропии: *энтропия S какого-либо тела в состоянии 1 по отношению к состоянию 0 есть минимальное количество тепла, которое*