$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ (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 расчленить 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* *надо отнять (в арифметическом смысле) от тела, чтобы равновесно перевести его из данного состояния 1 в 0, отнимая тепло при температурах не ниже некоторого универсального (т. е. всех тел одинакового) температурного уровня* T_0.

Мы увидим, что фигурирующий в этом определении энтропии температурный уровень должен играть роль *абсолютной температурной единицы*. Если мы хотим в качестве температурной единицы сохранить градус Цельсия, то следует считать, что упомянутый температурный уровень лежит на один градус Цельсия выше абсолютного нуля.

Из такого экстремального определения энтропии непосредственно следует, что энтропия является функцией состояния, так как всякая экстремально определенная величина становится не зависящей от пути процесса. Однако, чтобы вышеприведенное определение энтропии было законным, надо предварительно доказать существование минимума. С этой целью мы докажем следующую теорему.

Если требуется перевести тело из заданного состояния *1* в какое-либо состояние *0*, для достижения которого необходимо отнять у тела некоторое количество тепла; если требуется осуществить этот переход, имея холодильники, температура которых не ниже некоторой заданной температуры $t_{\min}$; и если требуется при этом избрать такой путь перехода, чтобы телом было отдано (в арифметическом смысле) *наименьшее количество тепла, то процесс* надо провести так: сначала адиабатно и равновесно до тех пор, пока температура тела не станет равной $t_{\min}$, затем, отнимая тепло, изотермически до тех пор, пока не представится возможным перейти к третьей стадии процесса, которая подобно первой должна протекать адиабатно и равновесно и должна привести, наконец, тело в состояние *0*.

Чтобы в последующем нам не пришлось каждый раз снова описывать три указанные стадии этого процесса, мы назовем весь этот процесс, слагающийся из трех стадий, *процессом Карно*. Итак, требуется доказать, что *наименьшая отдача (в арифметическом смысле) тепла обеспечивается процессом Карно, изотермическая стадия которого протекает при наинизшей дозволенной условиями опыта температуре.*

Для доказательства этой теоремы попробуем допустить противное. Допустим, следовательно, что существует такой процесс *a*, удовлетворяющий поставленным условиям, при котором тело отдает количество тепла Q_a, меньшее, чем количество теплоты $Q_{\text{Карно}}$, которое оно отдает в процессе Карно. В процессе Карно вся теплота $Q_{\text{Карно}}$, отдаваемая телом, переходит к холодильникам, имеющим наинизшую дозволенную условиями опыта температуру $t_{\min}$. Значит, в процессе, который мы обозначили символом *a* и который предполагаем отличным от процесса Карно, либо вся, либо же часть отдаваемой телом теплоты переходит к тепловоспринимающим телам, температура которых выше $t_{\min}$. Осуществим процесс *a*, затем вернем тело в исходное состояние посредством обратного процесса Карно; тело выполнит цикл $1 \xrightarrow[a]{} 0 \xrightarrow[\text{Карно}]{} 1$. Каков результат этого цикла?

От холодильников с температурой $t_{\min}$, которые при обратном процессе Карно были использованы как нагреватели, тело получило количество тепла $Q_{\text{Карно}}$. Количество тепла Q_a отдано холодильникам, из которых некоторые могут иметь температуру $t_{\min}$, но другие имеют температуру выше $t_{\min}$. Следовательно, налицо переход тепла от тел, менее нагретых, к телам, более нагретым. Помимо того, произведена работа, эквивалентная разности между полученной и отданной телом теплотой ($Q_{\text{Карно}} - Q_a$). Двигатель, работающий по подобному циклу, представлял бы собой перпетуум-мобиле второго рода. Следовательно, предположение, что высказанная выше теорема неверна, отпадает, т. е. теорема доказана.

Вышеприведенное рассуждение доказывает теорему о минимальной теплоотдаче в самом общем случае — при любом числе параметров, определяющих состояние тела, причем очевидно, что под «телом» можно подразумевать также термодинамическую систему тел.

Если состояние тела характеризуется двумя независимыми параметрами x, y, (например, p и v), то все стадии процесса Карно определены однозначно, и, следовательно, однозначно определено количество тепла, отнимаемое в изотермической стадии этого процесса. Однако если состояние тела или системы характеризуется не двумя, а тремя или еще бо́льшим числом независимых параметров, то обычно представляется возможным указать множество различных изотермических процессов, переводящих тело из одного заданного состояния в другое. Если например, состояние системы характеризуется тремя независимыми параметрами x, y, z, то при неизменном значении температуры t различные изотермические состояния тела могут быть изображены фигуративными точками в плоскости (x, y), а различные изотермические (равновесные) процессы, переводящие тело из состояния 1 в состояние 2, будут тогда изображены посредством линий разнообразной формы, проведенных в плоскости (x, y) и соединяющих точки 1 и 2. Следовательно, приведенное выше доказательство теоремы о минимальной теплоотдаче нуждается в дополнении, а именно нужно еще доказать, что все варианты изотермической стадии процесса Карно равнозначны в отношении отнимаемого количества тепла, т. е. нужно доказать, что при всех равновесных изотермических процессах, переводящих систему из некоторого состояния 1 в состояние 2, сообщаемая системе (или отнимаемая) теплота одинакова.

Допустим, что это не так. Допустим, что среди изотермических процессов, переводящих систему из состояния 1 в 2, имеются два равновесных процесса (a и b), для осуществления которых требуется сообщить системе неравные количества тепла. Пусть процесс a требует большей затраты тепла, чем процесс b. Переведем систему из 1 в 2 по пути a и затем возвратим ее в исходное состояние 1 по пути b. Чтобы вернуть систему из 2 в 1 посредством осуществленного в обратном направлении процесса b, надо, очевидно, отнять у системы как раз то количество тепла, которое надлежало бы сообщить системе в прямом процессе $1 \xrightarrow[b]{} 2$, т. е. надо отнять теплоту, которая по сделанному условию меньше теплоты, затраченной на осуществление первой части цикла $1 \xrightarrow[a]{} 2$. Эта положительная разность теплот $(Q_a - Q_b)$ должна оказаться превращенной в работу. Заметим, что вследствие изотермичности цикла система будет забирать тепло у среды, с которой система неизменно находится в тепловом равновесии, и отдавать ей тепло. Мы видим, что если бы существовала допущенная нами для процессов a и b разность теплот, то описанный цикл позволял бы некомпенсированно превращать теплоту, заимствованную системой у среды, в работу. Значит, $Q_a = Q_b$. Таким образом, делается очевидным, что сколь бы велико ни было число независимых параметров, характеризующих состояние системы, это не вносит никаких осложнений в формулировку теоремы о минимальной теплоотдаче.

Почему экстремальное определение энтропии мы должны были связать с представлением о некотором универсальном температурном уровне T_0?. На этот вопрос нетрудно ответить. Желая определить энтропию как некоторый минимум тепла, мы тем самым предрешаем, что энтропия будет измеряться нами в единицах энергии, например в калориях. Однако истинная размерность энтропии есть энергия, деленная на абсолютную температуру; это обстоятельство и проявляется в сопряженности экстремального определения энтропии с представлением о некотором универсальном температурном уровне T_0. Любую температуру мы можем раз навсегда избрать в качестве указанного температурного уровня T_0, но, как будет показано ниже, температура T_0 должна быть в дальнейшем принята за единицу абсолютной температурной шкалы ($T_0 = 1$ абсолютному градусу). Если мы не желаем вводить новый (абсолютный) градус и связанную с ним новую единицу энергии (абсолютную калорию), то нам предстоит сделать соглашение, что температурный уровень T_0 лежит на 1° выше абсолютного нуля.

Конечно, можно поступить и иначе. Можно, например, вовсе не пользоваться калорией как единицей энергии, т. е., иными словами, отождествить абсолютную калорию, скажем, с джоулем и отсюда определить абсолютный градус, как то приращение температуры, которое имеет место, когда 1 *г* воды при стандартных условиях сообщают один джоуль тепла. В этом случае числовые значения энтропии (а также и теплоемкостей) останутся без изменения, но все температурные данные приобретут по абсолютной шкале значения, в 4,184 раз бо́льшие. Подобное соглашение было бы адекватно выбору $T_0 = 0{,}239°$ С выше абсолютного нуля.

Важно заметить, что выбрав какую-либо температуру в качестве температурного уровня, упоминаемого в определении энтропии, мы не вносим этим никаких ограничений в те состояния, которые могут быть нами рассматриваемы. Мы только соглашаемся не пользоваться в наших рассуждениях холодильниками с температурой, меньше T_0; что же касается изучаемого тела, энтропией которого мы интересуемся, то его температура может быть больше или меньше, чем T_0. В обоих случаях доказательство теоремы о минимальной отдаче, приведенное выше, сохраняет силу. Действительно, там сказано, что начальная стадия процесса Карно есть адиабата, по которой изучаемое тело переводят из начального состояния к температуре T_0; но нужно ли для этого адиабатно понижать температуру или, наоборот, адиабатно повышать температуру (например, адиабатно сжимать тело),— этот вопрос преднамеренно был оставлен открытым. Следовательно, экстремальное определение энтропии пригодно для всех состояний любой системы тел, причем система может иметь сколь угодно высокую или сколь угодно низкую температуру.

3.18. Связанная энергия и абсолютная температура

Условимся понимать под *связанной энергией G наименьшее количество тепла, которое надо отнять (в арифметическом смысле) у тела, чтобы равновесно перевести его из рассматриваемого состояния 1 в 0, отнимая тепло при температурах не ниже температуры рассматриваемого состояния 1.* Это определение, с одной стороны, подчеркивает глубокую аналогию связанной энергии с энтропией, но, с другой — указывает и на принципиально важное различие этих величин, заключающееся в том, что связанная энергия таким же образом сопряжена с температурным состоянием тела, как энтропия сопряжена с некоторым универсальным температурным уровнем, играющим роль единицы температурной шкалы. Поскольку в теореме о минимальной теплоотдаче не было сделано никаких ограничений о низшей температуре холодильников, так что в частном случае мы могли бы принять ее равной температуре рассматриваемого тела, то очевидно, что из упомянутой теоремы вытекает не только существование энтропии, но также и существование связанной энергии как функции состояния.

Представлением о связанной энергии можно воспользоваться для дальнейшего логического развития термодинамики в двух направлениях: во-первых, теперь легко показать, что внутренняя энергия всегда может быть представлена как сумма двух термодинамических величин — связанной энергии и свободной энергии; во-вторых, сопоставляя связанную энергию с энтропией, можно совершенно строго обосновать понятие абсолютной температуры. Действительно, из теоремы о минимальной теплоотдаче и из сделанного выше определения связанной энергии мы видим, что связанная энергия G измеряется теплотой, отдаваемой телом при равновесном изотермическом переходе из рассматриваемого состояния *1* на адиабату, проведенную через некоторое стандартное состояние *0*. Поскольку при указанном переходе по изотерме и адиабате от *1* к *0* остальная часть внутренней энергии U