

### 3.19. Теорема об элементе тепла

Теперь наша цель — показать, что определения термодинамических величин и понятий, предложенные выше, приводят к уравнениям, которые адекватны классическим уравнениям термодинамики. Достаточно, разумеется, доказать эту адекватность в отношении основных уравнений и основных неравенств термодинамики.

По теореме об абсолютной температуре  $G = TS$ . Дифференцируя это соотношение при постоянной температуре; имеем

$$(dG)_t = T (dS)_t.$$

Но из сопоставления определения связанной энергии и теоремы о минимальной теплоотдаче следует, что изотермический прирост связанной энергии равен сообщенному системе количеству тепла

$$(dG)_t = (\delta Q)_t.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\delta Q}{dS}\right)_t = T. \quad (3.27)$$

Очевидно, что это соотношение можно трактовать как частный случай обычной аналитической формулировки второго начала (3.8):

$$\frac{\delta Q}{dS} = T.$$

Однако ниже будет доказано, что уравнение (3.27), являясь как бы частным случаем уравнения (3.8), в то же время в действительности адекватно ему. Суть дела заключается в следующем.

Если даны две какие-либо функции параметров состояния, а именно  $\xi(p, v, x_1, \dots)$  и  $\eta(p, v, x_1, \dots)$ , то, как известно, величина  $(\delta Q/d\eta)_\xi$ , вообще говоря, существенно зависит от вида функции  $\xi$ , и следовательно, в общем случае эта величина не является адекватной величине  $\delta Q/d\eta$ . Например, когда  $\eta$  есть температура, то первая из указанных величин представляет собой теплоемкость при  $\xi = \text{const}$ ; нам привычен факт, что теплоемкости  $C_p, C_v, C_x$  для одного и того же состояния суть величины различные. При двух независимых параметрах состояния  $p$  и  $v$

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_\xi = f\left(p, v, \frac{dp}{dv}\right),$$

где

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{\partial \xi / \partial v}{\partial \xi / \partial p}.$$

Это означает, что различны те элементы тепла  $\delta Q_{01}, \delta Q_{02}, \delta Q_{03}, \dots$ , которые нужно сообщить телу, имеющему температуру  $t$ , чтобы перевести тело из состояния  $0$  в одно из смежных состояний (1, 2, 3, ...), лежащих на изотерме  $t + dt$ . В этом смысле  $\delta Q$  зависит от направления перехода на смежную изотерму. То же справедливо для перехода на смежную изобару, изохору и т. д. и вообще во всех случаях, кроме случая, когда функция  $\eta$  есть энтропия.

Докажем следующую теорему об элементе тепла: для всех бесконечно малых изменений состояния, представляющих собой равновесный переход из какого-либо состояния на смежную адиабату, элементы тепла одинаковы.

В бесконечной близости к данному состоянию  $0$ , когда энтропия тела есть  $S$ , произвольно выберем состояния 1, 2, 3, ..., лежащие на адиабате  $S +$

+  $dS = \text{const}$ . Пусть  $U$  есть энергия,  $p$  — давление,  $v$  — объем,  $x, y, \dots$  — обобщенные координаты,  $X, Y, \dots$  — обобщенные силы.

Для переходов  $0 \rightarrow 1$  и  $0 \rightarrow 2$  по первому началу термодинамики имеем:

$$\delta Q_{01} = dU_{01} + pdv_{01} + Xdx_{01} + Ydy_{01} + \dots,$$

$$\delta Q_{02} = dU_{02} + pdv_{02} + Xdx_{02} + Ydy_{02} + \dots$$

Следовательно,

$$\delta Q_{02} - \delta Q_{01} = (dU_{02} - dU_{01}) + p(dv_{02} - dv_{01}) + X(dx_{02} - dx_{01}) + \dots$$

Но величины  $U, v, x, y$  суть однозначные функции состояния. Значит, изменение каждой из этих величин для цикла  $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 0$  равно нулю. Поэтому

$$dU_{02} - dU_{01} = dU_{12},$$

$$dv_{02} - dv_{01} = dv_{12},$$

$$dx_{02} - dx_{01} = dx_{12}$$

и т. д. Подставляя эти соотношения в предыдущее уравнение, получаем

$$\delta Q_{02} - \delta Q_{01} = dU_{12} + pdv_{12} + Xdx_{12} + \dots$$

Сопоставляя это уравнение с выражением первого начала для адиабатного перехода  $1 \rightarrow 2$

$$\delta Q_{12} = 0 = dU_{12} + pdv_{12} + Xdx_{12} + \dots,$$

видим, что

$$\delta Q_{02} = \delta Q_{01}.$$

Таким образом, теорема доказана. При переходе на смежную адиабату  $\delta Q$  не зависит от направления перехода. Иначе говоря, величина  $(\delta Q/\partial S)$  адекватна величине  $\delta Q/dS$  при любом  $\xi$ , следовательно, и при  $\xi = t$ . Отсюда адекватны также уравнения (3.27) и (3.8). И, следовательно, доказано, что предложенные мной определения энтропии и абсолютной температуры строго отвечают тому содержанию, которое вложено в эти понятия классической термодинамикой.

### ЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА. ПРИНЦИПЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НАПРАВЛЕНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

#### 3.20. Квазистатические процессы

В данном выше (см. стр. 74) определении равновесности процесса взамен обычного условия — бесконечно малого изменения параметров — содержится требование, чтобы система совершала наибольшую работу. Таким образом, термин «равновесный процесс» в том смысле, как я его употребляю, в указанном отношении нов. Однако хотя по определению я не вкладываю в понятие равновесности процесса то содержание, которое по предложению Каратеодори вложено в понятие квазистатического процесса, но, как мы увидим, вследствие статистического смысла второго начала оба эти понятия оказываются адекватными.

*Квазистатический процесс* часто определяют как такой процесс, когда объем и вообще все обобщенные координаты системы  $q_1, q_2, \dots$  для каждого элемента процесса изменяются на бесконечно малую величину. Однако такое определение не является полным и не гарантирует того, что квазистатический процесс является обратимым. Нужно, чтобы не только все обобщенные