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

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

$$\delta Q_{01} = dU_{01} + pdv_{01} + Xdx_{01} + Ydy_{01} + \ldots,$$
$$\delta Q_{02} = dU_{02} + pdv_{02} + Xdx_{02} + Ydy_{02} + \ldots$$

Следовательно,

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

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

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

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

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

видим, что

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

Таким образом, теорема доказана. При переходе на смежную адиабату δQ не зависит от направления перехода. Иначе говоря, величина $(\delta Q/\partial S)$ адекватна величине $\delta Q/dS$ при любом ξ, 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,.. *для каждого элемента процесса изменяются на бесконечно малую величину*. Однако такое определение не является полным и не гарантирует того, что квизистатический процесс является обратимым. Нужно, чтобы не только все обобщенные координаты менялись на бесконечно малую величину для каждого элемента процесса, но чтобы давление и вообще все обобщенные силы системы P_1, P_2,... также изменялись непрерывно. Если это дополнительное условие не наложено, то может оказаться, что квазистатический процесс не даст той работы, которая для элемента процесса выражается уравнением (3.9)

$$\delta A = pdv + P_1dq_1 + P_2dq_2 + \ldots$$

Может даже оказаться, что хотя обобщенные координаты изменяются каждый раз на бесконечно малую величину, но система вообще не совершает никакой работы. Я уже приводил пример такого, как я его называю, псевдоравновесного процесса (см. стр. 74).

Еще раз рассмотрим этот, как мне кажется, весьма поучительный пример. Мы представляем, что газ заключен в цилиндр; на его внутренних стенках на элементарно близком расстоянии друг от друга имеется ряд штифтиков, задерживающих движение поршня. Эти штифтики при желании могут быть задвинуты внутрь пазов, сделанных в стенках цилиндра. Если бы газ испытывал равновесный процесс расширения, то точка, изображающая состояние тела в диаграмме (p, v), перемещалась бы по изотерме и газ производил работу, равную подводимой теплоте. Такой процесс квазистатичен и обратим. Но можно провести газ через те же состояния на изотерме, не получив никакой работы. Для этого вдвинем в пазы первую пару штифтиков, удерживающих поршень. Тогда (если поршень невесом) давление, развиваемое газом, больше не будет ничем уравновешено, газ испытывает элементарно малое расширение, не преодолевая никакой силы, и придет к смежному состоянию на изотерме. (Температура не изменится, поскольку внутренняя энергия газа U есть функция одной температуры, а процесс адиабатен и происходит без совершения и затраты работы, т. е. при $U = \text{const}$.) Через некоторое время вдвинем в пазы следующую пару штифтиков и т. д. Очевидно, этот процесс расширения газа без производства работы является процессом необратимым. Изменение состояния газа при таком псевдоравновесном процессе характеризуется ломаной линией, спадающей при каждом бесконечно малом этапе расширения к оси абсцисс. Действительно, давление на газ падает до нуля в момент, когда штифтики введены в пазы и вслед за тем снова возрастает до нормальной величины, как только поршень передвинется до следующей пары штифтиков. Чтобы псевдоравновесный процесс был исключен из категории квазистатических процессов, очевидно, *нужно при определении квазистатического процесса потребовать, чтобы не только обобщенные координаты, но и все вообще параметры, в частности обобщенные силы, изменялись непрерывно.*

3.21. Термодинамическая неравновесность лабильных состояний

Чтобы доказать, что равновесный процесс в моем определении адекватен процессу квазистатическому, предварительно нужно показать, что так называемое лабильное (неустойчивое) равновесие системы не является состоянием термодинамически равновесным. Обычное расчленение равновесий на устойчивые и неустойчивые, как известно, легко может быть выражено математически. А именно, равновесие устойчиво (стабильно), если производная от обобщенной силы по той обобщенной координате, которую эта сила стремится увеличить, взятая при неизменности других обобщенных координат, представляет собой величину отрицательную или, в крайнем случае, равную нулю:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial q_i}\right)_{q_{j \neq i}} \leqslant 0. \qquad (3.28)$$