

чем ближе средняя температура теплоисточников к температуре наиболее горячего из них и чем ближе средняя температура холодильников к температуре наиболее холодного из них (в этом случае отношение $T_{\text{теплоист}}^{\text{ср}}$ минимально и величина η максимальна). Отсюда очевидно, что цикл Карно обладает наибольшим к.п.д., чем все остальные циклы (в тех же температурных пределах).

Здесь следует упомянуть, что форма некоторых циклов иногда позволяет одни и те же тела промежуточной температуры использовать в одной половине цикла как теплоисточники, а в другой половине цикла — как холодильники. Такая *регенерация* тепла повышает к.п.д. цикла и приближает цикл по его свойствам к циклу Карно.

3.5. Энтропия как сумма приведенных теплот.

Аналитические формулировки второго начала

Обратимся снова к рис. 9. Верхнюю и нижнюю половины изображенного на этом рисунке цикла мы можем рассматривать как два пути перехода из состояния 1 в 2. Теплота, которую нужно сообщить телу, чтобы перевести его из состояния 1 в 2 по одному из этих путей, например по верхней ветви цикла, не равна теплоте, которую потребовалось бы сообщить телу, чтобы перевести его из 1 в 2 по другому пути, например по нижней ветви цикла ($Q \neq Q_0$). Но, как уже было отмечено, теплоты изотермического перехода от одной адиабаты к смежной адиабате, разделенные на абсолютные температуры, при которых этот переход производится, равны друг другу для обеих ветвей цикла (3.6в), так что (как бы ни были проведены адиабаты) всегда для обеих сопоставляемых ветвей цикла будут иметь место соотношения

$$\frac{\delta Q'_1}{T'_1} = \frac{\delta Q_1}{T_1}, \quad \frac{\delta Q'_2}{T'_2} = \frac{\delta Q_2}{T_2} \text{ и т. д.}$$

Отсюда следует, что величина суммы (или, в пределе, интеграла) приведенных теплот

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

не зависит от пути процесса, так как для обоих сопоставляемых путей перехода, выбранных, очевидно, произвольно, указанная сумма (в соответствии с числом адиабат, пересекающих оба пути перехода) содержит одинаковое число попарно равных друг другу членов.

Важно помнить, что в изложенных рассуждениях речь шла о равновесных (обратимых) процессах. Если тело проходит через ряд неравновесных состояний, то графически изобразить такой процесс нельзя. Понятно также, что в случае неравновесного (например, самопроизвольно протекающего) процесса нельзя безоговорочно вводить в рассмотрение, как это мы делали, осуществление того же процесса в обратной последовательности всех пройденных телом состояний.

Выведенную нами из принципа Карно теорему, что для равновесных процессов сумма приведенных теплот не зависит от пути процесса, можно было бы принять в качестве исходного положения как простейшую аналитическую формулировку второго начала (в нашем обзоре — восьмая формулировка):

По предложению Клаузиуса сумму приведенных теплот для любого равновесного перехода из состояния 1 в 2 называют энтропией S тела в состоянии 2 по отношению к 1:

$$S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.7)$$

Представление об энтропии позволяет сформулировать второе начало следующим образом (девятая формулировка): *энтропия является однозначной функцией состояния*. Этим устанавливается некоторая, правда весьма формальная, аналогия между содержанием второго начала и содержанием первого начала, которое определяет существование внутренней энергии как однозначной функции состояния.

В целях такой же аналогии иногда формулируют второе начало так (десятая формулировка): *элемент тепла при равновесном процессе, деленный на абсолютную температуру тела, является полным дифференциалом энтропии*. Первое начало, как известно, устанавливает, что сумма элементов сообщенного телу тепла и затраченной на него работы является полным дифференциалом энергии.

Здесь, быть может, полезно напомнить, что, если элементарное малое приращение функции стеснено какими-либо ограничительными условиями (например, требованием, чтобы один из аргументов рассматриваемой функции оставался постоянным), то мы имеем дело с *частным* дифференциалом (знак δ). Если же элементарно малое превращение функции не стеснено никакими ограничительными условиями, то мы имеем дело с *полным* дифференциалом (знак d). Например, в уравнении первого начала (2.2)

$$\delta Q = dU \cdot \delta A$$

dU представляет собой полный дифференциал энергии. В уравнении второго начала

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.8)$$

dS представляет собой полный дифференциал энтропии. В выражении элементарной работы расширения

$$\delta A = pdV$$

величина dV есть полный дифференциал объема.

Элемент тепла δQ и элемент работы δA вообще не являются дифференциалами, так как величины Q и A зависят от пути процесса и, следовательно, не являются функциями состояния. Однако при некоторых ограничительных условиях, например в случае изотермических процессов, зависимость тепла и работы от пути процесса отпадает и тогда элементы тепла и работы δQ и δA могут рассматриваться как частные дифференциалы.

В общем случае, когда тело может производить не только работу расширения, но еще какие-либо иные виды работы, элемент работы при равновесном процессе может быть представлен в виде суммы таких же произведений, какими выражается работа расширения или работа силы на пройденном пути:

$$\delta A = pdv + P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \dots \quad (3.9)$$

Например, для разделения капли жидкости на более мелкие капли должна быть затрачена работа, направленная против сил поверхностного натяжения; элемент этой работы будет выражаться как произведение поверхностного натяжения σ на дифференциально малое приращение площади поверхности: $\delta A = \sigma dq$. Если тело представляет собой проводник электричества, заряженный до потенциала ϕ , то для увеличения электрического заряда тела e на величину de надо затратить работу $\delta A = \phi de$. Множители P_1, P_2, \dots (например, давление, поверхностное натяжение, потенциал) носят название *факторов интенсивности работы*; их называют также *обобщенными силами*. Величины же q_1, q_2, \dots (например, объем, площадь поверхности, заряд) называются *факторами экстенсивности работы*, или, иначе, *обобщенными координатами*.

Представление об энтропии позволяет выразить элемент тепла при равновесном процессе в виде произведения, аналогичного элементу работы:

$$\delta Q = TdS. \quad (3.8')$$

Стало быть, можно сказать, что *абсолютная температура является фактором интенсивности теплоотдачи, а энтропия является фактором экстенсивности теплоотдачи* (одиннадцатая формулировка второго начала).

Сопоставляя уравнения первого (2.2) и второго начала (3.8) с общим выражением элемента работы (3.9), мы можем написать

$$dS = \frac{dU + pdv + P_1dq_1 + P_2dq_2 + \dots}{T}. \quad (3.10)$$

Как уже упоминалось во введении (см. стр. 13), уравнение типа

$$\delta s = Xdx + Ydy + Zdz + \dots,$$

где δs не есть полный дифференциал, называют *голономным уравнением*, если при умножении на некоторую функцию $f(x, y, z)$ это уравнение обращается в выражение полного дифференциала. Но при большем, чем два, числе переменных далеко не каждое уравнение голономно.

С аналитической точки зрения второе начало содержит в себе следующее важное утверждение: *уравнение для элемента тепла в равновесных процессах*

$$\delta Q = dU + pdv + P_1dq_1 + P_2dq_2 + \dots$$

при любом числе независимых параметров состояния всегда голономно, причем интегрирующим делителем является абсолютная температура (двенадцатая формулировка второго начала).

Интересной и весьма своеобразной аналитической формулировкой второго начала (тринадцатая формулировка) является аксиома Каратеодори об адиабатной недостижимости: *в произвольной близости каждого состояния системы тел имеются соседние состояния, которые недостижимы из первого состояния адиабатным путем*. Во введении я уже охарактеризовал вкратце метод Каратеодори. Напомню, что приведенная аксиома об адиабатной недостижимости математически гарантирует, что для всякой системы тел, находящейся в термодинамически равновесном состоянии, существует такая функция состояния (абсолютная температура), которая, если разделить на нее элемент тепла δQ , превращает этот разделенный на нее элемент тепла в полный дифференциал некоторой другой функции состояния (энтропии). Мы видим, таким образом, что аксиома об адиабатной недостижимости воспроизводит в своеобразном виде содержание вышеприведенной двенадцатой формулировки второго начала. К обсуждению некоторых вопросов, связанных с аксиомой об адиабатной недостижимости, нам еще придется вернуться.

3.6. О проблеме термодинамических неравенств

Рассмотренные аналитические формулировки второго начала, имея преимущества математической отчетливости, обладают, однако, тем существенным недостатком, что не охватывают всего содержания второго начала во всей его широте. А именно, почти все они относятся только к равновесным (обратимым) процессам и не определяют направления неравновесных (необратимых) процессов. Если в отношении равновесных процессов второе начало математически может быть выражено уравнением энтропии (3.8)

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T},$$

то в отношении процессов неравновесных содержание второго начала опреде-