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

$$\delta Q = TdS. \tag{3.8'}$$

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

$$dS = \frac{dU + pdv + P_1dq_1 + P_2dq_2 + \ldots}{T}. \tag{3.10}$$

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

$$\delta\sigma = Xdx + Ydy + Zdz + \ldots,$$

где $\delta\sigma$ 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*

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

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 определяется неравенством

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{нерав}}}{T}. \qquad (3.11)$$

Чтобы обосновать это неравенство и установить такие фундаментальные широчайшие следствия этого неравенства, как теорема о возрастании энтропии, «принцип положительной» («принцип максимальной») работы и критерии термодинамического равновесия, мы должны прежде всего уточнить само разделение процессов на обратимые и необратимые.

В классических и позднейших произведениях по термодинамике мы не находим не подчиненного статистике безупречно строгого обоснования термодинамических неравенств, за исключением, пожалуй, того хода рассуждений, который был разработан Планком. Гиббс в своих термодинамических сочинениях без доказательства просто постулировал критерии равновесия. Термодинамические неравенства давно безоговорочно приняты всеми не потому, что они были строго доказаны в термодинамике, но потому, что к ним как к главному и важнейшему выводу, в отношении которого не оставалось возможности сомневаться, привело статистическое истолкование второго начала. Что же касается чисто термодинамических выводов неравенств из невозможности перпетуум-мобиле второго рода или из других достаточно широких формулировок второго начала, то, за исключением упомянутого доказательства Планка, они подчас оказывались настолько нестрогими, что многие авторы склонны были усматривать в этой части термодинамики неисправимый логический изъян. Этим и объясняется, что в ряде солидных руководств, таких как термодинамика Буасса, отрицается возможность чисто термодинамического, не основанного на статистике, обоснования теоремы о возрастании энтропии.

Хотя доказательство, разработанное Планком (изложенное им в первой редакции в его известной книге «Термодинамика» и после работ Каратеодори — во второй редакции в статье, опубликованной в 1926 г.), оставляет у некоторых, в том числе и у меня, чувство неудовлетворенности своей громоздкостью и искусственностью построения, но, безусловно, большой заслугой Планка является то, что он, по-видимому, первый придал понятиям «обратимость» и «необратимость», которые постепенно сложились в предыдущем развитии термодинамики, ту определенность и философскую широту, от которых в значительной мере зависит успех логического развития второго начала.

Но наряду с представлением об обратимости и необратимости в предыдущем развитии термодинамики постепенно сложились еще понятия равновесности и неравновесности, квазистатичности и нестатичности процессов, стабильности и лабильности состояний, причем при ближайшем рассмотрении можно видеть, что и в отношении этих понятий пришло время подвести итог их постепенному оформлению и закрепить за некоторыми из них не вполне то содержание, к которому приучают нас недостаточно строгие руководства по термодинамике.

Излагая охарактеризованный круг вопросов, я буду лишен возможности ссылаться на авторитеты, хотя в понимании проблемы необратимости в общем я следую Планку. Сейчас ограничусь некоторыми определениями и кратким пояснением этих определений; более подробно те же понятия и некоторые, связанные с ними вопросы (в частности, обоснование нового определения равновесности процесса) будут рассмотрены в следующем разделе.

3.7. Обратимые и необратимые процессы

Часто понятие обратимости выводят из представления о равновесности или квазистатичности. Мне кажется, что это нерациональный подход к вопросу. Деление процессов на обратимые и необратимые вытекает непо-