

Аналогично можно показать необратимость процессов растворения и диффузии.

4. Из рассмотренных примеров необратимых процессов видно, что все они в одном направлении протекают самопроизвольно, а для совершения каждого из этих процессов в обратном направлении необходимо, чтобы параллельно происходил какой-то другой, компенсирующий процесс. Все реальные процессы протекают не бесконечно медленно, а с конечной скоростью. Следовательно, они сопровождаются трением и теплообменом при конечной по величине разности между температурой рабочего тела и температурами нагревателей и холодильников. Поэтому, строго говоря, все реальные процессы необратимы. Однако во многих случаях эти процессы близки к равновесным и их можно приближенно рассматривать как обратимые процессы.

### § 12.3. Второй закон термодинамики

1 В предыдущем параграфе для доказательства необратимости процессов движения с трением и теплообмена при конечной разности между температурами тел мы вынуждены были сослаться на результаты опытов. Это не случайно. Дело в том, что для описания термодинамических процессов одного первого начала термодинамики недостаточно. Выражая всеобщий закон сохранения и превращения энергии, первое начало не позволяет определить направление протекания процессов. В самом деле, процесс самопроизвольной передачи энергии в форме теплоты от холодного тела к горячему ни в какой мере не противоречит первому закону термодинамики, если только уменьшение внутренней энергии первого тела равно энергии, полученной вторым. Однако при опускании раскаленного куска железа в холодную воду никогда не наблюдается явление дальнейшего нагревания железа за счет соответствующего охлаждения воды.

Далее, первое начало не исключает возможности такого процесса, единственным результатом которого было бы превращение теплоты, полученной от некоторого тела, в эквивалентную ей работу. Так, например, основываясь на первом начале, можно было бы попытаться построить периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет охлаждения одного источника теплоты (например, за счет внутренней энергии океанов). Такой двигатель называют **вечным двигателем второго рода**.

Обобщение огромного экспериментального материала привело к выводу о невозможности построения вечного двигателя второго рода. Этот вывод получил название **второго закона (начала) термодинамики**. Существует ряд различных по форме, но совершенно одинаковых по существу формулировок второго начала. Мы ограничимся следующими двумя:

а) *невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;*

б) *невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от холодного тела к горячему.*

Можно показать, что из отрицания справедливости первого утверждения следует отрицание справедливости второго, и наоборот. Тем самым доказывается полная эквивалентность обеих формулировок закона.

2. Второй закон термодинамики указывает на неравноценность двух форм передачи энергии — работы и теплоты. Этот закон показывает, что процесс перехода упорядоченного движения тела как целого в неупорядоченное движение его частиц необратим. Упорядоченное движение может переходить в неупорядоченное без каких-либо дополнительных (компенсирующих) процессов, как это происходит, например, при внутреннем трении. Переход же неупорядоченного движения частиц в упорядоченное движение тел, или, как часто, но не совсем точно, говорят «переход теплоты в работу» возможен лишь при условии, что он сопровождается каким-либо компенсирующим процессом. Так, например, при изотермическом расширении идеальный газ совершает работу, которая полностью эквивалентна теплоте, сообщаемой газу. Таким образом, теплота, полученная от нагревателя, целиком превращается в эквивалентную работу. Однако газ при этом расширяется, его удельный объем возрастает. Поэтому газ не возвращается в исходное состояние и «превращение теплоты в работу» не является единственным результатом рассматриваемого процесса.

Тепловая машина, работающая по прямому циклу Карно, производит работу за счет подводимой от нагревателя теплоты. Но при этом часть полученной теплоты передается холодильнику. Следовательно, работа за цикл не эквивалентна всей подведенной теплоте.

В холодильной машине, работающей по обратному циклу Карно, теплота передается от холодного тела к горячему. Однако для осуществления этого процесса необходим компенсирующий процесс совершения работы внешними силами.

3. На основании второго закона термодинамики можно показать, что коэффициент полезного действия **обратимого** цикла Карно не зависит от состава рабочего тела и всегда выражается формулой (12.6). Это положение, называемое **теоремой Карно**, служит основанием для установления так называемой **термодинамической шкалы температуры**. Из формулы (12.6) имеем

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1}. \quad (12.8)$$

Если учесть, что  $Q_2 < 0$ , то

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (12.8')$$

Таким образом, для сравнения температур двух тел  $T_1$  и  $T_2$  нужно осуществить обратимый цикл Карно, в котором эти тела используют в качестве нагревателя и холодильника. Отношение температур тел равно отношению численных значений отданных или полученных ими

в этом цикле количество теплоты. По теореме Карно химический состав рабочего тела, осуществляющего цикл, не влияет на результаты сравнения температур. Поэтому установленная таким образом термодинамическая шкала температуры не связана со свойствами какого-либо определенного термометрического тела. В этом ее большое достоинство. Однако вследствие необратимости реальных термодинамических процессов указанный выше способ сравнения температур практически неосуществим и имеет лишь принципиальное значение.

4. Можно доказать, что термический коэффициент полезного действия  $\eta_{\text{обр}}$  любого обратимого цикла (например, цикла  $C_1aC_2bC_1$ , изображенного на рис. 12.1) не превосходит коэффициента полезного действия  $\eta_{\text{к}}$  обратимого цикла Карно, осуществляемого между нагревателем и холодильником с температурами  $T_1$  и  $T_2$ . При этом под  $T_1$  и  $T_2$  нужно понимать максимальную и минимальную температуры рабочего тела в рассматриваемом цикле:

$$\eta_{\text{обр}} \leq \eta_{\text{к}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_{\text{макс}} - T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}}. \quad (12.9)$$

5. Необратимые процессы вследствие их неравновесности нельзя изображать в  $p - V$  или какой-либо другой диаграмме состояния (см. § 10.4). Это сильно осложняет исследование необратимых процессов и циклов. Однако обычно на практике нужно знать интегральные характеристики необратимого процесса, который переводит рабочее тело из состояния  $C_1$  в состояние  $C_2$ . Важно знать, какая работа  $A_{\text{необр}}$  совершена телом и какое количество теплоты  $Q_{\text{необр}}$  оно получило. Поэтому необратимый процесс может быть заменен «эквивалентным» ему обратимым процессом  $C_1C_2$ . Этот процесс переводит тело из состояния  $C_1$  в состояние  $C_2$  таким образом, чтобы совершаемая при этом телом работа  $A$  и получаемая им теплота  $Q$  равнялись, соответственно,  $A_{\text{необр}}$  и  $Q_{\text{необр}}$ :

$$A = A_{\text{необр}} \quad \text{и} \quad Q = Q_{\text{необр}}.$$

Удобство такой замены состоит в том, что «эквивалентный» обратимый процесс может быть изображен в  $p - V$  и др. диаграммах состояния. Таким образом удается условно изобразить любой необратимый процесс. При этом нужно иметь в виду, что в действительном необратимом процессе рабочее тело проходит вовсе не через те состояния, которым соответствуют промежуточные точки кривой, «изображающей» этот процесс в диаграмме.

6. Рассмотрим **необратимый цикл Карно**, осуществляемый рабочим телом, которое обменивается энергией в форме теплоты с двумя телами, имеющими температуры  $T_1$  и  $T_2$ . Их часто называют «источниками теплоты». Предположим для простоты, что необратимость цикла обусловлена только тем, что теплообмен между рабочим телом и «источниками теплоты» происходит при конечных разностях температур. Обозначим эти разности температур в изотермических процессах сжатия и расширения рабочего тела, соответственно, через  $\Delta T_2 > 0$  и  $\Delta T_1 > 0$

На рис. 12.5 изображены два цикла Карно, осуществляемые рабочим телом между «источниками теплоты» с температурами  $T_1$  и  $T_2$ : обратимый цикл ( $1'-2'-3'-4'$ ) и необратимый ( $1-2-3-4$ ). Их термические к. п. д.

$$\eta_{\text{к обр}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

$$\eta_{\text{к необр}} = \frac{(T_1 - \Delta T_1) - (T_2 + \Delta T_2)}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Таким образом, термический коэффициент полезного действия необратимого цикла Карно меньше термического к. п. д. соответствующего обратимого цикла Карно:

$$\eta_{\text{к необр}} < \eta_{\text{к обр}} \quad (12.10)$$

Этот вывод справедлив независимо от причин необратимости цикла Карно.

7. Можно доказать, что термический к. п. д.  $\eta_{\text{необр}}$  любого необратимого цикла, всегда меньше коэффициента полезного действия обратимого цикла Карно, протекающего между двумя «источниками теплоты» с температурами  $T_1$  и  $T_2$ , равными экстремальным значениям температур «источников теплоты», участвующих в осуществлении рассматриваемого необратимого цикла:

$$\eta_{\text{необр}} < \frac{T_{\text{макс}} - T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}}. \quad (12.11)$$

## § 12.4. Энтропия и свободная энергия

1. В § 10.1 мы видели, что внутренняя энергия системы  $U$  является однозначной функцией ее состояния. Второй закон термодинамики позволяет рассмотреть другие, важные для практики, однозначные функции состояния: энтропию и свободную энергию.

Отношение теплоты  $Q$ , полученной телом в изотермическом процессе, к температуре  $T$  «источника теплоты» называют **приведенным количеством теплоты**  $Q^*$ :

$$Q^* = \frac{Q}{T}. \quad (12.12)$$

При нагревании тела ( $Q > 0$ ) приведенная теплота  $Q^*$  положительна, при охлаждении — отрицательна.

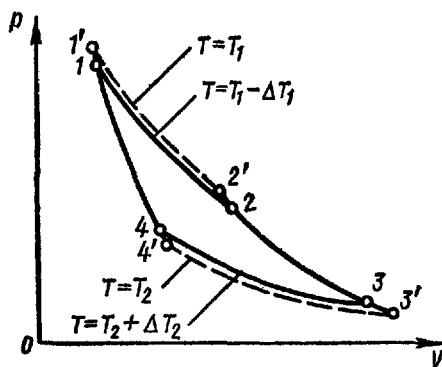


Рис. 12.5.