

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.

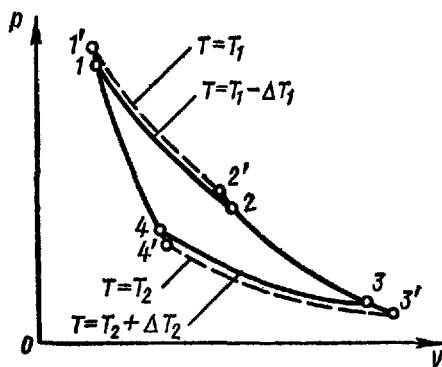


Рис. 12.5.

В тех случаях, когда теплоту Q тело получает в произвольном процессе, необходимо разбить этот процесс на бесконечно малые участки. Приведенное количество теплоты, сообщенной телу на каждом бесконечно малом участке процесса, равно $\frac{\delta Q}{T}$, где T — температура соответствующего «источника теплоты»¹. Суммируя эти величины для всех участков произвольного процесса $C_1 C_2$, получим следующее выражение приведенного количества теплоты Q_{1-2}^* :

$$Q_{1-2}^* = \int_{C_1}^{C_2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (12.13)$$

2. Подсчитаем приведенное количество теплоты Q^* , сообщаемой телу в обратимом прямом цикле Карно (см. рис. 12.2). Разбивая цикл на четыре последовательных процесса и применяя к каждому из них формулу (12.13), получаем

$$Q_k^* = \int_1^{1'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1'}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^{2'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2'}^1 \frac{\delta Q}{T}. \quad (12.14)$$

В адиабатических процессах $(1'-2)$ и $(2'-1)$ $\delta Q = 0$. Поэтому второй и четвертый интегралы в правой части (12.14) равны нулю. В изотермических процессах $(1-1')$ и $(2-2')$ температура постоянна и равна, соответственно, T_1 и T_2 . Поэтому

$$Q_k^* = \frac{1}{T_1} \int_1^{1'} \delta Q + \frac{1}{T_2} \int_2^{2'} \delta Q = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}, \quad (12.15)$$

где Q_1 — количество теплоты, полученной телом от нагревателя, а Q_2 — количество теплоты, полученной рабочим телом от холодильника.

Из уравнения (12.8) следует, что правая часть (12.15) равна нулю:

$$Q_k^* = 0. \quad (12.16)$$

Таким образом, приведенное количество теплоты, сообщаемой телу в обратимом прямом цикле Карно, равно нулю.

Можно показать, что этот результат справедлив для любого обратимого цикла — *приведенное количество теплоты, сообщаемой телу в любом обратимом круговом процессе, равно нулю*:

$$\oint_{\text{обр}} \frac{\delta Q}{T} \equiv 0. \quad (12.17)$$

¹ В случае обратимого процесса T совпадает с температурой самого тела, совершающего этот процесс

Из тождества (12.17) следует, что стоящее под интегралом выражение $\frac{\delta Q}{T}$, в отличие от δQ , является полным дифференциалом некоторой функции S (см. § 10.3):

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} \quad (12.18)$$

Введенную нами функцию состояния S называют **энтропией** тела. Из (12.18) видно, что dS и δQ имеют один и тот же знак. Таким образом, по характеру изменения энтропии можно судить о направлении процесса теплообмена (при нагревании тела его энтропия возрастает, при охлаждении — убывает).

3. В качестве примера рассмотрим энтропию идеального газа. По первому закону термодинамики для идеального газа имеем (см. уравнение (10.8')):

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{M}{\mu} C_V dT + p dV,$$

так что

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = \frac{M}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV. \quad (12.19)$$

Отсюда, заменяя p по уравнению Менделеева—Клапейрона, находим

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = \frac{M}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{M}{\mu} R \frac{dV}{V} \quad (12.20)$$

Легко видеть, что изменение энтропии идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2, действительно, не зависит от вида процесса перехода 1—2:

$$\begin{aligned} \Delta S_{1-2} = S_2 - S_1 &= \frac{M}{\mu} \left[\int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \right] = \\ &= \frac{M}{\mu} \left[C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right]. \end{aligned} \quad (12.21)$$

4. **Энтропия системы** равна сумме энтропий всех тел, входящих в систему. Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из нагревателя, холодильника, рабочего тела и «потребителя совершаемой работы», т. е. тела, которое обменивается с рабочим телом энергией только в форме работы. Таким «потребителем работы» может служить, например, упругая пружина или груз, поднимаемый над поверхностью Земли. Как и раньше, обозначим температуры нагревателя и холодильника через T_1 и T_2 .

Найдем выражение для изменения энтропии ΔS системы при совершении рабочим телом цикла Карно:

$$\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_H + \Delta S_x + \Delta S_n \quad (12.22)$$

где ΔS_p — изменение энтропии рабочего тела, ΔS_n и ΔS_x — изменение энтропии нагревателя и холодильника, ΔS_n — изменение энтропии «потребителя работы».

Рабочее тело в результате совершения цикла Карно возвращается в исходное состояние, так что

$$\Delta S_p = 0. \quad (12.23)$$

Изменение энтропии «потребителя работы» также равно нулю, так как он получает энергию только в форме работы:

$$\Delta S_p = 0. \quad (12.24)$$

Изменения энтропий нагревателя и холодильника в изотермических процессах

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_n &= Q_n^* = -\frac{Q_1}{T_1}, \\ \Delta S_x &= Q_x^* = -\frac{Q_2}{T_2}. \end{aligned} \right\} \quad (12.25)$$

где Q_1 и Q_2 — количества теплоты, полученной рабочим телом за один цикл, соответственно, от нагревателя и от холодильника ($Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$).

Из выражений (12.22) — (12.25) следует, что

$$\Delta S = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right). \quad (12.26)$$

В случае совершения рабочим телом обратимого цикла Карно правая часть уравнения (12.26) равна нулю (см. 12.8). Поэтому

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{\text{обр}} &= 0, \\ S_{\text{обр}} &= \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (12.27)$$

т. е. энтропия замкнутой системы, совершающей обратимый цикл Карно, не изменяется.

Если рабочее тело совершает не обратимый цикл Карно, то из соотношений (12.6) и (12.10) имеем

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

или

$$\frac{Q_2}{Q_1} < \left(-\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{и} \quad \frac{Q_2}{Q_1} + \frac{T_2}{T_1} < 0.$$

Умножим обе части этого неравенства на положительную дробь Q_1/T_2 :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0.$$

Подставив этот результат в (12.26), окончательно получим

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0. \quad (12.28')$$

Таким образом, *энтропия замкнутой системы, совершающей необратимый цикл Карно, возрастает.*

В термодинамике доказано, что полученные нами выводы можно обобщить на произвольный процесс, происходящий в замкнутой системе: *энтропия замкнутой системы при любых происходящих в ней процессах не может убывать:*

$$\Delta S \geq 0. \quad (12.29)$$

Знак равенства соответствует обратимым процессам, а знак неравенства — необратимым.

Такое же неравенство справедливо для любого элементарного изменения состояния замкнутой системы:

$$dS \geq 0. \quad (12.29')$$

Дело в том, что при передаче теплоты δQ от одного тела системы к другому в обратимом процессе температуры обоих тел равны друг другу. Поэтому убыль энтропии тела 1, отдающего теплоту δQ , в точности равна увеличению энтропии тела 2, получающего эту теплоту:

$$-dS_1 = dS_2 \quad \text{и} \quad dS_1 + dS_2 = 0.$$

Если же процесс теплообмена *н е о б р а т и м* (например, происходит при конечной разности температур, так что $T_1 > T_2$); то убыль энтропии первого тела меньше, чем увеличение энтропии второго тела:

$$-dS_1 < dS_2 \quad \text{и} \quad dS_1 + dS_2 > 0.$$

Соотношение (12.29'), полученное нами в результате применения второго закона термодинамики к замкнутым системам, очень важно, так как само по себе может служить математическим выражением этого закона.

5. Из уравнения (12.18) следует, что количество теплоты, сообщенной рабочему телу при бесконечно малом *о б р а т и м о м* изменении его состояния,

$$\delta Q = T dS, \quad (12.30)$$

где T — температура рабочего тела.

В случае *н е о б р а т и м о г о* процесса равенства (12.18) и (12.30) превращаются в неравенства:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (12.18')$$

и

$$\delta Q < T dS, \quad (12.30')$$

где T — температура того «источника теплоты», который сообщает рабочему телу энергию δQ в рассматриваемом процессе бесконечно малого изменения состояния этого тела.

Докажем это для частного случая процесса изотермического нагревания тела. Пусть необратимость процесса обусловлена только теплообменом при конечной разности между температурами нагревателя (T) и тела ($T - \Delta T$). В этом процессе элементарное приращение энтропии тела выражается следующим образом:

$$dS = \frac{\delta Q}{T - \Delta T} > \frac{\delta Q}{T},$$

поскольку $\Delta T > 0$.

Результат совпадает с (12.18'). Для произвольного процесса из выражений (12.30) и (12.30') имеем

$$\delta Q \leq T dS \quad (12.31)$$

Знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства — к необратимым. Заменяя элементарную теплоту δQ по первому закону термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

можем записать неравенство (12.31) в следующей форме:

$$T dS \geq dU + \delta A. \quad (12.32)$$

Неравенство (12.32), объединяющее оба закона термодинамики, является ее важнейшим соотношением.

6. Из (12.32) следует, что в обратимом процессе

$$\delta A = - (dU - T dS),$$

или

$$\delta A = - d(U - TS) - S dT. \quad (12.33)$$

Обозначим

$$F = U - TS. \quad (12.34)$$

Тогда для элементарной работы, совершаемой телом, имеем следующее равенство:

$$\delta A = - (dF + S dT). \quad (12.35)$$

Из (12.34) видно, что F представляет собой разность двух функций состояния тела, а потому также является новой функцией его состояния. Эту величину называют **свободной энергией**.

Если рабочее тело совершает обратимый изотермический процесс, то $dT = 0$ и из (12.35) имеем

$$\delta A_{\text{изот}} = - dF.$$

Интегрируя это равенство в пределах обратимого изотермического перехода тела из состояния 1 в состояние 2, получим

$$A_{\text{изот}} = F_1 - F_2. \quad (12.36)$$

Следовательно, свободная энергия тела служит мерой той работы, ко-

тору ю могло бы совершить это тело в обратимом изотермическом процессе. Из (12.34) следует, что

$$U = F + TS, \quad (12.37)$$

т. е. внутренняя энергия тела равна сумме его свободной энергии и так называемой **связанной энергии** TS . Свое название произведение TS получило потому, что оно представляет собой ту часть внутренней энергии тела, которая не может быть передана в форме работы в изотермическом процессе. Это как бы «обесцененная» часть внутренней энергии, которая при прочих равных условиях тем больше, чем больше энтропия тела. Поэтому можно сказать, что энтропия тела служит мерой «обесцененности» его энергии.

§ 12.5. Статистическое истолкование второго закона термодинамики

1. До сих пор, рассматривая второй закон термодинамики и следствия из него, мы не интересовались внутренним строением тел. Мы все время пользовались термодинамическим методом исследования (§ 9.1). В этом параграфе нужно рассмотреть вопрос о связи второго закона термодинамики с молекулярно-кинетической теорией строения вещества. Выяснение этой связи позволит глубже уяснить физическую сущность второго закона термодинамики.

2. С молекулярно-кинетической точки зрения каждому состоянию тела (например, газа) соответствует определенное распределение его молекул по объему и определенное распределение молекул по скоростям. Предположим, например, что в сосуде находятся только три «меченые» молекулы газа a , b и c , а весь объем сосуда разбит на три равные части I, II и III. Отвлечемся, ради простоты, от влияния на состояние газа распределения молекул по скоростям, т. е. предположим, что различные состояния газа отличаются только распределением молекул a , b и c по трем ячейкам объема. Всего возможно 27 различных распределений, приведенных в табл. 9.

3. Молекулы газа движутся совершенно хаотично. Следовательно, если бы мы длительное время t наблюдали за возможными распределениями молекул a , b и c , то обнаружили бы, что, в среднем, все 27 распределений встречаются одинаково часто. Они, как говорят, равновозможны. В математике для характеристики степени возможности появления в заданных конкретных условиях некоторого определенного события вводят понятие **вероятности** ω этого события. В частности, если при данных условиях могут поочередно осуществляться N различных событий, которые все равновозможны, то вероятность какого-либо одного определенного события

$$\omega = \frac{1}{N}. \quad (12.38)$$

Таким образом, вероятность каждого из равновозможных распределений, приведенных в табл. 9, равна $1/27$. Однако вероятность каждого отдельного распределения, вычисляемая по формуле (12.38),