

21

Второе начало термодинамики

21.1. Необходимость в дополнительном начале термодинамики

Согласно первому началу термодинамики, энергия сохраняется. Мы можем представить себе много процессов, в которых энергия сохраняется, но в природе такие процессы не наблюдаются. Например, когда горячее тело приводится в контакт с холодным, теплота всегда переходит от горячего тела к холодному, а не наоборот. Если бы теплота все-таки переходила от холодного тела к горячему, то энергия и в этом случае сохранялась бы, но такой процесс в действительности не имеет места. В качестве второго примера рассмотрим, что происходит после броска камня, который падает на поверхность Земли. По мере падения камня его начальная потенциальная энергия переходит в кинетическую. Когда же камень соприкасается с Землей, его кинетическая энергия преобразуется во внутреннюю энергию камня и земли (это означает, что молекулы этих тел начинают двигаться быстрее, а их температура слегка поднимается). Однако приходилось ли вам когда-либо наблюдать обратное явление, в ходе которого покоящийся на поверхности Земли камень вдруг взлетел в воздух благодаря тому, что тепловая энергия его (и окружающих) молекул преобразовалась в кинетическую энергию движения камня как целого? В этом процессе энергия сохранялась бы, однако в действительности такого никогда не происходит.

Существует много примеров и других процессов, которые могут быть в природе, тогда как обратные им никогда не происходят. Приведем еще два примера такого рода. Если вы насыпете в кружку слой соли, а затем покроете его слоем перца и встряхнете кружку, то, наверняка, получите хорошо перемешанную смесь. Однако сколько бы вы ни трясли кружку еще, весьма маловероятно, чтобы эта смесь вновь разделилась на два слоя — отдельно соль и перец. Кофейная чашка или стеклянный стакан самопроизвольно разобьются, если вы уроните их на пол; однако самопроизвольно они уже не восстановятся.

Если бы во всех вышеприведенных примерах обратные процессы реализовались, это не привело бы к нарушению первого начала термодинамики. Для того чтобы объяс-

нить отсутствие обратимости процессов, ученые во второй половине прошлого века пришли к формулировке нового закона, известного под названием **второе начало термодинамики**. Согласно этому закону, можно судить о том, какие процессы возможны в природе, а какие невозможны. Второе начало термодинамики можно сформулировать многими способами, причем все они эквивалентны друг другу. Одна из формулировок, принадлежащая Р. Ю. Э. Клаузиусу (1822–1888), гласит, что *теплота в естественных условиях переходит от горячего тела к холодному, в то время как от холодного тела к горячему теплота сама по себе не переходит*. Поскольку это утверждение относится к процессу определенного типа, не вполне очевидно, каким образом применить его к другим процессам. Требуется более общая формулировка, в которой явным образом будут учтены и другие возможные процессы.

Исторически более общая формулировка второго начала термодинамики выработывалась в основном в ходе изучения тепловых двигателей (или, как их называли ранее, тепловых машин). **Тепловой двигатель** – это любое устройство, которое преобразует тепловую энергию в механическую работу. Ниже мы перейдем к изучению тепловых двигателей, что представляет интерес с практической точки зрения и демонстрирует их важность для общей формулировки второго начала термодинамики.

21.2. Тепловые двигатели и холодильники

Нетрудно получить тепловую энергию за счет совершения работы, например достаточно сильно потереть одну ладонь о другую, этой же цели можно достичь в любом процессе с участием трения. Однако получить механическую работу за счет тепловой энергии значительно труднее, и практически полезное устройство для этой цели

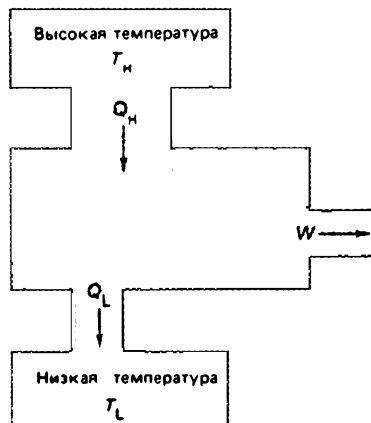


Рис. 21.1. Схема работы теплового двигателя.

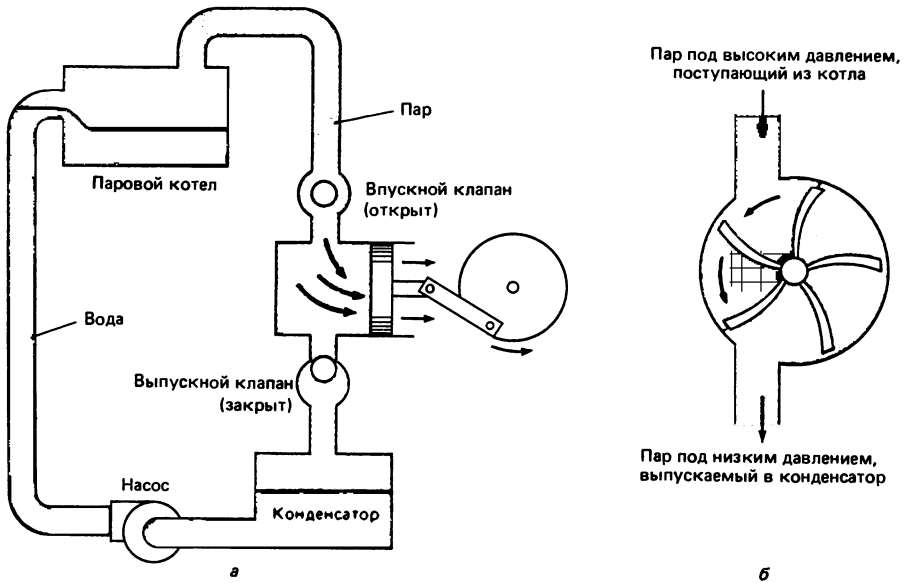


Рис. 21.2. Паровые двигатели.

было изобретено лишь около 1700 г. на основе паровой машины.

Основная идея, лежащая в основе любого теплового двигателя, состоит в том, что механическая энергия может быть получена за счет тепловой, только если дать возможность теплоте переходить из области с высокой температурой в область с низкой температурой, причем в процессе этого перехода часть теплоты может быть преобразована в механическую работу, что схематически показано на рис. 21.1. Высокая T_H и низкая T_L температуры называются *рабочими температурами* двигателя, и в дальнейшем для простоты мы будем считать, что эти температуры обеспечиваются двумя термостатами, находящимися при постоянных температурах T_H и T_L . нас будут интересовать только тепловые двигатели, которые совершают периодические рабочие *циклы* (т. е. вся система периодически возвращается в исходное состояние) и таким образом могут действовать непрерывно.

Принцип действия двух практически используемых типов тепловых двигателей иллюстрируются на рис. 21.2 и 21.3; к ним относятся паровой двигатель и двигатель внутреннего сгорания (используемый в большинстве автомобилей). Современные паровые двигатели подразделяются на два основных типа. В двигателях так называемого возвратного типа (рис. 21.2, а) нагретый пар проходит через впускной клапан и затем расширяется в пространстве поршня, вынуждая его двигаться; после того как поршень возвращается в свое исходное положение, он вытесняет газы через выпускной клапан. В паровой турбине (рис. 21.2, б) происходит по существу то же самое; различие состоит лишь в том, что движущийся воз-

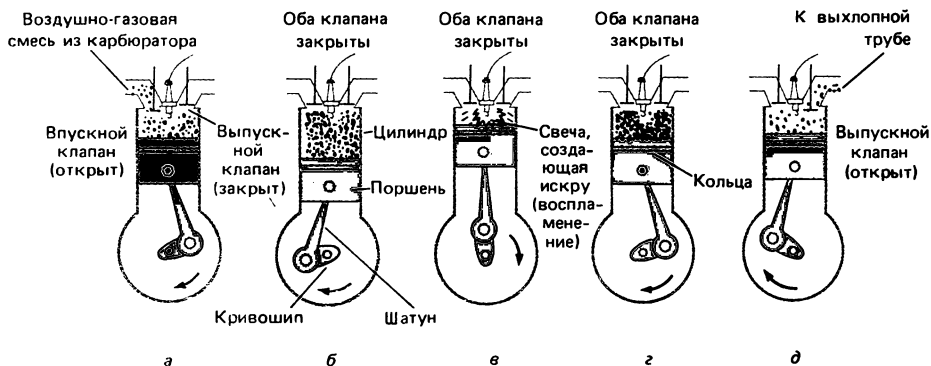


Рис. 21.3. Четырехтактный двигатель внутреннего сгорания. *а* смесь воздуха с бензином засасывается в цилиндр при движении поршня вниз; *б* поршень движется вверх и сжимает газ; *в* – искра свечи воспламеняет смесь воздуха с бензином, при этом резко возрастает температура смеси; *г* газы, находящиеся при высокой температуре и давлении, расширяются, перемещая поршень вниз (рабочий ход двигателя); *д* – отработавшие газы выбрасываются через выпускной клапан в выхлопную трубу; затем весь цикл повторяется.

вратно-поступательно поршень заменяется вращающейся турбиной, напоминающей гребное колесо, снабженное многочисленными лопатками. С помощью паровых турбин¹⁾ производится большая часть получаемой в настоящее время электроэнергии. Вещество, которое нагревается и охлаждается (в данном случае пар), называется *рабочим телом*. В паровом двигателе высокая температура достигается за счет сжигания угля, нефти или другого топлива; при этом нагревается пар. В двигателе внутреннего сгорания высокая температура достигается за счет сгорания рабочей смеси (бензина с воздухом) внутри цилиндра двигателя; воспламенение смеси происходит с помощью искрового зажигания.

Выясним теперь, почему для практической работы двигателя необходима *разность температур*; рассмотрим это на примере парового двигателя. Пусть в паровом двигателе возвратного типа, скажем показанного на рис. 21.2, *а*, не было бы ни конденсатора, ни насоса, так что пар имел бы одинаковую температуру во всей системе. Это означало бы, что давление пара при его выпуске было бы таким же, как и при впуске. Тогда работа, которую совершил бы пар над поршнем при своем расширении после впуска, в точности была бы равна работе, которую совершил поршень *над* паром при его выпуске; в конечном счете не было бы совершено никакой результирующей работы. В реальном двигателе выпускаемый газ охлаждается до более низкой температуры и конденсируется, так что давление при выпуске меньше, чем давление при впуске. Тогда работа, которую должен совершить поршень для выталкивания пара из цилиндра на стадии выпуска, будет меньше, чем работа, которую совершит пар над поршнем на стадии впуска. Таким образом может быть получена некоторая результирующая работа, но для этого, как теперь ясно, необходима

¹⁾ Даже на атомных электростанциях (АЭС) применяются паровые турбины; ядерное топливо (уран) необходимо лишь для нагревания пара.

ощутить эту теплоту, поднося руку к задней стенке холодильника. Работа W совершается обычно мотором компрессора, который сжимает рабочее тело (рис. 21.5).

21.3. Эффективность тепловых двигателей и второе начало термодинамики

При изучении работы тепловых двигателей в этом и следующих разделах мы будем интересоваться прежде всего *величинами* потоков теплоты. Поэтому, чтобы не задумываться всякий раз о знаке потока теплоты (в соответствии с соглашением о знаках в разд. 20.2), определяющем его направление (в систему или из нее), мы будем здесь использовать для теплоты лишь абсолютные значения ($|Q|$) и необходимый по смыслу знак плюс или минус. В разд. 21.6 мы будем вновь использовать первоначальное соглашение о знаках. Эффективность любого теплового двигателя определяется его коэффициентом полезного действия (КПД). Будем обозначать КПД буквой e и определять как отношение работы двигателя W к количеству подводимой теплоты $|Q_H|$ при высокой температуре (рис. 21.1):

$$e = W / |Q_H|.$$

Это определение имеет ясный практический смысл, так как величина W представляет собой полезный «выход» двигателя (т. е. то, что мы получаем от него), в то время как $|Q_H|$ — это то, что мы «вкладываем» в него (например, покупая топливо для двигателя). Поскольку полная энергия сохраняется, подводимая теплота $|Q_H|$ должна быть равна сумме работы W и количества теплоты $|Q_L|$, отводимой при низкой температуре:

$$|Q_H| = W + |Q_L|.$$

Таким образом, $W = |Q_H| - |Q_L|$, и КПД двигателя можно записать в виде

$$e = \frac{W}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}. \quad (21.1)$$

Из соотношения (21.1) ясно, что КПД двигателя будет тем выше, чем меньше будет теплота $|Q_L|$. Однако опыт работы с очень широким классом двигателей показал, что уменьшить величину $|Q_L|$ до нуля невозможно. Если бы это было осуществимо, то мы получили бы двигатель с КПД, равным 100% (рис. 21.6). То, что такой идеальный двигатель, непрерывно совершающий рабочие циклы, невозможен, составляет содержание другой формулировки второго начала термодинамики:

Невозможен периодический процесс, единственным результатом которого было бы преобразование отобранной у источника теплоты Q при неизменной температуре полностью в работу W (так что $W = Q$).

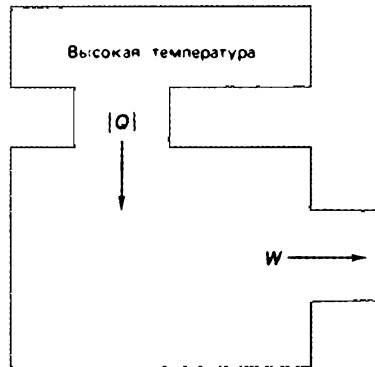


Рис. 21.6. Схема гипотетического идеального теплового двигателя, в котором вся поступающая теплота используется для совершения работы $W = |Q|$. Такой идеальный тепловой двигатель не может быть создан.

Это утверждение известно как *формулировка второго начала термодинамики Кельвина–Планка*. Если бы содержащийся в нем запрет не выполнялся и можно было бы построить идеальный двигатель, то могли бы происходить удивительные вещи. Так, например, если бы двигателю на корабле не нужен был низкотемпературный резервуар (термостат), в который он мог бы сбрасывать часть теплоты после стадии выпуска, то корабль мог бы переплыть океан, пользуясь только огромными запасами внутренней энергии океанских вод. По существу, отпала бы вообще проблема топлива!

Однако все попытки построить идеальный двигатель оказались бесплодными, и это считается вообще невозможным. Аналогично невозможным оказалось построить и обратную систему – идеальный холодильник, а именно устройство, с помощью которого теплоту можно было бы переносить из низкотемпературной области в высокотемпературную, причем для этого не требовалось бы совершения никакой работы ($W = 0$, $|Q_L| = |Q_H|$ на рис. 21.4). Это утверждение можно сформулировать так:

Невозможно осуществить периодический процесс, единственным результатом которого был бы отбор теплоты у одной системы при данной температуре и передача в точности того же количества теплоты другой системе при более высокой температуре.

Это формулировка *второго начала термодинамики Клаузиуса*. Она обобщает приведенное в разд. 21.1 менее строгое утверждение о том, что теплота самопроизвольно не будет переходить от холодного тела к горячему. Чтобы достичь этой цели, необходимо совершить работу. Утверждение Клаузиуса можно также сформулировать следующим образом: *нельзя создать идеальный холодильник*.

Покажем теперь, что две различные формулировки второго начала термодинамики – Клаузиуса и Кельвина – Планка – эквивалентны друг другу. Для этого докажем, что если неверна одна из них, то неверна и другая. Таким образом, обе формулировки должны быть либо неверны,

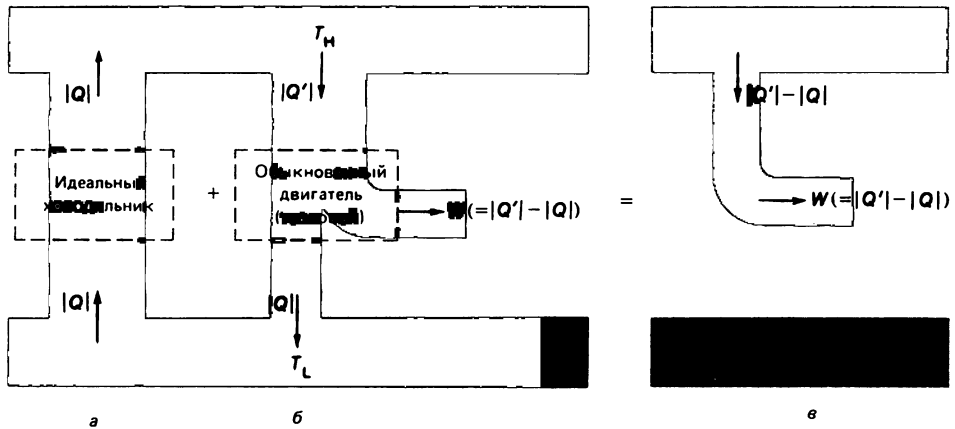


Рис. 21.7. Эквивалентность формулировок второго начала термодинамики Клаузиуса и Кельвина–Планка. Идеальный холодильник (а), работающий в сочетании с обычным тепловым двигателем (б), был бы эквивалентен идеальному двигателю (в).

либо верны (а не то, чтобы одна была верна, а другая нет), и это доказывает их эквивалентность.

Предположим, что формулировка Клаузиуса ошибочна, т.е. идеальный холодильник был бы возможен. Тогда в соответствии с рис. 21.7, а можно было бы отобрать количество теплоты $|Q|$ от тела с низкой температурой и передать его телу с высокой температурой, не совершив никакой работы. Рассмотрим теперь обычный двигатель, который отбирает количество теплоты $|Q'|$ от тела с высокой температурой, совершает работу W и выпускает количество теплоты $|Q|$ в резервуар с низкой температурой (рис. 21.7, б). Результирующее действие этих двух устройств таково, что от тела с высокой температурой отбирается количество теплоты $|Q'| - |Q|$ и полностью преобразуется в работу $W = |Q'| - |Q|$, как показано на рис. 21.7, в. Таким образом, в конечном счете эта система ведет себя как идеальный двигатель, что противоречит формулировке Кельвина–Планка.

Предположим теперь, что ошибочна формулировка Кельвина–Планка, и покажем, что при этом формулировка Клаузиуса также неверна. Пусть идеальный двигатель (рис. 21.8, а) отбирает количество теплоты $|Q|$ от тела с высокой температурой и затем полностью преобразует его в полезную работу W , так что $W = |Q|$. Затем обычный холодильник (рис. 21.8, б) использует эту работу для отбора количества теплоты $|Q'|$ от тела с низкой температурой и передачи количества теплоты $|Q''|$ телу с высокой температурой; при этом $|Q''| = |Q'| + W = |Q'| + |Q|$. Следовательно, это устройство отбирает от тела с высокой температурой количество теплоты $|Q|$ и передает ему количество теплоты $|Q''|$; результирующий приток теплоты к телу с высокой температурой при этом равен $|Q''| - |Q| = (|Q'| + |Q|) - |Q| = |Q'|$. Таким образом, результирующее действие этого устройства (рис. 21.8, в) состоит в отборе количества теплоты $|Q'|$ от тела с низкой температурой и передаче в точности такого

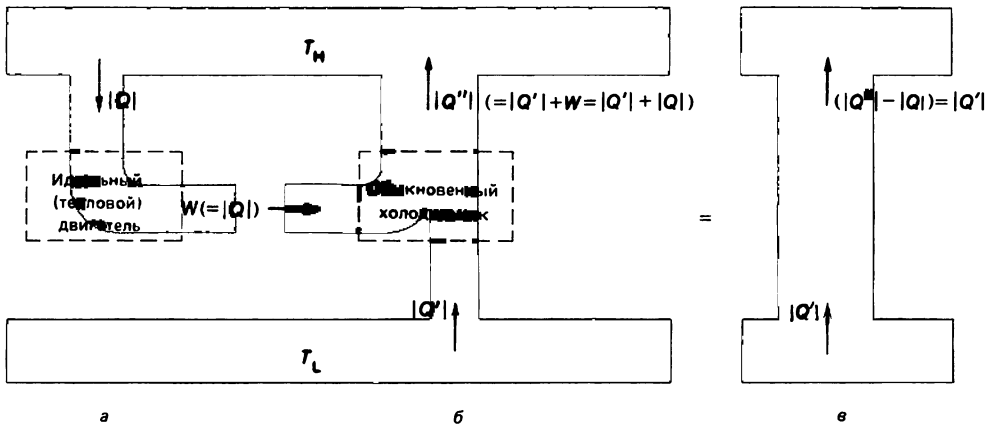


Рис. 21.8. Эквивалентность формулировок второго начала термодинамики Клаузиуса и Кельвина – Планка. Идеальный двигатель (а), работающий в сочетании с обычным холодильником (б), был бы эквивалентен идеальному холодильнику (в); $|Q'| - |Q| = W + |Q'| - |Q| = |Q'|$, так как $W = |Q|$.

же количества теплоты $|Q'|$ телу с высокой температурой, что противоречит второму началу термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Мы убедились в том, что если одна из формулировок второго начала термодинамики, а именно Клаузиуса и Кельвина – Планка, неверна, то с необходимостью неверна и другая. Следовательно, если верна одна из них, то должна быть верна и другая, так что обе формулировки эквивалентны.

21.4. Двигатель Карно; обратимые и необратимые процессы

Процесс преобразования теплоты в механическую энергию подробно изучал в самом начале девятнадцатого столетия французский ученый Н. Л. Сади Карно (1796–1832). Он намеревался определить способы повышения КПД тепловых двигателей, однако исследования вскоре привели его к изучению основ самой термодинамики.

Как вспомогательное средство для своих исследований Карно в 1824 г. изобрел (на бумаге) идеализированный тип двигателя, который мы называем теперь двигателем Карно. Важная роль двигателя Карно заключается не только в его возможном практическом применении, но и в том, что он позволяет объяснить принципы действия тепловых двигателей вообще; не менее важно и то, что Карно с помощью своего двигателя удалось внести существенный вклад в обоснование и осмысление второго начала термодинамики.

В двигателе Карно происходят *обратимые процессы*; поэтому прежде всего необходимо выяснить, что мы подразумеваем под обратимыми и необратимыми процессами. **Обратимый процесс** – это такой процесс, который протекает чрезвычайно медленно, так что его можно рассматривать как последовательный переход от одного равновесного состояния к другому и т. д., причем весь

этот процесс можно провести в обратном направлении без изменения совершенной работы и переданного количества теплоты. Например, газ, находящийся в цилиндре с плотно прижатым к его стенкам подвижным поршнем, который не имеет трения со стенками, можно сжать изотермически обратимым путем, если проводить сжатие очень и очень медленно. Однако не все даже очень медленные (квазистатические) процессы являются обратимыми. Например, если в процессе участвует трение (в описанном выше примере это может быть трение между поршнем и стенками цилиндра), то работа, совершенная при движении в одном направлении (например, от состояния А к состоянию В), не будет равна (с противоположным знаком) работе, совершенной при движении в обратном направлении (от состояния В к состоянию А). Такой процесс нельзя было бы рассматривать как обратимый. Разумеется, идеально обратимый процесс в действительности невозможен, поскольку для него понадобилось бы бесконечно большое время; однако обратимые процессы можно моделировать со сколь угодно высокой точностью, и эти процессы имеют очень важное значение для теории. Все реальные процессы являются **необратимыми** и происходят с конечной скоростью. В газе могут возникать возмущения (вплоть до турбулентности), может присутствовать трение, могут быть и другие причины необратимости. При этих условиях ни один процесс не может быть строго обратимым, поскольку потери теплоты на трение уже сами по себе являются необратимыми, турбулентность станет другой и т. п. Для любого выделенного объема не будет существовать какого-либо одного хорошо определенного значения давления P и температуры T , поскольку система не всегда будет находиться в состоянии равновесия. Таким образом, реальный необратимый процесс не может быть изображен на PV -диаграмме (за исключением лишь случаев, когда такой процесс в некотором приближении можно рассматривать как идеальный обратимый процесс). Обратимый же процесс (поскольку он представляет собой квазистатическую последовательность равновесных состояний) всегда можно изобразить на PV -диаграмме, причем обратимый процесс, когда он протекает в обратном направлении, следует по тому же пути на PV -диаграмме. Несмотря на то что все реальные процессы необратимы, понятие обратимого процесса играет важную познавательную роль точно так же, как и понятие идеального газа.

Вернемся теперь к рассмотрению идеального двигателя Карно. Он основан на представлении об *обратимом цикле*. Обратимый цикл – это последовательность обратимых процессов, посредством которых данное вещество (рабочее тело) переводится из начального равновесного состояния через многие другие равновесные состояния и возвращается снова в то же первоначальное

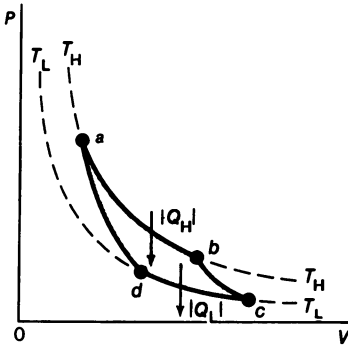


Рис. 21.9. Цикл Карно.

состояние. В частности, в двигателе Карно используется **цикл Карно**, изображенный на рис. 21.9, причем в качестве рабочего тела рассматривается идеальный газ. (Для реального газа PV -диаграмма цикла несколько изменится.) Выберем точку a в качестве начального состояния. Газ сначала расширяется изотермически и обратимо по пути ab при температуре T_H ; для этого можно представить себе, что газ приводится в контакт с горячим термостатом при температуре T_H , который сообщает количество теплоты $|Q_H|$ рабочему телу. Затем газ расширяется адиабатически и обратимо по пути bc ; на этом участке передается теплоты (теплообмена) вообще не происходит и температура газа падает до значения T_L . На третьей стадии цикла происходит изотермическое обратимое сжатие газа по пути cd ; здесь необходим контакт с холодным термостатом при температуре T_L , которому рабочее тело передает количество теплоты $|Q_L|$. Наконец, газ адиабатически сжимается по пути da , возвращаясь вновь в исходное состояние. Таким образом, цикл Карно состоит из двух изотермических и двух адиабатических обратимых процессов.

Нетрудно показать, что результирующая работа, совершаемая в одном цикле двигателем Карно (или вообще любым двигателем, использующим обратимый цикл), численно равна площади, ограниченной криволинейными отрезками, образующими цикл на PV -диаграмме (кривая $abcd$ на рис. 21.9). Доказательство этого утверждения мы оставляем читателю в качестве задачи 7 в конце настоящей главы (см. также разд. 20.1).

21.5. КПД двигателя Карно и второе начало термодинамики

КПД двигателя Карно, как и любого теплового двигателя, дается выражением (21.1):

$$e = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}.$$

Однако можно показать, что КПД двигателя Карно зависит лишь от температур термостатов T_H и T_L . В первом изотермическом процессе (ab на рис. 21.9) совершаемая газом работа в соответствии с (20.3) запишется в виде

$$W_{ab} = nRT_H \ln(V_b/V_a),$$

где n — число молей идеального газа, используемого в качестве рабочего тела. Поскольку внутренняя энергия идеального газа не изменяется, когда температура остается постоянной, сообщаемая газу теплота полностью переходит в совершаемую газом работу (в полном соответствии с первым началом термодинамики):

$$|Q_H| = nRT_H \ln(V_b/V_a).$$

Аналогично теплота, отдаваемая газом во втором изотермическом процессе cd , запишется в виде

$$|Q_L| = nRT_L \ln(V_c/V_d).$$

Поскольку пути bc и da соответствуют адиабатическим процессам, мы имеем [см. выражение (20.11)]

$$P_b V_b^\gamma = P_c V_c^\gamma \quad \text{и} \quad P_d V_d^\gamma = P_a V_a^\gamma.$$

Кроме того, в соответствии с уравнением состояния идеального газа идеальное получаем

$$\frac{P_b V_b}{T_H} = \frac{P_c V_c}{T_L} \quad \text{и} \quad \frac{P_d V_d}{T_L} = \frac{P_a V_a}{T_H}.$$

Разделив почленно последние уравнения на соответствующие предыдущие уравнения, находим

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_L V_c^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_L V_d^{\gamma-1} = T_H V_a^{\gamma-1}.$$

Разделим затем левое из этих уравнений на правое:

$$(V_b/V_a)^{\gamma-1} = (V_c/V_d)^{\gamma-1}.$$

Следовательно,

$$V_b/V_a = V_c/V_d,$$

или

$$\ln(V_b/V_a) = \ln(V_c/V_d).$$

Подставляя этот результат в записанные выше выражения для $|Q_H|$ и $|Q_L|$, мы имеем

$$|Q_L|/|Q_H| = T_L/T_H \quad [\text{цикл Карно}]. \quad (21.2)$$

Таким образом, КПД обратимого двигателя Карно запишется в виде

$$e = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad [\text{КПД двигателя Карно}]. \quad (21.3)$$

Температуры T_L и T_H являются абсолютными, измеренными по температурной шкале идеального газа¹⁾. Таким образом, КПД двигателя Карно зависит только от температур T_L и T_H .

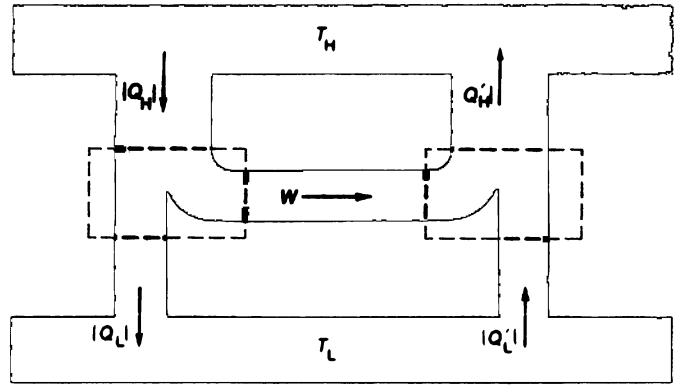
Можно представить себе и другие обратимые циклы, которые могут быть использованы для идеального обратимого двигателя. Карно сформулировал следующую теорему:

Все обратимые двигатели, работающие между термостатами с одинаковыми двумя температурами, имеют один и тот же КПД; ни один необратимый двигатель, работающий между теми же термостатами, не может иметь более высокого КПД.

Таким образом, *теорема Карно* утверждает, что значение КПД, даваемое выражением (21.3), т.е. $e = 1 - T_L/T_H$, применимо к *любому* обратимому двигателю,

¹⁾ См. разд. 17.11, а также разд. 21.11.

Рис. 21.10. Иллюстрация к доказательству того, что теорема Карно является следствием второго начала термодинамики. Работа, производимая левым двигателем, используется для приведения в действие холодильника (обратимого двигателя) справа.



и, кроме того, это выражение определяет максимально возможное значение КПД реального (необратимого) двигателя.

Можно показать, что теорема Карно является следствием одной из формулировок второго начала термодинамики – Клаузиуса или Кельвина – Планка. Покажем это на примере формулировки Клаузиуса. Предположим, что мы имеем два обратимых тепловых двигателя, работающих между термостатами (холодным и горячим) с температурами соответственно T_L и T_H . Пусть значения КПД этих двигателей равны соответственно e и e' , причем оба двигателя совершают одну и ту же работу W . Обратим теперь цикл работы одного из двигателей (с КПД e') таким образом, чтобы он работал как холодильник (рис. 21.10). Поскольку $W = |Q_H| - |Q_L|$ для двигателя и $W = |Q'_H| - |Q'_L|$ для холодильника, мы имеем $|Q_H| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q'_L|$, или

$$|Q'_L| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q_H|.$$

Предположим теперь, что значения КПД двигателей не одинаковы; пусть $e > e'$. Это означает, что

$$\frac{W}{|Q_H|} > \frac{W}{|Q'_H|},$$

т. е.

$$|Q'_H| > |Q_H|.$$

Таким образом, имеется результирующий поток теплоты в термостат с высокой температурой, равный $|Q'_H| - |Q_H|$; имеется также результирующий поток теплоты $|Q'_L| - |Q_L|$ из термостата с низкой температурой, причем, как было показано выше, $|Q'_L| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q_H|$. Таким образом, соединение обоих двигателей привело к результирующему потоку теплоты от низкотемпературного термостата к высокотемпературному, причем никакой результирующей работы не было совершено. Это противоречит формулировке Клаузиуса

второго начала термодинамики. Следовательно, предположение о том, что $e > e'$, несовместимо со вторым началом. Можно теперь поменять ролями оба двигателя и применить аналогичные рассуждения, чтобы показать, что условие $e' > e$ также несовместимо со вторым началом термодинамики в формулировке Клаузиуса. Таким образом, чтобы эта формулировка не нарушалась, мы должны иметь

$$e = e' \quad [\text{обратимые двигатели}].$$

Предположим теперь, что один из двигателей (с КПД $= e$) является необратимым, а другой (с КПД $= e'$) – обратимым. То, что и в этом случае e не может быть больше e' , можно показать с помощью тех же рассуждений, что и применительно к рис. 21.10. Однако, поскольку нельзя обратить необратимый двигатель и создать холодильник с обратными характеристиками, мы не в состоянии показать, что e' не может быть больше, чем e . Таким образом, мы имеем

$$e_{\text{необр}} \leq e'_{\text{обр}}.$$

Иными словами, КПД необратимого двигателя не больше КПД обратимого двигателя, если оба двигателя работают между термостатами с одинаковыми парами температур. Таким образом, мы показали, что теорема Карно следует из второго начала термодинамики. По существу, ее можно рассматривать как третью возможную формулировку этого начала.

В действительности КПД реальных двигателей значительно уступает теоретическому пределу Карно; даже у хорошо сконструированных двигателей КПД достигает лишь 60–80% теоретического значения КПД Карно.

Пример 21.1. Паровой двигатель работает между термостатами с максимальной и минимальной температурами соответственно 500 и 270 °С. Каков максимально возможный КПД этого двигателя?

Решение. Прежде всего необходимо перевести температуры к абсолютным температурам по шкале Кельвина: $T_{\text{н}} = 773 \text{ К}$ и $T_{\text{л}} = 543 \text{ К}$; тогда

$$e = 1 - \frac{543}{773} = 0,30.$$

Таким образом, максимальный (Карно) КПД равен 30%. В действительности КПД парового двигателя может достичь лишь 70% этого значения, т. е. около 21%. Заметим, что в этом примере температура выпуска пара еще достаточно высока и составляет 270 °С; эта ситуация типична для паровых двигателей, и потому такие двигатели часто работают в последовательной комбинации, когда выход одного из них служит входом для другого и т. д.

21.6. Энтропия

Мы уже познакомились с несколькими аспектами второго начала термодинамики, однако пока еще не пришли к его наиболее общей формулировке. Обе известные нам фор-

мулировки (Клаузиуса и Кельвина – Планка) относятся к достаточно специальным случаям. В то же время, как отмечалось в начале этой главы, существует много процессов, которые просто не наблюдаются в природе, хотя они не противоречили бы первому началу термодинамики. Эта общая формулировка действительно может быть получена с использованием физической величины, введенной Клаузиусом в 1860-х годах и названной им *энтропией*, которую мы теперь и рассмотрим.

При изучении цикла Карно мы нашли [см. выражение (21.2)], что $|Q_L|/|Q_H| = T_L/T_H$. Перепишем теперь это равенство в виде

$$|Q_H|/T_H = |Q_L|/T_L.$$

В этом выражении обе величины $|Q_H|$ и $|Q_L|$ являются положительными, поскольку это абсолютные значения. Снимем теперь с этих величин знаки модулей и вернемся к исходному соглашению о знаках количеств теплоты, использованному в связи с первым началом термодинамики в разд. 20.2. Напомним, что количество теплоты Q считается положительной величиной, когда оно соответствует притоку теплоты в систему (как Q_H), и отрицательной, когда оно соответствует отбору теплоты от системы (как Q_L). Тогда последнее соотношение примет вид

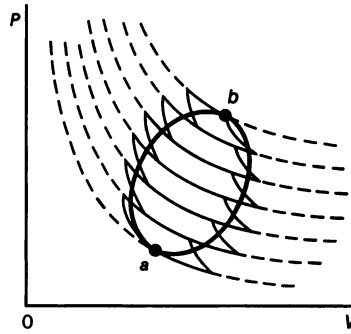
$$Q_H/T_H + Q_L/T_L = 0 \quad [\text{цикл Карно}]. \quad (21.4)$$

Рассмотрим теперь *произвольный* обратимый цикл, представленный, например, гладкой замкнутой кривой (в форме овала) на рис. 21.11. Любой обратимый цикл можно приближенно представить в виде последовательности циклов Карно. На рис. 21.11 показано только шесть таких циклов, состоящих из изотерм (штриховые кривые), соединенных друг с другом адиабатическими путями, причем степень приближения тем выше, чем большее число циклов Карно используется. Поскольку соотношение (21.4) справедливо для каждого из этих циклов, мы можем написать для суммы этих циклов следующее уравнение:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad [\text{последовательность циклов Карно}]. \quad (21.5)$$

Однако заметим, что количество теплоты Q_L , отдаваемое в каждом цикле, примерно равно (с обратным знаком) количеству теплоты Q_H ; получаемому в нижеследующем цикле; точное равенство достигается в пределе бесконечно большого числа бесконечно тонких циклов Карно. Таким образом, в этом пределе все потоки теплоты в систему и из нее по внутренним частям циклов Карно в точности компенсируются, так что результирующее количество переданной системе теплоты и совершенная работа являются одними и теми же для всей последовательности

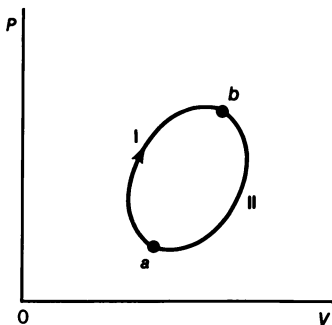
Рис. 21.11. Любой обратимый цикл может быть представлен приблизительно последовательностью циклов Карно. (Штриховые кривые являются изотермами.)



циклов Карно, как и для исходного цикла. Это означает, что в пределе бесконечного числа циклов Карно соотношение (21.5) будет применимо к любому обратимому циклу; при этом соотношение (21.5) принимает вид

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad [\text{обратимый цикл}], \quad (21.6)$$

где dQ обозначает бесконечно малое количество полученной или отданной теплоты¹⁾. Символ \oint означает, что интеграл берется по замкнутому пути; вычисление интеграла можно начать в любой точке этого пути (например, в точках a или b на рис. 21.11) и выполнять его в любом направлении. Разделим цикл на рис. 21.11 на две части так, как показано на рис. 21.12, а затем перепишем выражение (21.6) в виде



$$\int_a^b \frac{dQ}{T} + \int_b^a \frac{dQ}{T} = 0.$$

Первое слагаемое здесь представляет собой интеграл вдоль пути I на рис. 21.12 от точки a до точки b , а второе слагаемое — интеграл от точки b до точки a вдоль пути II. (Очевидно, что пути I и II составляют полный цикл.) Если один из путей (например, путь II) проходить в обратном направлении, то благодаря обратимости цикла величина dQ в каждой точке заменится на $-dQ$. Поэтому можно записать следующее равенство:

Рис. 21.12. Интеграл по замкнутому пути от энтропии $\oint dS$ для обратимого цикла равен нулю. Следовательно, разность энтропий в состояниях a и b , т. е. $S_b - S_a = \int_a^b dS$, одна и та же для путей I и II.

$$\int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad [\text{обратимые пути}]. \quad (21.7)$$

Поскольку рассматриваемый нами цикл является произ-

¹⁾ Нередко величину dQ записывают как δQ ; см. подстрочное примечание по этому поводу в конце разд. 20.2.

вольным, из соотношения (21.7) следует, что интеграл от dQ/T между любыми двумя равновесными состояниями a и b не зависит от пути, по которому проходит процесс. Это позволяет нам ввести новую физическую величину, называемую **энтропией** S , определив ее следующим соотношением:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (21.8)$$

При этом из выражения (21.6) мы имеем

$$\oint dS = 0 \quad [\text{обратимый цикл}], \quad (21.9)$$

а из (21.7) находим, что величина

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad [\text{обратимые процессы}] \quad (21.10)$$

не зависит от пути между двумя точками на PV -диаграмме. Мы пришли к важному результату, который означает, что разность энтропий $S_b - S_a$ между двумя равновесными состояниями системы не зависит от того, каким путем (или способом) мы переходим из одного состояния в другое. Таким образом, *энтропия является параметром состояния* – ее значение зависит только от состояния системы и не зависит от процесса, посредством которого система пришла в это состояние, или от предыстории системы¹⁾. Этим энтропия явно отличается от величин Q и W , которые *не* являются параметрами состояния; их значения зависят от процесса, в котором участвует система.

21.7. Энтропия и второе начало термодинамики

Введенную нами новую величину, а именно энтропию S , можно использовать для описания состояния системы наряду с такими величинами, как P , T , V , U и n . Но какое отношение имеет эта довольно абстрактная величина ко второму началу термодинамики? Для ответа на этот вопрос рассмотрим некоторые примеры, в которых вычисляется изменение энтропии в конкретных процессах. Однако следует сначала заметить, что соотношение (21.10) можно применить лишь к обратимым процессам²⁾.

¹⁾ Выражение (21.10) ничего не говорит об абсолютном значении энтропии S , а определяет лишь изменение величины S . Это напоминает потенциальную энергию; см. разд. 6.5. Однако в одной из формулировок *третьего начала термодинамики* (см. разд. 21.11) утверждается, что $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

²⁾ Интеграл в правой части выражения (21.10) иногда можно вычислить (возможно, численными методами), однако он не дает изменения энтропии, если процесс необратимый, поскольку само соотношение (21.10) неприменимо к необратимым процессам.

Но как же тогда вычислить величину $\Delta S = S_b - S_a$ для реального необратимого процесса? В этом случае можно поступить следующим образом: выберем некоторый другой *обратимый* процесс, происходящий между теми же двумя состояниями системы, и вычислим ΔS для этого обратимого процесса. Эта величина будет равна ΔS и для необратимого процесса, поскольку ΔS зависит только от начального и конечного состояний системы.

Пример 21.2. Кусок льда массой 1,00 кг при температуре 0°C очень медленно тает, превращаясь в воду при той же температуре. Пусть лед находится в контакте с термостатом, температура которого лишь на бесконечно малую величину превышает 0°C . Определим изменение энтропии а) куска льда и б) термостата.

Решение. а) Процесс проводится при постоянной температуре $T = 273\text{ K}$ и является обратимым, так что мы можем использовать выражение (21.10):

$$\Delta S_{\text{лед}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}.$$

Поскольку теплота, необходимая для таяния льда, равна $Q = ml$, где l — теплота плавления ($l = 79,7\text{ ккал/кг} = 3,33 \times 10^5\text{ Дж/кг}$), мы имеем

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{лед}} &= \frac{(1,00\text{ кг})(79,7\text{ ккал/кг})}{273\text{ K}} = \\ &= 0,292\text{ ккал/К}, \end{aligned}$$

или 1220 Дж/К .

б) Теплота $Q = ml$ *отбирается* от термостата, так что (поскольку температура T равна 273 K и не меняется) мы имеем

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{термост}} &= -\frac{Q}{T} = -0,292\text{ ккал/К} = \\ &= -1220\text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Заметим, что *полное* изменение энтропии $\Delta S_{\text{лед}} + \Delta S_{\text{термост}}$ равно нулю.

Пример 21.3. Рассмотрим *адиабатическое свободное расширение* n молей идеального газа от объема V_1 до объема V_2 ($V_2 > V_1$) (см. разд. 20.3 и рис. 20.5). Вычислим изменение энтропии а) расширяющегося газа и б) окружающей среды.

Решение. В разд. 20.3 (гл. 20) было показано, что газ, первоначально нахо-

дившийся в закрытом сосуде объемом V_1 , после открытия клапана адиабатически расширяется в другой сосуд, который был до этого пустым; общий объем обоих сосудов равен V_2 . Вся установка теплоизолирована от окружающей среды, так что никакая теплота системе не передается, т. е. $Q = 0$. Газ не совершает при этом никакой работы, т. е. $W = 0$, так что внутренняя энергия газа не изменяется ($\Delta U = 0$) и температуры начального и конечного состояний совпадают: $T_2 = T_1 = T$.

а) Процесс происходит очень быстро и, следовательно, является необратимым. Таким образом, мы не можем применить формулу (21.10) к этому процессу. Вместо этого следует придумать соответствующий обратимый процесс, который переведет объем газа V_1 к объему V_2 при неизменной температуре, а затем с помощью формулы (21.10) вычислить ΔS . Очевидно, для этой цели вполне подойдет обратимый изотермический процесс, в котором, в частности, внутренняя энергия не изменяется. Тогда из первого начала термодинамики имеем

$$dQ = dW = P dV.$$

При этом

$$\Delta S_{\text{газ}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Используя уравнение состояния идеального газа $P = nRT/V$, последнее выражение можно переписать окончательно в виде

$$\Delta S_{\text{газ}} = \frac{nRT}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Поскольку $V_2 > V_1$, то $\Delta S_{\text{газ}} > 0$.

б) Поскольку окружающей среде теплота не передается, состояние окружающей среды в этом процессе не изменяется. Следовательно, $\Delta S_{\text{окр}} = 0$. Заметим, что полное изменение энтропии $\Delta S_{\text{газ}} + \Delta S_{\text{окр}}$ больше нуля.

Пример 21.4. Теплопроводность. Нагретый докрасна кусок железа массой 2,0 кг при температуре $T_1 = 880$ К бросают в большое озеро, температура в котором $T_2 = 280$ К. Предположим, что озеро очень велико, т.е. его температура повышается совсем незначительно. Определим изменение энтропии а) куска железа и б) окружающей среды (озера).

Решение. а) Процесс отдачи теплоты куском железа является необратимым, однако в точности то же самое изменение энтропии может быть и для обратимого процесса. Используем понятие удельной теплоемкости [см. формулу (19.1)]. Считая удельную теплоемкость железа постоянной и равной $c = 0,11$ ккал/кг·К, имеем $dQ = mc dT$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{железо}} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \\ &= mc \ln \frac{T_2}{T_1} = -mc \ln \frac{T_1}{T_2}. \end{aligned}$$

Подставляя численные значения, находим

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{железо}} &= \\ &= -(2,0 \text{ кг})(0,11 \text{ ккал/кг} \cdot \text{К}) \ln \frac{880 \text{ К}}{280 \text{ К}} = \\ &= -0,25 \text{ ккал/К}, \end{aligned}$$

или $\Delta S = -1100$ Дж/К.

б) Начальная и конечная температуры озера одинаковы и равны $T = 280$ К. Озеро получает от куска железа количество теплоты $Q = mc(T_2 - T_1) = (2,0 \text{ кг})(0,11 \text{ ккал/кг} \cdot \text{К})(880 \text{ К} - 280 \text{ К}) = 130$ ккал. Строго говоря, рассматриваемый нами процесс является необратимым (озеро нагревается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие), но эквивалентен обратимой изотермической передаче теплоты $Q = 130$ ккал при $T = 280$ К. Следовательно,

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{130 \text{ ккал}}{280 \text{ К}} = 0,46 \text{ ккал/К},$$

или 1900 Дж/К. Таким образом, несмотря на то что энтропия куска железа в действительности уменьшается, полное изменение энтропии системы кусок железа – окружающая среда является положительным: $0,46 \text{ ккал/К} - 0,25 \text{ ккал/К} = +0,21 \text{ ккал/К}$.

Теперь нетрудно показать в общем случае, что для изолированной системы, состоящей из двух тел, поток теплоты от тела с более высокой температурой (T_H) к телу с более низкой температурой (T_L) всегда приводит к увеличению полной энтропии. Оба тела в конечном счете придут к некоторой общей промежуточной температуре T_M . Количество теплоты, отданное более горячим телом ($Q_H = -Q$, где Q – положительная величина), в точности равно количеству теплоты, полученному более холодным телом ($Q_L = Q$), так что полное изменение энтропии запишется в виде

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L = -\frac{Q}{T_{HM}} + \frac{Q}{T_{LM}},$$

где T_{HM} – некоторая промежуточная температура между T_H и T_M горячего тела, когда оно охлаждается от температуры T_H до T_M , а T_{LM} – то же самое для холодного тела; поскольку в течение всего процесса температура горячего тела выше температуры холодного, мы имеем

$T_{\text{НМ}} > T_{\text{ЛМ}}$. Следовательно,

$$\Delta S = Q \left(\frac{1}{T_{\text{ЛМ}}} - \frac{1}{T_{\text{НМ}}} \right) > 0.$$

Таким образом, энтропия одного тела уменьшается, а другого увеличивается, но *полное* изменение энтропии является положительным.

Пример 21.5. Кинетическая энергия падающего камня непосредственно перед его соударением с поверхностью земли и остановкой равна $E_{\text{к}}$. На сколько изменится энтропия камня и окружающей среды в результате этого соударения?

Решение. Кинетическая энергия $E_{\text{к}}$ преобразуется во внутреннюю энергию

камня и поверхности земли. При этом их температура T (предполагаемая одинаковой) существенно не изменится. Процесс в целом сопровождается необратимым переходом количества теплоты $Q = E_{\text{к}}$ к камню и окружающей среде (поверхности земли) при постоянной температуре T . Следовательно, $\Delta S = E_{\text{к}}/T$, так что снова $\Delta S > 0$.

В каждом из рассмотренных выше примеров энтропия системы вместе с ее окружением или оставалась неизменной, или увеличивалась. Для любого *обратимого* процесса (например, рассмотренного в примере 21.2) полное изменение энтропии равно нулю. В этом можно убедиться следующим образом: любой обратимый процесс можно рассматривать как последовательность квазистатических изотермических процессов передачи теплоты ΔQ от системы к ее окружению и обратно; эти процессы отличаются друг от друга по температуре лишь на бесконечно малую величину; следовательно, энтропия любой системы (или окружения) изменяется на $\Delta Q/T$, а энтропия окружения (или системы) изменяется на $-\Delta Q/T$, так что полное изменение энтропии равно

$$\Delta S = \Delta S_{\text{сист}} + \Delta S_{\text{окр}} = 0 \quad [\text{любой обратимый процесс}].$$

В примерах 21.3–21.5 было установлено, что полная энтропия системы и окружения увеличивается. Действительно, было найдено, что энтропия для всех реальных (необратимых) процессов увеличивается. Каких-либо исключений из этого пока не обнаружено. Таким образом, мы пришли к *общей формулировке второго начала термодинамики*:

Полная энтропия произвольной системы вместе с ее окружением в любом естественном процессе увеличивается:
 $\Delta S > 0$.

Если даже энтропия какой-либо части Вселенной в каком-либо процессе может уменьшиться (см. примеры, приведенные выше), то энтропия некоторой другой части Вселенной при этом обязательно увеличится на еще большую величину, так что полная энтропия всегда увеличивается.

Теперь, когда мы пришли к количественной, наиболее общей формулировке второго начала термодинамики,

можно видеть, что это не совсем обычный закон. Он существенно отличается от других законов физики, которые записываются, как правило, в виде равенств (например, второй закон Ньютона: $F = ma$) или имеют вид законов сохранения (например, для энергии и импульса). Второе начало термодинамики вводит в физику новую величину – энтропию S , но ничего нам не говорит о ее сохранении. Действительно, энтропия не сохраняется; она всегда увеличивается с течением времени.

Второе начало термодинамики четко подразделяет все процессы на наблюдаемые в природе и ненаблюдаемые. Иными словами, этот закон определяет *направление* происходящих в природе процессов. Так, для процессов, обратимых к любому из рассмотренных в последних трех примерах, энтропия должна была бы уменьшаться; однако такие процессы мы никогда не наблюдаем. Так, мы никогда не наблюдаем процесса, обратного рассмотренному в примере 21.4 и состоящего в самопроизвольном переходе теплоты от холодного тела к горячему. Мы также никогда не наблюдаем процесса, обратного рассмотренному в примере 21.3 и состоящего в самопроизвольном сжатии газа в меньший объем (газ всегда стремится расширяться и заполнить целиком объем сосуда, в котором он содержится). Никогда не наблюдается и самопроизвольного перехода внутренней энергии камня в его кинетическую энергию, в результате чего камень мог бы вдруг подняться с поверхности, на которой он покоится. Любой из перечисленных процессов не противоречил бы первому началу термодинамики, т. е. закону сохранения энергии; однако эти процессы не удовлетворяют второму началу термодинамики, и именно в этом состоит необходимость его введения. Если бы вам пришлось посмотреть кинофильм, снятый по описанным выше процессам, но пленка была запущена в обратном направлении (от конца к началу), то вы, очевидно, сразу догадались бы об этом, увидев странные явления: камень самопроизвольно подпрыгивали бы с поверхности, атмосферный воздух стремился бы наполнить пустой сосуд (процесс, обратный свободному расширению). Таким образом, мы могли бы сказать, течет ли время в нормальном направлении, или перед нами моделируется его обратный ход. Именно поэтому с энтропией иногда связывают так называемую стрелу времени, указывающую направление хода времени.

Согласуется ли общая формулировка второго начала термодинамики – принцип увеличения энтропии – с уже известными нам формулировками Клаузиуса и Кельвина – Планка? Нетрудно убедиться в таком согласовании, например, для формулировки Клаузиуса, поскольку (см. рассуждения сразу после примера 21.4) если бы произошел процесс, в ходе которого теплота самопроизвольно перешла бы от низкотемпературного (T_1) тер-

мостата к высокотемпературному (T_H) термостату (так что энтропия первого уменьшилась бы, а второго увеличилась), то второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса оказалось бы нарушенным. Однако полное изменение энтропии $\Delta S = Q/T_H - Q/T_L$ оказалось бы отрицательным, поскольку $T_L < T_H$. Таким образом, принцип увеличения энтропии обеспечивает выполнение второго начала термодинамики в формулировке Клаузиуса. Можете ли вы показать эквивалентность принципа энтропии и формулировки Кельвина – Планка?

21.8. От порядка к беспорядку

Понятие энтропии в рассмотренных нами до сих пор примерах может показаться несколько абстрактным. Однако мы можем связать его с более привычными понятиями, такими, как *порядок* и *беспорядок*. Действительно, энтропию системы можно рассматривать как *количественную меру беспорядка в системе*. При этом второе начало термодинамики можно сформулировать очень просто:

Естественные процессы стремятся перевести систему в состояние с большим беспорядком.

Чтобы сделать эту формулировку более ясной, рассмотрим несколько примеров; некоторые из них покажут, как приведенная весьма общая формулировка второго начала фактически выходит за рамки того, что мы обычно называем термодинамикой.

Рассмотрим прежде всего простые процессы, о которых упоминалось в начале этой главы – в разд. 21.1. Если в кружку насыпаны отдельно слои соли и перца, то в такой системе, естественно, больше порядка, чем если бы соль и перец были перемешаны между собой. Если встряхнуть кружку с отдельными слоями, то получится смесь, и, сколько бы мы ни трясли кружку после этого, мы никогда не вернемся к исходному состоянию в виде отдельных слоев соли и перца. Естественный процесс идет в направлении от состояния с относительным порядком (слоистого) к состоянию с относительным беспорядком (смеси), но никогда не идет в обратном направлении. Иными словами, беспорядок всегда самопроизвольно нарастает. Аналогично кофейная чашка представляет собой более «упорядоченный» объект, нежели ее осколки в разбитом состоянии. Чашки при падении разбиваются, однако самопроизвольно они не склеиваются вновь. И опять мы убеждаемся, что нормальный ход событий ведет к нарастанию беспорядка.

Рассмотрим теперь некоторые процессы, для которых мы вычислили изменение энтропии, и убедимся в том, что увеличение энтропии сопровождается ростом беспорядка

(и обратно). Когда лед при таянии превращается в воду при температуре 0°C , энтропия воды увеличивается, как было показано в примере 21.2. Интуитивно можно считать, что лед (вода в твердом состоянии) является более упорядоченной структурой, чем та же вода в жидком состоянии, которая может свободно растекаться. Этот переход от порядка к беспорядку становится более понятным с молекулярно-кинетической точки зрения: упорядоченное расположение молекул воды в кристалле льда сменилось неупорядоченным и в известной мере случайным движением молекул в жидком состоянии.

Если горячее тело (высокая температура) приводится в контакт с холодным (низкая температура), то теплота переходит от первого из них ко второму до тех пор, пока оба тела не придут в состояние с некоторой промежуточной температурой. Полная энтропия в этом процессе увеличится (см. рассуждения после примера 21.4), так что это тоже пример процесса, в котором порядок сменяется беспорядком. В начале этого процесса можно различить два класса молекул, а именно молекулы с высокой средней кинетической энергией и молекулы с низкой средней кинетической энергией. В конце процесса все молекулы оказываются принадлежащими одному классу молекул с одной и той же средней кинетической энергией; таким образом, более упорядоченное состояние с разделением молекул на два класса перестает существовать. Это вновь означает, что порядок сменился беспорядком, т.е. энтропия увеличилась.

Рассмотренные примеры иллюстрируют общее представление о том, что увеличение энтропии соответствует увеличению беспорядка. (В разд. 21.10 мы рассмотрим эту связь с количественной точки зрения.) Вообще говоря, мы связываем беспорядок с однородностью и случайностью; соль и перец в слоях являются более упорядоченными, чем их случайная смесь¹⁾; аккуратная стопка пронумерованных листов более упорядочена, чем те же листы, разбросанные в беспорядке по полу.

Рассмотрим теперь падающий камень. Скорость каждой молекулы камня можно записать в виде суммы двух слагаемых: $v_i = v_{\text{цм}} + v_i^*$, где v_i^* – скорость случайного

¹⁾ Таким образом, более упорядоченное расположение это то, для определения или классификации которого требуется больше информации. При наличии двух тел – горячего и холодного – имеется два класса молекул (и соответственно два информационных «сообщения»); когда же эти тела приходят к одинаковой температуре, остается лишь один такой класс (и соответственно одно «сообщение»). Когда соль и перец перемешаны друг с другом, имеется лишь один (однородный) класс, когда же они разделены на слои, таких классов два. В этом смысле можно сказать, что информация связана с порядком, или низкой энтропией. На этой основе строится область современной науки, называемая теорией информации.

движения молекулы относительно центра масс (ЦМ) камня, а $v_{\text{ЦМ}}$ – скорость движения молекулы вместе с камнем как целым (иначе говоря, $v_{\text{ЦМ}}$ – это скорость центра масс камня). Полную кинетическую энергию камня в любой момент времени можно записать в виде суммы двух слагаемых (гл. 9), а именно кинетической энергии ЦМ камня и кинетической энергии всех молекул относительно ЦМ:

$$KЭ_{\text{ЦМ}} + \sum KЭ_i^*.$$

Первое слагаемое ($KЭ_{\text{ЦМ}}$) – это *механическая* кинетическая энергия камня как целого; эту энергию можно рассматривать как *упорядоченную*, поскольку ее полностью можно использовать для совершения работы (например, для перемещения других тел, включения генератора и т. д.). Второе слагаемое ($\sum KЭ_i^*$) представляет собой сумму кинетических энергий всех молекул, находящихся внутри камня, – это та энергия, которой обладали бы молекулы, даже если бы камень как целое покоился. Величина $\sum KЭ_i^*$ представляет собой долю энергии, учитывающую случайное, неупорядоченное движение молекул и потому называемую *внутренней энергией* камня; лишь часть этой энергии может быть преобразована в работу и опять-таки при условии, что имеются тепловой двигатель и термостат с низкой температурой. Таким образом, *обычная механическая энергия является упорядоченной формой энергии*, в то время как *внутренняя энергия – разупорядоченной*. Когда камень ударяется о землю, часть механической энергии переходит во внутреннюю, порядок переходит в беспорядок и энтропия увеличивается, как и во всех остальных естественных (самопроизвольных) процессах.

Интересный пример увеличения энтропии связан с биологической эволюцией и ростом организмов. Очевидно, разумное существо представляет собой в высшей степени упорядоченный организм. Процесс эволюции от простейших макромолекул и примитивных форм жизни до вида *Homo Sapiens* представляет собой процесс возрастания степени порядка и организации. Аналогично развитие индивидуального организма от одной клетки до взрослой особи также является процессом возрастания упорядоченности. Нарушают ли эти процессы второе начало термодинамики? Нет, не нарушают. В процессах эволюции и роста, а также в течение жизни зрелой особи происходит выведение из организмов продуктов жизнедеятельности (отходов организмов). Те небольшие молекулы, которые остаются в результате метаболизма (обмена веществ), являются простыми молекулами, не обладающими высокой степенью порядка. Иными словами, они соответствуют относительно высокому бес-

порядку и, следовательно, большой энтропии. Действительно, полная энтропия молекул, выделяемых организмами в процессах эволюции и роста, больше, чем уменьшение энтропии, связанное с возникновением упорядоченности растущих индивидуальных особей или эволюцией их видов.

21.9. Недоступность энергии

Вернемся вновь к рассмотрению естественных процессов теплопроводности от горячего тела к холодному. Мы видели, что при этом энтропия увеличивается, а порядок сменяется беспорядком. Представление о том, что степень беспорядка возросла в результате такого процесса, еще более укрепляется следующим соображением: горячее и холодное тела по отдельности могли бы быть использованы в качестве высокотемпературного и низкотемпературного термостатов (нагревателя и холодильника) для теплового двигателя, так что с их помощью можно было бы получить полезную работу. Однако после того, как эти два тела приведены в контакт и достигают некоторой равновесной температуры, с их помощью уже невозможно получить никакой энергии. Таким образом, порядок в этом процессе сменился беспорядком также и с точки зрения возможности получения полезной работы.

Тот же вывод можно сделать и в отношении падающего камня, который останавливается после соударения с поверхностью земли. Непосредственно перед соударением вся кинетическая энергия камня могла бы быть использована для совершения полезной работы. Однако после того, как механическая кинетическая энергия камня преобразовалась во внутреннюю, это становится невозможным.

Оба этих примера иллюстрируют еще один важный аспект второго начала термодинамики, состоящий в том, что в *любом естественном (необратимом) процессе некоторое количество энергии становится недоступным для получения с его помощью полезной работы*¹⁾. Ни в одном процессе энергия никогда не теряется и не исчезает (она всегда сохраняется). Однако при этом она становится менее полезной, так как с ее помощью удастся получить меньше полезной работы. С течением времени энергия в определенном смысле *деградирует*; в конечном счете она переходит из более упорядоченных форм (например, механической) в менее упорядоченные (например, в тепловую, или внутреннюю).

¹⁾ Можно показать, что количество энергии, теряемое на получение полезной работы, дается выражением $T_L \Delta S$, где T_L – наименьшая температура участвующих в процессе тел, а ΔS – полное приращение энтропии в процессе.

Из этих рассуждений естественным образом следует вывод о том, что с течением времени Вселенная должна приближаться к состоянию максимального беспорядка. Вещество Вселенной станет однородной (а следовательно, беспорядочной) смесью, теплота будет переходить из областей с высокой температурой в области с низкой температурой до тех пор, пока температура во всех областях Вселенной не окажется одинаковой. При этом никакой работы уже нельзя будет совершить. Вся энергия, имеющаяся во Вселенной, в этом случае полностью деградирует и перейдет в форму тепловой энергии, так что во Вселенной прекратятся любые изменения. Эта гипотеза, называемая гипотезой *тепловой смерти* Вселенной, широко обсуждалась философами. На первый взгляд представляется, что описанное конечное состояние Вселенной является неизбежным следствием второго начала термодинамики, хотя его осуществление возможно лишь в очень отдаленном будущем. Однако все-таки этот вывод основывается на предположении о конечности Вселенной, в котором космологи полностью не убеждены. Кроме того, отнюдь не очевидно, что второе начало термодинамики применимо (в известной нам форме) в столь больших масштабах, как Вселенная в целом. Ответов на эти вопросы пока еще не существует.

***21.10. Статистическая интерпретация энтропии и второе начало термодинамики**

Понятия энтропии и беспорядка становятся более ясными, если применить статистическое или вероятностное рассмотрение молекулярного состояния системы. Такой статистический подход, который впервые был применен в конце прошлого века Людвигом Больцманом (1844–1906), проводит четкое различие между макро- и микросостояниями системы. *Микросостояние* системы считается определенным, если заданы положения и скорости каждой частицы (или молекулы). *Макросостояние* определено, если заданы макроскопические свойства системы, а именно температура, давление, число молей и т. п. В действительности мы можем определить только макросостояние системы. Система обычно состоит из очень большого числа молекул, так что вряд ли можно установить положения и скорости каждой из них в любой момент времени. Тем не менее важно осмыслить тот факт, что огромное число различных микросостояний может соответствовать *одному и тому же* макросостоянию.

Рассмотрим простой пример. Пусть вы несколько раз встряхиваете в руке четыре монеты и затем бросаете их на стол. Число «орлов» и «решек», которые выпадут при данном бросании, определяет макросостояние этой системы. Указание для каждой монеты результата бросания

(«орел» или «решка») определяет микросостояние этой системы. В нижеследующей таблице указано число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию:

Макросостояние	Возможные микросостояния (О – «орел», Р – «решка»)	Число микросостояний
4 «орла»	О О О О	1
3 «орла», 1 «решка»	О О О Р, О О Р О, О Р О О, Р О О О	4
2 «орла», 2 «решки»	О О Р Р, О Р О Р, Р О О Р, О Р Р О, Р О Р О, Р Р О О	6
1 «орел», 3 «решки»	Р Р Р О, Р Р О Р, Р О Р Р, О Р Р Р	4
4 «решки»	Р Р Р Р	1

Основной принцип, лежащий в основе статистического подхода, состоит в том, что *каждое микросостояние равновероятно*. Таким образом, число микросостояний, которые приводят к данному макросостоянию, соответствует относительной вероятности реализации этого макросостояния. В нашем опыте с бросанием четырех монет макросостояние с выпадением двух «орлов» и двух «решек» является наиболее вероятным. Всего в опыте имеется 16 возможных микросостояний, из них 6 приходятся на долю состояний с двумя «орлами» и двумя «решками», так что вероятность такого результата опыта составляет $6/16$, или около 38%. Вероятность выпадения одного «орла» и трех «решек» составляет соответственно $4/16$, или 25%; наконец, вероятность выпадения четырех «орлов» равна всего лишь $1/16$, или около 6%. Разумеется, если вы бросите монеты 16 раз, то вы можете и не обнаружить в точности 6 случаев, когда одновременно выпадают два «орла» и две «решки», или всего один случай, когда выпадают одновременно четыре «орла». Эти числа характеризуют всего лишь вероятности или средние значения. Но если бы вы произвели 1600 бросаний, то примерно в 38% из них выпали бы два «орла» и две «решки». Чем больше число опытов (бросаний), тем ближе их результаты к вычисленным значениям вероятности.

Если бы в бросании участвовало больше монет (например, 100), то относительная вероятность выпадения только «орлов» (или только «решек») резко уменьшилась бы. Так, имеется всего лишь одно микросостояние, соответствующее выпадению только «орлов» на всех монетах. Результат опыта, в котором выпадет 99 «орлов» и лишь один раз «решка», может осуществиться с помощью 100 микросостояний (любая из монет может выпасть «решкой»). В табл. 21.1 приведены относительные вероятности других макросостояний (точнее, числа микросостояний,

Таблица 21.1. Вероятности различных макросостояний

Макросостояние		Число микросостояний W
«орлы»	«решки»	
100	0	1
99	1	$1,0 \cdot 10^2$
90	10	$1,7 \cdot 10^{13}$
80	20	$5,4 \cdot 10^{20}$
60	40	$1,4 \cdot 10^{28}$
55	45	$6,1 \cdot 10^{28}$
50	50	$1,0 \cdot 10^{29}$
45	55	$6,1 \cdot 10^{28}$
40	60	$1,4 \cdot 10^{28}$
20	80	$5,4 \cdot 10^{20}$
10	90	$1,7 \cdot 10^{13}$
1	99	$1,0 \cdot 10^2$
0	100	1

посредством которых эти макросостояния могут быть реализованы). Всего имеется около 10^{30} возможных микросостояний¹⁾. Таким образом, относительная вероятность выпадения только «орлов» составляет $1/10^{30}$ — невероятно малую величину, т. е. такой результат следует считать практически невероятным! Вероятность выпадения 50 «орлов» и 50 «решек» (согласно табл. 21.1) составляет $1,0 \cdot 10^{29}/10^{30} = 0,10$, или 10%. Вероятность того, что выпадет от 45 до 55 монет «орлами», равна 90%.

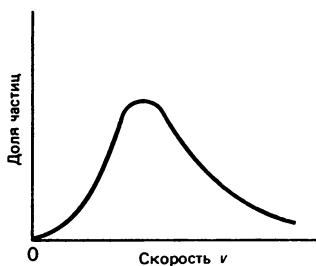
Таким образом, мы видим, что по мере увеличения числа монет вероятность получения упорядоченного состояния (все «орлы» или все «решки») становится чрезвычайно малой. Наиболее вероятным является наименее упорядоченное состояние, в котором имеется поровну «орлов» и «решек», и вероятность попадания в определенный небольшой (например, около 5%) интервал резко увеличивается с ростом числа монет. Все приведенные выше рассуждения могут быть применены и к составляющим систему молекулам. Например, наиболее вероятным состоянием газа (скажем, воздуха в комнате) будет состояние, в котором молекулы занимают весь объем и движутся случайным образом; такое состояние описывается распределением Максвелла (см. рис. 21.13, а, а также гл. 18). Однако весьма упорядоченное расположение молекул воздуха, собравшихся в одном углу комнаты и движущихся с одинаковыми скоростями (рис. 21.13, б), крайне маловероятно и в действительности никогда не наблюдается.

Из этих примеров становится ясно, что вероятность непосредственно связана с беспорядком и, следовательно, с энтропией. Иными словами, наиболее вероятному состоянию соответствует наибольшая энтропия, а значит, максимальный беспорядок и случайный характер. Больцман показал, что в соответствии с определением Клаузиуса ($dS = dQ/T$) энтропия системы в данном (макро) состоянии может быть записана в виде

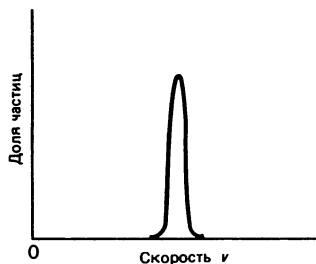
$$S = k \ln W, \quad (21.11)$$

где k — постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), а W — число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Иными словами, величина W пропорциональна вероятности осуществления этого состояния (W называют *термодинамической вероятностью* или *вероятностью беспорядка*).

Второе начало термодинамики, согласно которому



а



б

Рис. 21.13. а — наиболее вероятное распределение скоростей молекул газа (случайное распределение, или максвелловское); б — упорядоченное, но очень маловероятное распределение скоростей, когда все молекулы имеют почти одинаковые скорости.

¹⁾ У каждой монеты при любом бросании имеются две возможности: выпадет либо «орел», либо «решка». Тогда общее возможное число микросостояний для 100 монет равно $2 \times 2 \times 2 \times \dots = 2^{100}$. Используя десятичные логарифмы, находим, что $2 = 10^{0,301} = 10^{0,301}$, т. е. $2^{100} = (10^{0,301})^{100} = 10^{30,1} = 1,3 \cdot 10^{30}$.

энтропия в любом процессе увеличивается, в рамках теории вероятностей сводится к утверждению того, что происходят лишь те процессы, которые являются наиболее вероятными. Таким образом, второе начало термодинамики получает весьма простую трактовку. Однако здесь возникает еще одно обстоятельство. Второе начало на языке теории вероятностей не запрещает полностью процессов, в которых энтропия может уменьшаться. Наоборот, оно утверждает, что такие процессы чрезвычайно маловероятны. Нет ничего невозможного в том, что смесь соли и перца самопроизвольно разделится на слои или что разбитая чашка вновь соберется в единое целое. В принципе возможно даже, что озеро замерзнет в жаркий летний день, т.е. теплота перейдет от холодного озера к его теплоте окружению. Однако вероятность реального осуществления всех этих процессов чрезвычайно мала. В рассмотренном выше примере с монетами мы видели, что увеличение числа монет от 4 до 100 приводило к резкому уменьшению вероятности значительных отклонений от среднего (или от наиболее вероятного состояния). В обычно встречающихся системах мы имеем дело с невероятно большими числами молекул: только в одном моле любого вещества содержится $6 \cdot 10^{23}$ молекул. Поэтому вероятность большого отклонения от среднего ничтожна. Например, подсчитано, что вероятность того, что покоящийся на поверхности земли камень преобразует 1 кал своей тепловой энергии в механическую и взлетит в воздух, значительно меньше, чем вероятность того, что группа обезьян, случайным образом нажимающая на клавиши пишущей машинки, напечатает полное собрание сочинений Шекспира.

*21.11. Термодинамическая шкала температур; абсолютный нуль температур

В разд. 21.4 и 21.5 мы обсуждали двигатель Карно и другие (идеальные) обратимые двигатели. Мы убедились в том, что КПД любого обратимого двигателя, действующего между двумя термостатами, зависит только от температур этих термостатов; КПД не зависит от того, что используется в качестве рабочего тела – им может быть гелий, вода или что-либо еще; КПД же останется неизменным. КПД дается выражением

$$e = 1 - |Q_L|/|Q_H|,$$

где $|Q_H|$ – количество теплоты, полученное от высокотемпературного термостата, $|Q_L|$ – количество теплоты, отданное низкотемпературному термостату. Поскольку отношение $|Q_L|/|Q_H|$ одинаково для всех обратимых двигателей, действующих между двумя данными термостатами, Кельвин предложил использовать этот факт для

того, чтобы определить абсолютную шкалу температур. Именно отношение температур двух термостатов T_H и T_L определяется в этой шкале как отношение количества теплоты $|Q_H|$ к количеству теплоты $|Q_L|$, которыми обменивается с этими термостатами двигатель Карно (или другой обратимый двигатель):

$$\frac{T_H}{T_L} = \frac{|Q_H|}{|Q_L|}. \quad (21.12)$$

На этом основана шкала температур *Кельвина*, или *термодинамическая шкала температур*.

В разд. 21.5 мы показали, что аналогичное соотношение ($T_H/T_L = |Q_H|/|Q_L|$) выполняется и для двигателя Карно [выражение (21.2)], если температуры измеряются в температурной шкале идеального газа (разд. 17.11), которую мы до сих пор применяли. Действительно, для того чтобы завершить построение термодинамической шкалы температур, припишем значение $T_{\text{тр.т}} = 273,16$ К тройной точке воды. Таким образом, мы имеем следующее соотношение:

$$T = (273,16 \text{ К}) (|Q|/|Q_{\text{тр.т}}|), \quad (21.13)$$

где $|Q|$ и $|Q_{\text{тр.т}}|$ — количества теплоты, которыми обменивается двигатель Карно с термостатами при температурах соответственно T и $T_{\text{тр.т}}$. Это определение в точности совпадает с определением шкалы идеального газа. Таким образом, термодинамическая шкала температур тождественна газовой в области применимости последней (поскольку ниже температуры 1 К ни одно вещество не пребывает в виде газа, шкала идеального газа становится непригодной). Термодинамическая шкала температур в настоящее время является эталонной, поскольку ее можно применять во всем интервале возможных температур, причем она, как и газовая, не зависит от используемого вещества (в качестве рабочего тела).

Может показаться, что термодинамическая шкала температур не вполне удобна в практической деятельности, и действительно ее главное достоинство состоит в том, что она позволяет дать фундаментальное определение температуры. Кроме того, она используется в научной работе, особенно в области очень низких температур, поскольку измерение этих температур осуществляется посредством измерения количеств теплоты Q_H и Q_L в цикле Карно.

Очень низкие температуры весьма трудно получить опытным путем. Действительно, экспериментально обнаружено, что, чем ближе температура к абсолютному нулю, тем труднее понизить ее еще больше. Общепринято считать, что абсолютного нуля температур невозможно достичь ни при каком конечном числе процессов. Это

утверждение содержит одну из формулировок¹⁾ **третьего начала термодинамики**. КПД любого теплового двигателя не может быть больше значения Карно

$$e = 1 - T_L / T_H,$$

а поскольку T_L никогда не может стать равным нулю, мы убеждаемся в том, что тепловой двигатель с КПД = 100% невозможен.

Заключение

Тепловой двигатель – это устройство для преобразования тепловой энергии посредством теплообмена в полезную работу. КПД, или эффективность, теплового двигателя определяется в виде отношения совершаемой двигателем работы W к полученному от нагревателя количеству теплоты $|Q_H|$. Благодаря закону сохранения энергии выход полезной работы равен $|Q_H| - |Q_L|$, где $|Q_L|$ – количество теплоты, отдаваемое двигателем окружающей среде; следовательно, КПД $e = W / |Q_H| = 1 - |Q_L| / |Q_H|$. Двигатель Карно (идеальный) использует два изотермических и два адиабатических процесса в обратимом цикле. Для двигателя Карно или любого обратимого двигателя, действующего между термостатами с температурами T_H и T_L , КПД равен $e = 1 - T_L / T_H$. КПД реальных (необратимых) двигателей всегда меньше этого значения. Все тепловые двигатели приводят к тепловому загрязнению окружающей среды, поскольку они отдают некоторое количество теплоты своему окружению. Рабочий цикл холодильников и воздушных кондиционеров является обратным по отношению к тепловому двигателю: в этих устройствах совершается работа для того, чтобы отобрать теплоту из более холодной области и передать ее области с более высокой температурой.

Можно дать несколько эквивалентных формулировок *второго начала термодинамики*: 1) теплота самопроизвольно переходит от горячего тела к холодному, но не наоборот; 2) невозможно осуществление теплового двигателя с КПД = 100%, т. е. такого, который полностью преобразовывал бы в работу сообщенное ему количество теплоты; 3) естественные процессы стремятся перевести замкнутую систему в состояние с бóльшим беспорядком, или с бóльшим значением энтропии. Эта последняя формулировка является наиболее общей, и ее можно дать в более строгом виде: полная энтропия S любой системы совместно с ее окружением увеличивается в результате любого естественного процесса: $\Delta S > 0$. Энтропия, которая является параметром состояния, представляет собой количественную меру беспорядка в сис-

¹⁾ См. также утверждение в подстрочном примечании в разд. 21.6. Мы не будем здесь подробно обсуждать эквивалентность этих двух утверждений.

теме. Изменение энтропии системы в ходе обратимого процесса дается выражением $\Delta S = \int dQ/T$. Со статистической точки зрения наиболее вероятное состояние системы – это состояние с наибольшей энтропией или степенью беспорядка. Второе начало термодинамики указывает, в каком направлении стремятся протекать процессы; поэтому энтропию часто называют стрелой времени. С течением времени энергия деградирует ко все менее полезным формам в том смысле, что из них можно извлечь все меньше полезной работы.

Вопросы

1. Можно ли охладить комнату в жаркий летний день, оставив открытой дверцу холодильника?
2. Клапан расширения в холодильной системе на рис. 21.5 играет решающую роль для охлаждения жидкости. Объясните, каким образом происходит охлаждение.
3. Является ли полезным определение КПД теплового двигателя как $e = W/Q_L$? Объясните.
4. Может ли механическая энергия полностью преобразоваться в тепловую, или внутреннюю, энергию? Может ли произойти обратный переход? В каждом случае, если ваш ответ отрицательный, объясните почему; если ответ положительный, то приведите примеры.
5. Найдите в природе пример почти обратимого процесса и дайте его описание.
6. а) Опишите, каким образом можно было бы подвести к телу теплоту обратимым путем. б) Можно ли использовать горелку плиты, чтобы к системе подвести теплоту обратимым образом?
7. Порошковое молоко очень медленно (квазистатически) добавляется к воде в процессе помешивания. Является ли такой процесс обратимым?
8. Должна ли работа двигателя Карно непременно начинаться в точке a цикла на рис. 21.9? Объясните.
9. Какие устройства выполняют функции высоко- и низкотемпературных термостатов (нагревателя и холодильника) в а) двигателе внутреннего сгорания и б) в паровом двигателе? Можно ли, строго говоря, считать их термостатами?
10. Обсудите и перечислите факторы, которые не позволяют реальным двигателям достигать предельного КПД Карно.
11. Что дает большее увеличение КПД двигателя Карно – увеличение на 10°C температуры нагревателя или понижение на 10°C температуры холодильника?
12. Океаны содержат огромное количество тепловой энергии. Почему, вообще говоря, нельзя использовать эту энергию для получения полезной работы?
13. Две одинаковые системы переводятся из состояния a в состояние b с помощью двух различных *необратимых* процессов. Будет ли изменение энтропии одинаковым для обоих процессов? Дайте полный и тщательно продуманный ответ.
14. Можно сказать, что *полное изменение энтропии в ходе процесса является мерой необратимости этого процесса*. Обсудите, почему можно это утверждать, исходя из того, что для обратимого процесса $\Delta S = 0$.
15. Используя рассуждения, не опирающиеся на принцип увеличения энтропии, покажите, что для адиабатического процесса $\Delta S = 0$, если он совершается обратимым образом, и $\Delta S > 0$ в противном случае.
16. Газ может расширяться а) адиабатически и б) изотермически. Что происходит с энтропией в каждом из этих процессов – увеличивается она, уменьшается или сохраняет постоянное значение?
17. Энтропию часто называют стрелой времени, поскольку она указывает направление хода естественных процессов. Если прокрутить киноплёнку в обратном направлении, то какие из увиденных вами процессов могли бы привести вас к выводу о том, что время течет «в обратном направлении»?
18. Приведите три примера (кроме описанных в этой главе) естественных (т. е. происходящих самопроизвольно) процессов, в которых порядок сменяется беспорядком. Обсудите возможности наблюдения обратных процессов.
19. Как по вашему, что обладает большей энтропией – 1 кг железа в твердом или в жидком состоянии? Объясните.
20. Что произойдет, если удалить пробку в сосуде, содержащем газообразный хлор? Произойдет ли когда-либо обратный процесс? Объясните.
21. Предложите несколько процессов (кроме

тех, что уже упомянуты выше), которые подчинялись бы первому началу термодинамики, но если бы они действительно произошли, то привели бы к нарушению второго начала термодинамики.

22. Объясните, почему свободное расширение газа, при котором энтропия увеличивается, можно рассматривать как процесс, в котором порядок переходит в беспорядок. (Подсказка: рассмотрите для конкретности пачку листов бумаги, находящихся внутри большого ящика, по отношению к разбросанным по всему полу.)

23. Если вы собрали много листов бумаги, разбросанных по всему полу, и сложили их в аккуратную стопку, то нарушили ли вы тем самым второе начало термодинамики? Объясните.

24. Первое начало термодинамики иногда несколько вольно формулируют следующим образом: «Невозможно получить что-либо из ничего», а второе начало: «Невозможно точно восстановить разрушенное». Объясните, согласуются ли эти вольные формулировки со строгими формулировками первого и второго начал термодинамики.

25. Приведите три примера естественно происходящих процессов, которые иллюстрируют деградацию используемой энергии (т.е. ее переход во внутреннюю энергию).

26. Расположите следующие наборы из пяти карт по степени увеличения вероятности их появления: а) четыре туза и король; б) шестерка червей, восьмерка бубен, дама треф, тройка червей, валет пик; в) два валета, две дамы и туз; г) любой набор, в котором нет двух равных по достоинству карт. Объясните ваши ранжирования, используя понятия микро- и макросостояний.

Задачи

Раздел 21.3

1. (I) Тепловой двигатель производит 7250 Дж теплоты, совершая полезную работу 2250 Дж. Чему равен КПД этого двигателя?

2. (II) При сгорании бензина в двигателе автомобиля высвобождается около $3 \cdot 10^4$ ккал на 4 л бензина. Если автомобиль потребляет в среднем 4 л бензина на 33 км пробега со скоростью 90 км/ч (на что требуется мощность 20 л.с.), то чему равен КПД такого двигателя?

3. (II) Тепловая электростанция производит работу в форме электроэнергии с КПД = 40% и выходной мощностью 850 МВт (мегаватт). Для отвода отработанного тепла используются охлаждающие трубы. Какой объем воздуха (в кубических километрах) нагревается ежесу-

точно, если допустимое повышение температуры воздуха составляет $7,5^\circ\text{C}$? Скажется ли это существенно на местном климате? Если бы нагретый воздух образовал слой толщиной 200 м, то какую площадь он покрыл бы за сутки (24 ч) работы станции? [Теплоемкость воздуха при постоянном давлении равна $7,0$ кал/моль·К.]

4. (II) На рис. 21.14 изображена PV -диаграмма

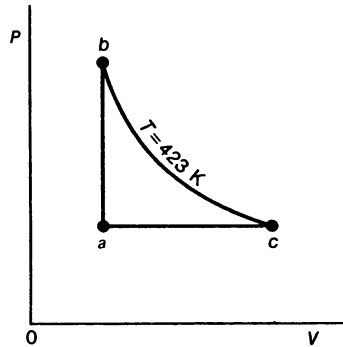


Рис. 21.14.

для обратимого теплового двигателя, в котором в качестве рабочего тела используется 1,0 моль аргона (почти идеального одноатомного газа). В начальный момент времени этот газ находится в точке a ; точки b и c лежат на изотерме при $T = 423$ К. Процесс ab протекает при постоянном объеме, процесс ac - при постоянном давлении. а) Обходится ли цикл по часовой стрелке или против нее? б) Чему равен КПД этого двигателя?

5. (III) Действие двигателя внутреннего сгорания (рис. 21.3) можно приближенно представить как обратимый цикл, называемый *циклом Отто*, который показан на рис. 21.15. Участки цикла ab и cd соответствуют постоянному

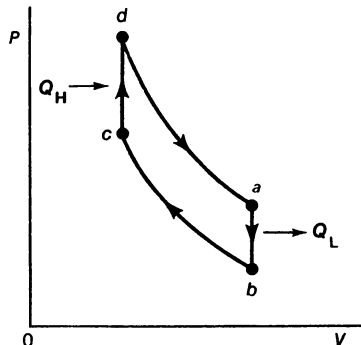


Рис. 21.15.

объему, а участки bc и da являются адиабатическими. а) Какие из этих участков соответствуют стадиям сжатия, сгорания газов, рабочего хода и выпуска в двигателе внутреннего сгорания? (На диаграмме стадия выпуска не изображена.) б) Покажите, что если в качестве рабочего тела используется идеальный газ, то (идеализированный) КПД двигателя дается выражением

$$e = 1 - \left(\frac{V_b}{V_c} \right)^{1-\gamma},$$

где γ — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме (разд. 20.4 и 20.5). в) Определите КПД двигателя при степени сжатия $V_b/V_c = 6,0$, считая рабочее тело двухатомным (идеальным) газом (например, N_2 и O_2). г) Происходит ли теплообмен в цикле Отто при постоянной температуре так же, как в цикле Карно (разд. 21.5)? Можно ли использовать выражение (21.3) для обратимого цикла Отто? д) Реальное значение КПД двигателя внутреннего сгорания меньше, чем указанные выше. Какие факторы способствуют этому?

6. (III) Действие двигателя Дизеля можно приближенно представить в виде идеализированного цикла, изображенного на рис. 21.16.

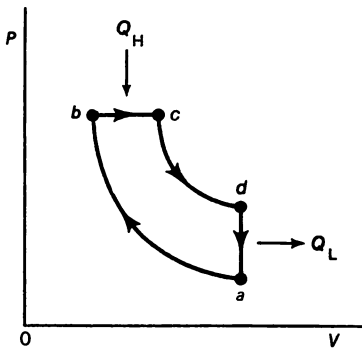


Рис. 21.16.

Воздух засасывается в цилиндр двигателя во время стадии впуска (не изображенной на диаграмме). Затем воздух сжимается адиабатически на участке ab . В точке b в цилиндр впрыскивается дизельное топливо, которое сразу воспламеняется благодаря очень высокой температуре в цилиндре. Процесс сгорания идет медленно, так что в течение первой части рабочего хода газ расширяется при (почти) постоянном давлении по пути bc ; остальная часть рабочего хода после загорания смеси является адиабатической (участок cd).

Участок da соответствует стадии выпуска. а) Покажите, что для квазистатического обратимого двигателя, проходящего описанный цикл с идеальным газом в качестве рабочего тела, максимальный КПД записывается в виде

$$e = 1 - \frac{(V_a/V_c)^{-\gamma} - (V_a/V_b)^{-\gamma}}{\gamma [(V_a/V_c)^{-1} - (V_a/V_b)^{-1}]},$$

где V_a/V_b — степень сжатия, а V_a/V_c — степень расширения. б) Вычислите КПД, считая газ идеальным двухатомным (например, O_2 или N_2) и полагая $V_a/V_b = 15,0$ и $V_a/V_c = 5,0$.

Раздел 21.4

7. (I) а) Покажите, что работа, совершаемая двигателем Карно, численно равна площади, заключенной внутри цикла Карно на PV -диаграмме, показанной на рис. 21.9. (См. разд. 20.1.) б) Обобщите этот результат на любой обратимый цикл.

Раздел 21.5

8. (I) Чему равен максимальный КПД теплового двигателя, работающего между термостатами с температурами 480 и 305 °С?

9. (I) Температура, при которой тепловой двигатель отдает теплоту (температура холодильника), равна 280 °С. Чему должна быть равна температура нагревателя, если КПД цикла Карно должен быть равен 32%?

10. (I) Существует идея создания теплового двигателя, действие которого основано на наличии разности температур между температурами на поверхности океана и на глубине нескольких сотен метров (последняя холоднее на несколько градусов Цельсия). В тропических широтах эти температуры могут быть равны соответственно 25 и 5 °С. Какой максимальный КПД мог бы иметь такой двигатель? Почему его реализация могла бы быть оправдана, несмотря на низкий КПД? Можете ли вы представить себе какие-либо неблагоприятные воздействия такого двигателя на окружающую среду?

11. (II) Двигатель, который работает с КПД, равным половине теоретического максимального значения Карно, имеет температуры нагревателя и холодильника соответственно 525 и 290 °С. Двигатель совершает работу, имея мощность 850 кВт. Какое количество теплоты отдает он в течение часа?

12. (II) Двигатель Карно совершает работу, обладая мощностью 650 кВт, и расходует при этом 1250 ккал теплоты в секунду. Если температура нагревателя равна 590 °С, то чему

равна температура холодильника, при которой отдается избыточная теплота?

13. (II) Тепловой двигатель использует нагреватель при 610°C и имеет КПД, равный КПД Карно, т. е. 27%. Какой должна быть температура нагревателя, чтобы КПД повысился до 35%.

14. (II) На тепловой электростанции паровые двигатели работают парами, причем теплота, отдаваемая одним из них, почти полностью поглощается другим. Соответствующие температуры нагревателя и холодильника для первого двигателя составляют 670 и 430°C , а для второго они равны 420 и 280°C . Если теплота, выделяемая при сгорании угля, равна $2,8 \times 10^7$ Дж/кг, то с какой скоростью следует сжигать уголь в топке, чтобы станция давала мощность 450 МВт? Считайте, что КПД каждого двигателя составляет 65% максимального КПД Карно.

15. (II) Для охлаждения двигателей в задаче 14 используется вода. Оцените количество воды, которое необходимо пропустить через станцию за час, если допускается повышение температуры воды не более чем на $7,5^\circ\text{C}$.

16. (II) Холодильник Карно (устройство, работающее по обратному циклу Карно) поглощает теплоту из морозильного отделения при температуре -17°C и отдает его в комнату при температуре 25°C . а) Какую работу должен совершить холодильник для преобразования $0,50$ кг воды при температуре 25°C в лед при температуре -17°C ? Если мощность на выходе компрессора равна 200 Вт, то в течение какого минимального времени можно заморозить $0,50$ кг воды при температуре 25°C до 0°C ?

17. (II) Холодильный коэффициент κ холодильника определяется как отношение количества теплоты $|Q_L|$, отбираемой от тела с низкой температурой, к работе W , необходимой для выполнения этой задачи:

$$\kappa = |Q_L| / W.$$

а) Покажите, что для идеального (Карно) холодильника

$$\kappa = T_L / (T_H - T_L).$$

б) Запишите κ через КПД e обратимого теплового двигателя, получаемого обращением холодильного цикла. в) Чему равен холодильный коэффициент, если температура морозильного отделения поддерживается равной -16°C , в то время как температура компрессора равна 22°C ?

18. (II) Покажите, что если бы два различных адиабатических пути на PV -диаграмме пересеклись в одной точке, то их можно было бы

соединить изотермой таким образом, что двигатель, работающий по этому замкнутому циклу, нарушал бы второе начало термодинамики. Какой вывод вы можете сделать относительно пересечения двух адиабат в одной точке?

Разделы 21.6 и 21.7

19. (I) Ящик массой $3,0$ кг, имеющий начальную скорость $2,2$ м/с, скользит вдоль шероховатой поверхности стола и затем останавливается. Оцените полное изменение энтропии Вселенной. Считайте, что все тела находятся при комнатной температуре (293 К).

20. (I) Если $1,00$ кг воды при температуре 100°C преобразуется в пар при той же температуре посредством обратимого процесса, то на сколько изменится энтропия а) воды; б) окружающей среды; в) Вселенной в целом? г) Как изменились бы ваши ответы в том случае, если бы процессы были необратимыми?

21. (I) Алюминиевый стержень проводит теплоту со скоростью 160 кал/с от источника теплоты, поддерживаемого при температуре 280°C , к большой массе воды, имеющей температуру 22°C . С какой скоростью увеличивается энтропия в этом процессе?

22. (II) Чему равно полное изменение энтропии, если $2,5$ кг воды при 0°C замерзают и превращаются в лед при той же температуре после соприкосновения с 45 кг льда при температуре -10°C ?

23. (II) Чему равно изменение энтропии системы, если $2,0$ кг воды при температуре 20°C смешиваются с $1,0$ кг воды при температуре 80°C в сосуде с хорошей теплоизоляцией?

24. (II) Покажите, что принцип увеличения энтропии эквивалентен формулировке Кельвина – Планка второго начала термодинамики.

25. (II) Два автомобиля массами 1400 кг каждый, двигаясь со скоростью 30 км/ч навстречу друг другу, сталкиваются и останавливаются. На сколько изменится энтропия Вселенной после этого столкновения?

26. (II) а) Вычислите изменение энтропии $1,00$ кг воды при нагревании ее от температуры 0 до 100°C . б) Изменилась ли энтропия окружения? Если да, то на какую величину?

27. (II) Теплоизолированный алюминиевый сосуд массой 120 г при температуре 20°C наполняется 210 г воды, имеющей температуру 100°C . а) Чему равна конечная температура системы? б) На сколько изменится энтропия в результате теплообмена?

28. (II) Две порции идеального газа находятся при одинаковых температурах и давлениях; затем каждая из них обратимым образом сжи-

мается от объема V до объема $V/2$, причем первая сжимается изотермически, а вторая – адиабатически. а) В какой из порций газа конечное давление выше? б) Определите изменение энтропии газа для каждого процесса. в) Чему равно изменение энтропии окружающей среды в каждом из процессов?

29. (II) Один моль газа азота (N_2) и один моль газа аргона (Ar) находятся в отдельных теплоизолированных сосудах одного и того же объема при одинаковой температуре. Затем сосуды соединяются друг с другом так, что газы в них (которые предполагаются идеальными) могут перемешиваться. Чему равно изменение энтропии а) системы; б) окружения? в) Ответьте на те же вопросы при условии, что один из сосудов имеет вдвое больший объем, чем другой.

30. (II) а) Почему следует ожидать, что полное изменение энтропии в цикле Карно равно нулю? б) Выполните вычисления, подтверждающие это.

31. (II) Термодинамические процессы можно изображать не только с помощью PV - и PT -диаграмм, но также и на очень полезной TS -диаграмме (температура – энтропия). а) Постройте TS -диаграмму для цикла Карно. б) Что представляет собой площадь, ограниченная кривой на этой диаграмме?

32. (II) Реальный тепловой двигатель, действующий между термостатами с температурами 400 и 650 К производит 500 Дж работы в каждом цикле, когда к нему подводится 1400 Дж теплоты. а) Сравните КПД этого реального двигателя с КПД двигателя Карно. б) Вычислите полное изменение энтропии Вселенной за каждый цикл реального двигателя. в) Вычислите полное изменение энтропии Вселенной, когда двигатель Карно действует между термостатами с теми же температурами. г) Покажите, что разность работы, совершаемой этими двумя двигателями за цикл, равна $T_L \Delta S$, где T_L – температура холодильника (400 К), а ΔS – увеличение энтропии реального двигателя за один цикл (см. также задачу 34 в конце настоящей главы и разд. 21.9).

33. (II) Пусть тепловая электростанция обеспечивает мощность 1000 МВт и использует паровые турбины. Пар подается в турбины подогретым до температуры 520 К и отдает избыточное (неиспользованное) тепло речной воде при температуре 290 К. Будем считать,

что турбина работает по обратимому циклу Карно. а) Если скорость расхода речной воды 40 м³/с, то на сколько повысится температура речной воды ниже по течению от электростанции. б) Чему равно приращение энтропии (в расчете на килограмм проходящей речной воды) в Дж/кг·К?

Раздел 21.9

34. (III) Согласно общей теореме, количество энергии, которое становится непригодным для совершения полезной работы в любом процессе, равно $T_L \Delta S$, где T_L – наименьшая температура в процессе, а ΔS – полное изменение энтропии к концу процесса. Покажите, что это утверждение сохраняет силу в следующих частных случаях: а именно когда а) падающий камень соударяется с поверхностью земли и останавливается, как в примере 21.5; б) идеальный газ свободно расширяется адиабатически; в) теплота Q переходит от термостата с высокой температурой T_H к термостату с низкой температурой T_L . (Подсказка: в п. «в» проведите сравнение с двигателем Карно.)

*Раздел 21.10

*35. (II) Представьте себе, что вы периодически встряхиваете в ладони шесть монет и бросаете их на стол. Предложите конструкцию стола, показывающую число микросостояний, соответствующих каждому макросостоянию. Какова вероятность выпадения а) трех «орлов» и трех «решек»; б) шести «решек»?

*36. (II) Вычислите относительные вероятности выпадения следующих суммарных результатов при бросании двух игровых костей: а) 7; б) 11.

*37. (II) а) Вы имеете четыре монеты, обращенные «орлами» вверх; затем вы переворачиваете две из них «решками» вверх. На сколько изменится энтропия системы монет? б) Пусть теперь ваша система насчитывает 100 монет, как в табл. 21.1. Чему равно изменение энтропии этой системы, если первоначально они были перемешаны случайным образом (50 «орлов» и 50 «решек»), а вы раскладываете их таким образом, чтобы все 100 монет лежали вверх «решками»? в) Сравните эти изменения энтропии с обычными термодинамическими изменениями энтропии.