

---

---

## ГЛАВА 9

### ТЕРМОДИНАМИКА

Классическая термодинамика, которую раньше называли механической теорией теплоты, покоится на трех основных законах. Первым является закон сохранения энергии (гл. 8), особенно содержащееся в нем высказывание о том, что теплота есть форма энергии, измеряемая механической мерой. Все его содержание заключается в невозможности *perpetuum mobile*.

Второй основной закон объявляет невозможным осуществление в природе *perpetuum mobile* второго рода, т. е. периодически действующей машины, которая должна только переводить тепло в механическую работу, не вызывая никаких других процессов. Если бы такая машина существовала, то можно было бы непрерывно, без других изменений участвующих тел, переходить от некоторой температуры к более высокой, превращая тепло в работу при более низкой температуре, а затем при более высокой температуре эта работа опять превращалась бы в теплоту. Но уже Карно понимал (гл. 7), что такой некомпенсированный переход от более низкой к более высокой температуре не может быть произведен даже косвенным путем. Первый основной закон правильно вскрыл ошибку Карно, рассматривавшего теплоту как неизменную субстанцию.

Так открылась дорога, по которой в 1850 г. Рудольф Клаузиус (1822—1888) и в 1854 г. Вильям Томсон (позднее лорд Кельвин, 1824—1907) пришли

ко второму закону термодинамики. Подобно тому как первый основной закон вводит функцию состояния — энергию, второй закон в форме, приданной ему Клаузиусом, вводит новую функцию состояния, названную им энтропией. В то время как энергия вполне замкнутой системы остается неизменной, ее энтропия, состоящая из энтропий ее частей, при каждом изменении увеличивается. Идеальный и столь важный для теории предельный случай, когда она остается неизменной, строго говоря, неосуществим. Уменьшение энтропии, как противоречащее законом природы, запрещено даже для мысленного опыта.

Все процессы разделяются на два класса: к одному относятся те, в которых энтропия увеличивается; если бы такие процессы можно было прямо или косвенно обратить, то энтропия уменьшалась бы, что невозможно. Следовательно, они необратимы. Ко второму классу относятся такие процессы, при которых энтропия остается постоянной; они обратимы. В 1834 г. Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (1799—1864) ввел в физическую теорию обратимый круговой процесс, который приблизительно осуществляется в паровой машине. Он состоит из отдельных обратимых явлений и в нем имеются две изотермические и две адиабатические ветви (последние происходят без получения или отнятия тепла). Прибавленные или отнятые количества тепла на изотермических ветвях зависят только от температур, при которых происходят эти процессы. Этот факт используется рассмотренным в гл. 7 термодинамическим определением температуры. Разность обоих количеств теплоты (положительная или отрицательная) при обратимом круговом процессе зависит только от обеих температур. Коэффициент полезного действия такой машины зависит от указанной разности температур. При необратимых круговых процессах коэффициент полезного действия *ceteris paribus* \*) меньше.

---

\*) При прочих равных условиях.

Таковы некоторые ведущие идеи из начал термодинамики.

Факт сосуществования таких двух независимых друг от друга функций состояния, как энергия и энтропия, позволяет с помощью математического анализа сделать ряд высказываний о термическом поведении тел. Еще более важным оказывается следствие, согласно которому любое равновесие в замкнутой системе должно соответствовать максимуму энтропии. Если можно задать функцию энтропии для различных тел, то можно выразить равновесие между ними. Так, Клаузиус уже дал теорию равновесия для различных агрегатных состояний одного и того же вещества. Термохимическая теория равновесия внесла порядок в почти необозримое разнообразие химических реакций после того, как в 1873 г. Август Хорстман (1842—1929) применил оба основных закона к частному случаю этого рода. Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911), Джозайя Уиллард Гиббс (1839—1903) и М. Планк особенно много сделали в этой области; в 1882 г. в эту область включился также Г. Гельмгольц. Удалось связать старое, прежде неясное понятие химического сродства с различиями энергии и энтропии. При этом обнаружилось, что химическое сродство зависит не только от природы реагирующих веществ, но также от температуры и давления. Термодинамика охватила теорию упругости и учение об электричестве и магнетизме, где в большинстве случаев соответствующие явления связаны также с тепловыми эффектами. Короче говоря, не существует, собственно, ни одной области физики, к которой бы термодинамика не имела отношения. Если от нее отвлекаются, то это уже означает идеализирование.

Определения энергии и энтропии вначале были несовершенными, поскольку обе функции состояния вычислялись только по отношению к произвольно выбранному начальному состоянию. Закон инертности энер-

гии заполняет этот пробел. Для энтропии здесь дополнительно появляется третий закон, который сформулировал благодаря гениальной интуиции в 1906 г. Вальтер Нернст (1864—1941). В формулировке Планка этот закон утверждает, что энтропия химически чистого тела при приближении температуры к абсолютному нулю также приближается к нулю. Нернст связал этот закон с наблюдениями над тепловыми эффектами химических процессов. Данное им доказательство, которое вначале не без оснований критиковали, все более и более подтверждалось умножающимися опытами. Следствием этого закона является исчезновение удельной теплоты и коэффициента расширения с приближением температуры к нулю. Особенно важно то, что этот закон дает возможность теоретического предсказания во всех деталях химического равновесия на основе чисто термических измерений, а именно измерений удельных теплот. Этой цели прежде всего служили многочисленные определения удельных теплот при возможно более низких температурах специально для этого изобретенными измерительными методами. Нернст сам проводил такие измерения и заставлял других проводить их. Плодотворность тепловой теоремы Нернста еще долго не будет исчерпана.

---

Область классической термодинамики обрисована. Ее границы определены существенно необратимыми явлениями, далеко отстоящими от состояния равновесия.

Действительно, второй основной закон дает для них не уравнение, а только неравенство. Современная физика при вычислении энтропии применяет различные специально выработанные методы статистики, которые будут обсуждены в гл. 10. Только теперь обнаружилось истинное значение понятия энтропии. Этим понятием постоянно особенно много занимался М. Планк с самого начала своего научного пути. В классической

термодинамике всегда можно было, при желании, избежать этого понятия, а именно, можно было для каждого отдельного случая изобрести собственный круговой процесс и таким образом повторить для единичного случая общее рассуждение, ведущее к этому понятию, которое необходимо для статистических методов термодинамики.

В процессе открытия Планком закона излучения понятие энтропии играло важную, можно вполне сказать — решающую, роль.

