

считать, что формула (25,7) имеет не вероятностный, а достоверный характер.

Тогда изменение или постоянство энтропии может рассматриваться как критерий необратимости и обратимости процессов, происходящих в замкнутой системе. При необратимых процессах, в ходе которых система приближается к состоянию равновесия, энтропия увеличивается, при обратимых процессах — остается постоянной.

В виде важного примера необратимого процесса, происходящего в замкнутой системе, рассмотрим процесс, возникающий при соприкосновении частей системы, имеющих различные температуры.

Если соприкасаются две части системы, имеющие температуры θ_1 и θ_2 (для конкретности будем считать $\theta_2 > \theta_1$), то изменение энтропии замкнутой системы равно

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = \frac{\partial\sigma_1}{\partial E_1} \delta E_1 + \frac{\partial\sigma_2}{\partial E_2} \delta E_2 = \frac{\delta E_1}{\theta_1} + \frac{\delta E_2}{\theta_2} \geq 0.$$

Поскольку система является замкнутой, ее полная энергия сохраняется, так что

$$\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 = 0.$$

Следовательно,

$$\delta\sigma = \delta E_1 \left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right) \geq 0. \quad (25,8)$$

Формула (25,8) показывает, что если $\theta_2 > \theta_1$, то из закона возрастания энтропии следует, что $\delta E_1 \geq 0$. Это означает, что первая часть, имеющая более низкую температуру, получает энергию от второй части. Иными словами, тепло всегда переходит от более нагретого к менее нагретому телу.

§ 26. Основное термодинамическое неравенство

Естественно прежде всего обобщить полученный нами закон возрастания энтропии на случай незамкнутых систем.

Такое обобщение может быть сделано в случае систем незамкнутых, но теплоизолированных. Под теплоизолированными системами мы будем понимать системы, у которых все взаимодействие с окружающими телами сводится к возможному воздействию на систему внешних полей, т. е. изменению внешних параметров.

Изменение внешних полей, как это было выяснено в § 22, может приводить к изменению энергетических уровней системы (или энергий отдельных частиц в случае газов), но не приводит к изменению распределения вероятностей. Поэтому переход из менее вероятных к более вероятным состояниям в теплоизоли-

рованной системе происходит по тем же законам, что и в системе замкнутой. Можно непосредственно перенести результаты предыдущего параграфа на случай незамкнутых, но теплоизолированных систем, написав для них закон возрастания энтропии

$$\delta\sigma \geq 0. \quad (26,1)$$

В общем случае незамкнутых систем, произвольным образом обменивающихся энергией с окружающими телами, можно написать неравенство

$$\delta\sigma \geq \frac{\delta Q}{\theta}. \quad (26,2)$$

При квазистатических процессах оно переходит в равенство (24,1), при переходе к теплоизолированной системе — в неравенство (26,1).

Физически неравенство (26,2) означает, что при необратимых процессах энтропия системы возрастает на величину, избыточную по сравнению с $\frac{\delta Q}{\theta}$, на которую увеличивается энтропия вследствие получения системой тепла. Это избыточное по сравнению с $\frac{\delta Q}{\theta}$ возрастание энтропии связано с переходом в более вероятное состояние, т. е. приближением к равновесию.

Комбинируя (26,2) с основным термодинамическим равенством, можно написать для общего случая произвольных процессов в незамкнутых системах основное термодинамическое неравенство

$$\delta E \leq \theta \delta\sigma + \delta W, \quad (26,3)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства — к процессам необратимым.

Основное термодинамическое неравенство объединяет запись закона сохранения энергии и закона возрастания энтропии и может быть названо объединенной формой записи первого и второго начал термодинамики.

Полученные соотношения позволяют указать способ определения шкалы статистической и абсолютной температур.

Статистическая температура измеряется в эргах, тогда как на практике для измерения температуры пользуются другой системой единиц — градусами.

Важное значение имеет абсолютная шкала температур, в которой температура отсчитывается от абсолютного нуля и по своему существу идентична статистической температуре.

Для установления связи между статистической и абсолютной температурами необходимо найти лишь числовое выражение

энергетических единиц через градусы. Именно, можно написать

$$\theta = kT, \quad (26,4)$$

где постоянная k представляет переходный множитель, связывающий эрги с градусами. Он является некоторой универсальной постоянной, численное значение которой может быть получено только из опыта.

Величина k получила название постоянной Больцмана. Произведенные измерения (например, измерения теплоемкостей газов) показали, что $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.

Пользуясь абсолютной шкалой температур и вводя энтропию, выраженную в эрг/град, $S = k\sigma$, можем переписать формулы (25,4), (24,3) и (24,5) в виде

$$S = k \ln \omega + \text{const} = \frac{E}{T} + k \ln Z + \text{const}, \quad (26,5)$$

$$\delta E = T \delta S - p \delta V. \quad (26,6)$$

§ 27. Максимальная работа процессов. Невозможность построения вечного двигателя второго рода и феноменологическое определение энтропии

Мы можем теперь обратиться к рассмотрению вопросов, изучение которых исторически послужило толчком к созданию феноменологической термодинамики. Речь идет о вычислении полезной работы, которая может быть получена при изменении внутренней энергии системы. В термодинамике принято именовать тепловыми машинами устройства, предназначенные для получения работы.

Все тепловые машины можно разделить на два типа.

Машины первого типа выполняют полезную работу за счет последовательности замкнутых (круговых) циклов. К таким машинам относятся: паровые машины, паровые и газовые турбины, компрессоры, двигатели внутреннего сгорания и т. п. В итоге каждого цикла машина возвращается в первоначальное состояние.

Поэтому сама машина служит как бы передаточным механизмом, способствующим переходу внутренней энергии рабочего вещества в работу.

Машины второго типа совершают некруговые процессы, производя при этом полезную работу. В подобного рода устройствах машина — некоторая система, находящаяся первоначально в неравновесном состоянии, приходит в состояние равновесия. Переход в равновесное состояние сопровождается получением полезной работы.

К такого рода машинам относятся все устройства однократного действия. Чаще всего в таких устройствах полезная работа