

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

получается за счет химических реакций, протекающих в системе. В виде примера можно указать на гальванические элементы, ракеты и т. п.

Рассмотрим вначале тепловые машины, совершающие замкнутые циклы (машины первого типа).

В рамках этой книги мы не можем, разумеется, подробно изучать теорию действия конкретных тепловых машин. Это задача технической термодинамики. Мы ограничимся лишь выяснением принципиальной стороны дела.

Именно, рассмотрим прежде всего вопрос о том, можно ли непосредственно превратить внутреннюю энергию — энергию теплового движения частиц, имеющих в теле, в полезную работу.

Покажем, что существование такого устройства, которое мы назвали выше вечным двигателем второго рода, противоречит закону возрастания энтропии и поэтому невозможно. Для этого рассмотрим произвольную теплоизолированную систему, имеющую начальную энергию E_0 , энтропию S_0 и внешние параметры λ_0 . Предположим, что система, оставаясь теплоизолированной, неквазистатическим образом переходит за счет изменения внешних параметров в новое состояние с энергией E' , энтропией S' и параметрами λ' . После этого система квазистатическим путем возвращается в состояние с внешними параметрами λ_0 . При этом, однако, в конечном состоянии она будет иметь энтропию S' и энергию E' , отличные от начальных значений энтропии и энергии.

Согласно закону возрастания энтропии для теплоизолированной системы $S' \geq S_0$. Но из условия $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_\lambda = T > 0$, выражающего монотонность энергии как функции энтропии, следует, что возрастанию энтропии отвечает также возрастание внутренней энергии тела, т. е. $E' \geq E_0$.

В ходе рассмотренного процесса энергия теплоизолированного тела должна возрасти. Увеличение энергии может происходить только за счет работы, произведенной над системой внешними телами.

Таким образом, из закона возрастания энтропии следует, что рассмотренная система не только не может служить источником полезной работы, но, наоборот, при необратимом переходе ее в состояние с новой энергией над системой необходимо произвести работу.

Мы можем поэтому утверждать, что закон возрастания энтропии эквивалентен положению о невозможности создания вечного двигателя второго рода.

Разумеется, справедливо и обратное утверждение — из невозможности построения вечного двигателя второго рода

однозначно вытекает существование в замкнутой системе монотонно возрастающей функции состояния — энтропии (см. ниже).

Исходя из сформулированного принципа, можно было ввести в термодинамику энтропию и закон ее возрастания как количественное выражение второго начала термодинамики. Именно так развивалась термодинамика, и этот исторический порядок изложения термодинамики сохранен и в современных учебниках термодинамики.

Таким образом, ход исторического развития термодинамики был обратным той последовательности, которая была принята при изложении материала в нашей книге.

Возвращаясь к рассмотрению проблемы получения работы, замечаем, что для получения полезной работы необходимо иметь по крайней мере два тела, имеющих различные температуры, T_1 и T_2 , т. е. систему тел, не находящихся в равновесии.

Прежде чем вычислить получаемую работу, покажем, что наибольшая работа получается при обратимом (квазистатическом) процессе.

Пусть изменение энергии в общем случае равно

$$\delta E = \delta Q + \delta W.$$

При обратимом процессе то же изменение энергии можно написать в виде

$$\delta E = T \delta S + \delta W'.$$

Вычитая, находим

$$\delta W' - \delta W = T \delta S - \delta Q.$$

Но $T \delta S > \delta Q$, так что

$$\delta W' - \delta W > 0,$$

или

$$\delta W' > \delta W. \quad (27,1)$$

Максимальная работа может быть получена при обратимом (квазистатическом) переходе. Для вычисления этой работы заметим прежде всего, что установление теплового контакта между телами с разной температурой приводит к необратимому переходу тепла и не сопровождается получением полезной работы.

Поэтому рабочее устройство должно включать три элемента:

- 1) систему с температурой T_2 (нагреватель),
- 2) вспомогательную систему, с помощью которой энергия переносится от более нагретого тела к менее нагретому без непосредственного контакта между ними (рабочее тело),
- 3) систему с температурой $T_1 < T_2$ (холодильник).

Энергия $\delta E_2 = \delta Q_2$ передается от нагревателя рабочему телу обратимым образом. Для этого необходимо, чтобы температуры

нагревателя и рабочего тела были равны друг другу в течение всего процесса передачи тепла (изотермический процесс). При этом $\delta Q_2 = T_2 \delta S_2$.

Часть полученной от нагревателя энергии должна быть передана холодильнику (в противном случае мы получили бы вечный двигатель второго рода), а часть превращена в полезную работу. При этом баланс энергии гласит:

$$\delta Q_2 + \delta Q_1 = -\delta W.$$

Для того чтобы избежать необратимых процессов, тепло δQ_1 должно передаваться холодильнику изотермическим образом при температуре холодильника T_1 . Поэтому рабочее тело должно теплоизолированно и обратимо перейти от температуры T_2 к температуре T_1 , после чего квазистатически передать холодильнику количество тепла δQ_1 . Для повторения процесса рабочее тело возвращается теплоизолированно (адиабатически) к температуре T_2 . Этот замкнутый цикл получил название цикла Карно.

Поскольку все процессы в системе (нагреватель + рабочее тело + холодильник) обратимы, полное изменение энтропии

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0.$$

Для произведенной работы можно написать

$$\begin{aligned} -\delta W &= \delta Q_2 + \delta Q_1 = T_2 \delta S_2 + T_1 \delta S_1 = \\ &= (T_2 - T_1) \delta S_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \delta Q_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \delta E_2. \end{aligned}$$

Отношение произведенной работы к количеству затраченной энергии носит название коэффициента полезного действия (к. п. д.) η . В нашем случае

$$\eta = \eta_{\text{макс}} = \frac{(-\delta W)}{\delta E_2} = \frac{\delta Q_2 + \delta Q_1}{\delta Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (27,2)$$

Из смысла проведенного вывода ясно, что полученный к. п. д. имеет максимально возможное значение. Если в тепловой машине происходят необратимые процессы, то всегда $\eta < \eta_{\text{макс}}$.

Таким образом, максимальным коэффициентом полезного действия обладает обратимая машина, работающая по замкнутому циклу Карно. Значение коэффициента полезного действия не зависит от природы рабочего тела и определяется исключительно отношением перепада температур $T_2 - T_1$ к температуре нагревателя T_2 .

Воспроизведем теперь кратко ход рассуждений, который привел к введению понятия энтропии в феноменологической термодинамике. Он, до известной степени, был обратным нашему,

Из соотношения (27,2) следует

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0. \quad (27,3)$$

Отношение количества тепла δQ , полученного при некоторой температуре T , к величине этой последней, $\frac{\delta Q}{T}$, Клаузиусом было названо приведенным теплом. Следовательно, алгебраическая сумма приведенных теплот для цикла Карно равна нулю. Этот результат был получен нами с помощью формулы, связывающей изменение количества тепла с абсолютной температурой и энтропией. Однако для идеального газа количество тепла, получаемого и отдаваемого при изотермическом процессе, и изменение температуры при адиабатическом процессе могут быть найдены непосредственно. Это позволяет найти к. п. д. обратной машины, работающей по циклу Карно с идеальным газом, как рабочим веществом, который совпадает, конечно, с (27,2). Таким образом, формулы (27,2) и (27,3) могут быть получены и без введения энтропии.

Рассмотрим теперь тепловую машину, совершающую произвольный обратимый цикл. Этот цикл можно разбить на бесконечное число бесконечно малых циклов Карно. Просуммировав по всем элементарным циклам соотношение (27,3), можем написать

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (27,4)$$

Отсюда следует, что величина $\frac{dQ}{T}$ представляет полный дифференциал некоторой функции состояния системы S . При круговом процессе полное изменение функции S равно нулю. Функция S получила название энтропии.

Закон постоянства энтропии при обратимом процессе в замкнутой системе (не получающей и не отдающей тепла) непосредственно следует из ее определения. Для нахождения изменения энтропии при необратимом процессе рассматривается переход из некоторого начального состояния A в конечное состояние B по двум путям — обратимому и необратимому. Изменение внутренней энергии, также являющейся функцией состояния, равно

$$\delta E = E_A - E_B$$

и не зависит от пути перехода.

Изменение энтропии на обратимом пути связано с полученным теплом δQ соотношением $\delta S = \frac{\delta Q}{T}$. Поэтому на обратимом пути

$$\delta E = T \delta S + \delta W_{\text{обп}} = T \delta S - |\delta W_{\text{обп}}|, \quad (27,5)$$

где $|\delta W_{\text{обр}}|$ — работа, произведенная системой над внешними телами. При переходе по необратимому пути произведенная работа будет меньше, чем на обратимом (в противном случае к. п. д. необратимого замкнутого цикла был бы больше к. п. д. цикла Карно). Поэтому, учитывая, что

$$\delta E = \delta Q + \delta W_{\text{необр}} = \delta Q - |\delta W_{\text{необр}}|, \quad (27,6)$$

и вычитая (27,5) из (27,6), находим

$$T \delta S = \delta Q + |\delta W_{\text{обр}}| - |\delta W_{\text{необр}}|,$$

или, поскольку $|\delta W_{\text{обр}}| > |\delta W_{\text{необр}}|$,

$$T \delta S > \delta Q. \quad (27,7)$$

Отсюда следует, что изменение энтропии при переходе $A \rightarrow B$ по необратимому пути

$$\delta S > \frac{\delta Q}{T}. \quad (27,8)$$

В замкнутой системе необратимый переход сопровождается возрастанием энтропии:

$$\delta S > 0. \quad (27,9)$$

Таким образом, исходя из факта невозможности создания вечного двигателя второго рода, можно было прийти к условию (27,3). Закон возрастания энтропии получается из (27,3), как прямое следствие, и оказывается, следовательно, эквивалентным исходной предпосылке.

§ 28. Максимальная работа некруговых процессов и термодинамические потенциалы

Рассмотрим теперь вопрос о максимальной работе, которая может быть выполнена системой, совершающей некруговой процесс (тепловой машиной второго рода). Пусть некоторая система (мы будем называть ее основной системой) находится в термостате — среде, в которой поддерживается постоянная температура T_0 и давление p_0 . Между системой и средой имеет место взаимодействие — обмен теплом и работой. Кроме основной системы и среды пусть имеется некоторое теплоизолированное тело, над которым система может производить механическую работу. Это тело будем называть объектом работы, а совершенную над ним работу — полезной работой.

Пусть основная система переходит из начального состояния в некоторое конечное состояние, производя при этом полезную работу $(-\delta W)$.

Если бы система не взаимодействовала со средой, полезная работа (δW) была бы равна изменению ее энергии δE .