

в начальное состояние. В этом случае согласно (9.7) и (9.8)

$$\Delta U = 0; A = Q.$$

Отсюда следует еще одна формулировка первого начала: *невозможен вечный двигатель первого рода, т. е. периодически действующая машина, которая совершала бы работу, не заимствуя энергии извне.*

Действительно, при  $Q = 0$  и  $A = 0$ . Чтобы совершать работу, машина должна получать теплоту от внешних тел.

Если известна функциональная зависимость обобщенных сил и теплоемкостей от внешних параметров и температуры, то совершенная системой работа и полученная теплота в ходе равновесного процесса могут быть вычислены по формулам (9.7) и (9.8). В частности, для идеального газа зависимость давления от объема и температуры выражается уравнением Менделеева — Клапейрона, а изохорическая и изобарическая теплоемкости являются постоянными величинами. Отсюда следуют известные формулы для теплоты и работы при различных процессах.

Для изучения равновесных процессов часто прибегают к графическим методам. Рассмотрим рисунок 10. Состояние газа в каждый момент времени изображается точкой на диаграмме ( $P - V$ ), переходу из состояния 1 в состояние 2 соответствуют кривые  $1a2$  или  $1b2$ . Заштрихованные площади под кривыми согласно формуле (9.7) равны работе процессов  $1a2$  или  $1b2$  соответственно. Переход  $1a2b1$  представляет собой круговой процесс. Из графика следует, что площадь между кривыми  $1a2$  и  $1b2$  равна совершенной за цикл работе. Она положительна, если график прямого процесса  $1a2$  идет выше графика обратного процесса  $2b1$ , т. е. если обход кривой цикла совершается по часовой стрелке.

## § 10. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

### 10.1. Связь изменения энтропии системы и теплоты

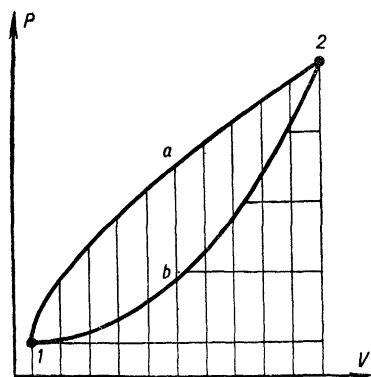


Рис. 10

Исходным определением энтропии в статистической физике служит формула Больцмана (6.10): она позволяет вычислить энтропию замкнутой системы, состояние которой задается совокупностью внешних параметров  $\lambda$  и энергией  $E$ :

$$S = k \ln \Omega(E, \lambda).$$

Рассмотрим теперь систему, у которой фиксирована не энергия, а температура. У такого объекта вероятности различных состояний находятся с помощью канонического распределения (7.5). Энергия системы не имеет определенного значения, и поэтому энтропия систе-

мы может быть определена только как средняя величина по каноническому распределению:

$$S = k \overline{\ln \Omega(E, \lambda)}.$$

Для любой макроскопической системы выполняются приближенные соотношения (7.7) и (7.8) с точностью, превышающей любые практические потребности. Поэтому энтропия может быть вычислена по формуле

$$S = k \ln \Omega(U, \lambda),$$

где  $U$  — термодинамическая внутренняя энергия (она равна  $\bar{E}$ ). Это выражение однозначно определяет энтропию как функцию термодинамического состояния системы.

Изменение энтропии в произвольном равновесном процессе равно

$$dS = k \left[ \left( \frac{\partial}{\partial U} \ln \Omega \right)_{\lambda} dU + \left( \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Omega \right)_{U} d\lambda \right]. \quad (10.1)$$

Согласно (7.4)

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, \lambda) = \frac{1}{\theta},$$

где  $\theta$  — статистическая температура системы. Поэтому выражение (10.1) можно записать как

$$dS = \frac{k}{\theta} dU + \frac{k}{\theta} \Lambda d\lambda, \quad (10.2)$$

где

$$\Lambda = \theta \left( \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Omega \right)_{U}.$$

Из (10.2) следует, что

$$dU = \frac{\theta}{k} dS - \Lambda d\lambda.$$

Используя (9.2) и сравнивая последнее соотношение с выражением (9.6) для первого начала термодинамики, получаем формулу

$$\frac{\theta}{k} dS = \delta Q,$$

или

$$dS = \frac{k \delta Q}{\theta}.$$

Слева стоит полный дифференциал функции состояния системы. Поэтому величина  $\frac{k}{\theta}$  является интегрирующим множителем для элементарного количества теплоты  $\delta Q$ , которое само по себе не является полным дифференциалом какой-нибудь функции от параметров системы.

Как указывалось ранее, чтобы результаты статистических расчетов совпадали с известными термодинамическими соотношениями, следует положить  $\theta = kT$ . Тогда

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (10.3)$$

Эта формула служит определением энтропии в феноменологической термодинамике.

Поскольку функция  $S$  задается через ее изменение  $dS$ , термодинамическая энтропия определяется с точностью до постоянного слагаемого. При равновесном циклическом процессе выполняются соотношения

$$\oint dS = 0, \quad (10.4)$$

или

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

потому что приращение энтропии есть полный дифференциал.

## 10.2. Неравновесные процессы и закон возрастания энтропии

Определение энтропии (6.10), как и термодинамической вероятности (6.8), распространяется не только на равновесные, но и на неравновесные состояния.

Вероятность макроскопического состояния замкнутой системы согласно микроканоническому распределению равна числу микросостояний, с ним совместных:

$$W_T = \Omega.$$

Любую неравновесную систему можно разбить на малые квазинеzáвисимые подсистемы, еще содержащие большое число микрочастиц. Допустим, что подсистемы будут находиться в равновесных состояниях. Такое разбиение возможно, если выполняется условие:

$$\tau \ll \Delta t \ll \tau_0,$$

где  $\tau$  — время релаксации подсистемы,  $\tau_0$  — время релаксации всей системы,  $\Delta t$  — время рассмотрения системы в той или иной задаче.

Когда такое разбиение проведено и энтропия каждой подсистемы задана по (6.10) через термодинамическую вероятность, остается определить энтропию системы суммой

$$S = \sum_i S_i$$

и термодинамическую вероятность ее состояния произведением

$$W_T = \prod_i (W_T)_i.$$

Очевидно, что если

$$S_i = k \ln (W_T)_i$$

или

$$S_i = k \ln \Omega_i,$$

то

$$S = k \ln W_T = k \ln \Omega,$$

где  $W_T$  — термодинамическая вероятность состояния неравновесной системы. При этом

$$\Omega = \prod_i \Omega_i.$$

При изменении макросостояния новые значения получают числа  $\Omega_i$ , а вместе с тем и  $\Omega$ , и энтропия.

По статистическому определению энтропия имеет максимум в равновесном состоянии, а это значит, что в любом неравновесном состоянии энтропия меньше, чем в равновесном. Поскольку замкнутая система самопроизвольно, в силу теплового движения, приходит к равновесному состоянию, энтропия неравновесных систем увеличивается. Это утверждение называется законом возрастания энтропии. Смысл энтропии как параметра, характеризующего состояние, в том и состоит, что энтропия показывает «степень неравновесности» системы: отклонение от равновесия тем больше, чем меньше энтропия (по сравнению с ее значением в равновесном состоянии).

В статистической теории закон возрастания энтропии имеет наглядный статистический смысл: система за счет внутренних взаимодействий переходит в те состояния, которые имеют большую вероятность, т. е. реализуются большим числом микросостояний. Из равновесного состояния система не выходит, так как ему соответствует наибольшая термодинамическая вероятность. Закон роста энтропии является одним из постулатов статистической физики. Направленность процессов в замкнутых системах выражается соотношением

$$dS \geq 0 \quad (10.5)$$

(знак неравенства относится к неравновесному процессу, а равенства — к равновесному). Экспериментально (10.5) подтверждается рядом известных явлений.

Так, например, с помощью этого закона нетрудно доказать положение о переходе теплоты только от более нагретых тел к менее нагретым, о котором говорилось в § 8.4. Для двух тел, приведенных в контакт и составляющих замкнутую систему, изменение энтропии при теплообмене равно:

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0.$$

Но согласно (10.3)

$$dS_i = \frac{\delta Q_i}{T_i}.$$

Следовательно,

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

Так как системы замкнуты, то  $\delta Q_1 = -\delta Q_2$ , откуда

$$\delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0.$$

Если  $\delta Q_1 > 0$ , то  $T_1 < T_2$ , т. е. получает теплоту то тело, температура которого ниже, а отдает то, температура которого выше.

### 10.3. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы

Рассмотрим адиабатический равновесный процесс, т. е. процесс, идущий без изменения энергии посредством теплопередачи:

$$\delta Q = 0.$$

Так как процесс равновесный, то к нему применимо определение изменения энтропии (10.3), для адиабатического процесса оно дает

$$dS = 0.$$

При неравновесном адиабатическом процессе сохраняется вывод о росте энтропии в системе

$$dS > 0.$$

Рассмотрим любые изменения состояния, т. е. будем изменять энергию системы не только путем совершения работы, но и за счет теплопередачи. Теперь в равновесном процессе энтропия изменяется согласно формуле (10.3):

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

что же касается неравновесного процесса, то энтропия увеличивается еще и за счет внутренних причин. Поэтому

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (10.6)$$

Полученное неравенство выражает в общем виде закон изменения энтропии для произвольных процессов, знак равенства относится к равновесным процессам, а неравенства — к неравновесным. Этот закон называется вторым началом термодинамики. Исторически он имел феноменологический характер, т. е. был выдвинут как обобщение опыта без выяснения статистического механизма процессов. Запишем его формулировку:

*существует однозначная функция состояния системы, которая называется энтропией; изменение этой величины определяется формулой (10.6).*

Из (10.6) следует, что в конечном равновесном процессе

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

а в неравновесном процессе

$$\Delta S_{12} > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Очевидно, что указанные соотношения позволяют найти лишь изменение энтропии. Поэтому в термодинамике энтропия всегда задается с точностью до произвольной постоянной, зависящей от выбора начального состояния

$$S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1.$$

Поскольку энтропия есть однозначная функция состояния, то ее изменение в круговом процессе равно нулю. Отсюда следует неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (10.7)$$

справедливое для любого цикла.

Обсудим теперь вопрос об обратимости процессов. В силу закона возрастания энтропии все неравновесные процессы оказываются необратимыми, т. е. протекающими только в одном направлении — в сторону возрастания энтропии. (При этом энергия во всех процессах сохраняется.)

Рассмотрим переход к равновесному состоянию в замкнутой системе. Установление равновесия означает выравнивание свойств системы во всех возможных отношениях. Процессы осреднения всех характеристик, сглаживание неоднородностей совершаются самопроизвольно, без всякого внешнего воздействия. Поскольку при этом энтропия монотонно возрастает, постольку все указанные явления оказываются необратимыми. В природе никогда не наблюдается самопроизвольное установление конечного градиента температур или давления в изолированной системе и т. д., так как это означало бы уменьшение энтропии.

Следует правильно понимать термин «необратимый процесс». Если процесс необратим, то это не означает, что вообще невозможен процесс, обратный первоначальному. Если система перешла из состояния  $A$  в состояние  $B$ , то почти всегда, подбирая внешние воздействия, можно заставить ее совершить переход из  $B$  в  $A$ , и причем так, что она пройдет всю смену состояний прямого процесса  $AB$  в обратном порядке. Необратимость означает, что после совершения прямого и обратного процессов останутся какие-то изменения в окружающих телах. Действительно, суммарная энтропия системы и всех тел, с которыми она взаимодействовала в ходе процесса  $ABA$ , должна возрасти. И так как изучаемая система вернулась в исходное состояние  $A$ , из сказанного следует, что произошло увеличение энтропии других систем, участвовавших в процессе.

Все реальные процессы фактически необратимы. Но, в известном модельном приближении, считаются обратимыми механические и электромагнитные явления, если исключить трение, сопротивление движению вязких сред, потери энергии при неупругих деформациях, теплоту, выделяющуюся при прохождении тока, нагрев или охлаждение при поляризации или намагничивании вещества и т. д. Точно так же

в термодинамике считаются обратимыми равновесные процессы, так как их протекание в замкнутой системе не ведет к увеличению энтропии ( $dS = 0$ ). В самом деле, в каждый момент времени состояние некоторого объекта и тел, с которыми он взаимодействует, описывается внешними параметрами и температурой. Эти величины определяют также работу и теплоту процесса. Пусть система перешла из состояния  $M(\lambda, T)$  в состояние  $N(\lambda + d\lambda, T + dT)$ . При этом ею была совершена работа  $\delta A = \Lambda(\lambda, T) d\lambda$  и получена теплота  $\delta Q = C(\lambda, T) dT$ . При переходе из  $N$  в  $M$  будет произведена работа

$$\delta A' = -\Lambda(\lambda + d\lambda, T + dT) d\lambda$$

и получена теплота

$$\delta Q' = -C(\lambda + d\lambda, T + dT) dT.$$

С точностью до членов второго порядка малости

$$\delta A = -\delta A'; \quad \delta Q = -\delta Q'.$$

Подобное рассуждение можно провести относительно всех тел, участвующих в процессе. Поэтому когда система перейдет из точки  $M$  в точку  $N$  и вернется обратно, не останется изменений в ее окружении.

Равновесный процесс в замкнутой системе представляет собой фактически последовательность статичных равновесных состояний. Поэтому он реально не осуществим. Однако возможны сколь угодно близкие к нему процессы, когда в системе создается ничтожно малое отклонение от равновесия. Здесь мы снова встречаемся с идеализацией действительно имеющих место явлений.

#### 10.4. Следствия из второго начала термодинамики как его другие формулировки

Приведенная в § 10.3 формулировка второго начала является наиболее общей и строгой. Из нее следуют некоторые общие выводы и заключения, иногда рассматриваемые в качестве исходных выражений второго начала. Эмпирически установлено правило: *невозможно некоторое количество теплоты, взятое у какого-либо тела, полностью превратить в работу без всякой компенсации*. Под словом «компенсация» подразумевается изменение состояния других объектов, помимо отдающего теплоту и подвергающегося воздействию при совершении работы. Если бы это было не так, то мы пришли бы к противоречию со вторым началом термодинамики. Рассмотрим, например, систему, в которой нагретое тело охлаждается, причем его внутренняя энергия переходит в работу, совершенную над другими телами (адиабатически изолированными). Энтропия в этой замкнутой системе, согласно (10.3), уменьшается, что невозможно.

Оказывается, можно превратить лишь часть теплоты в работу, передавая другую ее часть каким-то третьим телам. Следствие из этого: всякая периодически действующая тепловая машина имеет три части: нагреватель, рабочее тело и холодильник. Теплота, взятая у нагревателя, передается рабочему устройству, в котором совершается круговой процесс. При совершении цикла всегда имеют место процессы, в результате которых теплота отдается внешним телам. Машина будет рабо-

тать, если  $T_{\text{нагр}} \geq T_{\text{раб}} \geq T_{\text{хол}}$ , т. е. пока имеется разность температур между нагревателем и холодильником. Если целью действия тепловой машины является получение работы за счет теплоты, забираемой у нагревателя, то теплота, отданная холодильнику, потеряна бесполезно. Это и есть компенсация для данного случая. Из сказанного становится ясным, что *невозможен вечный двигатель второго рода, т. е. периодически действующая машина, которая позволяла бы получать работу только за счет охлаждения какого-либо тела.*

Это положение может быть использовано в качестве формулировки второго начала наряду с другим следствием закона неубывания энтропии, рассмотренным в § 10.2: теплота сама собой переходит только от более нагретых тел к менее нагретым.

Рассмотрим цикл Карно, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рис. 11). В адиабатическом процессе система не получает и не отдает теплоту. Обозначим через  $Q_1$  теплоту, полученную системой при изотермическом процессе 1—2, а через  $Q_2$  — теплоту, отданную ею при изотермическом процессе 3—4. (Заметим, что  $Q_1 \geq 0$  и  $Q_2 \geq 0$ .) Тогда из неравенства Клаузиуса получаем:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (10.8)$$

По определению КПД тепловой машины, работающей по произвольному циклу, равен

$$\eta = \frac{A}{Q}, \quad (10.9)$$

где  $A$  — работа цикла, а  $Q$  — полученная теплота. Для машины Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Из выражений (10.8) и (10.9) следует теорема Карно:

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (10.10)$$

Она может быть выражена словесно в виде двух положений: *КПД*

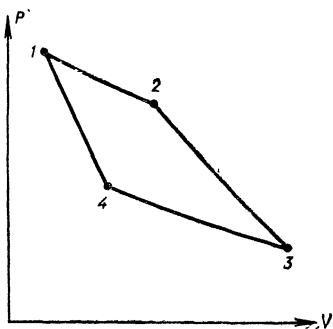


Рис. 11

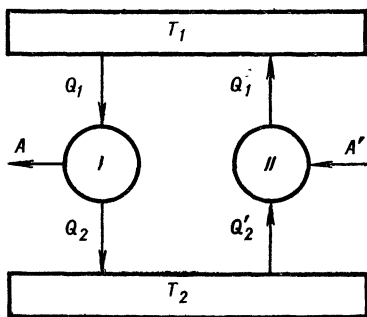


Рис. 12



всех равновесных машин Карно одинаков и зависит только от температуры нагревателя и холодильника; КПД неравновесной машины Карно всегда меньше КПД равновесной машины Карно, работающей в том же интервале температур.

Теорема Карно, в свою очередь, может рассматриваться в качестве исходного положения термодинамики. Исторически Клаузиус пришел к установлению понятия энтропии и второму началу термодинамики на основе рассмотренных выше двух положений о переходе теплоты в работу и направлении теплопередачи. Для полноты картины рассмотрим этот подход.

Для доказательства первой части теоремы Карно возьмем систему из двух обратимых машин Карно с общим нагревателем и холодильником (рис. 12). Пусть машина  $I$  совершает цикл в прямом направлении,  $II$  — в обратном. Машина  $II$  теперь работает как холодильное устройство, забирая теплоту у холодильника и отдавая нагревателю. Подберем режим так, чтобы за цикл нагреватель отдавал на работу машины  $I$  теплоту  $Q_1$  и столько же от машины  $II$  получал. В результате однократного действия обеих машин состояние нагревателя не изменится, холодильник отдаст теплоту  $(Q'_2 - Q_2)$ , будет совершена работа  $(A - A')$  над внешними телами. Если  $(Q'_2 - Q_2) > 0$ , то  $(A - A') > 0$ , так как  $A - A' = (Q_1 - Q'_2) - (Q_1 - Q'_2) = Q'_2 - Q_2$ . Следовательно, имеет место некомпенсированный переход теплоты в работу. Допустим, что  $(Q'_2 - Q_2) < 0$ . Тогда  $(A - A') < 0$ . Если при этом машина  $II$  совершит цикл в прямом направлении, а машина  $I$  — в обратном, мы снова получим полное превращение теплоты в работу. Поэтому единственно правильно:  $Q'_2 = Q_2$  и  $A = A'$ . Однако тогда КПД обеих машин одинаков ( $\eta_1 = \eta_2$ ).

Пусть теперь первая машина Карно необратима, а вторая — по-прежнему обратима. Покажем, что  $\eta_1 \leq \eta_2$ . Пусть машина  $I$  действует по прямому циклу, а машина  $II$  — по обратному. Опять-таки, если  $(Q'_2 - Q_2) > 0$ , то  $(A - A') > 0$ , и будет нарушено второе начало термодинамики. Поэтому возможно лишь  $(Q'_2 - Q_2) \leq 0$  и, соответственно,  $A' \geq A$ . Отсюда  $\eta_1 \leq \eta_2$ . Элементарный расчет обратимого цикла

Карно с идеальным газом в качестве рабочего вещества дает КПД  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ .

Снова приходим к теореме Карно (10.10).

Количество теплоты  $Q_1$  и  $Q_2$  в формуле (10.8) можно рассматривать как алгебраические величины. (Тогда они могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.) По отношению к рабочему телу  $Q_1 > 0$  и  $Q_2 < 0$ . Тогда теорема Карно может быть записана так:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

или, после простых преобразований, в виде неравенства

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

Из рисунка 13 видно, что произвольный круговой процесс можно приближенно заменить совокупностью циклов Карно, для которой справедливо

$$\sum_i \left( \frac{Q_i}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)_i \leq 0 \quad (10.11)$$

Слагаемые, относящиеся к внутренним участкам изотерм, взаимно компенсируют друг дру-

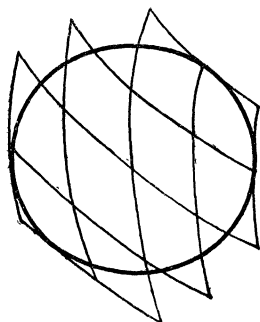


Рис. 13

га, так как каждый из участков проходится один раз в прямом, а другой раз в обратном направлении. При дроблении на бесконечно малые циклы Карно сумма (10.11) в пределе перейдет в интеграл Клаузиуса (10.4).

Для обратимого цикла (см. рис. 10)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(a)1}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{(b)2}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Отсюда

$$\int_{(a)1}^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{(b)2}^1 \frac{\delta Q}{T},$$

т. е. интеграл не зависит от пути интегрирования. Поэтому подинтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции, которую Клаузиус назвал энтропией. В общем случае из (10.11) следует (10.7).

### 10.5. Основное термодинамическое равенство-неравенство. Максимальная работа процессов

Используя формулу первого начала термодинамики (9.6) и формулу для изменения энтропии системы (10.3), получим:

$$dU = TdS - \delta A. \quad (10.12)$$

Это соотношение называют основным термодинамическим равенством. Оно применимо к равновесным процессам, ибо только для них справедливо (10.3). Для неравновесных процессов изменение энтропии выражается неравенством (10.6) и основное термодинамическое равенство обобщается:

$$dU \leq TdS - \delta A. \quad (10.13)$$

Равенство относится к равновесным процессам, а неравенство — к неравновесным.

Основное термодинамическое равенство-неравенство является объединением первого и второго начал термодинамики. Оно представляет собой важнейшее соотношение этой науки, лежащее в основе всех ее приложений.

Из (10.13) следует неравенство

$$\delta A \leq TdS - dU,$$

т. е. работа, совершаемая системой в обратимом процессе, больше работы, совершаемой при необратимом процессе (если начальные и конечные состояния совпадают), или работа произвольного процесса при равных условиях будет меньше или равна работе при равновесном процессе. Это положение часто называют принципом максимальной работы. Из теоремы Карно следует, что оно справедливо и при круговых процессах.

Рассмотрим практически важный случай неперiodической машины, находящейся в тепловом и механическом контакте с термостатом. Пусть система находится в некоторой среде, которая играет роль термостата. Между средой и системой имеет

место обмен теплотой и работой. Комплекс «среда + система» считается адиабатически изолированным и имеет постоянный объем. Кроме него имеется третье тело, над которым система совершает работу, но не передает ему теплоту. Размеры термостата предполагаются настолько большими, что при любых изменениях состояния системы в нем сохраняются постоянными давление  $P_0$  и температура  $T_0$ .

Пусть исследуемая система совершила переход из начального состояния в конечное, совершив работу  $\delta A$ . Эта работа равна убыли энергии комплекса:

$$\delta A = -dE',$$

Изменение энергии комплекса складывается из изменения энергии системы  $dE$  и среды  $dE_0$ :

$$\delta A = -dE - dE_0, \quad (10.14)$$

Допустим, что при совершении процесса среда находилась в равновесии. Тогда по основному термодинамическому равенству

$$dE_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0.$$

При постоянном объеме комплекса

$$dV_0 = -dV,$$

где  $dV$  — изменение объема системы. Кроме того, учитывая теплоизолированность комплекса и аддитивность энтропии, можно записать:

$$\begin{aligned} dS' &\geq 0, \\ dS' &= dS_0 + dS, \end{aligned} \quad (10.15)$$

где  $dS'$  — изменение энтропии всего комплекса системы,  $dS_0$  — термостата,  $dS$  — системы.

С помощью (10.15) из (10.14) получаем:

$$\delta A \leq -dE - P_0 dV - T_0 dS.$$

Наибольшая работа получается опять-таки при равновесном процессе в системе:

$$\delta A_{\max} = -dR, \quad (10.16)$$

где

$$R = E + P_0 V - T_0 S.$$

Таким образом, максимальная полезная работа определяется убылью функции, в которую входят как величины, относящиеся к системе ( $E$ ,  $V$ ,  $S$ ), так и параметры среды ( $P_0$ ,  $T_0$ ).

## 10.6. Абсолютная шкала температур

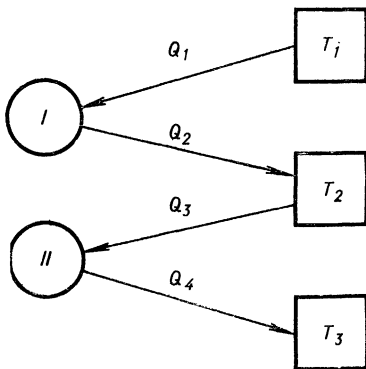


Рис. 14

Второе начало термодинамики позволяет построить абсолютную шкалу температур. Рассмотрим цепочку из двух последовательно соединенных обратимых машин Карно. Холодильник первой из них служит нагревателем второй (рис. 14). Пусть  $Q_1$  — количество теплоты, которое машина I забирает у нагревателя за один цикл,  $Q_2$  — количество теплоты, которое она отдает холодильнику,  $Q_3$  и  $Q_4$  — аналогичные величины для машины II. Температуры тел, служащих нагревателями и холодильниками, равны  $T_1$ ,  $T_2$ , и  $T_3$  соответственно.

Согласно (10.8)

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0; \quad \frac{Q_3}{T_3} - \frac{Q_4}{T_4} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad \frac{Q_3}{Q_4} = \frac{T_3}{T_4}.$$

Тем самым открывается возможность определения температур через величины, значения которых не зависят от способа измерения, как это имело место при использовании термометров (см. § 8.3), т. е. абсолютным образом.

Если используемые машины Карно подобрать так, чтобы

$$Q_2 = Q_3; \quad Q_1 - Q_2 = Q_3 - Q_4,$$

то получим:

$$T_1 - T_2 = T_2 - T_3.$$

Пусть температура тела 3 (холодильник машины II) равна  $10^\circ$ , тела 2 (нагреватель машины II, холодильник машины I) —  $11^\circ$ . Тогда температура тела 1 (нагреватель машины I) по избранной шкале температур будет равна  $12^\circ$ . Цепочку из тепловых машин Карно, нагревателей и холодильников можно продолжить в обе стороны как угодно далеко. Тем самым получаем систему тел с абсолютно заданными температурами. Опорные точки шкалы и размер шага, разумеется, можно сделать какими угодно.

Принципиальная возможность такого построения абсолютной шкалы температур не означает действительную необходимость создания ряда взаимосвязанных машин Карно. Можно показать, что абсолютная шкала температур будет совпадать с эмпирической температурной шкалой, для построения которой используется термометр с идеальным газом в качестве рабочего вещества.

Пусть  $\tau$  — абсолютная температура тел, а  $T$ , как и прежде, — эмпирическая газовая температура. Покажем, что между этими величинами имеется однозначная функциональная связь. Из теоремы Карно следует, что разность  $1 - \eta$  (где  $\eta$  — КПД обратимой машины Карно) зависит только от температуры нагревателя и холодильника. С одной стороны,

$$1 - \eta = \frac{T_1}{T_2},$$

а с другой — можно записать:

$$1 - \eta = g(\tau_1, \tau_2),$$

где  $g(\tau_1, \tau_2)$  — неизвестная функция от абсолютной температуры нагревателя и холодильника.

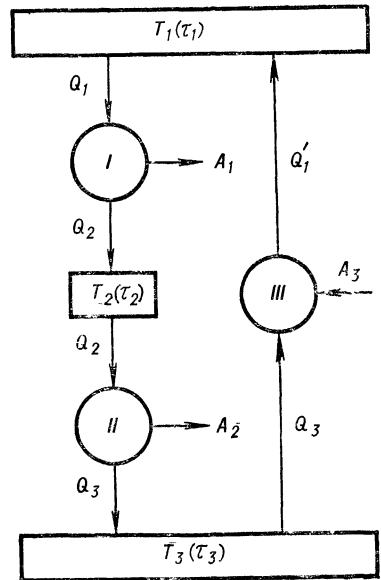


Рис. 15

Рассмотрим систему из трех машин Карно (рис. 15). На рисунке указаны значения температур нагревателей и холодильников, направления действия машин, значения получаемой и отдаваемой теплоты и совершаемой работы. Машин I и II действуют в прямом цикле, машина III — в обратном (холодильном) цикле.

Заметим, что если  $(Q_1 - Q'_1) > 0$ , то совокупная работа  $A$  ( $A = A_1 + A_2 - A_3$ ) тоже положительна. Действительно,  $A = (Q_1 - Q_2) + (Q_2 - Q_3) - (Q'_1 - Q_3) = Q_1 - Q'_1$ . Таким образом, в этом случае получаем нарушение второго начала термодинамики. Если  $(Q_1 - Q'_1) < 0$ , то, пустив все машины в направлениях, противоположных указанным на рисунке 13, снова придем к некомпенсированному переходу теплоты в работу. Единственно верно:  $Q_1 = Q'$  и  $A = 0$ .

Но тогда справедливы соотношения

$$1 - \eta_1 = \frac{Q_2}{Q_1}; \quad 1 - \eta_2 = \frac{Q_3}{Q_2}; \quad 1 - \eta_3 = \frac{Q_3}{Q_1},$$

и, следовательно,

$$1 - \eta_3 = (1 - \eta_1)(1 - \eta_2).$$

Учитывая значение  $g$ , получаем уравнение

$$g(\tau_1, \tau_3) = g(\tau_1, \tau_2)g(\tau_2, \tau_3).$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$g(\tau', \tau'') = \frac{\varphi(\tau')}{\varphi(\tau'')},$$

где  $\varphi$  — некоторая однозначная функция от  $\tau$ . Таким образом приходим к равенству

$$\frac{T''}{T'} = \frac{\varphi(\tau'')}{\varphi(\tau')},$$

или

$$T = a\varphi(\tau); \quad a = \text{const},$$

устанавливающему однозначную связь температур. Будем использовать величину  $a\varphi(\tau)$  в качестве абсолютной температуры вместо ранее введенного параметра  $\tau$ . Тем самым будет достигнуто полное совпадение эмпирической газовой и абсолютной шкалы температур.

Второе начало термодинамики позволяет также дать определение абсолютного нуля температуры. Температурой  $T = 0$  обладает холодильник обратимого цикла Карно с КПД  $\eta = 1$ . Действительно, в формуле (10.10)  $\eta = 1$ , если  $T_2 = 0$ . Абсолютная температура определена таким образом, что ее значения всегда положительны. С практической стороны шкала фиксирована тем, что температуре тройной точки чистой воды приписывается значение 273,16 К.

## 10.7. Особенности трактовки второго начала термодинамики

Исторически вопросы, связанные с энтропией и законом ее возрастания, возникли при анализе принципов действия тепловых машин и стремления повысить их КПД. Второе начало и ряд соотношений, полученных в предыдущих параграфах, исчерпывают эту проблему. В частности, максимальное значение КПД находится из формулы (10.10).

Неравноценность теплоты и работы как различных процессов изменения энергии системы подчеркивается в выводе о направленности перехода теплоты от нагретого тела к холодному и о неполном превращении теплоты в работу. Отсюда следует вывод об особом положении внутренней энергии тел: во-первых, нельзя всю энергию перевести в другие виды; во-вторых, в конечном счете все виды энергии переходят во внутреннюю, в известной мере обесцениваясь, так как замкнутая система стремится к равновесному состоянию (а для превращения внутренней энергии в другие виды необходимо неравновесное состояние).

Вся совокупность опытных, наблюдательных данных и результатов деятельности человека подтверждает правильность общих принципов термодинамики, так что в их справедливости не может быть какого-либо сомнения. На основе же вероятностных методов статистической физики оказалось возможным дать глубокое и полное объяснение второго начала и всего круга связанных с ним вопросов.

Для понимания этого закона существенное значение имеет статистическая трактовка состояния равновесия как наиболее вероятного при заданных внешних условиях. Вследствие внутреннего движения частиц в системе равновесное состояние не является неподвижным, застывшим, однозначно определенным, как предполагалось в термодинамике. Это лишь чаще других наблюдаемое состояние, в нем система проводит наибольшее время. Наблюдения обнаруживают частые малые отклонения от равновесия — флуктуации. Большие отклонения случаются крайне редко, хотя в принципе и возможны. Если отложить по одной оси время, а по другой — вероятность состояния или энтропию, то график изменения состояния будет иметь примерно такой вид, как это изображено на рисунке 16.

Статистически толкуется и переход от неравновесных состояний к равновесному. Важно, что он обязательно происходит в замкнутой системе и осуществляется самопроизвольно. Движение системы к равновесию — это переход от менее вероятных состояний к более вероятным, и при этом энтропия возрастает. Однако по статистической теории такой процесс не является жестко детерминированным, ему не соответствует цепочка последовательных состояний, с необходимостью возникающих одно после другого. После определенного состояния имеется некоторая вероятность возникновения в качестве следующего шага в развитии системы любого другого состояния. При этом процесс не обязательно идет все время в сторону равновесного состояния: он сопровождается малыми отступлениями от основного направления, кратковременными переходами из более вероятных состояний в менее вероятные. Таким образом, монотонное возрастание энтропии имеет место лишь в среднем, благодаря преобладающей тенденции в изменении состояний системы. (Следует подчеркнуть, что для макроскопических систем отступления от общего хода процесса настолько малы, что обычно ими можно пренебречь.)

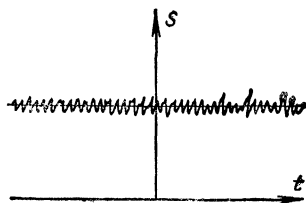


Рис. 16

Принципиальная возможность переходов системы в состояния с меньшей вероятностью снимает противоречие между механикой с ее обратимым во времени движением и термодинамикой с необратимыми процессами. При длительном наблюдении (в пределе — бесконечном) будут обнаружены самые маловероятные состояния. Например, газ соберется в одну половину сосуда. По идее М. Смолуховского, все зависит от размеров системы (числа частиц) и степени различия между равновесным состоянием системы и неравновесным. Пусть газ находился в начальный момент в левой половине сосуда. После этого открыли перегородку и он распространился по всему объему. В силу обратимости законов механики не исключена возможность, что движение частиц рано или поздно вернет систему в начальное состояние. Пусть среднее время между начальным моментом и моментом возвращения равно  $\tau$ . Если срок наблюдения  $t > \tau$ , то процесс расширения газа будем считать обратимым, если  $t < \tau$ , то процесс необратим.

Время возврата  $\tau$  зависит от числа частиц. Вероятность того, что газ займет половину сосуда, пропорциональна  $1/2^N$ . Время возврата должно быть обратно пропорционально этой величине; наблюдения и оценки показывают, что при  $N \geq 10$  оно не мало. Допустим, что при  $N = 10\tau = 10^3$  с. Тогда

$$\begin{array}{ll} \text{при } N = 100 & \tau = 10^{30} \text{ с,} \\ \text{при } N = 1000 & \tau = 10^{300} \text{ с.} \end{array}$$

Это значит, что если в системе 10 частиц, то процесс расширения для нее обратим. Но, если  $N \geq 100$ , практически за любые мыслимые сроки наблюдения нельзя ожидать возвращения газа к начальному состоянию, и для такой системы процесс расширения уже необратим. При взаимодействиях частиц любому разрешенному законами механики процессу можно указать разрешенный обратный процесс. Однако обратный процесс не реализуется в природе, если время возврата превышает срок существования системы.

Статистическая теория предсказывает существование флуктуаций, т. е. явлений, протекающих с уменьшением энтропии. В термодинамике такие процессы не рассматриваются. Может быть поставлена задача: использовать флуктуации для построения вечного двигателя или для получения некомпенсированного перехода теплоты в работу.

Представим себе, что объем, занимаемый газом, разделен перегородкой с малым отверстием посередине (рис. 17). Отверстие закрывает пружинящая пластинка, способная отгибаться только влево. Она настолько тонка, что способна согнуться под действием избыточного давления справа, возникающего в результате случайных флуктуаций<sup>1</sup>.

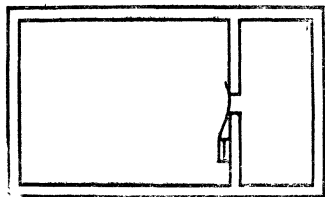


Рис. 17

<sup>1</sup> Пример взят из кн.: Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика. — М.: 1955.

Если такая система в начальный момент находилась в равновесии, то на первый взгляд в ней через некоторое время самопроизвольно повысится давление в левой части объема по сравнению с правой частью, так как какое-то количество газа пройдет через отверстие. Однако очень тонкая пластинка сама подвержена флуктуациям изгиба. По этой причине в известные моменты времени отверстие будет открываться и газ будет переходить слева направо. Поскольку флуктуации в газе происходят совершенно независимо от флуктуаций вещества запорного устройства, то среднее изменение давления окажется равным нулю. И в этом случае, и во всех других флуктуации нельзя использовать для систематического получения работы. Статистическая и феноменологическая термодинамика в этом вопросе не противоречат друг другу.

Статистическая физика позволяет определить область применимости законов термодинамики. Ее нижняя граница — системы с малым числом частиц и, соответственно, с малым числом степеней свободы. Для системы из двух-трех частиц нельзя указать равновесное состояние, все процессы будут обратимы. Такие системы следует изучать методами механики, а не статистики. Имеется и верхняя граница: объекты, которые рассматриваются в термодинамике, могут быть очень большими, но не бесконечно большими. В середине прошлого века необоснованное распространение законов термодинамики на всю Вселенную привело Клаузиуса к идее о «тепловой смерти»: если в настоящее время Вселенная не находится в равновесии, то через какой-то, пусть очень большой, интервал лет она придет к равновесию. Все неоднородности плотности вещества, химического состава, разности температур исчезнут, настанет полный покой и уже навсегда.

С философской точки зрения гипотеза «тепловой смерти Вселенной» неприемлема, так как из нее следует если не количественное, то качественное уничтожение материи: потеря ее способности к самодвижению. Поэтому и философы-материалисты, и материалисты-физики, в первую очередь Больцман, подвергли критике это утверждение. В настоящее время выяснено, что нет физических оснований для прямого перенесения законов термодинамики и статистической физики на изменяющуюся со временем Вселенную. Уже учет гравитационных явлений в рамках общей теории относительности показывает, что энтропия систем космического масштаба не может стремиться к максимуму и в них не может установиться равновесие в том смысле, как его понимают статистическая физика и термодинамика ограниченных тел. В отличие от классической термодинамики, термодинамика в общей теории относительности приводит к необратимым процессам во Вселенной без достижения максимального значения энтропии: энтропия не имеет предела роста, так как не имеет предела энергия вещества и излучения, пополняющаяся за счет энергии гравитационного поля.

При исследовании поведения вещества в рамках релятивистской термодинамики нельзя включать гравитационное поле в состав системы. Поэтому Вселенная не является замкнутым объектом, а это значит, что к ней в целом нельзя применить второе начало. Наблю-



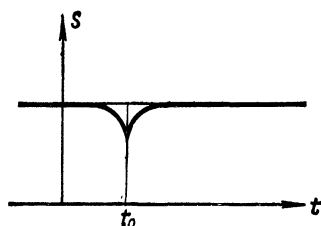


Рис. 18

дательные данные показывают, что, чем дальше проникает наш взор, тем более неравновесным оказывается состояние материи.

Полное выяснение законов эволюции Вселенной — дело будущего. Тогда, вероятно, и будет дано исчерпывающее опровержение гипотезы о «тепловой смерти мира». Имеющий сейчас место процесс расширения Вселенной по современным представлениям не стационарен и,

возможно, обратим: расширение может смениться сжатием.

Со вторым началом часто связывают представление о направленности времени. Следует обратить внимание, что асимметрия по отношению к прошлому и будущему закона возрастания энтропии для каждой конкретной системы в известной степени связана с отсутствием симметрии в самой постановке задачи. Начальное состояние неравновесно, но откуда оно взялось? Если оно было приготовлено искусственно, то в прошлом система подвергалась воздействию извне, а в будущем — предоставлена самой себе. Если же предположить, что начальное неравновесное состояние возникло самопроизвольно в результате флуктуаций, то тогда можно рассуждать следующим образом. Флуктуация есть отклонение от равновесия, и, следовательно, до настоящего момента, когда равновесие нарушено, система была в равновесии. Соответствующий график изменения энтропии условно изображен на рисунке 18. Очевидно, что в целом изменение энтропии не обнаруживает асимметрии по отношению к прошлому и будущему. Поэтому нет простой связи между «стрелой времени» и возрастанием энтропии в ограниченных системах.

В заключение следует отметить, что сама природа статистической закономерности трактуется иногда не однозначно. Одна точка зрения состоит в том, что физическая статистика есть способ преодоления нашего незнания подробностей в системе (множество уравнений, начальных условий и т. д.). Другая же предполагает принципиальную неопределенность параметров составляющих систему микрочастиц — принципиальную случайность их значений, обусловленную взаимодействием. И хотя эти подходы не отражаются на конкретном содержании теории, в методологическом плане они различны. Причем вторая точка зрения согласуется с квантовой теорией.

## § 11. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

### 11.1. Формулировка и статистическое обоснование третьего начала термодинамики

Основную роль в термодинамике играют первое и второе начала. Третье начало, к изучению которого приступаем в этом параграфе, имеет меньшее значение. Однако без него термодинамика не полна и невозможен ряд ее приложений. Третье начало связано с квантовыми