

Было сделано несчетное количество попыток построить вечный двигатель. Это никому не удалось. Случайность ли это? Не следует ли продолжить и усилить попытки?

Ответ на эти вопросы дают два начала термодинамики:

Первое начало говорит: *перпетуум мобиле первого рода невозможно*.

Второе начало говорит: *перпетуум мобиле второго рода невозможно*.

Двигатели описанного свойства могут существовать лишь в нашей фантазии; в реальном бытии им нет места. Попытки их осуществить обречены на провал. Усилия надо направить не на их осуществление, а прежде всего на то, чтобы понять, почему двигатели описанного свойства оказываются невозможными.

§ 76. Термодинамическая характеристика состояния тел и термодинамические процессы

Понятие «тело» в физике (в особенности в термодинамике) имеет смысл, пожалуй, противоположный тому, который в него вкладывает геометрия. Когда в термодинамике или в статистике говорят «тело», то подразумевают предмет, внешний вид которого, форма, цвет нам представляются несущественными; мы этим словом обозначаем *вещество, заполняющее определенный объем*, связываем с ним не зрительное, как в геометрии, а скорее осязательное впечатление.

Под словом «тело» мы подразумеваем воду, воздух, железо, каменную соль, ртуть или какое-либо другое вещество, взятое в определенном объеме и характеризующееся некоторой упругостью, плотностью, степенью нагретости и другими непосредственно или косвенно установленными физическими признаками, имеющими объективную меру. Если все эти признаки во всех частях тела одинаковы, мы говорим про тело, что оно *физически однородно*. Тело может быть физически неоднородно в отношении плотности, в отношении упругости, степени нагретости, степени наэлектризованности, намагниченности и т. д.¹⁾

Все признаки, характеризующие тело и имеющие объективную меру, как-то: плотность, упругость, степень нагретости, степень наэлектризованности, процентное соотношение между количествами разных веществ, из которых слагается тело, и т. д., называют *термодинамическими параметрами состояния тела*. Когда изменяется

¹⁾ Если тело представляет собой с м е с ь (именно смесь, а не химическое соединение) нескольких веществ, то, как бы тонка эта смесь ни была, будь то даже раствор или сплав, мы говорим что это тело *химически неоднородно*. Так, воздух химически неоднороден, так как представляет собой смесь кислорода с азотом, аргоном и другими газами. Вода химически однородна, так как хотя она и состоит из водорода и кислорода, но здесь они находятся в химическом соединении, а не в смеси.

хотя бы один из признаков, хотя бы даже только в одном небольшом участке тела, говорят, что состояние тела меняется. Таким образом, *термодинамическое состояние тела* определяется совокупностью всех признаков (параметров), характеризующих все чем-либо различающиеся друг от друга участки тела. Состояние тела может быть изменено нагреванием, охлаждением, сжатием, изменением формы (если тело сопротивляется изменению формы), воздействием электрических и магнитных сил и т. д. Термодинамическое состояние железного прута изменяется, если закалить его или согнуть, растянуть или намагнитить, или просто опустить один его конец в холодную воду.

Различают равновесные и неравновесные состояния тела. Мы говорим, что тело находится в *равновесном состоянии*, если все характеризующие его признаки (без влияния извне каких-либо процессов) во всех участках тела будут оставаться неизменными сколь угодно долго.

Здесь, следовательно, два требования, которые должны выполняться одновременно: во-первых, параметры, характеризующие состояние тела, должны оставаться неизменными во времени; во-вторых, должны отсутствовать процессы (процессы, а не силы), извне поддерживающие эту неизменность параметров. Если хотя бы одно из указанных требований не выполняется, то говорят, что тело находится в неравновесном состоянии.

Таким образом, мы должны назвать состояние тела *неравновесным*, если параметры изменяются. Мы должны называть его неравновесным и тогда, когда параметры хотя и остаются неизменными, но эта неизменность их поддерживается протеканием какого-либо процесса, который извне воздействует на тело. Например, термодинамическое состояние железного прута, один конец которого нагревают, другой охлаждают, может являться состоянием «стационарным» (неизменным), но оно не является состоянием равновесным.

Физически однородное тело или совокупность нескольких тождественных по составу тел, находящихся в тождественных равновесных состояниях, кратко обозначается словом *фаза*¹⁾. При этом предполагается, что каждое из тел однородно в отношении всех параметров своего состояния (плотность, упругость, температура и т. д.).

Мы, следовательно, называем тело фазой, если уверены, что, разделив тело любым способом на произвольное число частей (не чрезмерно малых), обнаружим тождественность состояния всех частей.

Возьмем воду, в которой плавает кусок льда. В данном случае мы имеем две фазы. Если в воде плавает несколько кусков льда,

¹⁾ То же слово «фаза» употребляют в учении о колебаниях в совершенно другом смысле.

понятие «твердая фаза» следует относить ко всем кускам в совокупности.

Важнейшими параметрами состояния тел являются: плотность тела (или величина, обратная плотности, — удельный объем), давление и температура ¹⁾.

Разностью температур мы называем меру отклонения тел от состояния *теплового равновесия* друг с другом. Надо различать температуру эмпирическую t и температуру абсолютную $T^2)$:

$$T \approx t + 273,16^\circ. \quad (1)$$

В настоящее время в Международной системе в качестве единицы измерения температуры принят градус Кельвина ($^\circ\text{K}$), который определяется условием, что точка замерзания воды (точнее «тройная точка» воды, § 128) имеет температуру $273,16^\circ\text{K}$.

На представлении о температурной шкале основано измерение количества теплоты в *калориях* ³⁾.

1) Часто количество вещества измеряют в грамм-молекулах, или, как принято говорить, в *молях*. Тогда вместо удельного объема (т. е. объема, занятого единицей массы) применяют в качестве параметра объем, занятый одним молем, — *молярный объем*.

2) Эмпирическая температура измеряет отклонение тела от состояния теплового равновесия с тающим льдом (находящимся под давлением в одну физическую атмосферу), причем точке кипения воды (под давлением в одну атмосферу) приписывается, как известно, температура в 100° , чем и определяется градус Цельсия. Международным соглашением нормальная шкала эмпирической температуры установлена пропорционально приращению давления водорода, объем которого при нагревании (или же при охлаждении) поддерживают строго неизменным, а именно таким, чтобы при 0°C давление водорода было равно 1000 мм рт. ст.

При 0 и 100°C формула (1) по условию градуировки является точной. В интервале от 0 до 100°C различие между шкалами T и $t + 273,16$ не превышает $0,001^\circ$. При 1000°C эти шкалы отличаются примерно на $0,1^\circ$.

3) Сделано соглашение понимать под *калорией* количество тепла, повышающее температуру 1 г воды от $19,5$ до $20,5^\circ\text{C}$.

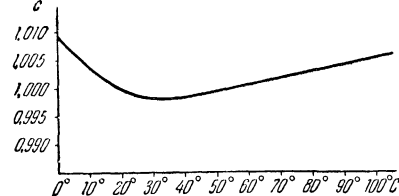


Рис. 177. Зависимость теплоемкости воды от температуры.

Колличество тепла, потребное для нагревания единицы массы воды на 1° (*теплоемкость* воды), зависит, как показали многочисленные исследования, от температуры (рис. 177). Однако зависимость эта невелика, и в практических расчетах ее можно не учитывать. С достаточной для обычных целей степенью точности можно считать, что n калорий нагревают 1 г воды на n градусов.

В 1934 г. Международная теплотехническая конференция приняла определение килокалории как 860 -й доли киловатт-часа:

$$1 \text{ килокалория} = \frac{1}{860} \text{ киловатт-часа} = 4,1833 \text{ килоджоуля.}$$

Давление, объем и температура связаны между собой *уравнением состояния*:

$$f(p, v, t) = 0.$$

Вид функциональной зависимости между этими параметрами отыскивается для каждого данного вещества опытным путем. Только для разреженных газов, где молекулы движутся прямолинейно, точное уравнение Клапейрона удается вывести теоретически (получается уравнение Клапейрона, § 77). При уплотнении газа, а тем более при конденсации его в жидкость, силы взаимодействия молекул искривляют траектории молекул; в связи с этим теоретический вывод уравнения состояния крайне усложняется и возникает необходимость в различных упрощающих предположениях, которые приводят к неточным результатам.

При использовании термодинамического метода для исследования свойств веществ чаще всего рассматривают такие термодинамические процессы, при которых состояние тела изменяется бесконечно малыми ступенями, так что тело проходит *непрерывный ряд равновесных состояний*. Чтобы пояснить представление о *равновесном термодинамическом процессе*, рассмотрим простейший пример — равновесное расширение какого-либо тела, например газа. Вообразим, что изучаемое тело (газ), заключено в цилиндр, непроницаемый для тепла, но имеющий теплопроводное дно, которое может быть, однако, закрыто заслонкой, также непроницаемой для тепла (рис. 178). Когда тело находится в равновесном состоянии, нагрузка на поршень должна быть равна произведению давления газа p на площадь поршня s . Увеличивая нагрузку на поршень, можно заставить газ сжиматься; если уменьшить нагрузку на поршень, газ будет расширяться.

Так как дно цилиндра перемещением заслонки может быть сделано теплопроводным или непроницаемым для тепла, то при желании можно осуществлять либо одни механические воздействия на газ (с затратой или выигрышем работы), либо одни термические воздействия (с сообщением или отнятием тепла), либо и те и другие одновременно. Условимся производить процесс очень медленно, постепенно изменяя давление и температуру. Тогда взятое нами тело (скажем, газ) будет проходить через ряд бесконечно близких друг к другу равновесных состояний, из которых каждое изображается точкой на диаграмме (p, v) . Весь процесс изображается линией, соединяющей начальное состояние C_0 с конечным состоянием C .

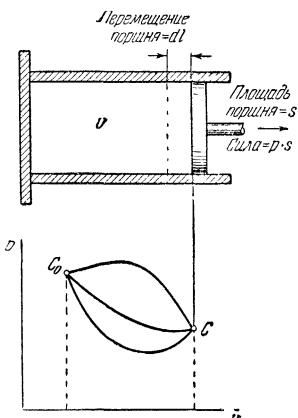


Рис 178 Элементарная работа расширения равна $p dv$.

Различным способам осуществления этого процесса (различным комбинациям и чередованиям механических и термических воздействий) будут соответствовать различные по форме линии, проведенные между точками C_0 и C .

Элементарная работа, производимая телом (скажем, газом) при расширении, равна произведению силы, действующей на поршень, т. е. величины $p \cdot s$, на бесконечно малое перемещение поршня dl . Но произведение sdl есть не что иное, как приращение объема, занятого газом: $sdl = dv$. Следовательно, элементарная работа δA равна произведению давления p на приращение объема:

$$\delta A = p dv. \quad (1)$$

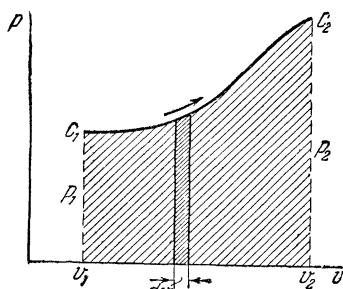


Рис. 179. Графическое изображение работы, осуществляемой телом при равновесном расширении

На диаграмме (p, v) давление p изображается ординатой, приращение объема dv изображается приращением абсциссы, и, значит, элементарная работа, выполняемая телом при расширении, изображается площадью бесконечно узкой вертикальной полоски (рис. 179).

Вся работа, осуществляемая телом при расширении от объема, соответствующего начальному состоянию C_1 , до объема заданного состояния C_2 , аналитически выражается определенным интегралом

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad (2)$$

где p есть функция v , вид которой зависит от «пути перехода», т. е. от порядка чередования механических и термических воздействий.

Графически эта работа определяется величиной площади, ограниченной сверху линией, изображающей путь перехода тела из начального состояния в заданное, с боков — двумя ординатами p_1 и p_2 , а снизу — отрезком оси абсцисс. Указанную площадь можно рассматривать как величину алгебраическую, если на линии, изображающей путь перехода, различать два направления: положительное направление в сторону возрастающих объемов (площадь под линией положительна, тело расширяется и производит работу) и отрицательное направление в сторону убывающих объемов (в этом случае площадь под линией считается отрицательной, работа затрачивается на сжатие тела).

После сделанных разъяснений достаточно взглянуть на рис. 180, чтобы видеть, в сколь высокой мере работа ($-A$), затрачиваемая

на осуществление перехода тела из начального состояния C_0 в заданное C , *зависит от пути перехода*.

Посредством calorиметрических измерений нетрудно убедиться, что и количество тепла, которое может быть отдано телом, в сильной степени зависит от пути охлаждения.

Допустим, что посредством ряда механических и термических воздействий мы принудили тело совершить некий *круговой процесс* (термодинамический цикл), который складается из двух процессов, а именно: из процесса расширения (мы обозначим его символом $C_0 \rightarrow (a) \rightarrow C$) и из процесса сжатия, возвращающего тело в начальное состояние (этот второй процесс обозначим символом $C_0 \leftarrow (b) \leftarrow C$).

Допустим, что линия (a), изображающая процесс расширения, расположена *над* линией (b), изображающей процесс сжатия (рис. 181). Это означает, что работа, производимая телом при расширении, больше работы, поглощаемой телом при сжатии. Разность площадей, изображающих эти количества работы, равна, очевидно, площади, ограниченной контуром цикла.

Может оказаться, что линия (a), изображающая процесс расширения, расположена *под* линией (b), изображающей процесс сжатия

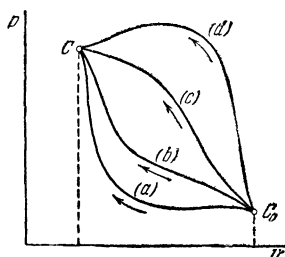


Рис. 180. Различные «пути перехода» тела из состояния C_0 в состояние C . Площадь под кривыми a, b, c, d неодинакова и соответственно неодинакова работа, затрачиваемая на осуществление перехода $C_0 \rightarrow C$.

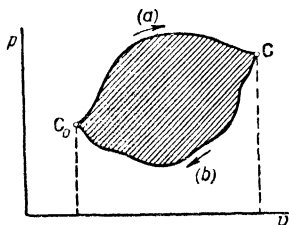


Рис. 181. «Прямой» цикл.

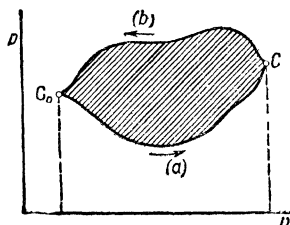


Рис. 182. «Обратный» цикл.

(рис. 182). В таком случае площадь, ограниченная циклом, изображает работу, затраченную на осуществление цикла.

Циклы, осуществляемые «рабочим веществом» (паром или газом) в тепловых машинах, принадлежат к первому типу — линия расширения лежит выше линии сжатия — и носят название *прямых* циклов. Циклы, осуществляемые «рабочим веществом» в холодильных машинах, принадлежат ко второму типу — линия расширения лежит ниже линии сжатия — и носят название *обратных* циклов.

Простейшими термодинамическими процессами являются процессы, протекающие при неизменности одного какого-либо параметра. Такие процессы носят название *изопроцессов*. Процесс, протекающий при неизменном объеме, называют *изохорным*; процесс, протекающий при неизменном давлении, называют *изобарным*; процесс, протекающий при неизменной температуре, называют *изотермическим*.

К числу важнейших термодинамических процессов относятся также процессы, осуществляемые в обстановке полной термической

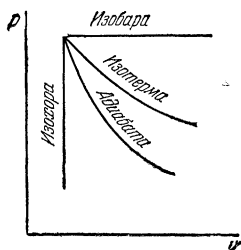


Рис. 183. Графическое изображение изопроцессов.

изолированности тела, т. е. без притока и отдачи тепла. Эти процессы носят название *адиабатных* процессов. Особо важную роль играет в термодинамике процесс равновесного адиабатного расширения или сжатия тела. Линию, изображающую этот процесс, называют *адиабатой* (рис. 183).

В последующем, анализируя содержание второго начала термодинамики, мы увидим, что каждому телу присуща некая величина, которая подобно температуре существует благодаря неупорядоченности молекулярных и внутримолекулярных движений. Эта величина носит название *энтропии*. При равновесных адиабатных процессах она остается неизменной. Поэтому равновесные адиабатные процессы носят также название *изоэнтропийных* процессов, а адиабату иначе называют *изоэнтропой*.

§ 77. Уравнение Клапейрона

Известно, что разреженные газы подчинены законам Бойля и Гелюссака. Закон Бойля гласит, что при изотермическом сжатии газа давление изменяется обратно пропорционально объему. Следовательно, при $t = \text{const}$

$$pv = \text{const.}$$

Согласно закону Гелюссака¹⁾ нагревание газа на 1°C при постоянном давлении влечет за собой его расширение на $\frac{1}{273,16}$ того объема, который он занимает при 0°C и при том же неизменном давлении.

Следовательно, если v_0 есть объем, занимаемый газом при 0°C и при давлении p , а v есть объем, занимаемый этим газом при $t^\circ \text{C}$

¹⁾ Этот закон установленный экспериментально в 1802 г французским физиком Ге-Люссаком, за несколько лет до того был высказан в качестве догадки тоже французским ученым Шарлем. Поэтому указанный закон часто называют **закон Ш а р л я**.