

переходов с адиабаты на адиабату:

$$Q^{(a)} = \delta Q_{1 \rightarrow 2}^{(a)} + \delta Q_{2 \rightarrow 3}^{(a)} + \delta Q_{3 \rightarrow 4}^{(a)} + \dots,$$

$$Q^{(b)} = \delta Q_{1 \rightarrow 2}^{(b)} + \delta Q_{2 \rightarrow 3}^{(b)} + \delta Q_{3 \rightarrow 4}^{(b)} + \dots,$$

причем по формуле (14) для всех соответствующих членов этих сумм будем иметь равенства

$$\frac{\delta Q_{1 \rightarrow 2}^{(a)}}{T_1^{(a)}} = \frac{\delta Q_{1 \rightarrow 2}^{(b)}}{T_1^{(b)}}, \quad \frac{\delta Q_{2 \rightarrow 3}^{(a)}}{T_2^{(a)}} = \frac{\delta Q_{2 \rightarrow 3}^{(b)}}{T_2^{(b)}} \quad \text{и т. д.}$$

Следовательно, хотя  $Q^{(a)} \neq Q^{(b)}$ , но

$$\left( \sum \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{по пути } a} = \left( \sum \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{по пути } b}, \quad (15)$$

т. е. в отличие от суммы теплот *сумма приведенных теплот не зависит от пути равновесного процесса.*

## § 102. Энтродия. Основное уравнение термодинамики

Элементарная работа равновесного расширения равна произведению давления на приращение объема:  $\delta A = p dv$ . В более общем случае тело может производить не только одну работу расширения, но и еще какие-либо иные виды работы. Например, для разделения капли жидкости на более мелкие капли должна быть затрачена работа, направленная против сил поверхностного натяжения. Эта работа будет выражаться так:  $\delta A = \alpha dq$ , где  $q$  — площадь поверхности, а  $\alpha$  — поверхностное натяжение. Если тело представляет собой проводник электричества, заряженный до потенциала  $\varphi$ , то для увеличения электрического заряда тела  $e$  на величину  $de$  надо затратить работу  $\delta A = \varphi de$ . Всегда вообще элементарная работа равновесного процесса может быть представлена в виде произведения типа

$$\delta A = H dh.$$

Множитель  $H$  носит название *фактора интенсивности работы* (его называют также «обобщенной силой»), множитель  $h$  носит название *фактора экстенсивности работы*<sup>1)</sup> (его называют также «обобщенной координатой»). Объем тела  $v$ , площадь его поверхности  $q$ , его заряд  $e$  суть факторы экстенсивности; давление  $p$ , поверхностное натяжение  $\alpha$ , потенциал  $\varphi$  — факторы интенсивности (обобщенные силы).

<sup>1)</sup> В приведенной формуле  $\delta A = H dh$  и вообще в данном параграфе (в отличие от других параграфов) мы пользуемся символом  $A$  для обозначения в одних случаях работы, производимой телом, в иных случаях — работы, затрачиваемой нами. Соответственно и  $h$  есть фактор экстенсивности производимой телом работы или же в других случаях — фактор экстенсивности затрачиваемой работы.

Суммарная работа в высокой мере зависит от «пути процесса»:

$$A = \int_1^2 H dh.$$

Не зная, как именно происходит переход тела из состояния  $C_1$  в состояние  $C_2$  [не зная вида функции  $H = f(h)$ ], мы ничего не можем сказать о том, какова была произведенная телом работа  $A$ . В зависимости от «пути процесса» эта работа может быть велика или мала. В диаграмме  $(H, h)$  она всегда будет выражаться площадью, расположенной под кривой  $H = f(h)$ , характеризующей путь процесса и ограниченной слева и справа ординатами  $H_1$  и  $H_2$ .

Обо всем этом мы упомянули с нижеследующей целью. Допустим, что нас интересует приращение фактора экстенсивности работы — приращение величины  $h$ . Это приращение равно, очевидно, разности  $h_2 - h_1$  независимо от того, по какому пути происходит переход тела из состояния  $C_1$  в  $C_2$ . Каков бы ни был путь процесса, понятно, что суммарное приращение  $h_2 - h_1$  складывается из элементарно малых приращений  $dh$ , причем каждое из этих элементарно малых приращений  $dh$  равно элементарной работе, производимой телом, разделенной на фактор интенсивности работы  $H$ :

$$dh = \frac{\delta A}{H}, \quad h_2 - h_1 = \int_1^2 \frac{\delta A}{H}.$$

Если мы условимся называть отношение  $\frac{\delta A}{H}$  «приведенной работой», то мы должны будем сказать, что сумма приведенных работ  $\int_1^2 \frac{\delta A}{H}$  не зависит от пути процесса; для любого равновесного процесса, переводящего тело из состояния  $C_1$  в  $C_2$ , сумма приведенных работ равна приращению фактора экстенсивности работы.

В пятидесятых годах прошлого столетия Клаузиус, развивая идеи Карно о к. п. д. тепловых машин, установил, что *абсолютную температуру  $T$  можно рассматривать как фактор интенсивности теплотдачи* и что в связи с этим *сумма приведенных теплот*  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

*не зависит от пути процесса.* Эта доказанная Клаузиусом на основе второго начала теорема, что сумма приведенных теплот одинакова для всех равновесных процессов, переводящих тело из некоторого начального состояния  $C_1$  в состояние  $C_2$ , является важнейшей теоремой термодинамики (доказательство Клаузиуса с некоторыми упрощениями было воспроизведено нами в предыдущем параграфе).

Клаузиус назвал сумму сообщаемых телу приведенных теплот *энтропией*, точнее — приращением энтропии (рис. 211). Энтропию принято обозначать буквой  $S$ . Энтропия, так же как и энергия, есть величина разностная; об энтропии тела, взятого в некотором заданном состоянии  $C_2$ , можно говорить только в смысле сопоставления этого заданного состояния  $C_2$  с некоторым другим состоянием  $C_1$ , которое избрано нами в качестве исходного (начального) состояния. Когда говорят: «энтропия тела в состоянии  $C_2$  по отношению к состоянию  $C_1$ », то имеют в виду ту же самую величину, про которую можно иначе сказать, что это есть «приращение, испытываемое энтропией тела при переходе тела из состояния  $C_1$  в состояние  $C_2$ »:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (16)$$

По смыслу сказанного выше, энтропия  $S$  представляет собой фактор экстенсивности теплоотдачи. Для всех видов работы факторы экстенсивности могут быть измеряемы непосредственно, и поэтому соотношением, которое определяет приращение фактора экстенсивности работы как сумму приведенных работ, нет необходимости пользоваться. Иначе обстоит дело с энтропией. Мы не располагаем способом непосредственного измерения энтропии и поэтому вынуждены вычислять энтропию как сумму сообщенных телу приведенных теплот.

Важно помнить, что здесь шла речь все время о равновесных процессах. При неравновесности процесса, при быстром нагревании или охлаждении тело становится неоднородным в отношении температуры; температура делается неодинаковой в различных участках тела. Чтобы и для этого случая сохранить понятие приведенной теплоты  $\frac{\delta Q}{T}$ , нужно сделать дополнительное соглашение, на какую именно температуру мы условливаемся делить сообщенную телу теплоту.

Нельзя сказать, чтобы определение энтропии как суммы приведенных теплот сразу вскрывало физический смысл энтропии. Физический смысл этой величины в полной мере раскрывается только на основе статистических представлений, которые будут пояснены ниже (в § 104). Однако естественным является желание, чтобы и

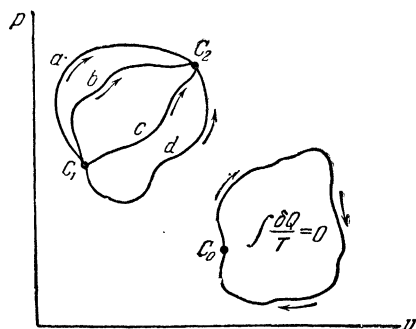


Рис. 211. Энтропия  $S_2 - S_1$  равна сумме приведенных теплот, найденной для любого равновесного пути перехода  $C_1 \rightarrow C_2$  (например, для пути  $a$ , или  $b$ , или  $c$  и т. д.). Для равновесного цикла сумма приведенных теплот равна нулю.

чисто термодинамическое определение энтропии было возможно более «доходчивым», простым, конкретным. В физике многие величины определяются как коэффициенты. Это, собственно,— математический прием, который тоже не вполне конкретно вскрывает физическую сущность определяемой величины. Но понятие коэффициента может быть связано с процессом измерения, а процедуру измерения легко представить себе наглядно, чем и обеспечивается конкретность представления об определяемой величине. К сожалению, подобная конкретизация в определении понятия энтропии невозможна. Считаясь с действительной сложностью понятия энтропии, можно, однако, конкретизировать термодинамическое определение энтропии иным путем.

К энтропии нужно подходить как к мере обесцененности внутренней энергии тела. Что это значит?

Мы уже говорили, что хотя теплота и работа в количественном отношении эквивалентны друг другу, но качественно они неравноценны. При передаче энергии в форме тепла сказываются законы, управляющие большим числом случайных событий в микромире, т. е. законы статистической механики. Это проявляется, в частности, в том, что при тепловом обмене энергии происходит выравнивание температур. Внутренняя энергия тел также подчинена законам статистики. По-видимому, можно сказать, что законы статистики вступают в свои права в отношении внутренней энергии тела не в одинаковой мере для разных состояний тела. С этим связано то обстоятельство, что если мы пожелаем использовать внутреннюю энергию какого-либо тела по возможности в форме работы, но воздержимся от применения холодильников со слишком низкой температурой, то окажется, что часть внутренней энергии можно будет получить только в форме тепла.

Можно доказать, что энтропия  $S_2$  какого-либо тела в состоянии 2 по отношению к состоянию 1, т. е.  $\dot{S} = S_2 - S_1$ , есть *минимальное количество тепла*, которое надо отнять у тела, чтобы равновесно перевести его из состояния 2 в 1, отнимая тепло при температурах не ниже некоторого универсального (т. е. для всех тел одинакового) температурного уровня  $T_0$ , который принимают за единицу температурной шкалы (т. е.  $T_0 = 1^\circ \text{K}$ ).

Чем больше температура тела и чем больше его удельный объем, тем больше та часть внутренней энергии этого тела, которую при указанных условиях поневоле приходится черпать в форме теплоты, а не работы, т. е. тем больше энтропия этого тела.

Следует обратить внимание на то, что при указанном определении энтропии, хотя мы и рассматриваем энтропию как некоторый минимум тепла, но для установления этого минимума мы привлекаем представление о низшем температурном уровне холодильников  $T_0 (= 1^\circ \text{K})$ , вследствие чего размерность энтропии оказывается равной отношению теплоты к температуре.

Итак, можно сказать, что обесцененность внутренней энергии, измеряемая энтропией, проявляется в том, что часть внутренней энергии при вышеупомянутом ограничении температур холодильников может быть отдана телом только в виде тепла, а не работы. Эта величина, вообще говоря, невелика. Но если бы мы ограничили температурный уровень применяемых холодильников не столь низкой температурой, как  $1^\circ \text{K}$ , а температурой  $T^\circ \text{K}$ , то «тепловая часть» внутренней энергии оказалась бы равной уже не  $S_2 - S_1$ , а  $(S_2 - S_1)T$ .

Несколько позже мы покажем, что в представлении об энтропии отражена сущность второго начала термодинамики, подобно тому как в представлении о внутренней энергии отражена сущность первого начала.

Выведем уравнение, которое связывает элементарное приращение энтропии  $dS$  с элементарным приращением внутренней энергии  $dU$ . Это уравнение называют основным уравнением термодинамики.

Из определения энтропии вытекает, что

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (17)$$

С другой стороны, согласно первому началу сообщенная телу теплота  $\delta Q$  идет на приращение внутренней энергии  $dU$  и на производство работы  $\delta A$ :

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Следовательно,

$$dS = \frac{dU + \delta A}{T}. \quad (18)$$

Это и есть *основное уравнение термодинамики*. По смыслу вывода здесь  $\delta A$  означает элементарную работу, производимую телом при *р а в н о в е с н о м* процессе.

Если тело производит только один вид работы — работу расширения, то

$$\delta A = p d\upsilon$$

и

$$dS = \frac{dU + p d\upsilon}{T}. \quad (19)$$

Из этого простого уравнения термодинамика черпает множество следствий относительно связи, существующей между различными физическими величинами: теплоемкостями, скрытыми теплотами, модулями упругости, коэффициентами расширения и давления и т. д. Прилагая основное уравнение к случаям испарения, плавления, расширения, к химическим реакциям и т. д., термодинамика устанавливает ряд закономерностей, в частности многие из тех закономерностей, которые пояснены в последующих главах.

**Энтропия идеального газа.** Энтропия идеального газа была вычислена нами в § 100. Мы нашли там, что для одного моля газа

$$S = C_v \ln T + R \ln v + a.$$

Если имеется  $\nu$  молей газа, то  $U = \nu C_v T$ , где  $C_v$  — грамм-молекулярная теплоемкость, и  $p = \nu \frac{RT}{v}$ . Поэтому энтропия  $\nu$  молей газа <sup>1)</sup> равна:

$$S = \nu C_v \ln T + \nu R \ln v + \nu a. \quad (20)$$

Энтропия  $\nu$  молей газа в  $\nu$  раз больше, чем энтропия 1 моля. Имея в виду это обстоятельство, говорят, что энтропия газа, так же как и внутренняя энергия газа, есть величина аддитивная. Внутреннюю энергию и энтропию реальных тел обычно также можно считать величинами аддитивными, за исключением тех случаев, когда мы хотим учесть эффекты, связанные с проявлением сил поверхностного натяжения.

Размерность энтропии такова же, как и размерность теплоемкости, — отношение энергии к температуре, поэтому калорической единицей энтропии является  $1 \text{ кал/град}$ . Помня, что общепринятой температурной единицей в физике и в технике служит  $1^\circ$  Цельсия, можно для упрощения начертания считать температуру за отвлеченное число и выражать энтропию и теплоемкость просто в единицах энергии, предпочтительно в калориях. Чтобы освоиться с формулой энтропии идеального газа, применим ее к двум частным случаям.

Представим себе, что 1 моль двухатомного газа (например, 22,4 л воздуха, взятого при  $0^\circ \text{C}$  и атмосферном давлении) нагревают без изменения объема от абсолютной температуры  $T_1$  до  $T_2$ . Приращение энтропии будет равно:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{где } C_v = 5 \text{ кал.}$$

Отсюда видим, что энтропия 1 моля двухатомного газа возрастает на 5 кал, когда абсолютную температуру газа путем изохорного нагревания увеличивают в 2,72 раза (это число 2,72 приблизительно представляет собой основание натуральных логарифмов;  $\ln 2,72 \approx 1$ ).

Пусть 1 моль газа, безразлично какого — одноатомного, двухатомного или многоатомного, испытывает изотермическое расширение от объема  $v_1$  до объема  $v_2$ . Тогда приращение энтропии будет

<sup>1)</sup> В § 100 мы получили также выражения энтропии газа как функции  $T$  и  $p$ :

$$S = C_p \ln T - R \ln p + a_1 \\ (a_1 = a + R \ln R)$$

и выражение энтропии газа как функции  $p$  и  $v$ :

$$S = C_v \ln p + C_p \ln v + a_2 \\ (a_2 = a - C_v \ln R).$$

равно:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad \text{где } R = 2 \text{ кал.}$$

Отсюда видим, что энтропия 1 моля газа возрастает на 2 кал каждый раз, когда объем газа изотермически увеличивается в 2,72 раза. Легко подсчитать, что возрастание энтропии 1 моля газа на 1 кал происходит при изотермическом увеличении объема в 1,65 раза.

### § 103. Процессы обратимые и необратимые. Теорема о возрастании энтропии

Кратко резюмируя сущность второго начала термодинамики, можно сказать, что некомпенсированный переход тепла в работу невозможен. Из невозможности одного процесса — процесса некомпенсированного перехода тепла в работу — вытекает невозможность бесчисленного множества процессов; *невозможны все те процессы, составной частью которых должен был бы явиться некомпенсированный переход тепла в работу.*

Это влечет за собой деление всех процессов, которые могут происходить в действительности, на два класса: процессы *обратимые* и процессы *необратимые*.

Термины «обратимый» и «необратимый» процессы относятся исключительно к процессу, испытываемому и з о л и р о в а н н о й с и с т е м о й в целом.

Под *изолированной системой* мы подразумеваем такую совокупность тел (включая воздействующие на них механизмы), на которую никаких внешних *энергетических воздействий не производится*, которая отграничена от окружающих тел непроницаемой для тепла оболочкой и *полная энергия которой в силу этого не может ни возрасти, ни убавиться.*

Если изолированная система испытывает некоторый процесс, который символически мы обозначим так:

$$A \rightarrow B$$

(из состояния А система переходит в состояние В), то могут представиться два, и *только два случая.*

Во-первых, может оказаться, что осуществить обратный переход системы из В в А, не производя при этом никаких изменений в окружающих телах, *невозможно* вследствие того, что для этого надо было бы некомпенсированно превратить в работу некоторое количество тепла. В этом случае испытанный изолированной системой процесс (А → В) мы называем *необратимым*.

Во-вторых, может оказаться, что обратный переход системы из В в А *возможен* без каких бы то ни было изменений в