

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

окружающих телах. В этом случае испытанный изолированной системой процесс ($A \rightarrow B$) мы называем *обратимым*.

Иначе говоря:

любой процесс, переводящий изолированную систему из состояния А в состояние В, есть процесс обратимый, если процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы из состояния В в А, возможен;

любой процесс, переводящий изолированную систему из состояния А в состояние В, есть процесс необратимый, если процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы из состояния В в А, невозможен.

Здесь слова «единственным результатом» имеют тот же смысл, что и в формулировке второго начала, т. е. смысл запрета каких бы то ни было изменений термодинамического состояния окружающих (не входящих в состав системы) тел.

Типичнейшим примером необратимого процесса является трение. При трении, какова бы ни была конкретная обстановка процесса, работа, направленная на преодоление сил трения, идет сначала на нагревание трущихся поверхностей, а затем благодаря теплоотдаче — на нагревание глубже лежащих слоев вещества трущихся тел и окружающих тел. Так как обратное некомпенсированное превращение тепла в работу невозможно, то всякий процесс, сопровождающийся трением, необратим.

Вторым типичным примером необратимого процесса является теплообмен при конечной разности температур. Этот процесс необратим потому, что *невозможно осуществить процесс, имеющий единственным своим результатом обратный переход тепла от тела холодного к более нагретому*¹⁾.

Типичным примером необратимого процесса является также расширение газа в пустоту²⁾.

¹⁾ Действительно, чтобы перенести тепло от тела холодного к более нагретому не производя никакого изменения в состоянии окружающих тел, необходимо было бы: отнять теплоту у холодного тела (это возможно), превратить ее некомпенсированно в работу (это невозможно), затратить полученную работу на увеличение внутренней энергии нагретого тела (это возможно). Так как составной частью этого процесса должно было бы явиться в действительности невозможное некомпенсированное превращение тепла в работу, то и весь процесс в целом невозможен, а значит, процесс теплоотдачи при конечной разности температур необратим.

²⁾ При расширении газа в пустоту газ не производит работы и, следовательно, внутренняя энергия его остается неизменной. Обратим ли этот процесс? Вопрос сводится к тому, возможен ли процесс, единственный результат которого заключался бы в сжатии тела без изменения его внутренней энергии. На сжатие тела надо затратить работу. Чтобы внутренняя энергия тела не увеличилась, надо отнять от него эквивалентное количество тепла, наконец, чтобы никаких изменений в окружающем мире не произошло, надо было бы эту отнятую у тела теплоту некомпенсированно превратить в работу, что невозможно. Значит, неравновесное расширение тела необратимо.

Процессы равновесные и неравновесные. Мы называем процесс равновесным, если, испытывая этот процесс, система проходит через ряд непрерывно следующих друг за другом равновесных состояний¹⁾.

Укажем условия, которые должны быть соблюдены, чтобы была обеспечена равновесность процесса.

Первое условие заключается в том, что *запрещается резко, крупным скачком изменять производимые воздействия*, например запрещается резко изменять давление, температуру среды и т. д. В силу этого условия равновесный процесс по необходимости должен слагаться из бесчисленного множества элементарных ступеней.

Второе условие состоит в том, что *процесс должен протекать в высшей степени медленно*. Это условие является обязательным потому, что для каждой элементарной ступени процесса, переводящей систему из равновесного состояния в смежное, тоже равновесное состояние, требуется конечный, а не элементарно малый промежуток времени. Число же отдельных ступеней процесса в высшей мере велико, и поэтому общая длительность процесса чрезвычайно велика.

Пусть нам дана некоторая изолированная система тел. Внутри нее может протекать ряд процессов, вследствие которых система переходит с течением времени из состояния А в В. Можно доказать, что если хотя бы один из процессов внутри системы протекал неравновесно, то в целом переход системы А → В необратим. *Обязательное и достаточное условие обратимости заключается в том, чтобы все происходящие в системе процессы протекали равномерно²⁾*.

Чем менее равновесен процесс, чем стремительнее он происходит, тем больше степень его необратимости. Наблюдаемые в природе и в технике процессы все в той или иной мере неравновесны и поэтому необратимы. Тем не менее изучение идеализируемых нами обратимых процессов является важным делом: оно приводит

¹⁾ При более строгом подходе к определению понятия равновесности процесса к сказанному должно быть добавлено требование, что, *испытывая указанный процесс, система производит наибольшую работу, которую она способна произвести, проходя через заданный непрерывный ряд равновесных состояний*. Здесь, как и всегда, мы говорим о «производстве работы» в алгебраическом смысле; может оказаться, что наибольшая работа, которую в заданных условиях система способна произвести, есть величина отрицательная. Это значит, что процесс по необходимости связан с затратой работы. Чтобы он был равновесен, необходимо, чтобы затрата работы была минимальна.

²⁾ На этом основании часто пользуются терминами «обратимый» и «необратимый» там, где, строго говоря, следовало бы применять термины «равновесный» и «неравновесный». Только про такой процесс, который представляет собой переход изолированной системы из одного состояния в другое, можно сказать, что он обратим или же необратим. Если же речь идет о неизолированной системе, то надо применять термины «равновесный» и «неравновесный».

термодинамику к открытию закономерностей, которые иным путем было бы трудно обнаружить.

Теорема о возрастании энтропии. Мы установили признак необратимости процесса; этим признаком является его неравновесность. Понятно, что признак этот может быть использован лишь в том случае, если в точности известно, как именно протекал процесс.

Однако из самого определения понятия необратимости следует, что *для решения вопроса, обратим или необратим какой-либо заданный процесс, переводящий изолированную систему из состояния А в состояние В, вовсе нет надобности знать, как именно протекал этот процесс.* Достаточно знать только *исходное и конечное состояния* системы. Сопоставляя эти состояния, можно выяснить, возможен или невозможен процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы в исходное состояние: если невозможен, то, значит, процесс $A \rightarrow B$ представлял собой необратимый процесс; если возможен, то значит, процесс $A \rightarrow B$ был процессом обратимым.

Отсюда надо сделать вывод, что, помимо рассмотренного выше признака необратимости, который был установлен в соответствии с характером протекания процесса, должен существовать еще один признак необратимости, основанный на сопоставлении конечного состояния изолированной системы с начальным состоянием.

Необратимость процесса должна оставлять какой-то след, запечатленный происходящим изменением термодинамического состояния тел, входящих в систему. Значит, имеется возможность отыскивать количественную меру необратимости. Этой количественной мерой необратимости является возрастание энтропии изолированной системы. Оказывается (это доказывают в термодинамике), что:

энтропия изолированной системы или остается неизменной, если процесс, испытываемый системой, обратим, или же возрастает, если процесс необратим. Следовательно, ни при каких условиях энтропия изолированной системы не может убывать.

В изолированной системе энергия количественно при любых процессах остается неизменной. Но при неизменном количестве внутренняя энергия может изменяться качественно. Теплота неполноценна в сравнении с работой. Это влечет за собой неполноценность внутренней энергии в сравнении с другими видами энергии. В отличие, например, от энергии тяготения запасы внутренней энергии мы обычно не можем целиком использовать в форме работы: некоторую часть внутренней энергии мы вынуждены черпать в форме тепла.

Какая именно часть внутренней энергии будет отдана непременно в форме тепла, а не работы, это зависит от термодинамического состояния тела и от тех возможностей, которыми мы располагаем при выборе температуры теплополучающего тела (стр. 412).

Если тело помещено в среду, с которой оно находится в тепловом равновесии, и если мы не располагаем телами с более низкой температурой, то наименьшая часть внутренней энергии, которая непременно будет отдана в форме тепла, а не работы, равна произведению абсолютной температуры тела на его энтропию (Гельмгольц назвал эту величину TS связанной энергией).

Энтропия есть мера неполноценности (обесцененности) внутренней энергии. Возрастание энтропии при необратимых процессах происходит потому, что неравновесность процесса в еще большей степени обесценивает внутреннюю энергию.

Заметим, что вместо слов «неполноценность» и «обесцененность» внутренней энергии часто говорят «рассеяние» внутренней энергии, «деградация» ее, «энтропийность» ее. Все эти термины означают одно и то же.

§ 104. Статистический смысл энтропии

В противоположность первому началу второе начало термодинамики имеет статистическую основу. События микромира (соударения молекул, тепловое излучение атомов) подчинены закону распределения случайных событий, так называемому закону больших чисел; это сказывается в неполноценности тепла в сравнении с работой, или, что то же, в невозможности некомпенсированного превращения теплоты в работу.

Второе начало не приложимо к отдельной молекуле или к малому числу молекул. Иногда говорят, что оно в этом случае является неверным. Это не вполне так. Второе начало оказалось бы неверным, если бы оно содержало в себе какие-либо утверждения, касающиеся отдельной молекулы. Но легко видеть, что второе начало ничего не говорит по поводу того, каково должно быть поведение отдельной молекулы или малой группы молекул: оно в этом случае ничего не утверждает по той простой причине, что к отдельной молекуле неприменимо понятие тепла. Понятия — тепло, температура, энтропия — имеют смысл только по отношению к достаточно крупному агрегату молекул.

Статистический смысл второго начала был вскрыт с полной ясностью в особенности работами Больцмана и Гиббса. Больцман установил, что с молекулярно-кинетической точки зрения смысл второго начала заключается в следующем:

Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным.

Наиболее вероятным является равномерное распределение молекул по всему объему, занятому телом. Наиболее вероятным является некоторое вполне определенное распределение скоростей молекул — максвеллово распределение скоростей. Если в системе существует неравномерное распределение молекул по объему или отклоняющееся от закона Максвелла распределение скоростей, то, когда внешние