

второму. Для доказательства достаточно состояния 1 и 2 рассматривать как промежуточные неравновесные состояния в адиабатическом процессе, переводящем систему из равновесного состояния 3 в равновесное же состояние 4.

6. Если состояние системы таково, что ее нельзя разбить на макроскопические части, находящиеся в локальном термодинамическом равновесии, то приведенное обобщение понятия энтропии теряет смысл. Однако статистическая физика позволяет распространить понятие энтропии и закон ее возрастания и на такие состояния (см. § 80).

7. Клаузиус, рассматривая всю Вселенную как замкнутую систему, свел содержание второго закона термодинамики к утверждению: «Энтропия Вселенной стремится к максимуму». Когда этот максимум будет достигнут, во Вселенной прекратятся какие бы то ни было процессы. Действительно, каждый процесс приводил бы к возрастанию энтропии, а это невозможно, так как энтропия уже достигла своего предельного — максимального — значения. Таким образом, согласно Клаузиусу, во Вселенной в конце концов должно наступить абсолютно равновесное состояние, в котором никакие процессы уже невозможны. Такое состояние было названо *тепловой смертью Вселенной*. Собственно говоря, для такого вывода совсем не требуется привлекать понятие энтропии и закон ее возрастания. Действительно, этот вывод есть не что иное, как общее начало термодинамики, распространенное на всю Вселенную. Однако и общее начало термодинамики и закон возрастания энтропии получены путем обобщения опытных фактов, относящихся к *ограниченным системам*. Распространение их на всю Вселенную есть экстраполяция, для которой нет оснований. Вселенная в целом может эволюционировать непрерывно и монотонно, никогда не приходя в состояние термодинамического равновесия. Такая возможность допускается, например, общей теорией относительности: благодаря наличию гравитационных полей гигантские космологические системы могут непрерывно эволюционировать в сторону возрастания энтропии, никогда, однако, не приходя в состояние с максимумом энтропии, так как такого состояния вообще не существует. Другая критика концепции тепловой смерти Вселенной была дана Больцманом (см. § 80, пункт 6).

§ 43. Возрастание энтропии при диффузии газов.

Парадокс Гиббса

1. Пусть два идеальных газа 1 и 2 заключены в закрытом сосуде с твердыми адиабатическими стенками, так что объем сосуда V остается неизменным. В начальный момент газы отделены один от другого непроницаемой перегородкой и имеют общую температуру T . Затем перегородка убирается, и начинается необратимый процесс

смешения газов. В конце концов он прекращается, и система переходит в равновесное состояние, в котором оба газа равномерно перемешаны. Температура в конечном состоянии будет такая же, что и в начальном состоянии, так как система изолирована, а газы — идеальные. Как изменится энтропия системы после смешения?

При термодинамическом определении энтропии задача сводится к вычислению интеграла $\int \frac{\delta Q}{T}$ для процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное. Этот процесс может быть любым, но обязательно квазистатическим. Действительно происходящий процесс смешения, возникающий после удаления перегородки, не годится, так как он не квазистатический. Однако принципиально возможно смешать оба газа квазистатически, если только газы не тождественны. Это можно сделать, например, следующим образом.

Допустим, что перегородка, разделяющая газы в начальном состоянии, состоит из двух идеальных полупроницаемых перегородок a и b , сложенных вместе (рис. 39). Перегородка a беспрепятственно пропускает газ 1 , но абсолютно непроницаема для газа 2 . Перегородка b , напротив, пропускает газ 2 , но непроницаема для газа 1 . Идеальные полупроницаемые перегородки в действительности не существуют, но они допустимы в рассуждениях, применяющихся в мысленных экспериментах *).

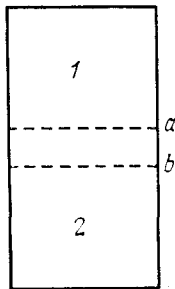


Рис. 39.

Сложная перегородка, состоящая из перегородок a и b , очевидно, непроницаема и для газа 1 и для газа 2 . Устранив адиабатическую изоляцию системы, приведем ее в тепловой контакт с термостатом, температура которого поддерживается постоянной и равной T . Затем перемещением перегородки b заставим газ 1 квазистатически расширяться от первоначального объема V_1 до конечного объема V . При таком расширении газ 1 совершает работу, и для поддержания температуры постоянной к нему надо подводить тепло. Приращение энтропии газа 1 найдется по формуле (40.7). Поскольку температура остается постоянной, оно равно

$$\Delta_1 S = \nu_1 R \ln \frac{V}{V_1},$$

где ν_1 — число молей первого газа. Состояние газа 2 при этом меняться не будет. Теперь будем таким же образом перемещать полупроницаемую перегородку a , чтобы газ 2 квазистатически заполнил весь

*) Для водорода наилучшим известным приближением к идеальной полупроницаемой перегородке является горячая палладиевая фольга, пропускающая этот газ.

объем сосуда. Состояние газа 1 при этом не изменится, а энтропия газа 2 получит приращение

$$\Delta_2 S = \nu_2 R \ln \frac{V}{V_2},$$

где ν_2 — число молей газа 2, а V_2 — его начальный объем. В результате система придет в то же конечное состояние, что и в описанном выше реальном процессе смешения. Приращение энтропии всей системы равно

$$\Delta S = R \left(\nu_1 \ln \frac{V}{V_1} + \nu_2 \ln \frac{V}{V_2} \right). \quad (43.1)$$

Оно положительно, так как $V_1 < V$ и $V_2 < V$. Энтропия возросла. Это доказывает, что самопроизвольный процесс смешения газов в адиабатической оболочке, описанный в начале этого параграфа, действительно необратим.

2. Формула (43.1) приводит к парадоксальному выводу, называемому *парадоксом Гиббса* (1839—1903). Допустим, что газы 1 и 2 тождественны. Тогда по формуле (43.1) возрастание энтропии ΔS по-прежнему остается. Например, если перегородка делит один и тот же газ в количестве ν молей на две равные части, то $\nu_1 = \nu_2 = \frac{1}{2}\nu$, $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$, и формула (43.1) дает

$$\Delta S = \nu R \ln 2.$$

Однако, конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального. Энтропия возросла, а состояние системы не изменилось. В этом и состоит парадокс Гиббса.

Для понимания парадокса Гиббса существенно заметить, что формула (43.1) доказана нами только для случая, когда смешивающиеся газы 1 и 2 *существенно различны*. Для тождественных газов наши рассуждения не применимы. Перегородки, проницаемые или непроницаемые для газа 1, останутся таковыми же и для газа 2, тождественного с ним. Принципиально невозможно перемешать тождественные газы квазистатическим способом, описанным выше.

Для тождественных газов $\Delta S = 0$, и формула (43.1) неприменима. Но этой формулой можно пользоваться всегда, когда атомы или молекулы смешивающихся газов различны, хотя бы это различие и было сколь угодно малым. Теоретически допустим предельный переход, в котором свойства атомов одного газа неограниченно приближаются к свойствам атомов другого газа. Возрастание энтропии должно было бы сохраниться и при таком предельном переходе. Эйнштейн (1879—1955) видел в этом определенную трудность, свойственную классическому описанию явлений природы. Такой трудности не существует в квантовой физике, где состояния физических систем — дискретны. В частности, число различных типов атомов конечно, а потому нельзя выполнить такой предельный переход, в котором бы свойства одного атома непрерывно переходили в свойства другого.

§ 44. Различные понимания второго начала термодинамики

Термин «второе начало термодинамики» употребляется в физике уже более ста лет. Однако до сих пор разные авторы вкладывают в него различное содержание. Хотя этот вопрос и чисто терминологический, имеет смысл коротко остановиться на нем.

Наиболее логично поступают те авторы, которые понимают под вторым началом основной постулат: постулат Томсона — Планка, постулат Клаузиуса или эквивалентные им утверждения.

Другие авторы сводят содержание второго начала термодинамики к двум положениям, являющимся следствиями основного постулата: 1) существованию энтропии S как функции состояния системы; 2) принципу возрастания энтропии. Эти два положения, как впервые отметила Т. А. Афанасьева-Эренфест (1876—1964), логически независимы друг от друга. В самом деле, существование функции S совершенно не зависит от необратимости естественных процессов, отраженной в формулировке основного постулата. Это видно уже из того, что в основу доказательства существования энтропии S можно было бы положить прямо противоположный постулат, например, такой: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы нагревание теплового резервуара за счет механической работы». Доказательство же возрастания энтропии существенно опирается именно на основной постулат, а не на обратное ему утверждение. Если бы было справедливо обратное утверждение, то энтропия адиабатически изолированной системы не возрастала бы, а убывала.

Наконец, многие авторы по примеру Афанасьевой-Эренфест понимают под вторым началом термодинамики только одно следствие основного постулата, а именно существование энтропии как функции состояния системы. Основанием для такого понимания может служить замечание, что все соотношения, имеющие характер равенств, выводимые из второго начала термодинамики, используют лишь одно свойство энтропии — ее бесконечно малое приращение является полным дифференциалом.

§ 45. Термодинамические функции

1. Наряду с энтропией можно пользоваться множеством других, связанных с ней функций состояния. Рассмотрим главнейшие из них.

Если процесс — квазистатический, то $\delta Q = TdS$. Для такого процесса уравнение первого начала

$$\delta Q = dU + P dV \quad (45.1)$$

можно переписать в виде

$$dU = T dS - P dV. \quad (45.2)$$

Если ввести энтальпию $I = U + PV$, то можно исключить U и получить

$$dI = T dS + V dP. \quad (45.3)$$

Так как $TdS = \delta Q$, то при постоянном давлении $dI = \delta Q$. Отсюда видно, что энтальпия есть такая функция состояния, приращение которой в квазистатическом процессе при постоянном давлении дает количество тепла Q , полученное системой. По этой причине