ГЛАВА IX

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 35. Обратимые и необратимые процессы

В § 15, рассматривая молекулярное движение, мы подчеркивали отличия последнего от чисто механического движения тела как целого. Эти отличия приводят, в частности, к тому, что тепловые процессы в противоположность механическим (при отсутствии трения, приводящего к выделению тепла) могут быть необратимыми. Рассмотрим сейчас этот вопрос несколько подробнее.

Чисто механические процессы всегда обратимы. Рассмотрим движение материальной точки по наклонной плоскости под действием силы тяжести (рис. 2.54). В положении A материальная точка имела скорость $\mathbf{v}_A$, а опустившись в положение $Б$ (разность высот точек A и $Б$ равна h), она приобретает скорость $\mathbf{v}_Б$ (рис. 2.54, *а*). Величина $v_Б$ может быть найдена из закона сохранения энергии:

$$\frac{mv_Б^2}{2}=\frac{mv_A^2}{2}+mgh. \qquad (35.1)$$

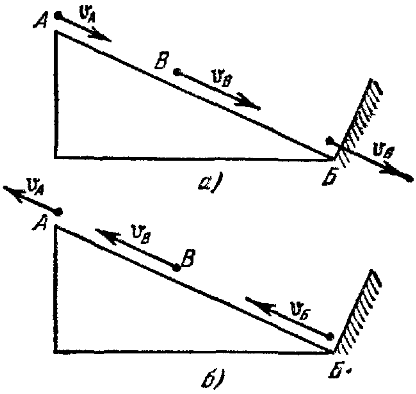

Рис. 2.54.

Установим в точке $Б$ абсолютно упругую плоскую стенку (рис. 2.54, *б*). Ударившись об эту стенку, материальная точка изменит свою скорость на обратную и со скоростью $-\mathbf{v}_Б$ начнет подниматься обратно. Применяя вновь закон сохранения энергии (35.1), мы найдем, что в положении A материальная точка будет двигаться со скоростью $-\mathbf{v}_A$, равной по величине и обратной по направлению своему первоначальному значению $\mathbf{v}_A$ в той же точке. Аналогичное обращение направления скорости будет и в любой промежуточной точке B. При возвращении материальной точки в исходное положение ее потенциальная энергия принимает первоначальное значение mgh и, следовательно, во всей системе не происходит никаких изменений, кроме изменения знака скоростей. Любое чисто механическое движение больших и малых тел как с малыми, так и с большими скоростями всегда вполне обратимо. Это можно доказать в общем виде и совершенно строго, исходя из уравнений движения механики.

При наличии теплового движения наблюдаются, как правило, процессы необратимые.

Когда пуля в результате трения о воздух теряет скорость, т е. происходит превращение механической энергии в тепло (пуля и воздух нагреваются), нельзя «повернуть» процесс, так, чтобы рассеянное тепло превратилось опять в энергию механического движения пули.

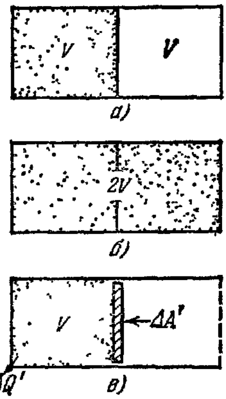

Рис 2 55.

Кинетическая энергия движения пули как целого будет в результате столкновений молекул воздуха с пулей переходить в добавочную энергию хаотического движения молекул воздуха и пули. Рассмотренным выше механизмом теплопроводности эта энергия постепенно распределится между все бо́льшим числом молекул. Обратный переход энергии невозможен, т. е. процесс необратим.

Говоря о необратимости того или иного процесса, мы не имеем в виду его «непосредственную» необратимость. Вопрос ставится шире: *нельзя ли с помощью каких-либо процессов или механизмов добиться того, чтобы участвовавшие в них тела можно было вернуть в исходное состояние без того, чтобы в природе возникли какие-либо другие изменения*? Для выяснения этого вопроса рассмотрим два важнейших типа необратимых процессов: расширение газа в пустоту и теплообмен между двумя телами.

1. Возьмем сосуд, разделенный перегородкой, в одной половине которого заключен идеальный газ, а в другой половине создан абсолютный вакуум (рис. 2.55, *а*). Пусть в некоторый момент перегородка удалена или прорвана, и газ расширяется в пустоту. Благодаря хаотическому движению молекул газ через некоторое время займет весь объем $2V$ и заполнит его равномерно (рис. 2.55, *б*).

В процессе расширения в пустоту к газу не подводилось тепла ($\Delta Q = 0$) и он не совершал никакой внешней работы ($\Delta A = 0$). Из первого начала термодинамики (31.3) тогда следует, что

$$\Delta U = 0,$$

т. е. внутренняя энергия газа осталась неизменной ($U = \text{const}$). Поскольку энергия идеального газа зависит только от его температуры, то в результате расширения в пустоту температура газа не изменится ($T = \text{const}$). Так как объем газа увеличился вдвое, то при этом окончательное давление по уравнению Менделеева — Клапейрона упадет вдвое; в самом деле,

$$RT = pV = p' \cdot 2V,$$

откуда $p' = p/2$.

Рассмотренный процесс непосредственно необратим. Можно ждать сколь угодно долгое время и практически никогда не дождаться, чтобы все молекулы газа сами собой собрались в одной половине сосуда. Попробуем тогда вернуть газ в исходное состояние, передвигая одну из стенок сосуда как поршень (рис. 2.55, *в*). При этом газ будет оказывать сопротивление движению поршня и для его сжатия придется совершить работу $\Delta A'$ и тем самым уменьшить энергию механических движений окружающих тел на $\Delta A'$. Поскольку при сжатии газ нагревается, то, чтобы сохранить его первоначальную температуру, придется отвести от него некоторое количество теплоты $\Delta Q' = \Delta A'$, т. е. увеличить энергию теплового движения каких-то других (или тех же самых) окружающих тел

Рис. 2.56.

Таким образом, когда мы вернем газ, расширившийся в пустоту, в исходное состояние, некоторое количество энергии механических движений окружающих тел перейдет в энергию теплового движения других (или тех же самых) внешних тел. Следовательно, процесс расширения газа в пустоту необратим. *При возвращении газа с помощью каких-либо машин или механизмов в исходное состояние, в окружающих телах обязательно останутся какие-то изменения, связанные с превращением некоторого количества механической энергии в тепловую.*

2. Приведем в соприкосновение два тела с различной температурой (рис. 2.56). Тело с более высокой температурой T_1 назовем **нагревателем**, а тело с более низкой температурой T_2 — **холодильником**. Вследствие теплопроводности от нагревателя к холодильнику перейдет некоторое количество теплоты Q.

Этот процесс также необратим. Тепло всегда переходит от более горячего тела к более холодному, и никогда вследствие теплопроводности не осуществляется обратный процесс — самопроизвольный переход тепла от холодного тела к горячему.

Чтобы вернуть холодильник и нагреватель в исходное состояние, используем в качестве машины некоторое количество газа, заключенного в сосуд с поршнем, и проведем с ним замкнутый цикл, аналогичный циклу, изображенному на рис. 2.53, но только в обратном направлении *14321* (рис. 2.57).

При расширении газа, производящего внешнюю работу, его температура понизится. При температуре газа T, меньшей температуры холодильника T_2 ($T < T_2$), можно будет отвести из холодильника и вернуть газу количество теплоты Q, ранее переданное газом холодильнику. Чтобы это тепло вернуть в нагреватель, газ надо предварительно сжать. В результате работы, совершенной при этом внешними силами, газ нагреется. Когда температура газа T превысит T_1 ($T > T_1$), можно будет передать нагревателю ранее взятое у него количество теплоты. *Однако, если мы захотим, чтобы рабочее тело — газ — в конце концов вернулось в исходное состояние, мы должны будем передавать нагревателю больше тепла, чем у него было отнято.* Действительно, если количество теплоты, перешедшее от холодильника к газу, равно Q, а работа внешних сил за весь цикл равна A', то количество теплоты $Q + Q'$, переданное нагревателю, будет равно

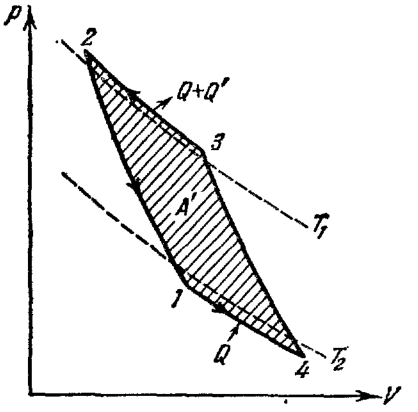

Рис. 2.57.

$$Q+Q'=Q+A'.$$

(Напомним, что работа A' измеряется величиной площади цикла.)

Чтобы нагреватель вернулся в исходное состояние, он должен передать окружающим телам излишек полученного тепла.

Таким образом, возвращая нагреватель, холодильник и газ в исходное состояние, мы обнаружим, что и в этом случае в окружающей природе произошли изменения (как и в примере 1). Следовательно, процесс теплообмена между телами с различной температурой необратим.

Следует еще указать, что изображенный на рис. 2.57 обратный цикл широко применяется в холодильной технике. Совершая непрерывно механическую работу A' и превращая ее в тепло Q', отдаваемое окружающей среде (являющейся нагревателем), можно благодаря этому отнимать у холодильного шкафа значительное количество теплоты Q и отдавать его той же окружающей среде, т. е. охлаждать сам шкаф *).

*) В новых полупроводниковых холодильниках процесс идет за счет превращения в тепло некоторого количества электрической энергии тока, протекающего в полупроводниковой цепи, что в принципе вполне эквивалентно рассмотренному. Подробнее о полупроводниках см. в томе II.

Не следует, однако, думать, что любой тепловой процесс в принципе необратим. Приведем два важнейших примера принципиально обратимых процессов.

3. Адиабатическое сжатие (или расширение). Как мы видели в § 34, при адиабатическом процессе нет необратимого теплообмена с окружающей средой ($\Delta Q = 0$) и

$$\Delta A = -\Delta U.$$

При адиабатическом расширении газ толкает поршень, увеличивая энергию его механического поступательного движения за счет уменьшения своей внутренней энергии (т. е. охлаждения). При адиабатическом сжатии поршень, сдавливая газ, сам тормозится и его механическая энергия переходит обратно во внутреннюю энергию газа. Таким образом, произведя адиабатическое расширение, а затем адиабатическое сжатие, можно вернуть газ полностью в исходное состояние без того, чтобы в окружающей природе произошли бы какие-нибудь изменения.

4. Изотермическое расширение (сжатие). Как мы видели в § 34, при изотермическом расширении идеального газа его энергия остается постоянной ($\Delta U = 0$) и работа совершается за счет теплообмена с окружающей средой:

$$\Delta A = \Delta Q.$$

Как указывалось в примере 2, теплообмен между двумя телами с различной температурой является необратимым процессом. Если же сделать разность температур ΔT между расширяющимся газом и резервуаром, из которого черпается тепло, бесконечно малой, то теплообмен будет идти сколь угодно медленно. В пределе бесконечно медленного процесса разность температур обратится в нуль: температура расширяющегося газа будет все время совпадать с температурой резервуара.

Но при отсутствии разности температур в каждый момент времени всю систему можно считать находящейся в состоянии т е п л о в о г о р а в н о в е с и я. В пределе бесконечно медленный процесс как бы превращается в бесконечную последовательность равновесных состояний.

Процесс, текущий бесконечно медленно и представляющий собой последовательность равновесных состояний, называется к в а з и с т а т и ч е с к и м.

Существенно, что в силу отсутствия разности температур в системе любые «соседние» состояния квазистатического процесса могут чередоваться в любом порядке. Например, расширение может быть приостановлено и заменено сжатием, и вся последовательность состояний повторится, но в обратном порядке. *Квазистатические процессы обратимы.*

Из приведенных примеров механических и тепловых процессов видно, что в природе, кроме обратимых явлений, имеют место и явления необратимые, протекающие лишь в одном направлении. Опыт показывает, что *реальные тепловые процессы всегда необратимы.* Очевидно, что должны существовать и общие закономерности, указывающие *направленность* этих процессов. Эти закономерности должны быть связаны с качественными особенностями теплового движения молекул, рассмотренными в предыдущих главах. Необходимо, следовательно, ввести соответствующую количественную характеристику этих особенностей, которая смогла бы указывать направленность процессов. Такой количественной характеристикой является величина, называемая энтропией, к рассмотрению которой мы и переходим.

§ 36. Энтропия

Качественным отличием теплового движения молекул от других форм движения является его хаотичность, беспорядочность. Для характеристики теплового движения следует поэтому ввести количественную меру степени молекулярного беспорядка.

В § 16, рассматривая распределение молекул по объему, мы выяснили, что различные макроскопические состояния газа имеют разную вероятность. Из состояний газа, изображенных на рис. 2.1, первое и второе, когда все молекулы соберутся в одной части сосуда (рис. 2.1, *а*, *б*), осуществляются каждое лишь одним-единственным способом (все молекулы в одной части) и поэтому настолько маловероятны, что практически не осуществляются вовсе. Состояние же, соответствующее равномерному распределению молекул по всему объему (рис. 2.1, *в*), осуществляется огромным числом способов (число перестановок молекул обеих частей сосуда) и является наиболее вероятным.

Вообще, данное макроскопическое состояние газа с определенными средними значениями параметров представляет собой непрерывную смену близких микроскопических состояний, отличающихся друг от друга распределением одних и тех же молекул в разных частях объема и распределением энергии между различными молекулами. Число W этих непрерывно сменяющих друг друга микросостояний и характеризует степень беспорядочности макроскопического состояния всей системы. Как указывалось в § 16, величина W в статистической физике носит название термодинамической вероятности данного макросостояния.

Однако характеризовать степень беспорядочности молекулярного движения с помощью величины W неудобно. Действительно, рассмотрим систему, состоящую из нескольких независимых частей. Пусть вероятность состояния первой части равна W_1, второй W_2