

Из приведенных примеров механических и тепловых процессов видно, что в природе, кроме обратимых явлений, имеют место и явления *н е о б р а т и м ы е*, 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 *э н т р о п и е й*, 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 сменяющихся 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  $W_2$

и т. д., и последней  $W_n$ . Вероятность состояния всей системы  $W$ , согласно правилу умножения вероятностей (см. Приложение I, стр. 328), будет равна

$$W = W_1 W_2 \dots W_n. \quad (36.1)$$

Гораздо удобнее, если величина, характеризующая систему, будет не произведением, как (36.1), но суммой величин, характеризующих разные части системы. Именно с такими величинами мы имели дело в механике: количество движения системы равно сумме количеств движений частиц, образующих систему; энергия системы равна сумме энергий ее (невзаимодействующих) частей; потенциальная энергия системы есть сумма энергий взаимодействия всех пар частиц, входящих в систему, плюс сумма их энергий во внешнем поле, и т. д. Как предложил впервые Больцман, в качестве функции, характеризующей меру беспорядочности теплового движения, следует взять величину  $S$ , пропорциональную логарифму вероятности  $W$ . Так как

$$\ln W = \ln (W_1 W_2 \dots W_n) = \ln W_1 + \ln W_2 + \dots + \ln W_n, \quad (36.2)$$

то функция

$$S = k \ln W = k \ln W_1 + k \ln W_2 + \dots + k \ln W_n \quad (36.3)$$

будет удовлетворять поставленному выше требованию:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n. \quad (36.4)$$

Выберем множитель  $k$  равным постоянной Больцмана (смысл такого выбора этого, вообще говоря, произвольного множителя пояснен в примечании на стр. 177). Величина  $S$  называется э н т р о п и е й рассматриваемой системы и зависит от значений макроскопических параметров ( $V, p, T, \dots$ ), определяющих состояние системы. Следовательно, энтропия  $S$  является однозначной функцией состояния системы.

Кроме отмеченного уже преимущества энтропии  $S$  перед вероятностью  $W$ , состоящего в том, что энтропия системы  $S$  равна сумме энтропий  $S_i$  входящих в систему частей (в то время как  $W$  есть произведение  $W_i$ ), отметим еще одно.

Если движение системы абсолютно упорядоченно, например, все молекулы тела движутся с одной и той же угловой скоростью  $\omega$  вокруг оси вращения (рис. 2.58), то такое состояние осуществляется одним-единственным способом, и его термодинамическая вероятность  $W_{\text{упор}} = 1$ . Согласно (36.1) тогда

$$S_{\text{упор}} = k \ln 1 = 0, \quad (36.5)$$

т. е. энтропия абсолютно упорядоченного движения равна нулю. Отсюда следует вывод, что энтропия механических движений, которые всегда упорядоченны, равна нулю:

$$S_{\text{мех}} = 0. \quad (36.6)$$

Используя введенное определение (36.3) энтропии как меры степени беспорядочности молекулярных движений, проанализируем теперь, как меняется  $S$  при рассмотренных в предыдущем параграфе необратимых и обратимых процессах.

1. При расширении газа в пустоту (рис. 2.55) средняя энергия молекул и их распределение по скоростям не меняются. В противоположность этому, распределение молекул в пространстве изменяется. При увеличении объема молекулы газа приобретают возможность попадать в области пространства, ранее им недоступные.

Благодаря этому возрастает число различных возможных микросостояний, и степень беспорядка увеличивается.

Число таких возможных микросостояний для одиночной молекулы прямо пропорционально предоставленному объему сосуда  $V$ . Для идеального газа, содержащего в этом объеме  $N$  молекул,

$$W \sim \underbrace{V \cdot V \cdot V \dots V}_{N \text{ раз}} = V^N, \quad (36.7)$$

и, следовательно,

$$S = kN \ln V + \text{const.} \quad (36.8)$$

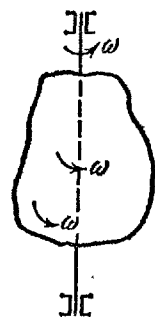


Рис. 2.58.

При расширении газа в пустоту и увеличении его объема (при постоянной внутренней энергии, а следовательно, и температуре) от  $V$  до  $2V$  энтропия газа возрастает на величину

$$\Delta S = kN \ln 2V - kN \ln V = kN \ln 2 > 0. \quad (36.9)$$

Для киломоля газа

$$\Delta S = kN_0 \ln 2 = 0,693R \approx 5,75 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}. \quad (36.9a)$$

Величина  $\Delta S$  представляет собой количественную меру увеличения степени хаотичности молекулярных движений в данном процессе.

Обратный процесс, когда все молекулы газа собираются в одной половине предоставленного им объема, сам собой не осуществляется. Если бы такой процесс имел место, то это значило бы, что степень беспорядка в газе и его энтропия могут самопроизвольно *уменьшаться*, и газ, находившийся в более вероятном состоянии, самопроизвольно перешел бы в состояние, во много раз менее вероятное.

2. При данной температуре внутренняя энергия тела известным образом распределяется между его молекулами, и тело обладает определенной энтропией  $S$ . При сообщении телу некоторого количества теплоты  $\Delta Q$  интенсивность и энергия теплового движения возрастают и становятся возможными новые микросостояния с большими значениями энергии отдельных молекул. Увеличение числа

возможных состояний  $W$  согласно (36.1) приводит к возрастанию энтропии тела на некоторую величину  $\Delta S$ .

В случае расширения газа в пустоту объем его увеличивается от  $V_1$  до  $V_2$  и энтропия возрастает при этом согласно (36.8) на  $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ . В то же время, если такое же расширение газа осуществить в результате обратимого (изотермического) процесса, то газу будет передано при этом количество теплоты  $\Delta Q_{\text{обр}} = \Delta A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$  [см. формулу (34.16)]. Сравнивая выражения для  $\Delta S$  и  $\Delta Q_{\text{обр}}$ , получим:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (36.10)$$

т. е. *возрастание энтропии тела численно равно \*) количеству теплоты, сообщенному телу в квазистатическом (т. е. обратимом) процессе, деленному на абсолютную температуру тела.* Статистический анализ показывает, что изменение энтропии связано с количеством сообщенного телу тепла соотношением (36.10) при любых процессах, если только в самой системе не происходит необратимых изменений.

С помощью (36.10) легко вычислить изменение энтропии при теплообмене. Подчеркнем при этом еще раз то важное обстоятельство, что в (36.10) *стоит не то  $\Delta Q$ , которое проявляется в реальном процессе, но  $\Delta Q_{\text{обр}}$  — величина, которая имела бы место, если бы процесс шел квазистатически, обратимо.*

Определение энтропии согласно (36.10) было дано впервые Клаузиусом, однако физический смысл этой величины стал вполне понятен лишь после того, как Больцман связал эту величину со статистической вероятностью состояния.

Если теплообмен между двумя телами происходит обратимо, то это значит, что температуры этих тел одинаковы. Вероятность состояния всей системы в целом при обратимом процессе не меняется, а значит, и энтропия должна остаться постоянной. Действительно,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

Если тело 1 теряет количество теплоты  $\Delta Q$ , а тело 2 его приобретает, то при одинаковой температуре обоих тел  $T$

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1 &= \frac{-\Delta Q}{T}, \\ \Delta S_2 &= \frac{+\Delta Q}{T}, \end{aligned} \right\} \quad (36.11)$$

\*) Если бы в формуле (36.3) вместо постоянной Больцмана был выбран другой множитель пропорциональности, то равенство (36.10) пришлось бы заменять менее удобным соотношением пропорциональности.

так что

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0. \quad (36.12)$$

Если температура тел различна и  $T_1 > T_2$ , то рассматривая изменения состояния обоих тел так, как если бы они происходили квазистатически, имеем:

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1 &= \frac{-\Delta Q}{T_1}, \\ \Delta S_2 &= \frac{+\Delta Q}{T_2} \end{aligned} \right\} \quad (36.13)$$

и

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q}{T_2} = \Delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0, \quad (36.14)$$

так как  $1/T_2 > 1/T_1$ . Таким образом, необратимый процесс, протекающий так, что вероятность состояния возрастает, действительно сопровождается возрастанием энтропии.

Убыль энтропии при переходе остывающего тела 1 к более упорядоченному состоянию перекрывается увеличением энтропии тела 2, так что в целом энтропия возрастает. Следовательно, процесс теплообмена идет сам по себе в таком направлении, при котором степень беспорядка молекулярного движения возрастает, а значит, увеличивается энтропия, и окончательное состояние оказывается более вероятным, чем начальное.

Обратный процесс передачи тепла от более холодного тела к более горячему был бы связан с уменьшением степени беспорядка молекулярного движения и энтропии, а потому самопроизвольно в природе происходить не может (пределы применимости этого положения будут обсуждены в § 37).

Вычисляя изменение энтропии при переходе из одного состояния в другое, мы должны «совершать» переход квазистатически, обратимо, и полученный результат будет верен, каким бы путем ни произошел переход.

Чтобы проиллюстрировать это обстоятельство, вернемся к рассмотренному выше процессу расширения газа в пустоту (рис. 2.55). При этом теплообмен не имел места, следовательно,  $\Delta Q = 0$ , а значит, и  $\frac{\Delta Q}{T} = 0$ . В действительности же, как было выяснено выше, степень беспорядка молекулярного движения при расширении в пустоту возрастает, так что возрастает и энтропия. Чтобы определить величину ее возрастания, необходимо перевести газ из начального состояния ( $p_1, V_1, T_1$ ) в конечное ( $p_2 = 1/2 p_1, V_2 = 2V_1, T_2 = T_1$ ) с помощью *обратимого* процесса. Это можно сделать поразному, так как *энтропия есть функция состояния* и не зависит от пути перехода в это состояние.

Поступим, например, так. Будем бесконечно медленно, т. е. квазистатически, обратимо расширять газ без теплообмена (адиа-

батически). При этом  $\Delta Q_{\text{обр}} = 0$  и следовательно, изменение его энтропии  $\Delta S = \Delta Q_{\text{обр}}/T = 0$ , т. е. энтропия остается постоянной. Но при таком расширении газ производит работу за счет своей внутренней энергии, и температура его падает. Приведя газ к объему  $2V_1$ , мы получим систему с той же энтропией, но более низкой температурой.

Это значит, что увеличение хаотичности распределения молекул в пространстве за счет возрастания объема, занимаемого газом, в точности компенсируется уменьшением хаотичности в распределении молекул по скоростям при уменьшении температуры (см. стр. 176, 177).

Чтобы привести газ к нужному состоянию, следует теперь его нагреть. Но при нагревании газа энтропия его возрастает. Следовательно, энтропия конечного состояния ( $p_2 = 1/2 p_1$ ,  $V_2 = 2V_1$ ,  $T_2 = T_1$ ) больше энтропии начального состояния ( $p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$ ). Полученный (качественно) результат совпадает с выводом, к которому мы пришли выше. Точный расчет привел бы к тем же [формула (36.9)] количественным выводам.

Аналогичный результат мы получили бы для любых реальных процессов, происходящих с теплообменом или без теплообмена. Любой реальный процесс всегда направлен так, что вероятность состояния, а значит, и энтропия возрастают.

3. При адиабатическом расширении газа, как мы указали выше, его энтропия не меняется. Но газ совершает работу, и, кроме изменения состояния газа, меняется и состояние окружающих тел. Это изменение состоит в увеличении энергии их механических движений. Однако из определения энтропии следует, что энтропия механического движения, независимо от его интенсивности, равна нулю [согласно (36.6)], и энтропия окружающих тел в рассматриваемом процессе меняться не будет.

Таким образом, при адиабатическом расширении или сжатии тела его энтропия и энтропия окружающих тел остаются неизменными. *При адиабатическом процессе суммарная степень беспорядка молекулярных движений всех тел остается неизменной*, и этот процесс является обратимым.

4. В процессе изотермического расширения принимают участие три тела: резервуар, из которого черпается тепло, сам расширяющийся газ и поршень, приобретающий кинетическую энергию. Чтобы этот процесс был обратимым, необходимо отличие температур резервуара и газа на бесконечно малую величину, т. е. практическое их равенство

$$T_{\text{рез}} = T_{\text{газ}} = T.$$

Изменение энтропии системы  $\Delta S$  в этом процессе складывается из изменения энтропии резервуара, изменения энтропии газа и из энтропии возникшего механического движения поршня. Обозначая

переданное резервуаром газу тепло через  $Q$ , мы можем написать:

$$\Delta S = \frac{-Q}{T_{\text{рез}}} + \frac{+Q}{T_{\text{газ}}} + S_{\text{вех}} = -\frac{Q}{T} + \frac{Q}{T} + 0 = 0. \quad (36.15)$$

Насколько уменьшается энтропия резервуара, от которого отнимается тепло, ровно настолько возрастает энтропия расширившегося газа за счет увеличения его объема.

*Изменение энтропии системы при обратимом изотермическом расширении равно нулю, так как степень беспорядка молекулярного движения при этом не меняется.*

### § 37. Второе начало термодинамики

Основываясь на рассмотренных в предыдущем параграфе примерах, можно теперь сформулировать общую закономерность, определяющую направление тепловых процессов.

Как мы видели, обратимыми являются те тепловые процессы, при которых степень беспорядочности молекулярных движений *во всей системе участвующих в процессе тел* не увеличивается и энтропия системы остается постоянной. Необратимые же процессы идут сами собой в таком направлении, что степень хаотичности молекулярных движений увеличивается и энтропия всей системы возрастает. Поскольку энтропия пропорциональна логарифму вероятности состояния системы, то мы можем сформулировать общий закон, носящий название **второго начала термодинамики**:

*При всех процессах, происходящих в макроскопической системе, система не может самопроизвольно переходить из более вероятного состояния в менее вероятное. Конечное состояние системы всегда будет или более вероятным, чем начальное, или, по крайней мере, будет иметь ту же вероятность  $W$  и энтропию  $S$ .* Используя введенное выше определение энтропии, можно дать краткую математическую запись второго начала:

$$\boxed{\Delta S \geq 0.} \quad (37.1)$$

*При всех процессах, происходящих в макроскопической системе, энтропия системы возрастает (необратимые процессы) или, в крайнем случае, остается неизменной (обратимые процессы).*

Мы отмечали уже выше, что понятие энтропии (означающее «способность к превращению») было введено впервые Клаузиусом чисто феноменологически (т. е. чисто описательно, не входя в рассмотрение физического механизма явлений) как величины, дифференциал которой  $dS$  равен согласно (36.10) пределу  $\Delta Q_{\text{обр}}/T$ .