переданное резервуаром газу тепло через Q, мы можем написать:

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

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:

$$\boxed{\Delta S \geqslant 0.} \qquad (37.1)$$

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 $\Delta Q_{\text{обр}}/T$.

Клаузиусу принадлежит также простая формулировка второго начала:

Теплота никогда не может переходить сама собой от тел с более низкой температурой к телам с более высокой температурой.

Томсон и Планк формулируют второе начало следующим образом:

В природе невозможен процесс, полный эффект которого состоял бы только в охлаждении теплового резервуара и в эквивалентном подъеме груза *).

Заметим, что обе формулировки не следует понимать в узком смысле — речь идет не о невозможности непосредственного процесса, но о невозможности реализовать его с помощью любых приспособлений, когда в результате процесса в природе не произошло бы никаких других изменений, связанных с увеличением энтропии других систем.

Имеющиеся вокруг нас тепловые резервуары содержат огромные количества внутренней энергии. Трудно оценить запас внутренней энергии тепловой воды океана. Можно, например, подсчитать, что океанский корабль с двигателем мощностью 100 000 кВт мог бы полностью обеспечить работу своей машины за счет охлаждения морской воды на 15° (от 20 до 5 °C), охлаждая 1 м^3 воды в течение 6 с, т. е. всего 10 м^3 морской воды в минуту. К сожалению, этот процесс термодинамически невозможен, и, плывя по такому, в буквальном смысле слова, океану энергии, корабль вынужден сжигать уголь или нефть.

Машина, которая работала бы за счет внутренней энергии одного теплового резервуара, получила название «перпетуум мобиле» (т. е. вечного двигателя) второго рода.

В отличие от «перпетуум мобиле» первого рода — двигателя, производящего энергию «из ничего», невозможность которого следует из закона сохранения энергии, двигатель второго рода работал бы без нарушения закона сохранения энергии. Однако его работа была бы нарушением второго начала термодинамики.

Таким образом, второе начало термодинамики, в виде положения Томсона — Планка, может быть сформулировано коротко так:

Перпетуум мобиле второго рода невозможен.

Вернемся теперь ко второму закону в его количественной формулировке с помощью энтропии. Справедливость соотношения (37.1) была проиллюстрирована нами на ряде конкретных примеров в § 35. В общем виде это неравенство было доказано Л. Больцманом методами статистической физики. Более подробный анализ вывода Больцмана, на котором мы здесь не имеем возможности останавливаться, позволяет выяснить границы применимости второго начала термодинамики.

*) То есть в эквивалентной механической работе.

1. Вывод Больцмана основан на применении методов статистической физики и теории вероятностей. Поэтому и окончательный результат носит *вероятностный* характер. Неравенство (37.1) следует, строго говоря, формулировать так:

Наиболее вероятным изменением энтропии системы является ее возрастание.

Как и все другие выводы статистической физики, второе начало термодинамики справедливо с точностью до флуктуаций, о которых мы упоминали в § 16. Флуктуации плотности и давления — это процессы, при которых вероятность состояния и его энтропия могут убывать.

В отличие от таких законов природы, как закон сохранения количества движения или энергии (в применении к тепловым процессам — первое начало термодинамики), второе начало термодинамики не является столь же непременным законом. С точки зрения кинетической теории увеличение энтропии есть лишь *наиболее вероятный, но отнюдь не обязательный* путь развития системы. Это — статистический закон, отклонения от которого вполне возможны.

Самопроизвольное уменьшение энтропии макроскопической системы не невозможно, но весьма маловероятно. Чем бо́льшую совокупность частиц содержит данная система, тем менее вероятны отклонения от статистических закономерностей.

В случае же систем, состоящих из небольшого числа частиц или малых частей большой системы, вероятности отклонений наблюдаемых величин от средних становятся не слишком малыми и процессы, связанные с убыванием энтропии, уже могут наблюдаться.

Так, например, в результате броуновского движения пылинка может подняться на значительную высоту. Работа, необходимая для ее подъема, черпается из запаса кинетической энергии хаотического движения молекул. Следовательно, газ, в котором поднимается пылинка, в результате ее подъема остывает, и его энтропия уменьшается. Однако, если бы строитель стал ждать, пока благодаря случайным флуктуациям движений молекул воздуха кирпич, лежащий на земле, сам собой поднялся на высоту второго этажа за счет охлаждения окружающего воздуха, ему пришлось бы прождать время, неизмеримо большее продолжительности существования Солнечной системы.

2. Реальная макроскопическая система всегда соприкасается с окружающими телами (например, газ — со стенками сосуда) и взаимодействует с ними. В этом взаимодействии в каждый данный момент времени принимает участие лишь относительно небольшая доля частиц, составляющих систему, а именно те частицы, которые находятся у границы с окружающими телами. Поэтому энергия взаимодействия пограничных молекул $E_{вз}$ в каждый данный момент времени ничтожно мала по сравнению с внутренней энергией си-

стемы U, которая пропорциональна общему числу всех частиц, составляющих систему:

$$E_{вз} \ll U. \tag{37.2}$$

Системы, для которых выполняется соотношение (37.2), называются **почти изолированными**. В каждый данный момент и за сравнительно короткие промежутки времени можно практически пренебречь энергией связи такой системы с окружающей средой $E_{вз}$ и рассматривать систему как изолированную.

Однако, несмотря на малую относительную величину $E_{вз}$, за длительный промежуток времени слабое, но непрерывное взаимодействие с окружающей средой может привести к существенным изменениям состояния системы. Так, если впустить холодный разреженный газ в горячий сосуд, температура стенок которого поддерживается постоянной, то в каждый данный момент будет возрастать средняя кинетическая энергия лишь тех молекул газа, которые непосредственно ударяются о стенки сосуда, и энергия всего газа в целом будет оставаться практически неизменной. Но с течением времени это относительно слабое, но непрерывное взаимодействие газа со стенками сосуда полностью изменит состояние газа, и последний примет температуру стенок.

Таким образом, конечное состояние почти изолированной системы будет зависеть от состояния окружающей среды — резервуара, в который помещена система. Состояние резервуара будет определять установившееся равновесное состояние системы и все ее статистические закономерности.

3. Бессмысленно также применять законы статистической физики и, в частности, второе начало (37.1) к такой вообще незамкнутой системе, как вся вселенная в целом, — системе, которая безгранична и безгранично развивается.

Такую незакономерную попытку в 1867 г. сделал Клаузиус. Применяя второе начало термодинамики ко всей вселенной, он пришел к выводу, что рано или поздно ее энтропия должна достигнуть своего максимума. Это значит, что со временем все формы движения (механического, электрического, светового) должны перейти в тепловую форму хаотического молекулярного движения и температуры всех тел во вселенной должны сравняться. Исчезнет качественное различие всех форм движения материи, энергия этого движения качественно деградирует и не сможет переходить в другие формы, соответствующие меньшей энтропии. Все процессы при этом прекратятся, и наступит так называемая «тепловая смерть вселенной».

Идеалистическую концепцию Клаузиуса резко критиковал Энгельс в «Диалектике природы». Дальнейшее развитие статистической физики подтвердило, что проблема тепловой смерти мира является чисто надуманной.

Резюмируя, следует сказать, что второе начало термодинамики имеет свои границы применимости. Его можно применять к системам с большим числом степеней свободы (при достаточно большом числе частиц) и почти изолированным. Судить же о развитии вселенной с точки зрения второго начала нельзя, так как при этом мы выходим за границы его применимости.

В 1906 г. В. Нернст сформулировал положение, получившее название **третьего начала термодинамики**. Физический смысл этого положения выяснился, однако, позднее, с развитием квантовой механики.

В § 19 мы определили абсолютный нуль температуры как состояние системы с наименьшей возможной энергией. Система, находящаяся в равновесии при абсолютном нуле температуры ($T = 0$ K), не может больше отдавать энергию окружающим телам, и ее внутренняя энергия распределена между составляющими ее частицами одним-единственным определенным способом. Все электроны в атомах находятся при этом в наинизших энергетических состояниях, а атомы располагаются в пространстве определенным образом (в узлах кристаллической решетки твердого тела). Благодаря полной упорядоченности этого единственного состояния его термодинамическая вероятность $W = 1$. Таким образом, оказывается, что

$$\boxed{S_{T \to 0} = k \ln 1 = 0}, \qquad (37.3)$$

т. е. *при абсолютном нуле энтропия тела обращается в нуль*. Это и есть формулировка третьего начала термодинамики *).

Уравнения (31.3), (37.1) и (37.3), физический смысл которых разобран в последних двух главах, являются основой всей технической термодинамики и ее многочисленных практических применений. Эти три основных начала позволяют рассчитывать различные тепловые машины: паровые двигатели, двигатели внутреннего сгорания и современные реактивные двигатели. На основе этих формул можно оценить эффективность различных циклов и проанализировать максимально достижимые значения коэффициентов их полезного действия. Остановимся коротко на последнем вопросе.

Основной задачей тепловых машин является превращение тепла в работу. Однако, если пытаться непосредственно отнять от нагретого тела некоторое количество тепла Q_1 и превратить его в работу, то такой процесс оказывается противоречащим второму началу и термодинамически невозможным, так как в этом случае энтропия нагретого тела уменьшается без всякой компенсации.

Подобный процесс можно осуществить лишь за счет одновременного увеличения энтропии другого тела, например, отдавая ему

*) Пределов применимости третьего начала мы здесь касаться не будем.

часть тепла Q_2. Возрастание энтропии второго тела должно быть при этом не меньше убывания энтропии первого тела. Поэтому в соответствии с (36.10), если $Q_2 < Q_1$, то и $T_2 < T_1$, т. е. второе тело должно иметь более низкую температуру, чем первое.

Однако, если передавать тепло Q_2 от нагревателя с температурой T_1 к холодильнику с температурой T_2 непосредственным соприкосновением, то такой процесс пойдет необратимо, а механическая работа вообще не будет получаться. Поэтому в процессе, кроме нагревателя, холодильника и поршня, должно обязательно принять участие четвертое тело, которое должно обратимо отнять тепло Q_1 от нагревателя, обратимо отдать часть тепла Q_2 холодильнику, а разность $Q_1 - Q_2$ передать поршню в виде механической работы A. Само это четвертое, «рабочее тело» должно в результате процесса вернуться в исходное состояние, т. е. совершить замкнутый цикл, приводившийся в § 34, а затем повторять его, если необходима машина непрерывного действия.

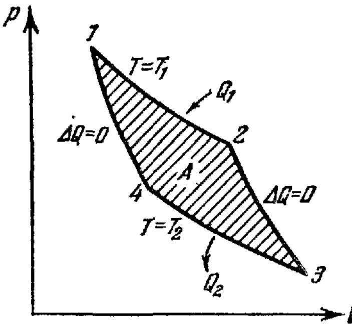

Рис. 2.59.

Очевидно, что наибольшим к. п. д. будет обладать цикл, состоящий из целиком обратимых процессов, при котором не происходит необратимых переходов тепла от нагревателя к холодильнику с бесполезным увеличением энтропии. Такой обратимый цикл был впервые теоретически проанализирован С. Карно в 1824 г. и носит название цикла Карно.

Цикл Карно, изображенный на рис. 2.59, состоит из четырех обратимых процессов — двух изотермических и двух адиабатических. На участке *1—2* рабочее тело изотермически расширяется и отнимает от нагревателя некоторое количество тепла Q_1 при температуре T_1. На участке *2—3* рабочее тело отключается от нагревателя и адиабатически расширяется, продолжая толкать поршень и охлаждаясь до температуры холодильника T_2 (точка *3*). На участке *3—4* поршень изотермически сжимает рабочее тело, сообщенное с холодильником, которому оно отдает тепло Q_2. Наконец, на участке *4—1* рабочее тело отключается от холодильника и продолжает адиабатически сжиматься поршнем до исходного состояния *1*.

Как было показано в § 34, заштрихованная площадь цикла дает работу A, совершенную рабочим телом.

По первому началу термодинамики

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (37.4)$$

Поскольку все отдельные процессы обратимы, то по второму началу термодинамики суммарное изменение энтропии всех четырех тел равно нулю:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{нагр}} + \Delta S_{\text{холод}} + \Delta S_{\text{раб. тела}} + S_{\text{поршня}} = 0. \qquad (37.5)$$

Как было выяснено выше, энтропия $S_{\text{поршня}}$ равна нулю. Рабочее тело в конце цикла возвращается в исходное состояние, и $\Delta S_{\text{раб тела}} = 0$. Величины $\Delta S_{\text{нагр}}$ и $\Delta S_{\text{холод}}$ рассчитываются по формуле (36.10). Подставляя эти значения в (37.5), получаем для изменения энтропии ΔS в цикле:

$$\Delta S = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{+Q_2}{T_2} + 0 + 0 = 0,$$

откуда

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \qquad (37.6)$$

Коэффициент полезного действия цикла η представляет собой отношение полученной работы к полному количеству теплоты, отнятому от нагревателя. Из (37.5) и (37.6) тогда находим, что

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \qquad (37.7)$$

т. е. *максимальный к. п. д. тепловой машины тем больше, чем выше температура нагревателя T_1 и чем ниже температура холодильника T_2*. Именно в силу этого обстоятельства теплотехники стремятся к возможному повышению температуры нагревателя. Если в качестве нагревателя использовать кипящую воду с температурой $T_1 = 373$ К, а в качестве холодильника — воздух с температурой $T_2 = 293$ К, то

$$\eta = \frac{373 - 293}{373} = \frac{80}{373} = 0{,}215 = 21{,}5\%. \qquad (37.8)$$

В современных турбинах большой мощности используется пар с температурой, превышающей 900 К, что дает при температуре холодильника 300 К теоретический к. п. д.:

$$\eta = \frac{900 - 300}{900} = \frac{6}{9} = 66{,}7\%. \qquad (37.9)$$

В реальном тепловом двигателе вследствие различных необратимых процессов (теплообмен, трение) к. п. д. при тех же условиях будет, конечно, значительно ниже.