### Лекція 3. «Другий закон термодинаміки та його основні наслідки»

**30.** Перший закон термодинаміки не накладає ніяких обмежень щодо взаємного перетворення тепла в роботу і навпаки. Отже, він в принципі не дає відповідь на запитання про напрямок протікання процесів в природі. Також перший закон припускає сценарій, коли камінь, що впав з певної висоти і не пружно ударився об землю, викликав при цьому власне і її нагрівання, може самочинно почати охолоджуватися і підійматися на ту ж висоту, використовуючи при цьому роботу, еквівалентну теплоті, взятій від навколишнього середовища. Ніхто і ніколи не спостерігав подібне і в цьому сенсі теплота не еквівалентна роботі. З іншого боку, неважко навести приклад, коли вся теплота може бути переведена в роботу: ізотермічно нагріваючи ідеальний газ, ми можемо підіймати вантаж. Але при цьому об‘єм газу змінюється і в природі залишаються необоротні зміни. З подібними прикладами ми стикаємося кожен день. Наш досвід, вся вікова робота людства вчать, що зокрема:

***а)*** неможливо ніяким способом обернути процес, при якому тепло виникає завдяки тертю;

***б)*** неможливо повністю обернути процес, при якому газ розширюється, не виконуючи над ним роботи і не передаючі тепла ззовні;

***в)*** неможливо повністю обернути процеси дифузії і теплопровідності;

***г)*** те ж саме можемо сказати про процес вибуху і багато інших.

Таким чином, існують процеси, необоротні по своїй природі. Важливо, що по закінченню таких процесів, ніяким чином неможливо повернути Природу в попередній стан нічого не змінюючи. Виконуючи таку спробу, ми обов‘язково повинні виконати роботу, на виконання якої потрібна деяка кількість теплоти, віднятої у резервуару (наприклад, із допомогою циклу Карно). Таким чином, стан природи буде незворотним чином змінено. Зауважим, що існування необоротних процесів не витікає логічним чином із якихось теоретичних міркувань; навпаки з механічної точки зору цьому нема пояснення, оскільки всі закони механіки є обернені у часі. Отже, вказані приклади і спостереження – експериментальні факти. Другий закон узагальнює їх, надаючи строге математичне формулювання, дозволяючи на цій основі будувати подальшу теорію.

**31.** Існує кілька еквівалентних формулювань другого закону; деякі з них наведемо зараз, інші – в міру розвитку теми. Ці формулювання називають принципами. Найбільш широко послуговуються декількома, що дійсно узагальнюють відомі експериментальні факти:

***а)* Принцип Клаузіуса**. *Процес, при якому не відбувається ніяких інших змін системи, окрім передачі теплоти від термічно однорідного тіла з більш високою температурою до тіла з нижчою температурою – необоротний, або ж «теплота не може спонтанно перейти від більш холодного тіла до більш гарячого без яких-небудь інших змін в системі*».

***б)* Принцип Томсона (Кельвіна)**. *Процес, при якому робота переходить в тепло без ніяких інших змін системи необоротній, або ж «неможливо перетворити в роботу всю кількість теплоти, взятої від термічно однорідного тіла з повсюди однаковою температурою, не виконуючи ніяких інших змін в системі».*

І в першому і в другому формулюванні важливі уточнення «ніяких інших змінсистеми». Еквівалентні їм формулювання без цих уточнень будуть містити вираз «циклічний процес». В цьому випадку останній принцип формульовано, як неможливість створення ***perpetulum mobile*** другого роду або вічного двигуна Томсона-Планка:

***в)* Принцип Оствальда**. *Неможливо побудувати циклічно діючу машину, яка може підіймати вантаж, лише за рахунок поглинання тепла із одного теплового резервуару із повсюди однаковою температурою.*

**32.** Всі наведені формулювання еквівалентні. Отже, можна користуватися будь яким залежно від того, що необхідно довести або спростувати. В такому випадку слід приймати до уваги міркування зручності.

Доведемо, наприклад, еквівалентність перших двох принципів. Для цього необхідно довести, що якщо невірний один, то невірний і другий, і навпаки. Припустимо, що несправедливе формулювання Кельвіна. Тоді, взявши від теплового резервуару з температурою **Т1**, деяку кількість теплоти, перетворимо її всю в роботу. Цю ж роботу ми можемо перетворити в теплоту (так, наприклад, як це робив Джоуль) і передати її тепловому резервуару з **T2>T1**. Результатом цих двох процесів буде передача тепла від резервуару з **T1** до резервуару з **T2>T1**, без інших змін в системі, що суперечить принципу Клаузіуса.

Для доведення зворотного, нам буде потрібно використовувати ***теплову машину*** – термодинамічну систему, здатну виконувати циклічний оборотний процес, при якому:

***а)*** – поглинається деяка кількість тепла **Q2>0** від термічно однорідного тіла з температурою **T2.**

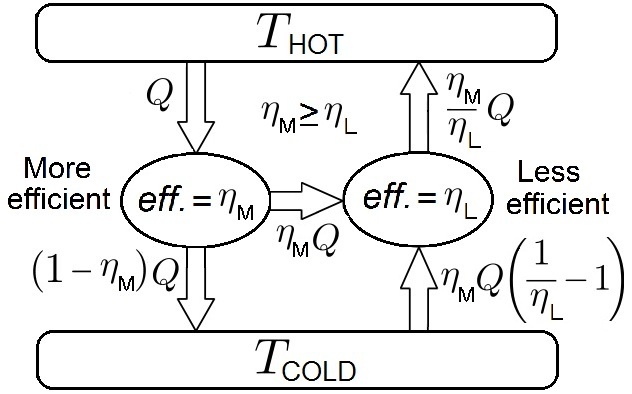
***б)*** – віддається тепло **Q1>0** в термостат з температурою **T1**.

***в***) – перехід між ізотермами виконується адіабатично.

***г)*** – виконується додатна робота **А = Q2– Q1**.

Припустимо, що формулювання Клаузіуса неправдиве. Нехай існує деякий процес, при якому певна кількість тепла **Q2** від термостату з температурою **T1** самочинно передається до термостату з температурою **T2>T1**. Примусимо працювати теплову машину між цими температурами в такому режимі, щоб в одному циклі від резервуару з температурою **T2** віднімалось якраз **Q2** теплоти. Кінцевим результатом буде виконання роботи **А** із теплоти **Q2– Q1**, віднятої від термостата з температурою **T1,** тобто тільки за рахунок теплоти одного теплового резервуару, оскільки стан другого резервуару залишається незмінним. Це протирічить формулюванню Кельвіна.

**33.** Кмітливий студент відразу впізнав в тепловій машині, використаній для доведення еквівалентності формулювань, машину Карно. Саді Карно в своїй єдиній праці «Роздуми про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати ці сили» вказував, що такий цикл є найбільш вигідний з точки зору отримання корисної роботи від машини, працюючої від теплового резервуару. Але значення теорем, які відносяться до циклу Карно, істотно важливіші і будуть використані в подальшому найширшим чином.



Доведення першої теореми Карно

Отже, перша теорема Карно стверджує, що: *Всі оборотні теплові машини, маючі тепловий контакт з навколишнім середовищем лише при температурах* ***Θ1*** *і* ***Θ2****, мають однаковий К.К.Д. (коефіцієнт корисної дії), який визначається тільки температурами* ***Θ1*** *і* ***Θ2*** *і не залежить від природи робочої речовини і граничних адіабат*.

Для доведення теореми розглянемо дві теплові машини М і М`, таких що їх К.К.Д. співвідносяться як:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

при тому, що обидві працюють між температурами *Θ*1 і *Θ*2і виконують рівні роботи . Із (1) слідує:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

де та – тепло, отримане від нагрівача машинами М і М’, відповідно. Примусимо працювати машину М’, як холодильник. Роботу, необхідну для цього, будемо отримувати від машини М. Результатом їх взаємної дії буде:

***а)*** передача в циклі теплоти Δ*Q* = *Q*’ – *Q*від більш холодного тіла до більш гарячого;

***б)*** робота не виконується і немає ніяких змін в навколишньому середовищі, що неможливо за формулюванням Клаузіуса.

Такі ж міркування можемо навести припускаючи, що *ηL >ηM*. Обернувши дію машини, ми знову отримуємо протиріччя. Звідси випливає, що ηL = ηM. Зауважимо, що в силу довільності вибору адіабат та робочої речовини, к.к.д. такої машини від них не залежить. Таким чином к.к.д. не залежить від параметрів адіабат, а отже є тільки функцією температур нагрівача і холодильника:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

**34.** Друга теорема Карно стверджує, що: *К.К.Д. всіх оборотних теплових машин, що мають тепловий контакт з навколишнім середовищем лише при температурах* ***Θ1*** *і* ***Θ2*** *становить* . Оскільки к.к.д. теплової машини Карно не залежить від робочої речовини і конструкції машини (положення адіабат), для конкретизації виразу К.К.Д. знайдемо його для будь-якого циклу Карно, наприклад для циклу, що працює на ідеальному газі. Користуючись лемою Карно, маємо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

де*Θ*1 і *Θ*2 **–** значення температур, виміряних емпіричним термометром (наприклад, в ідеальній газовій шкалі).

**35.** Відношення (5) дозволило Томсону (Кельвіну) запропонувати абсолютну термодинамічну шкалу, тобто такий термометр, покази якого не залежать від природи термометричного тіла. Розглянемо дві теплові машини, що працюють між тепловими резервуарами **Θ1** і **Θ0** та **Θ0** і **Θ2,** відповідно. **Θ0** обираємо довільно, при чому для одної машини резервуар з температурою **Θ0** є холодильником, а для іншої нагрівачем. Тоді справедливе відношення

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

де **Q0 –** тепло, віддане в холодильник першою машиною і отримане іншою. Тоді, власне кажучи, проміжний термостат може бути виключений. Для цього перемножимо перше і друге відношення в (6). Отримаємо

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

що еквівалентно

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

У виродженому випадку **Θ1** = **Θ2**, знайдемо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

оскільки очевидно, що **(Θ1**,**Θ1)**=1, тобто К.К.Д. циклічного процесу, нагрівачем і холодильником якого є один і той самий тепловий резервуар дорівнює нулю. Використовуючи (9), перепишемо (8) як:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

Але, оскільки в повному циклі **Θ0** не фігурує, то:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |

Поклавши тепер, як це було зроблено Томсоном в 1848 році, що  отримуємо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (12) |

Це дає принциповий спосіб побудови температурної шкали. Практичний спосіб, що дозволяє пов’язати покази реального термометра **Θ** із абсолютною температурою Т, розглянемо згодом. А зараз зазначимо наступні важливі особливості:

***а)*** визначення абсолютної шкали не пов’язано з особливостями термометричного тіла, а визначається лише другим законом термодинаміки;

***б)*** гранична температура називається абсолютним нулем. Абсолютний нуль існує як математична абстракція, в тому сенсі, що реалізувати цикл Карно з температурою холодильника неможливо, оскільки в такому циклі все тепло перетворюється в роботу. Але зауважимо, звідси не витікає неможливість досягнення абсолютного нуля.

***в)*** із (12) випливає, що температура може бути або додатною, або від’ємною. Довести невід’ємність або від’ємність температури немає можливості. Її знак визначається додатковою домовленістю, яка температура більша, а яка менша. Ми вважаємо, що при передачі тілу за рівноважних умов деякої кількості тепла при фіксованих зовнішніх параметрах, його внутрішня енергія збільшується, що еквівалентно твердженню про невід’ємність теплоємності:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (13) |

**36.** Не варто розглядати теплову машину, як деяку машину, придатну лише для виконання корисної роботи. Навпаки, в силу унікальності її властивостей, що слідують із другого закону термодинаміки, наслідки і висновки, отримані при дослідженні її роботи, мають дати нам уявлення про універсальні закономірності, яким слідують термодинамічні системи без винятку. Зокрема, в подальшому тепловою машиною Карно будемо називати будь-який фізичний процес і в будь-якій системі, що виконує цикл Карно.

Розглянемо цикл Карно, утворений безкінечно близькими ізотермами ***T***і ***T-*Δ*T***. Тепло, отримане від термостату з температурою ***Т*** буде:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

де Δ*V* може бути обрано малим, щоб диференціали можна було замінити приростом, а  і *Р* вважати незмінними. З іншого боку робота в циклі, з точністю до малих вищого порядку, дорівнює площі паралелограма 123’4’

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Відношення (15) до (14) дає К.К.Д. машини Карно:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Відношення (16) тим точніше виконується, чим більш ми «стягуємо» цикл 1234 в точку 1. Звідси, переходячи до границі, отримаємо

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Неважко зрозуміти, що отримане співвідношення є універсальним в тому сенсі, що виконується для будь-якої системи, описаної термінами ***P****,****V****,****T***, а по-друге, легко може бути узагальнено на інші системи формальною заміною ***Р*→*F****,* а ***V*→*х***, де ***F*** – узагальнена сила, а ***х*** – узагальнений зовнішній параметр. Нарешті зауважимо, що в приведеному доведенні добре проглядається взаємозв’язок методу циклів і диференціального підходу Клаузіуса. Почавши з першого, ми зрештою отримаємо диференціальне відношення (4).

**37.** Для безкінечно тонкого циклу Карно, але різниця температур скінченна, кількість підведеного і відведеного тепла безкінечно мала і тоді

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Розглянемо на індикаторній діаграмі довільний фізично можливий цикл[[1]](#footnote-1). Подаймо увесь процес у вигляді сукупності безкінечно тонких циклів Карно. Для того, щоб це зробити, необхідно, щоб адіабати не перетинались, а ізотерми перетинались з адіабатами лише один раз, що легко доводиться методом циклів з використанням ІІ закону. Між іншим, із перетину адіабати з ізотермою лише в одній точці можна сформулювати другий закон, як принцип *адіабатичної недосяжності Каратеодорі*: «*поблизу будь-якого термічно рівноважного стану термічно однорідної системи існує як завгодно близький інший стан, який ніколи не може бути досягнутий адіабатичним шляхом*». Для кожного із безкінечно тонких циклів Карно виконується співвідношення (1). Тоді для суми по всіх циклах це також виконується. В результаті, в границі зубчаста форма покриття циклу зникає, а (1) переходить в:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Звісно, такий цикл повинен бути оборотним, бо тоді покриття оберненими циклами Карно не буде адекватним. Умова (2) є необхідною і достатньою умовою існування повного диференціала:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

а сама функція **S** є функцією стану. Неважко побачити, що отримана функція еквівалентна тій, яка була знайдена для ідеального газу і була названа ентропією. В перекладі з грецької (***εντρόπίεν***) означає здатність до перетворення. Вираз (2) отримав назву *рівність Клаузіуса* для рівноважних циклічних процесів, а (3) є фактично математичним змістом другого закону. Деякі автори так його і формулюють, визначаючи разом із температурою та внутрішньою енергією ще одну функцію стану – ентропію. По Зомерфельду: «*Кожна термодинамічна система має функцію стану названу ентропією. Ентропія розраховується так. Система переводиться із вибраного початкового стану в кінцевий квазістатично; обраховуються при цьому всі підведені до системи порції теплоти* ***δQ*** *і діляться на відповідну температуру; всі приведені теплоти підсумовуються*».

**38.** Вираз (37.20) має сенс, якщо кількість теплоти ***δQ*** підводиться оборотнім способом (тобто при використанні всієї доступної системі роботи). Якщо ***δQ*** задовольняє І закон, то:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

або в загальному випадку:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Ц рівняння є базовими при аналізі всіх термодинамічних систем з постійною кількістю речовини. Взагалі для такого аналізу нам було потрібне як термодинамічне, так і калоричне рівняння стану. Рівняння (2) дає нам можливість користуватися лише одним із них. Дійсно:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Диференціюючи по і по знайдемо

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4) |

Оскільки змішані похідні повинні бути рівними, тобто

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5) |

отримуємо:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (6) |

що в окремому випадку збігається із (36.4):

|  |  |
| --- | --- |
| . | (7) |

Отриманий вираз пов’язує термічне і калоричне рівняння стану, значно спрощуючи розв’язок термодинамічних задач. Наприклад, для ідеального газу із рівняння Менделєєва-Клапейрона найдемо, що. Звідси із (7) знайдемо, що

|  |  |
| --- | --- |
| (закон Джоуля-Томсона), | (8) |

що дає можливість проінтегрувати вираз для *dU*:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

Для різниці теплоємностей *C*p−*C*v із першого закону знайдемо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

З урахуванням (7), отримаємо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |

Для ідеального газу

|  |  |
| --- | --- |
| (рівняння Майєра) | (12) |

**39.** Вираз (38.7) дає нам ключ до практичного реалізації калібровки емпіричної шкали температури Θ (наприклад, газової) за абсолютною термодинамічною (*Т*). Із закону Бойля-Маріотта

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Із (38.7) випливає:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Підставляючи (1) і (2) в (38.7), отримуємо

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

де враховано, що зв'язок між температурними шкалами є однозначним. Інтегруючи отриманий вираз, знайдемо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Таким чином, абсолютна і газова шкали збігаються з точністю до константи. Якщо використовувати один і той же масштаб – 1C, то множник дорівнює 1. Отже, ідеально-газова шкала тотожна абсолютній. Загалом то для створення термометра, що дає показання в шкалі Кельвіна, можна скористатися будь-яким термометричним тілом. Це випливає із (38.7), якщо прийняти до уваги, що

Користуючись (38.7):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Оскільки всі показання в правій частині (36) доступні експериментальним вимірам з використанням емпіричної шкали, то це встановлює однозначну відповідність між ***Q***і ***T***. На сьогодні для калібровки використовується газовий термометр в діапазоні 4÷1500К, магнітні властивості деяких речовин при T<4 і властивості випромінювання при T>1500K.

**40.** Формулювання другого закону термодинаміки Зомерфельдом вказує нам метод обрахунку ентропії. При цьому не важливо, по якому шляху проходить інтегрування. В такому разі його можна і потрібно обирати найзручнішим чином. Єдине, чого потрібно дотримуватися, щоб обраний процес був оборотнім, що випливає із визначення ентропії (37.20). Звичайно, таким чином ми можемо обчислити тільки зміну ентропії. Розглянемо, наприклад, процес Гей-Люссака, при якому газ, що знаходиться в об’ємі **V1**, розширившись в вакуум і зайняв об’єм **V2**. Обчислити зміну ентропії в такому процесі неможливо, тому що він незворотній. Але скористаємося незмінністю температури в цьому процесі в початковому і кінцевому стані. Тоді, стиснувши газ, що розширився ізотермічно до об'єму **V1**, можна знайти **ΔS**:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Неважко переконатися, що цей же результат може бути отриманий з використанням формули (24.3), розрахованої для ентропії ідеального газу в загальному випадку.

**41.** Те, що ентропія є функцією стану, робить її потужним інструментом при вирішенні практичних задач. Нехай термодинамічний цикл складається із ізотерми 12, адіабати 31 і процесу 23, при якому теплоємність змінюється по закону . Нам не потрібно знати, про яку робочу речовину йде мова. Зауважимо, що теплоємність . Звідси випливає, що . Якщо відомі температури і , теплоти , то К.К.Д. такого циклу легко розраховується, як відношення площ на діаграмі **TS**.

**42.** Альтернативний приклад. Необхідно знайти роботу циклу, що складається з двох ізотерм і двох політроп. Знаємо, що на ізотермі **12** отримано тепло **Q**. На діаграмі **TS** такий цикл буде зображений у вигляді двох паралельних осі **S** двох відрізків і двох однакових кривих, з’єднуючих їх в точках 1-4 і 2-3. Їх подібність випливає з того, що ****, тобто з постійності теплоємностей на політропах. Повна робота дорівнює повному теплу, отриманому в циклі і, отже, площі на діаграмі **TS** (подібно площі на індикаторній діаграмі). Звідси (\*). Зауважимо, що цей же результат ми отримали б для будь-якого процесу, теплоємність якого є функцією температури **C(*T*)** і не залежить від об’єму. Дійсно, і в цьому випадку  Цікаво, що формальний вираз для роботи (\*) в такого роду циклах, такий же, як і для циклу Карно – добуток теплоти, отриманої на ізотермі, на К.К.Д. циклу Карно . Звісно, справжній К.К.Д. менший, оскільки робота є добутком всього тепла, отриманого в циклі, на К.К.Д. . Отримане тепло ж, рівне площі під кривими **41** і **12**. Лише для циклу Карно паралелограм 1234 перетворюється на паралелепіпед і, відповідно, , а величина для нього − справжній К.К.Д..

**43**. Подібним чином, з використанням діаграми **TS**, можна показати, що К.К.Д. циклу Карно більший, ніж К.К.Д. будь-якого рівноважного циклу, в якого максимальна і мінімальна температури дорівнюють температурам нагрівача і холодильника в циклі Карно ( друга теорема Карно для рівноважних процесів). Дійсно, якщо  i ****− теплоти, використані в циклі Карно, - площа фігури 1A2B321, - 1D4C341, тоді

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

де два останні члени більше нуля, а отже к.к.д. циклу менше нвж к.к.д. циклу Карно.

**44**. Сформулюємо тепер другий закон термодинаміки для нерівноважних процесів. Для цього розглянемо перехід із стану **1** в **2** рівноважним способом та нерівноважним. І в тому, і в іншому випадку кількість переданої (затраченої) теплоти визначається першим законом:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |
|  | (2) |

Віднімаючи (40) від (39), отримаємо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Перехід **21** – необоротній, а, отже, повернення із **2** в **1** без ніяких змін в природі неможливе. Різниця не може дорівнювати нулю, бо це означало б, що необоротній процес переходу із стану **2** в **1** можна рівноважно обернути без змін в навколишньому середовищі. Вона не може бути додатною, тому що це означало б, що додатна робота була б виконана речовиною в циклічному процесі лише за рахунок теплоти джерела без відповідної компенсації (без змін в навколишньому середовищі). Від’ємне значення (3) можливе, оскільки в цьому випадку теплота передається джерелу тепла за рахунок роботи , що дозволяється другим законом (вся робота може бути переведена в теплоту). Звідси випливає, що

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

або

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Інтегруючи,

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Із (5) і (6) робимо висновок, що:

а) перехід системи із одного стану в інший, виконаний адіабатою квазістатично, неможливо виконати адіабатично нерівноважно;

б) При адіабатично нерівноважному процесі

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

ентропія системи зростає. Якщо скористатися означенням ентропії, то співвідношення (6) можна узагальнити:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

де знак рівності відноситься до випадку рівноважних оборотних процесів. Для циклічних процесів нерівність (8) матиме вигляд:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

де знак рівності відноситься до рівноважних оборотних процесів. Вираз (9) отримав назву *нерівність Клаузіуса*. Вона складає математичну суть другого закону і розкриває фізичну суть ентропії, як міру необоротності нерівноважних процесів. В еквівалентному вигляді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

з якого випливає, що в ізольованих системах в будь-яких процесах ентропія не зменшується. Основне рівняння, що об’єднує І і ІІ закони, можна переписати:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |

**45.** Рівняння (44.10) не слід розуміти так, що при нерівноважному переході між станами **1** і **2** зміна ентропії інша, ніж при рівноважному переході. Ентропія – функція стану і однозначно визначається станами **1** і **2**. Знак нерівності означає, що обчислений інтеграл менший у випадку нерівноважного процесу, ніж в рівноважному, для якого його значення дає можливість обчислити ентропію. Аналогічно, для адіабатних систем (10) означає, що нерівноважна система може перейти в стан з великим значенням ентропії, але ніколи з меншим. Оскільки всі реальні процеси нерівноважні, то в таких системах ентропія завжди зростає. Звідси випливає, що «*природні процеси в ізольованих (чи лише в адіабатно ізольованих системах) проходять в напрямку росту ентропії*». Тим самим, другий закон виділяє стрілу часу − напрямок протікання природних процесів. Зауважимо, що цей закон не може бути отриманий з перших принципів, тобто із знання руху мікроскопічних часток: всі механічні і квантовомеханічні закони оборотні в часі. Оборотність мікроскопічних законів руху і необоротність макроскопічних – виклик людству, кинутий Природою, остаточної відповіді на який, поки що не знайдено.

**46.** Для довільних процесів (не обов’язково адіабатних) процес переходу із **1** в **2** не може бути реалізований, якщо при цьому буде порушуватися нерівність (44.10). Це значить, що якщо на систему накладені деякі обмеження, її стан може мінятися лише так, щоб виконувалася нерівність (44.10) при таких обмеженнях. Якщо жодне з можливих обмежень не задовольняє нерівність, то система може знаходитися в такому стані нескінченно довго. Можна поглянути на це з дещо інших позицій – нерівність (44.10) можна розглядати, як умову рівноваги при різних обмеженнях.

**47.** Всі вищенаведені міркування у вигляді близькому до сучасних, були зроблені Рудольфом Клаузіусом. Але узагальнення, зроблені ним про системи космічного масштабу (Всесвіт), привели до парадоксальних висновків про теплову смерть Всесвіту. Хід думок приблизно такий: якщо будь-які процеси проходять зі збільшенням ентропії, то рано чи пізно Всесвіт буде знаходитись в абсолютній рівновазі, коли ніякі процеси в ній не будуть можливі, бо не буде виконуватися нерівність Клаузіуса. Насправді перенесення законів, виведених на основі спостереження систем в земних умовах, неправомірне, оскільки для гравітаційних систем не виконуються, як мінімум, пропорційність енергії системи її об’єму. Чудовий приклад, що це підтверджує, − чорні дірки. Окрім цього, Всесвіт можна назвати сильно флуктуюючою системою. Оскільки стан термодинамічної системи, яку ми так назвали, це лише найбільш ймовірний, то опис великих відхилень методами термодинаміки неадекватний і може бути зроблений лише методами статистики. В цьому плані Всесвіт, хоч це і макроскопічна система, яка має в собі величезну кількість часток, подібний системі, яка має всього десяток часток. По дотепному зауваженню Планка, для десяти молекул, що знаходяться в замкненому об'ємі, перший закон термодинаміки справедливий, але з такої системи не можна сконструювати теплової машини внаслідок великих флуктуаційних явищ − для таких систем другий закон просто не має сенсу.

**48.** Виконаємо корисну вправу, що дозволить встановити деякі властивості ентропії. Нехай два гази, по одному молю кожен, займають рівні об'єми **V** і розділені перегородкою. Температура газів однакова, а, отже, і тиски однакові. Видалимо перегородку. По закінченню дифузії два гази займуть об'єм **2V**. Дослід показує, що температура газів не поміняється, тиск також внаслідок закону Дальтона. Для знаходження різниці ентропій газів можна скористатися двома способами. Можна знайти різницю як різницю ентропій після змішування і суму ентропій газів до змішування. Оскільки **температура не помінялась**, то до змішування:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

а після змішування:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

де − початкові значення ентропій газів **1** і **2**. Звідси .

Зауважимо, що оскільки **T=const**, то **,** робота газами не виконується, отже, . В такому випадку

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

що підтверджує, що процес є необоротним. Для обчислення ентропії другим способом необхідно придумати оборотний процес, що відновлює вихідний стан. Скористаємося напівпроникними перегородками **А** і **В**, одна із яких (**А**) прозора для газу **1**, а інша (**В**) для газу **2**. Ізотермічно пересунемо перегородки в положення **О**. Для цього потрібно виконати роботу

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

В силу того, що **T=const, Q=A**. Звідси

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

де знак «-» обумовлений тим, що ми шукали зміну ентропії в зворотному процесі. Величини (3) і (6) називаються *ентропією змішування*. Якщо припустити, що гази однакові, то прийдемо до парадоксу (*парадокс Гібса*). Ясно, що якщо прибрати перегородку між двома однаковими газами, то ніяких макроскопічних і мікроскопічних змін не відбудеться і відповідно повинно дорівнювати **0**. Але ж вона обраховується! Парадокс вирішується, якщо збагнути, що безкінечно близьких не буває. Будь-які властивості (маса молекули, спін та ін.), що дозволяють розрізнити гази, а отже, і обрахувати способом запропонованим вище, витрачаючи роботу при ізотермічному стисненні. Якщо ж немає такої властивості, то гази тотожні і ми не здатні провести поділ газів напівпроникними перегородками.

Але ж якщо для розрахунку , користуватись виразом для ентропії ідеального газу, то знову маємо парадокс − отримаємо той же результат (3). Парадокс перетворюється на параксизм, якщо згадати, що ентропія, вочевидь, екстенсивна величина – подвоєння об'єму речовини приводить до необхідності подвоєння кількості тепла, що передається. Для того, щоб задовольнити цю властивість, необхідно ввести питому ентропію, що приходиться на один моль. Тоді і другу екстенсивну величину, що входить в вираз для ентропії слід відносити до кількості молів.

|  |  |
| --- | --- |
| . | (8) |

Дійсно, якщо розділити певний об’єм навпіл, ентропія зменшується вдвічі лише в тому разі, якщо густина газу залишається незмінною і тим самим стан газу не міняється. Більш наочним ці міркування стають якщо виразити ентропію через інтенсивні величини. Підставивши питомий об’єм в (8) дістанемо:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (9) |

Використовуючи вирази (8) або (9) для однакових газів отримаємо .

1. Суттєво, щоб обраний цикл можна було вкрити сіткою адіабат та ізотерм [↑](#footnote-ref-1)