

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

ТЕРМОДИНАМИКА

А. П. Ершов

18 февраля 2010 г.

## Глава 3

# ТЕРМОДИНАМИКА

Человек нуждается в механической работе. Когда-то люди могли использовать только свои физические возможности и жили довольно скромно. Затем были приручены животные, способные совершать больше работы, чем тратилось на заготовку корма. Далее появились механизмы, работающие на природных, а позднее технологических концентраторах энергии (паруса для транспорта, ветряные и водяные мельницы). Но только в конце XVIII – начале XIX века удалось создать паровые машины, объединившие два преимущества – автономность (т.е. независимость от внешних источников механической энергии вроде ветра или потоков воды, свойственную лошадям и индийским слонам) и неодушевленность (следовательно, ненужность ежедневного кормления и иных видов обслуживания, которыми еще в XIX веке занимались целые слои населения)<sup>1</sup>. Паровые машины – это частный вид тепловых машин, обсуждаемых в данной главе.

Мы видели в п. 2.1, что скорости молекул даже при нормальной температуре – сотни и тысячи метров в секунду. Значит, тепловая энергия вещества велика по нашим меркам: в любом кирпиче тепловой энергии примерно столько, сколько кинетической в летящем снаряде той же массы. Но использовать тепловую энергию не так просто. Как это сделать наилучшим образом – это и есть задача термодинамики.

### 3.1 $P - V$ диаграмма. Работа расширения. Первый закон термодинамики

Уравнение состояния определяет по двум параметрам третий, скажем, по давлению и объему – температуру. После этого находится энергия и все прочее. Поэтому две незави-

---

<sup>1</sup>В «Пиквикском клубе» Ч. Диккенса (1837) кучеры, кондукторы, форейторы, конюхи, кэбмены и другие герои проезжих дорог по частоте упоминаний стоят на третьем месте (209), после юристов (428) и разного рода прислуги (267), паровоз и паровая машина упоминаются по 1 разу, железная дорога – 6 раз (первая железная дорога в Англии была пущена в 1825 г.) Но уже в 1865 г. сам Диккенс едва уцелел в железнодорожной катастрофе. Впрочем, еще в 1906 г. Пьер Кюри при переходе парижской улицы был задавлен ломовым извозчиком.

симые величины полностью определяют состояние газа (откуда и название уравнения). У других систем уравнение состояния может быть более сложным, но в равновесии все равно достаточно двух величин для определения всех остальных.

Поэтому состояния вещества можно изображать на двумерных диаграммах. Например, на плоскости  $V - T$  точка задает объем и температуру. Из уравнения состояния находим давление. Если с веществом что-то делают, допустим, сжимают газ, то изображающая точка будет двигаться по плоскости  $V - T$  и проводить на ней линию. Эта линия будет графическим изображением процесса, проводимого над веществом.

Очень часто используются  $P - V$  диаграммы (рис. 3.1). Например, из точки 1 можно расширять газ при постоянном давлении, поставив на поршень цилиндра заданный груз и нагревая газ. Можно охлаждать газ при постоянном объеме, а можно расширять при постоянной температуре, для чего надо привести цилиндр в хороший тепловой контакт с тепловым резервуаром (например, бочка воды со льдом надежно фиксирует  $0^\circ\text{C}$ ). Каждому из этих процессов будет соответствовать своя линия на  $P - V$  диаграмме: изобара, изохора или изотерма (рис. 3.1). Разумеется, произвольной линии тоже соответствует некоторый процесс, не обязательно имеющий специальное название.

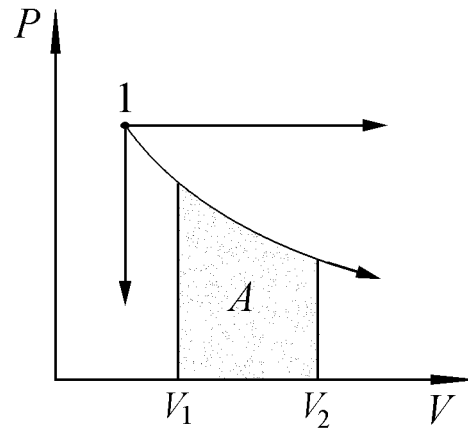


Рис. 3.1.

Пусть в цилиндре имеется газ, ограниченный поршнем. При сдвиге поршня на  $\Delta x$  газ производит работу  $\Delta A = PS\Delta x$ , или  $\Delta A = P\Delta V$ . Ясно, что та же формула годится и для жидкости. На  $P - V$  диаграмме работа выражается площадью под кривой, задающей процесс (рис. 3.1). Этим и удобна  $P - V$  диаграмма по сравнению, например, с  $T - V$ . При конечном изменении  $V$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV,$$

причем давление берется вдоль кривой процесса.

Примеры:

1. Изобарический процесс.  $A = P \cdot (V_2 - V_1)$  – площадь прямоугольника (для любого вещества).
2. Изохорический процесс.  $A = 0$  (для любого вещества).
3. Изотермический процесс.  $A = \int P dV = NkT \int dV/V = NkT \cdot \ln(V_2/V_1)$  (для идеального газа).

Если вещество сжимать ( $dV < 0$ ), работа будет отрицательной, или можно сказать, что положительную работу совершают над системой внешние силы.

Уместен вопрос: откуда берется работа при изотермическом процессе с идеальным газом? У него внутренняя энергия зависит только от температуры и, значит, не будет меняться. Поразмыслив, приходим к выводу, что не иначе как из термостата, поддерживающего постоянную температуру. Если сунуть цилиндр с газом в океан, то при расширении газа океан чуть-чуть охладится. При большой массе  $m$  термостата температура его изменяется на малую величину  $\Delta T$ , и потеря им энергии  $mC\Delta T$ , как показывают опыты, как раз равна вычисленной выше работе. Получается, что кроме механической энергии и внутренней, надо учитывать обмен **тепловой энергией**, или теплом, с окружающей средой. Что работа может переходить в тепло, мы знаем давно, а теперь видим пример обратного перехода.

Первый закон термодинамики – это попросту закон сохранения энергии:

$$\Delta Q = \Delta E + \Delta A \quad \text{или} \quad \Delta Q = \Delta E + P\Delta V.$$

Количество теплоты  $\Delta Q$ , подведенное к системе, идет на изменение ее внутренней энергии  $\Delta E$  и на совершение системой работы  $\Delta A$ . Разумеется, все три величины могут быть и отрицательными: система может отдавать тепло наружу (тогда  $\Delta Q < 0$ ), и работу над системой могут совершать внешние тела (при этом  $\Delta A < 0$ ).

При изохорическом процессе поглощенное тепло идет на увеличение внутренней энергии газа  $E$ . При изобарическом увеличивается энергия и одновременно производится работа над внешней средой. При изотерме в идеальном газе энергия вообще не меняется ( $E = C_V T$ ) и все тепло переходит в работу.

Заметим, что некоторые состояния газа нельзя изобразить на диаграмме. Например, в двух половинах сосуда разные температуры или давления (такое состояние можно приготовить, вставив посередине перегородку, а затем надо быстро ее выдернуть). Здесь непременно начнется движение и теплообмен, т.е. состояние **неравновесное**. Нельзя нарисовать в виде линии и процесс с нарушением равновесия. Мы увидим, что такие процессы являются **необратимыми**.

## 3.2 Теплоемкость при разных процессах

Вообще теплоемкость – это отношение

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T},$$

то есть количество тепла, необходимое для нагрева тела на 1 градус. От этого зависит, например, сколько надо сжечь топлива для нагрева котла, и т.п. Переданное системе тепло  $\Delta Q$  зависит от процесса. Один пример мы уже видели: теплоемкость при постоянном объеме. Так как  $\Delta Q = \Delta E + P\Delta V$ , а при постоянном объеме  $\Delta V = 0$ , то уже известная нам  $C_V = \Delta E/\Delta T$ , и теперь понятно ее название.

Чаще применяется теплоемкость при постоянном давлении, которое легче реализовать (она и приводится в справочниках):

$$C_P = \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P = \left( \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_P + P \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_P .$$

Значок снизу показывает, что отношения (по существу, производные) берутся при постоянном давлении. Для идеального газа энергия может быть выражена только через температуру, поэтому первое слагаемое будет попросту  $C_V$ . Второе:  $PdV/dT$ , причем  $V$  выражаем через  $P$  и  $T$ :  $V = NkT/P$ . Тогда при  $P = \text{const}$ :  $dV/dT = Nk/P$ , и  $C_P = C_V + Nk$ . Для одного моля  $C_P = C_V + R$ . Теплоемкость при постоянном давлении больше, потому что газ, расширяясь при нагреве, сжимает атмосферу либо поднимает груз<sup>2</sup>. На эту работу и требуется дополнительное тепло. У любого вещества  $C_P > C_V$ , хотя не обязательно на  $R$ .

Каждому процессу соответствует своя теплоемкость. Например, пусть  $P = P_0V/V_0$ : прямая, проходящая из начала координат через точку  $(P_0, V_0)$ . Тогда для идеального газа  $C = C_V + P \cdot dV/dT$ , причем надо  $V$  выразить только через  $T$ . С учетом процесса и уравнения состояния  $V^2 = NkTV_0/P_0$ ,  $2VdV/dT = NkV_0/P_0$ ,  $PdV/dT = NkV_0P/2P_0V = Nk/2$ . Тогда  $C = C_V + Nk/2$ , а для одного моля  $C_V + R/2$ . Эта теплоемкость не имеет специального названия. Теплоемкость не обязательно постоянна: например, в процессе, составленном из изохоры и изобары, она меняется от  $C_V$  до  $C_P$ .

На изотерме тепло поглощается, а  $\Delta T = 0$ . Поэтому для процессов, близких к изотерме, теплоемкость стремится к  $\pm\infty$ .

### 3.3 Адиабатический процесс

Важен такой процесс, когда  $\Delta Q = 0$  (нет притока тепла). Этого можно добиться различными теплоизоляторами, а процесс называется **адиабатическим**<sup>3</sup>. Можно также сказать, что теплоемкость при адиабатическом процессе равна нулю.

Записываем для идеального газа  $dQ = C_V dT + PdV = 0, \Rightarrow C_V d(PV)/R + PdV = 0 \Rightarrow (R/C_V + 1)PdV = -VdP$ , откуда  $dP/P = -(R/C_V + 1) \cdot dV/V$ . Считая с некоторым приближением  $C_V$  постоянной, можем проинтегрировать с обеих сторон:

$$\ln(P/P_0) = -(R/C_V + 1) \cdot \ln(V/V_0), \quad P/P_0 = (V/V_0)^{-(R/C_V + 1)} .$$

Последнее равенство пишут еще в виде

$$PV^\gamma = \text{const} ,$$

<sup>2</sup>Таблица теплоемкостей  $C_V$  в п. 2.2 в действительности получена из  $C_P$  вычитанием  $R$ .

<sup>3</sup>От греч. *αδιαβατος* – непреходимый (в смысле, что не переходит тепло).

и называют (чаще всего) уравнением адиабаты. Величина  $\gamma = (C_V + R)/C_V = C_P/C_V$  называется **показателем адиабаты**. Так как  $C_V = sR/2$ , где  $s$  – число степеней свободы молекулы, то  $\gamma = (s + 2)/s = 1 + 2/s$ . Для воздуха при нормальных условиях  $s \approx 5$ , так что  $\gamma = 1,4$ . Уравнения адиабаты, выраженные через другие переменные:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad P/T^{\gamma/(\gamma-1)} = \text{const}.$$

Полезно выразить энергию газа  $E = sNkT/2$  через  $P, V$ :

$$E = \frac{sPV}{2} = \frac{PV}{\gamma - 1}.$$

То же получим, считая работу по адиабате:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = P_1V_1^\gamma \left( \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right) \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1V_1^\gamma}{\gamma-1} \left[ \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right],$$

или

$$A = \frac{P_1V_1}{\gamma-1} - \frac{P_2V_2}{\gamma-1},$$

то есть работа равна разности внутренних энергий. Если газ расширяется от  $P, V$  до бесконечного объема, то как раз вся энергия  $PV/(\gamma - 1)$  израсходуется на работу над внешними силами. Примерно такова ситуация при выстреле из ружья.

На  $P$ – $V$  диаграмме адиабата  $S$  круче изотермы  $T$ , проходящей через ту же точку (рис. 3.2). Для газа это видно из формул ( $\gamma > 1$ ), а для других веществ следует из того, что при расширении производится работа в отсутствие притока тепла. Ясно, что вещество при этом будет охлаждаться, то есть изображающая точка переходит на более низкие изотермы<sup>4</sup>.

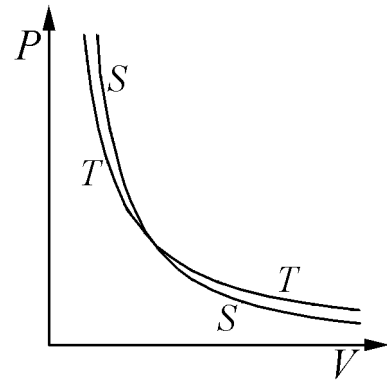


Рис. 3.2.

Еще один смысл, постепенно усвоенный словом «адиабатический», можно передать как «медленный, осторожный». Например, расширение газа надо проводить достаточно медленно, чтобы все время газ был в равновесии. Обратный предельный случай – расширение газа в пустоту при мгновенном выдергивании перегородки. Тогда газ, заполнявший часть сосуда, распространится на весь объем, не совершая никакой работы. Энергия будет постоянна, а после установления равновесия температура будет равна начальной. При быстром сжатии пойдет ударная волна и газ нагреется сильнее, чем положено по адиабате. Адиабатическим будет процесс, медленный по сравнению с движением молекул. Поскольку их скорости  $V_T \sim 1$  км/с, условие адиабатичности скорее трудно нарушить. (В то же время нельзя проводить процесс слишком медленно, иначе даже при хорошей теплоизоляции успеет пройти теплообмен.

<sup>4</sup>В редких (аномальных) случаях это правило может нарушаться. Например, вода в диапазоне от 0 до 4 °С уменьшает свою температуру при сжатии.

Практически важные скорости процессов в технике позволяют довольно точно выполнить оба условия адиабатичности).

Насколько важно для этих выводов уравнение состояния? Для фотонного газа изотерма совпадает с изобарой, так как давление зависит только от температуры,  $P \sim T^4$ . Энергия  $E = 3PV$ , так что показатель адиабаты  $\gamma = 4/3$ . Выполняется уравнение адиабаты  $PV^{4/3} = \text{const}$ , то есть адиабата действительно круче изотермы. Однако  $\gamma$  здесь уже не имеет смысла отношения  $C_P/C_V$ , так как  $C_P$  вообще не определена. Не так просто сделать и адиабатический сосуд для фотонного газа. Если просто взять посуду с зеркальными стенками, при расширении нарушится равновесие по направлениям. Надо еще поместить внутрь маленькую крупинку любого вещества, через которую невзаимодействующие фотоны придут в равновесие.

Важные кривые выделяются постоянством какого-то параметра ( $V, T, P$ ). На адиабате, оказывается, постоянна **энтропия**. Подробнее с ней мы познакомимся позже, в п. 3.6. Пока только ясно, что для газа это какая-то функция от  $PV^\gamma$ .

### 3.4 Тепловые машины. Работа и кпд цикла

Возможность получать работу из тепла заманчива тем, что источников непосредственно работы либо механической энергии в природе мало. Зато имеются еще порядочные запасы тепловой энергии в виде залежей каменного угля, нефти, урана и т.д. И вообще мы живем в море тепловой энергии.

Классический вариант тепловой машины работает циклически. Рабочее тело, например газ, при помощи которого мы извлекаем работу из тепла, переданного термостатом, должно возвращаться в исходное состояние. Иначе после каждого расширения машину придется менять. Расширившийся газ придется сжать снова, на что придется уже затратить некоторую работу. Суммарная работа цикла – алгебраическая сумма работ расширения и сжатия, то есть разность абсолютных величин. Очевидно, графически она выражается площадью цикла на  $P - V$  диаграмме.

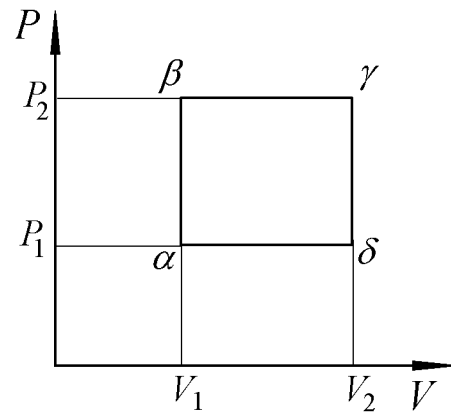


Рис. 3.3.

Например, для цикла прямоугольной формы (конечно, не единственно возможной)  $A = P_2 \cdot (V_2 - V_1) - P_1 \cdot (V_2 - V_1) = (P_2 - P_1) \cdot (V_2 - V_1)$  (рис. 3.3).

Коэффициент полезного действия, сокращенно кпд, определяет качество цикла. Есть стойкое заблуждение – определять кпд как отношение полезной работы  $A$  к некоторой «совершенной», в нашем примере делят на  $P_2 \cdot (V_2 - V_1)$ . Это было бы правильно в воображаемом мире, где полно запасов готовой работы и надо только часть ее отправить на свалку, а остаток назвать полезной. На самом же деле тепловая машина не **выбрасывает** уже имеющуюся работу, а **делает** ее из тепла. Поэтому делить надо не

на «совершенную» работу, а на полученное телом за цикл тепло  $Q_h$ :

$$\eta = \frac{A}{Q_h}.$$

В прямоугольном цикле требуется нагревать газ на участках  $\alpha - \beta$  (чтобы возрастало давление) и  $\beta - \gamma$  (иначе он не станет расширяться). Поглощенное тепло  $Q_h$  есть сумма  $Q_{\alpha\beta} = E_\beta - E_\alpha = C_V \cdot (T_\beta - T_\alpha)$  и  $Q_{\beta\gamma} = E_\gamma - E_\beta + \Delta A_{\beta\gamma} = C_V \cdot (T_\gamma - T_\beta) + P_2 \cdot (V_2 - V_1) = C_P \cdot (T_\gamma - T_\beta)$ . Видно, что работа  $P_2 \cdot (V_2 - V_1) = R(T_\gamma - T_\beta)$  — это далеко не преобладающая часть знаменателя. Если все выразить через температуры,  $PV = RT$ ,

$$\eta = \frac{A}{Q_{\alpha\beta} + Q_{\beta\gamma}} = \frac{R(T_\gamma - T_\beta - T_\delta + T_\alpha)}{C_V(T_\gamma - T_\alpha) + R \cdot (T_\gamma - T_\beta)}.$$

Для идеального газа, имеющего  $C_V = 5R/2$ , возьмем для простоты квадратный цикл  $T_\alpha = 1$ ,  $T_\beta = T_\delta = 2$ ,  $T_\gamma = 4$ , выйдет  $\eta = 2/19 \approx 0,105$ .

Кроме цилиндра с рабочим телом, надо иметь **нагреватель** с температурой не менее  $T_\gamma$  — максимальной за цикл. Но на участке  $\gamma\delta\alpha$  надо охлаждать газ, иначе он может пойти не по изохоре и изобаре, а ближе к какой-нибудь адиабате. Третий необходимый элемент — **холодильник**, причем его температура должна быть не более минимальной  $T_\alpha$ . Нагреватель и холодильник полезно представлять себе в виде массивных тел с большой теплоемкостью — **термостатов** (рис. 3.4).

Так как  $\Delta Q = \Delta E + \Delta A$ , то полное тепло, переданное рабочему телу за цикл, равно работе цикла: энергия при возвращении в исходную точку не меняется. Следовательно, работа цикла равна разности теплоты  $Q_h$ , полученной от нагревателя, и теплоты  $Q_c$ , переданной холодильнику:

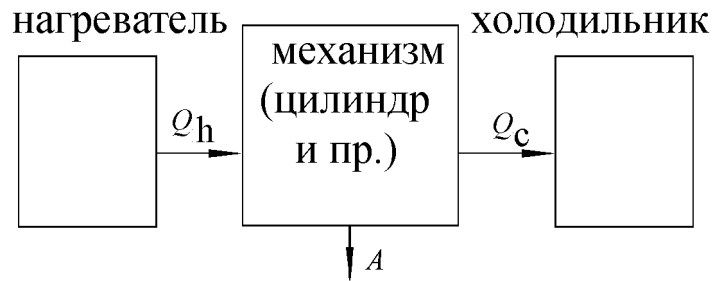


Рис. 3.4.

$$A = Q_h - Q_c, \quad \eta = \frac{A}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}.$$

Тепловая машина работает на том, что ухитряется отдать холодильнику меньше тепла, чем получено от нагревателя. И тепло, и работа не являются функциями состояния — их изменение при перемещении точки на диаграмме зависит не только от начального и конечного состояний, но и от пути. Поэтому и удается в результате цикла получать работу — пути  $\alpha\beta\gamma$  и  $\gamma\delta\alpha$  разные. Энергия же — функция состояния, и изменение ее определяется начальным и конечным состояниями, но не зависит от пути.

Примерно так, как описано, работает паровая машина, хотя ее цикл имеет более сложную форму. Но бывают и другие двигатели, в которых постоянно сменяется рабочее тело. Например, двигатель внутреннего сгорания, ружье. В двигателе автомобиля



воздух, смешанный с бензином, воспламеняется примерно при постоянном объеме. Затем происходит расширение примерно по адиабате с совершением работы. Далее выбрасываются продукты сгорания (выхлоп) и давление падает. Наконец, забирается чистый воздух и сжимается по адиабате до момента впрыска топлива. Обменом рабочего тела с хорошей точностью можно пренебречь, представляя себе рост давления при сгорании смеси как результат контакта с горячим нагревателем, а выхлоп – как действие холодильника. Тогда для реального двигателя разумным приближением (что касается КПД) будет **цикл Отто** из двух изохор и двух адиабат с постоянным количеством газа. Работать же этот воображаемый цикл будет, конечно, медленнее, потому что теплообмен вообще медленный процесс. В котле паровой машины тепло нагревателя (топки) передается через множество трубок.

Казалось бы, от холодильника один вред. Приходится отдавать ему тепло, отчего уменьшается КПД. Нельзя ли обойтись без холодильника, с одним тепловым резервуаром? Например, источником тепла мог бы быть мировой океан. В нем очень много энергии; если научиться превращать ее в работу, то малое охлаждение океана обеспечило бы все наши потребности. А поскольку вся полученная работа в конце концов идет в тепло, то и охлаждения в целом не происходило бы, кроме, быть может, мест, где расположены электростанции. Это выглядит слишком хорошо, чтобы происходить на самом деле. В следующем параграфе проблема обсуждается подробнее.

### 3.5 Цикл Карно. Второй закон термодинамики

Цикл из изобар и изохор имеет невысокий КПД. Естественно задуматься, существует ли наилучший (в смысле КПД) цикл? Оказывается, это – **цикл Карно**, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рис. 3.5).

Сначала разберем случай идеального газа. Две изотермы соответствуют температурам нагревателя  $T_h$  (heater) и холодильника  $T_c$  (cooler). Свяжем эти изотермы адиабатами и найдем КПД такого цикла.

На каждом участке производится работа, всего участков 4. Проще вычислять тепло, которое присутствует только на двух изотермах (и все равно понадобится для КПД). Для идеального газа энергия вдоль изотермы постоянна, и тепло равно произведенной работе. На изотерме 2–3  $Q_h = RT_h \cdot \ln(V_3/V_2)$  (получено от нагревателя); на изотерме 1–4  $Q_c = RT_c \cdot \ln(V_4/V_1)$  (отдано холодильнику). Поскольку точки 3–4 и 1–2 связаны адиабатами, то  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ ,  $(T_h/T_c)^{1/(\gamma-1)} = V_4/V_3 = V_1/V_2$ . Отсюда следует, что отношения  $(V_3/V_2)$  и  $(V_4/V_1)$  одинаковы. Тогда КПД  $\eta = (Q_h - Q_c)/Q_h$

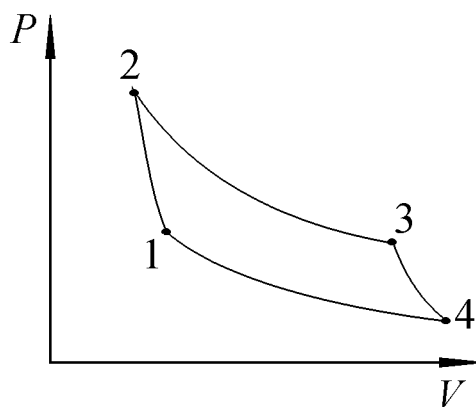


Рис. 3.5.

дается удивительно простым выражением:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}.$$

Сравним этот коэффициент с полученным в предыдущем параграфе для «прямоугольного» цикла. Если взять те же нагреватель и холодильник,  $T_h = 4$ ,  $T_c = 1$ , то получим  $\eta = 0,75$  вместо прежнего 0,105. Может, это случайность? Докажите в качестве упражнения, что кпд цикла Карно всегда больше, чем у прямоугольного цикла на  $P - V$  диаграмме, если максимальные и минимальные температуры совпадают. (Указание: усилить неравенство, увеличив «прямоугольный» кпд путем выбрасывания из знаменателя слагаемого  $C_V(T_\gamma - T_\alpha)$ ).

Обратим внимание, что кпд цикла Карно не содержит характеристик газа (вроде молекулярного веса или теплоемкостей). Теперь покажем, что кпд цикла Карно вообще **не зависит от рабочего тела**. Рассмотрим две тепловые машины, работающие между одними и теми же нагревателем и холодильником. Первая машина  $M$  использует произвольное рабочее тело, хотя бы воду. Она забирает у нагревателя тепло  $Q_h$ , передает холодильнику  $Q_c = Q_h \cdot (1 - \eta)$  и производит работу  $A = Q_h \cdot \eta$ . Коэффициента  $\eta$  мы пока не знаем (рис. 3.6).

Вторая тепловая машина работает на идеальном газе. Ее включим наоборот – будем использовать работу, произведенную первой машиной, чтобы забирать тепло  $Q'_c$  у холодильника и передавать  $Q'_h$  нагревателю. Так работает домашний холодильник. Он включен в розетку, мотор крутится (работа), рабочее тело отбирает тепло из морозилки и рассеивает его в комнате. Говорят, что при обратном включении тепловой машины получается тепловой насос (Т.Н. на рис. 3.6), который гонит тепло в обратном направлении. Точно так же механический насос качает воду снизу вверх; если же вода течет вниз, можно крутить колесо и получать работу. Лучше использовать именно название «тепловой насос», а не «холодильник», чтобы не путать с деталью целую машину.

Отметим, что цикл Карно полностью обратим. По нему можно двигаться против часовой стрелки с тем же успехом. Если не торопиться, то медленная передача тепла на изотерме возможна при ничтожных перепадах температур, так что температуру рабочего тела при контакте с нагревателем просто можно считать равной  $T_h$ , при контакте с холодильником  $T_c$ . На адиабатах вообще направление не играет роли. Поэтому отношение  $A/Q'_h = \eta_0 = (1 - T_c/T_h)$ , это мы выяснили для идеального газа.

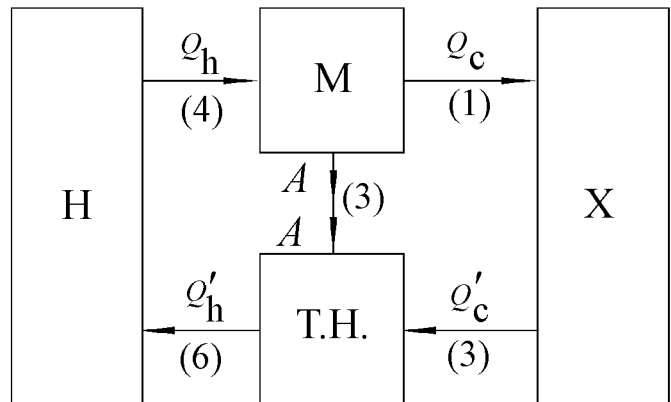


Рис. 3.6.

Допустим, что КПД  $\eta$  для неизвестного рабочего тела больше, чем  $\eta_0$  для идеального газа. Например,  $\eta = 0,75$ ,  $\eta_0 = 0,5$ . Пусть машина получает от нагревателя 4 калории тепла. Из них 3 она превратит в работу, 1 отдаст холодильнику. Тепловой насос, имея на входе 3 калории работы, перекачивает в нагреватель  $3/0,5 = 6$  калорий тепла, сделанных из этих 3, и еще 3, взятых из холодильника. Разумеется, первый закон термодинамики действует для обоих устройств. В результате всей операции из холодильника изъято 2 калории, которые переданы нагревателю. Больше ничего в природе не изменилось. Можно поместить обе машины в непрозрачный корпус – «черный ящик», который будет делать такую странную операцию.

В природе тепло само не идет от горячего тела к холодному. Тепловой насос, потребляя внешнюю работу, может инвертировать поток тепла. Но может ли быть устройство, которое действует как тепловой насос, но ничего не потребляет? Если может, то возьмем нагреватель и холодильник вначале одной температуры, хотя бы Черное и Средиземное моря. Если гнать тепло из холодильника к нагревателю, то постепенно нагреватель станет горячим, а холодильник, как ему и положено, холодным. Теперь включим между ними простую тепловую машину. Она будет забирать тепло у нагревателя, часть возвращать холодильнику и остаток превращать в полезную работу. Это просто способ использовать тепловую энергию одного источника.

Тепловая машина, способная работать без холодильника, называется **вечным двигателем второго рода**. Как видим, одна из возможностей сделать такой двигатель – сначала изготовить устройство, способное гнать тепло от холодного тела к горячему без каких-либо других изменений в природе. Вечный двигатель второго рода не нарушает закона сохранения энергии, в отличие от уже знакомых из механики вечных двигателей первого рода. Опыт показывает, что сделать вечный двигатель второго рода не проще, чем первого, и пока это никому не удалось.

С такой же уверенностью, как закон сохранения энергии, можно считать установленным **второй закон термодинамики**. Его можно сформулировать как принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода или как невозможность перехода тепла от холодного тела к горячему без затрат работы.

Вернемся к двум машинам, использующим цикл Карно. Если КПД машины с произвольным рабочим телом больше, чем у машины на идеальном газе, то можно построить вечный двигатель второго рода, обратив поток тепла. Поэтому должно выполняться неравенство  $\eta \leq \eta_0$ .

Теперь, включив машины в обратном порядке – газовую как двигатель, а произвольную как тепловой насос – такими же рассуждениями получим неравенство:  $\eta_0 \geq \eta$ .

Следовательно, КПД машин равны, и для **любого** рабочего тела при цикле Карно

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}.$$

Теперь рассмотрим произвольный цикл. Он имеет максимальную и минимальную температуры. Покажем, что если цикл Карно работает между этими температурами, то кпд такого цикла Карно всегда выше. Для наглядности можно этот цикл Карно описать вокруг рассматриваемого произвольного цикла.

Действительно, разрежем мысленно произвольный цикл близко расположенными адиабатами на множество узких циклов (рис. 3.7). Совокупность машин, работающих по этим циклам, эквивалентна одной, работающей по исходному. Работа (площадь) цикла складывается из площадей обрезаков, теплота тоже суммируется, а работы на встречных адиабатах компенсируются. Но каждый из малых циклов – это практически цикл Карно, так как температуры на участках теплообмена почти постоянны. Его кпд, как правило, меньше, чем у описанного цикла Карно, так как меньше отношение температур. Кпд всего цикла, как некоторое среднее от элементарных кпд, тоже будет меньше. Значит, цикл Карно при данных температурах термостатов оптимален с точки зрения кпд.

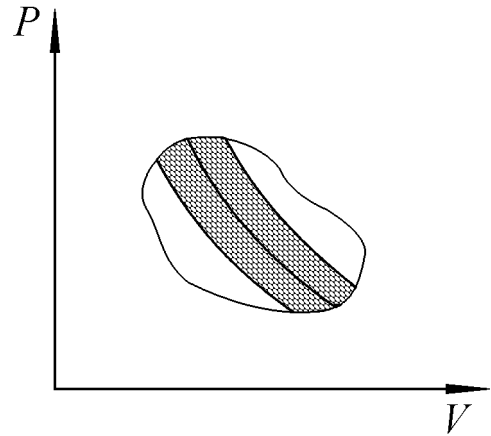


Рис. 3.7.

Практически же цикл Карно неудобен из-за медленности теплопередачи на изотерме. В технике мирятся с меньшим кпд, если двигатель обеспечивает заданную мощность. Для грубой (возможно, завышенной раза в полтора) оценки кпд реального двигателя можно пользоваться формулой для цикла Карно. Например, автомобиль: максимальная температура  $\approx 1000$  °С, минимальная  $\approx 100$  °С,  $\eta \sim 1 - 400/1200 \approx 0,5$  (реально – от 0,3 до 0,4).

*Упражнение.* Найдите кпд цикла Отто (две изохоры и две адиабаты). Сравните с кпд соответствующего цикла Карно при разумных  $T_h$  и  $T_c$ .

Цикл Карно – единственный обратимый цикл между **двумя** тепловыми резервуарами. Можно сделать обратимым произвольный цикл<sup>5</sup>, если заготовить множество нагревателей и холодильников с различными температурами, чтобы теплообмен происходил примерно при равенстве температур рабочего тела и текущего термостата.

Ограничение, которое накладывает термодинамика на кпд, гораздо серьезнее, чем в механике. Видно, что механика сравнительно более примитивный и менее интересный раздел физики.

Цикл Карно позволяет установить абсолютную температурную шкалу. Например, задаем температуру кипения воды  $T_0$ . Отбираем у кипящей воды известное тепло  $Q_0$  и измеряем другое тепло  $Q$ , передаваемое телу при интересующей нас температуре  $T$  посредством цикла Карно (или разность  $Q_0 - Q$  – работу цикла). Искомая температура будет  $T = T_0 Q / Q_0$ , независимо от рабочего тела.

<sup>5</sup>Например, прямоугольник на  $P - V$  диаграмме

### 3.6 Энтропия

Многие рассуждения можно заметно сократить, введя новое понятие – **энтропии**. Мы отмечали, что тепло  $\Delta Q$  зависит от процесса. Например, для идеального газа

$$\Delta Q = C_V \Delta T + P \Delta V = C_V \Delta T + NkT \Delta V/V.$$

Если разделить на  $T$ , получим  $\Delta Q/T = C_V \Delta T/T + Nk \Delta V/V$  или

$$dQ/T = C_V dT/T + Nk dV/V.$$

В правой части слагаемые теперь зависят только от  $T$  либо только от  $V$ . Значит, теперь правая часть интегрируется. Если обозначить

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T},$$

то для идеального газа  $S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1) + Nk \ln(V_2/V_1)$ . Можно записать  $S = C_V \ln(PV^\gamma/Nk) (+ \text{const})$ . Это и есть энтропия. Измеряется она в Дж/К, и для определения ее изменений нужен калориметр и термометр.

В отличие от тепла, энтропия – функция состояния, и ее изменение не зависит от пути, а только от начальной и конечной точки. Для идеального газа это уже ясно, так как мы получили для  $S$  явную формулу. Чтобы перейти к произвольному веществу, рассмотрим цикл Карно. Для него  $Q_c = Q_h(1 - \eta) = Q_h \cdot T_c/T_h$ . Получаем полезное соотношение

$$\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c}.$$

Следовательно, суммарный прирост энтропии рабочего тела в круговом процессе равен нулю: оно приобретает порцию  $Q_h/T_h$  от нагревателя и отдает такую же порцию  $Q_c/T_c$  холодильнику. Другие циклы сводятся к набору циклов Карно, как в предыдущем параграфе, значит для них также  $\sum \Delta Q/T = 0$  или  $\oint dQ/T = 0$  по любому замкнутому контуру.

Это равносильно тому, что в незамкнутом процессе такая сумма не зависит от пути. Значит, для любого вещества энтропия, определенная как сумма  $\Delta Q/T$  или  $\int dQ/T$ , будет функцией состояния (в том же смысле, как потенциальная энергия в механике – с точностью до константы или начала отсчета). У каждого вещества задается стандартное состояние, от которого отсчитывается энтропия, приводимая в справочниках.

Тепло  $\Delta Q = T \Delta S$ . Уже отсюда видна польза от энтропии. Как работа – это площадь на  $P - V$  диаграмме, так тепло выражается площадью на  $T - S$  диаграмме. Далее, на  $T - S$  диаграмме цикл Карно представляет собой прямоугольник: две изотермы и две адиабаты, на которых  $\Delta Q = 0$  и, значит,  $\Delta S = 0$  (рис. 3.8). Площадь этого прямоугольника, как и любого цикла на  $T - S$  диаграмме, тоже равна работе цикла, так как  $\Delta Q = \Delta E + \Delta A$ , а по замкнутому контуру  $\Delta E = 0$ . Кпд как раз здесь будет

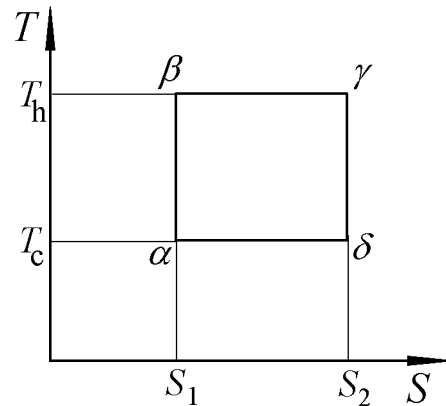


Рис. 3.8.

отношением площадей  $\alpha\beta\gamma\delta$  и  $S_1\beta\gamma S_2$  – разности теплот к теплу, полученному от нагревателя. *Упражнение.* Показать оптимальность цикла Карно, пользуясь  $T - S$  диаграммой.

Изменения энтропии прямо связаны с «качеством» цикла. Известно, что при двух тепловых резервуарах цикл Карно – наилучший. Учтем полное изменение энтропии всей тепловой машины: нагреватель теряет  $Q_h/T_h$ , холодильник приобретет  $Q_c/T_c$ , у рабочего тела изменение за цикл нулевое. В сумме будет  $\Delta S = -Q_h/T_h + Q_c/T_c + 0 = 0$ . Выполнение машиной цикла Карно не изменяет энтропию не только рабочего тела, но а и машины в целом (а, значит, и всей Вселенной).

Другой предельный случай – самый плохой цикл, состоящий в передаче тепла  $Q$  от нагревателя к холодильнику безо всякой работы:  $\Delta S = -Q/T_h + Q/T_c > 0$ , так как  $T_h > T_c$ . **В неравновесном процессе энтропия растет.** Для произвольного цикла будет некоторое промежуточное, но всегда положительное значение прироста энтропии, так как при передаче тепла от нагревателя рабочему телу с меньшей температурой энтропия увеличивается. Только при дифференциально малой разности температур – на изотерме – теплопередача происходит обратимо, равновесно, без роста суммарной энтропии пары взаимодействующих тел. Если бы тепло могло идти от холодного тела к горячему, тогда бы энтропия уменьшалась (при  $Q < 0$  в нашем примере).

Аналогично, представим себе газ, заполняющий половину сосуда. Он стремится заполнить весь сосуд. Изменение энтропии в таком неравновесном процессе определяется увеличением доступного объема, так как энергия и температура при расширении в вакуум не изменятся. Тогда  $\Delta S = Nk \ln(V_2/V_1) = Nk \ln 2$ . Энтропия возросла, а никакой полезной работы газ не произвел. Если же газ расширяется медленно, адиабатически, совершая работу над внешней средой, то  $\Delta S = 0$  по свойству адиабаты, да и из формулы это видно ( $PV^\gamma = \text{const}$ ). Если бы газ сам собрался в половине сосуда,  $V_2/V_1 < 1$ , то энтропия уменьшилась бы. Но на практике воздух никогда не собирается в одной из половин комнаты.

Можно сказать, что рост энтропии – это нехорошо. Если энтропия растет, теряется полезная работа. Можно сформулировать второй закон термодинамики и так: **энтропия замкнутой системы не может уменьшаться.** Вот если тепло пойдет от холодильника к нагревателю или вместо расширения газ сам сожмется, тогда закон будет опровергнут и энтропия уменьшится. Отдать энтропию можно только «наружу», но появиться она вполне может и «внутри» системы. Раз возникнув, энтропия уже никуда из Вселенной не пропадает, совсем как какое-нибудь министерство.

Энтропию можно истолковать и статистически. Для тех же молекул в сосуде: каждая может находиться в каждой половине с одинаковой вероятностью. Число способов разместить одну молекулу в двух половинах вдвое больше, чем в одной. Для двух молекул есть четыре способа размещения во всем сосуде против одного в половинке. Для  $N$  молекул вероятность занимать весь объем превышает вероятность нахождения их всех в одной из половин в  $2^N$  раз. Если определить «статистическую» энтропию как

$$S_{st} = k \cdot \ln W,$$

где  $W$  – это число способов осуществления состояния, пропорциональное его вероятности, то изменение  $S_{st}$  при разлете газа в пустоту как раз и будет  $k \cdot \ln(2^N) = Nk \ln 2$ . Больцман проде-

монстрировал совпадение термодинамической и статистической энтропий, на первый взгляд совершенно разных по своей природе.

Энтропию можно понимать как меру беспорядка, если сопоставить, например, упорядоченное состояние с молекулами, занимающими половину комнаты, с менее упорядоченным, когда они могут гулять по всему помещению. Конечно, возможны отклонения от полного равновесия – **флуктуации**. Поэтому энтропия постоянно колеблется вокруг равновесного значения. В макроскопических телах эти колебания очень малы.

Остается упомянуть еще проблему тепловой смерти Вселенной. Рост энтропии сопровождается теплообменом и вообще установлением равновесия. Со временем звезды должны погаснуть, энергия равномерно размазаться и всякая активность – прекратиться. Мы тоже, как тепловые машины, действуем за счет разности температур, создаваемой Солнцем. Разумеется, до тепловой смерти еще очень далеко. Сильная неоднородность, которую мы видим вокруг себя, говорит о том, что термодинамически Вселенная еще молода. Это и обеспечивает возможность роста энтропии: она далеко еще не достигла своего максимума. Для нас со времени постановки проблемы (Клаузиус) добавляется еще наблюдение, что Вселенная не всегда шла к тепловой смерти. Из практически однородного состояния вскоре после Большого взрыва получились галактики, звезды, люди и пр. Кроме рассеяния, идет и явная самоорганизация. Это утешает, впрочем, и сейчас по поводу тепловой смерти существуют разные мнения.

### 3.7 Демон Максвелла

Второй закон термодинамики заслуживает дополнительного внимания. Подобно множеству вечных двигателей первого рода, конструировались умозрительно двигатели второго рода. Наиболее известен демон Максвелла (Дж.К. Максвелл, 1871). Представим себе маленькое существо, способное видеть отдельные молекулы и управлять ими. Оно могло бы нарушить второй закон термодинамики, то есть создавать и поддерживать разность температур, не совершая никакой работы.

Пусть есть сосуд с газом, разделенный перегородкой на две части. В перегородке имеется небольшое отверстие, закрытое дверцей, которой и может управлять демон. Определяя координаты и скорости молекул, он будет, открывая дверцу, пропускать, скажем, в левую часть сосуда молекулы со скоростями выше средней, а в правую – со скоростями ниже средней. Через некоторое время средняя кинетическая энергия молекул, а, следовательно, и температура в левой части повысится, а в правой – понизится. Эту разность температур можно использовать для производства механической работы. Еще проще создавать разность давлений, пропуская больше молекул в левую половину. Тогда нет необходимости различать молекулы по скоростям (энергиям). Достаточно пропускать больше молекул справа налево. Тогда давление слева станет выше, чем в правой части сосуда, а разность давлений легко превратить в работу.

Простейшим устройством, вроде бы соответствующим замыслу, является заслонка с пружиной (рис. 3.9). Молекулы, двигающиеся справа, могут открыть клапан и проникнуть в левую часть сосуда, а молекулы, подлетающие слева, отскакивают назад. Однако для того, чтобы отдельные молекулы смогли открыть клапан, он должен быть очень легким, а пружина

жинка очень слабой. Кроме того, подвергаясь ударам молекул, дверца должна приобрести ту же температуру, что и газ и, следовательно, участвовать в тепловом хаотическом движении. Клапан будет хаотически дрожать, открываясь вне зависимости от того, с какой стороны в данный момент к нему подлетает частица. В среднем потоки молекул из каждой части объема в другую будут равны, и устройство, как «нарушитель» второго закона термодинамики, не будет работать.

Однако приведенный пример не вполне отвечает идее Максвелла: демон не «видит» молекул. Не задаваясь вопросом, как выполнен «умный» демон, представим себе устройство, которое может определять место и энергию молекулы и поступать в соответствии с получаемой информацией.

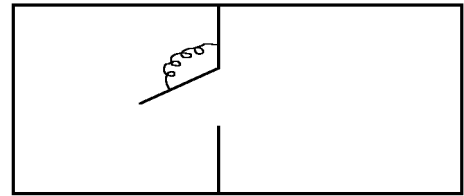


Рис. 3.9.

С появлением квантовой механики стали считать, что сам процесс измерения уже требует ненулевой энергии. Так, для определения положения частицы с помощью электромагнитного излучения ее нужно осветить хотя бы одним фотоном с некоторой энергией  $\epsilon = \hbar\omega$ . При этом в газе молекул при данной температуре  $T$  уже присутствует равновесное излучение, в котором характерная энергия фотонов порядка  $kT$ . Для локализации частиц придется использовать фотоны с большей энергией, чтобы выделить их на фоне тепловых. Следовательно, нужен нагреватель с большей температурой.

Позднее были предложены устройства, не нуждающиеся в фотонах. В поисках наиболее простой и физически прозрачной модели демона Максвелла в 1929 г. был изобретен двигатель Сцилларда (рис. 3.10). Цилиндр имеет подвижную перегородку, которая может разделять его на две половины. С двух сторон объем сосуда ограничен подвижными поршнями. В объеме летает одна-единственная молекула «газа». Как видим, такой двигатель сделать трудно, но зато он удобнее для анализа. Любой демон Максвелла должен извлекать работу из флуктуаций; в двигателе Сцилларда флуктуации как раз максимальны.

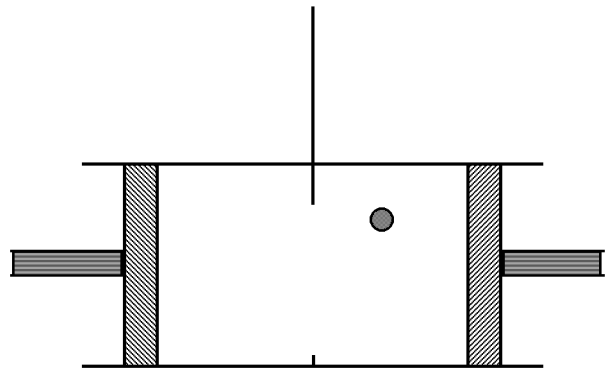


Рис. 3.10.

В исходном состоянии перегородка вынута, молекула свободно путешествует по всему объему. Следующий шаг – вдвигание перегородки. При этом молекула будет поймана в одной из половин, хотя бы в левой. Тогда придвигаем поршень справа к перегородке. Нам удалось сжать рабочий объем вдвое без каких-либо затрат работы.

Теперь вынимаем перегородку. При изотермическом расширении до исходного состояния наша молекула произведет  $kT \cdot \ln 2 = 0,69 \cdot kT$  работы, взятой из окружающей среды (термостата, который поддерживает постоянную температуру стенок цилиндра). Но сразу возникает возражение: как мы узнаем, какой объем следует сжать? Можно ли детектировать молекулу без посторонних источников света?

Двигатель Сцилларда отличается как раз способностью работать «в темноте». Будем все-



гда сначала задвигать правый поршень. Если внутри правой половины цилиндра есть молекула, ее «давление» при сжатии вырастет, и мы почувствуем сопротивление. Тогда надо вернуть правый поршень на место обратимым образом и задвинуть левый. Если же сопротивление не возникнет, сжатие правой половины будет успешным<sup>6</sup>.

Сциллард предполагал, что необратимость в его двигателе связана с процессом измерения. Принципиальный шаг – необходимость освещения, то есть присутствия второго, более горячего источника – был сделан Беннетом, Ландауэром, Зуреком и др. сравнительно недавно (1980-е годы). Но тогда снова возникает беспокойство из-за нарушения второго закона термодинамики. Те же авторы предложили новый, «информационный» подход к проблеме.

Демон, или компьютер, управляющий машиной Сцилларда, все же определяет, где на каждом этапе находится молекула. Эта информация помещается в память демона. Если она не стирается, то демон помнит не только данную конфигурацию, но и все предыдущие, возникшие с момента запуска двигателя. Со временем любая память переполнится, и записывать информацию будет некуда. Такая система будет вечным двигателем второго рода не в большей степени, чем часы с пружиной или батареей, работающие до истощения источника энергии, будут вечным двигателем первого рода.

Казалось бы, выход прост: надо стирать информацию о прошлых циклах. Оказывается, что стирание информации как раз и вносит необратимость. Исчезновение информации ведет к затрате работы! В современном компьютере оперативная память построена на маленьких конденсаторах. При разряде конденсатора запасенная в нем энергия, которая должна превышать  $kT$  – уровень флуктуаций, перейдет в тепло. Независимо от конструкции запоминающего устройства, занесение в ячейки памяти нулей выделяет одно из возможных состояний ячейки и как бы сжимает информацию. Для этого приходится повысить энтропию окружающей среды.

Распространение компьютеров и информационный взрыв привели к пониманию того, что лишняя информация может быть не только бесполезна, но и вредна. Как любой мусор, она порождает проблему уборки. Разумеется, реально потери такого рода пока что ничтожны в любом настоящем компьютере. Если вечным двигателем попытается управлять человек, его мозг будет нагреваться очень слабо по сравнению с обычным тепловыделением при метаболизме. Но важно, что могут существовать термодинамические ограничения на вычислительные процессы.

---

<sup>6</sup>Более сложная процедура описана в статье Ч.Беннета "Демоны, двигатели и второе начало термодинамики журнал "В мире науки 1988, №1 . Материалы статьи использованы в этом параграфе.