



И.П.Базаров

ЗАБЛУЖДЕНИЯ
И ОШИБКИ

В ТЕРМОДИНАМИКЕ



УРСС

И.П.Базаров

ЗАБЛУЖДЕНИЯ И ОШИБКИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Издание второе, исправленное

Москва • 2003



УРСС

Базаров Иван Павлович

Заблуждения и ошибки в термодинамике. Изд. 2-е, испр. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 120 с.

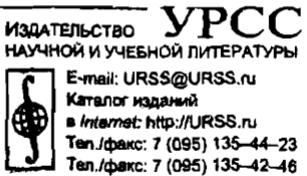
ISBN 5-354-00391-1

В книге обсуждаются заблуждения основателей термодинамики (Клаузиуса, Томсона, Планка, Нернста, Вина, Гельмгольца), анализируются характерные ошибки в понимании основных понятий и исходных положений термодинамики, ее начал и методов, встречающиеся в учебной и научной литературе. Рассматриваются искаженные выводы в приложениях термодинамики к различным макроскопическим системам.

Для специалистов в области термодинамики, аспирантов и студентов.

Издательство «Едиториал УРСС». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, 9.
Лицензия ИД № 05175 от 25.06.2001 г. Подписано к печати 17.07.2003 г.
Формат 60×90/16. Тираж 1600 экз. Печ. л. 7,5. Зак. № 3-1009/231.

Отпечатано в типографии ООО «Рокос». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, 9.



ISBN 5-354-00391-1

© Едиториал УРСС, 2003

Оглавление

Глава 1. Заблуждения классиков термодинамики	7
§ 1. М. Планк о голономности выражения для количества теплоты	10
§ 2. Доказательство В. Нернстом недостижимости 0 К	13
§ 3. Парадокс В. Вина	16
§ 4. В. Томсон и Р. Клаузиус о «тепловой смерти» Вселенной	19
§ 5. Г. Лоренц о необратимости процесса разложения света на отраженный и преломленный	23
§ 6. Р. Клаузиус и Г. Гельмгольц о сведении термодинамики к механике	29
Глава 2. Ошибки в учебных и научных изданиях по термодинамике	31
§ 1. Основные понятия и исходные положения термодинамики	34
1. Определение термодинамической системы	34
2. О существовании термодинамических свойств (величин, параметров, функций) .	34

3. Что такое идеальный газ в рамках термодинамического рассмотрения?	35
4. Флуктуации термодинамических величин	36
5. Нулевое начало термодинамики	37
6. Об авторстве книги «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу»	39
7. Равновесные, неравновесные, обратимые и необратимые процессы	42
8. К. Каратеодори о необратимости равновесного процесса. Может ли процесс скольжения твердого тела по поверхности другого твердого тела быть квазистатическим?	46
§ 2. Начала термодинамики	48
1. Первое начало термодинамики и закон сохранения и превращения энергии	48
2. Формулируют ли первое и второе начала термодинамики только для закрытых систем?	50
3. О дифференциальном выражении для количества теплоты	51
4. Об изменении энтропии при равновесном и неравновесном процессах	53
5. Об изменении энтропии в некоторых необратимых процессах	54
6. Вычисление возрастания энтропии при тепловом контакте двух тел разной температуры	56

7. О формулировке принципа Каратеодори	60
8. О доказательствах недостижимости абсолютного нуля температуры, исходя из второго начала термодинамики	61
9. О доказательстве совпадения нулевой изотермы с адиабатой, исходя из первого и второго начал термодинамики	63
10. О построении термодинамики на основе первого начала	66
11. Могут ли в роли термодинамических потенциалов выступать не только энергетические характеристики?	70
Приложения термодинамики	75
1. Зависит ли КПД тепловых машин от вида термодинамического цикла и природы рабочего вещества?	75
2. Изменение энтропии системы «нагреватель—газ—холодильник» при работе тепловой машины по обратимому циклу	78
3. Уравнение адиабаты фотонного газа	82
4. Легкость скольжения коньков по льду	83
5. О существовании фазовых переходов второго рода	84
6. Существует ли кривая фазового равновесия в случае фазового перехода второго рода?	86
7. Эффект Джоуля—Томсона	87
8. Парадокс Гиббса	91
9. Знак термодинамической температуры	96

Оглавление

10. О существовании отрицательных термодинамических температур	99
11. Устойчивы ли состояния с отрицательной термодинамической температурой?	101
12. Энтропия, информация и мысленный эксперимент Сциларда	104
13. О значении изохорной теплоемкости в критической точке «жидкость—газ»	106
Литература	112

ГЛАВА 1

Заблуждения классиков термодинамики

-
- § 1.** М. Планк о голономности выражения для количества теплоты
 - § 2.** Доказательство В. Нернстом недостижимости 0 К
 - § 3.** Парадокс В. Вина
 - § 4.** В. Томсон и Р. Клаузиус о тепловой смерти Вселенной
 - § 5.** Г. Лоренц о необратимости процесса разложения света на отраженный и преломленный
 - § 6.** Р. Клаузиус и Г. Гельмгольц о сведении термодинамики к механике
-

Если мы закроем дверь перед заблуждением, то как же тогда войдет Истина?

Рабиндранат Тагор

Изучение исторического пути, пройденного наукой, трудностей и противоречий в становлении исходных положений и основных законов является важнейшим фактором ее глубокого понимания и дальнейшего развития.

По-видимому, ни в одной другой области науки не делалось такого большого числа неверных утверждений и выводов, как в термодинамике¹⁾. Такие ошибки встреча-

¹⁾ Свидетельством тому является, в частности, дискуссия по вопросам термодинамики между академиком Л. И. Седовым и доктором физико-математических на-

Глава 1

ются как у основателей термодинамики, так и у современных ученых. Это говорит о том, что заблуждения — неизбежный спутник научного творчества и что данный предмет труден для изучения. Анализ этих ошибок и заблуждений поучителен, и на них следовало бы чаще обращать внимание в лекциях по термодинамике.

В первой главе предлагаемой книги рассматриваются заблуждения классиков термодинамики.

§ 1. М. Планк о голономности выражения для количества теплоты

Как известно, если состояние системы определяется температурой и внешними параметрами a_1, \dots, a_n , то по первому началу термодинамики выражение для элементарного количества теплоты δQ имеет вид

$$\delta Q = dU + \sum_i A_i da_i = \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \right] da_i, \quad (1)$$

где $U = U(T, a_1, \dots, a_n)$ — калорическое

ук Д. В. Сивухиным (см. Вестн. АН СССР 1989, № 1, с. 95–99).



М. Планк
(1858–1947)

- Калорическое уравнение состояния

уравнение состояния (уравнение для внутренней энергии) системы,

$$A_i = A_i(T, a_1, \dots, a_n)$$

Термические уравнения состояния



Базаров, 1991

— ее термические уравнения состояния [1].

Содержанием второго начала термодинамики для равновесных процессов является, по Каратеодори, голономность выражения (1) для элементарного количества теплоты, т. е. утверждение, что выражение (1) имеет интегрирующий множитель.

М. Планк в своей «Термодинамике» представляет этот замечательный факт как нечто тривиальное, не выражающее никаких особых свойств тел. На примере идеального газа он непосредственно вычисляет выражение

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v dT + p dV}{T} = d(C_v \ln T + R \ln V)$$

и убеждается, что оно представляет собой полный дифференциал. А то, что это выражение будет полным дифференциалом и для всякой другой системы, Планк считал возможным показать без использования второго начала, рассматривая сложную систему из идеального газа G и данной системы S . Заставим эту сложную систему $G + S$ совершить круговой процесс без сообщения ей теплоты. Тогда отдельно G и отдельно S должны совершить круговой процесс. При-

Глава 1

чём, очевидно,

$$\oint_G \frac{\delta Q}{T} + \oint_S \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Отсюда $\oint_S \frac{\delta Q}{T} = 0$, так как, по вычисленному ранее, $\oint_G \frac{\delta Q}{T} = 0$ и, следовательно,

$\frac{\delta Q}{T}$ — полный дифференциал для всякой системы. Т. А. Афанасьева-Эренфест [2] указала на ускользающую от внимания ошибку в доказательстве Планка. Дело в том, что до тех пор, пока ничего не известно про систему S , нельзя ручаться, что круговой процесс для нее не может быть замкнут раньше, чем состояние идеального газа вернется на начальную адиабату. Поэтому, заботясь только о том, чтобы система совершила круговой процесс в комбинации с газом, можно было бы получить и такое равенство:

$$\oint_S \frac{\delta Q}{T} + \int_G \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

где $\int_G \frac{\delta Q}{T}$ — интеграл, взятый не по замкнутому пути, т. е. отличный от нуля, а следовательно, $\frac{\delta Q}{T}$ для системы S не может быть полным дифференциалом.



Афанасьева-
Эренфест, 1928

Если термически однородная система, состоящая из подсистем 1 и 2, совершает обратимый адиабатный процесс, то в том случае, когда для первой подсистемы процесс является круговым, для второй системы он будет тоже круговым. Доказать это можно только на основе второго начала термодинамики.

Действительно, при адиабатном процессе в системе, состоящей из подсистем 1 и 2, имеем

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0, \quad \frac{\delta Q_1}{T} + \frac{\delta Q_2}{T} = 0.$$

Если подсистема 1 совершает круговой процесс, то

$$\oint_1 \frac{\delta Q_1}{T} + \int \frac{\delta Q_2}{T} = 0. \quad (2)$$

По второму началу $\oint_1 \frac{\delta Q_1}{T} = 0$, и из уравнения (2) получаем $\int \frac{\delta Q_2}{T} = 0$, что по тому же закону возможно только при круговом процессе для подсистемы 2.



В. Нернст
(1864–1941)

§ 2. Доказательство В. Нернстом недостижимости 0 К

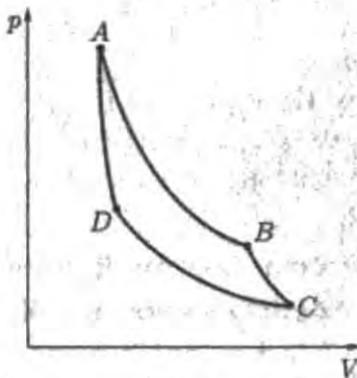
В 1912 г. В. Нернст из рассмотрения цикла Карно сделал вывод о недостижи-

Глава 1

мости 0 К. Доказывал он это следующим образом [3].

Предположим, что 0 К достижим, тогда можно представить себе цикл Карно (рис. 1), в котором AB — изотерма, BC и DA — адиабаты, а изотермический процесс CD идет при температуре 0 К. Произведенная за цикл работа измеряется площадью цикла. Так как процессы BC и DA идут без притока теплоты извне, а по тепловой теореме нулевая изотерма совпадает с адиабатой и поэтому на отрезке CD теплота также не поглощается, то получается, что работа за цикл производится за счет теплоты, взятой у теплоотдатчика. Так как это противоречит второму началу, то, следовательно, температура 0 К недостижима.

Однако такой вывод из приведенного доказательства сделать нельзя. Дело в том,



Нернст, 1929



• Цикл Карно

Рис. 1

что так как при 0 К все процессы являются адиабатными, то, достигнув 0 К, нельзя нагреть рабочее тело до более высокой температуры с помощью обратимого процесса (сжатия) и замкнуть цикл. Таким образом, из рассмотрения Нернста следует не недостижимость 0 К, а невозможность цикла Карно с температурой теплоприемника, равной нулю. Нернст писал, что для того, чтобы вернуться из D в A по адиабате и замкнуть цикл, надо бесконечно мало нагреть рабочее тело, чтобы оно могло уйти от 0 К, а возникающее при таком цикле противоречие со вторым началом доказывает недостижимость 0 К.

Это заключение Нернста подверг критике Эйнштейн, который считал невозможным осуществление изотермического процесса CD , поскольку при адиабатном сжатии тела в состоянии C оно при практически небольшом трении уйдет из состояния с $T = 0$ К и будет сжиматься в соответствии с адиабатой CB (абстрация об обратимых термодинамических процессах здесь невозможна)²⁾. Так что при достижении 0 К график цикла Карно вырождается в со-



А. Эйнштейн
(1879–1955)

²⁾ Когда в термодинамике при обычных условиях используется представление об обратимых процессах, то предполагается, что хотя при всех реальных термодинамических процессах и имеются необратимые изменения, но они малы и получаемые при этом результаты справедливы и в пределе полностью обратимых процес-

Глава 1

вокупность двух слившихся адиабат и двух слившихся изотерм: при прямом изотермическом процессе AB от теплоотдатчика берется количество теплоты Q_1 , а при обратном процессе BA такое же количество теплоты Q_2 ему отдается, и КПД такого цикла равен нулю.

Критика Эйнштейна относится лишь к попыткам Нернста вывести принцип недостижимости из второго начала. Этот принцип непосредственно следует из третьего начала и не связан со вторым началом термодинамики [1].



Базаров, 1991

§ 3. Парадокс В. Вина

В XIX веке неоднократно делались попытки найти такие процессы, которые находились бы в противоречии со вторым началом. Более тщательный анализ этих процессов всякий раз показывал, что противоречие их второму началу является кажущимся. Сюда относится парадокс В. Вина (1900) со световым вентилем³⁾.



В. Вин
(1864–1928)

сов. В цикле Нернста эта абстракция невозможна, так как сколь угодно малая степень необратимости уводит систему с нулевой изотермы.

³⁾ Световой вентиль представляет собой следующее устройство: два николя поставлены на пути луча света так, что их главные плоскости повернуты на 45° друг к другу; между ними находится слой вещества,

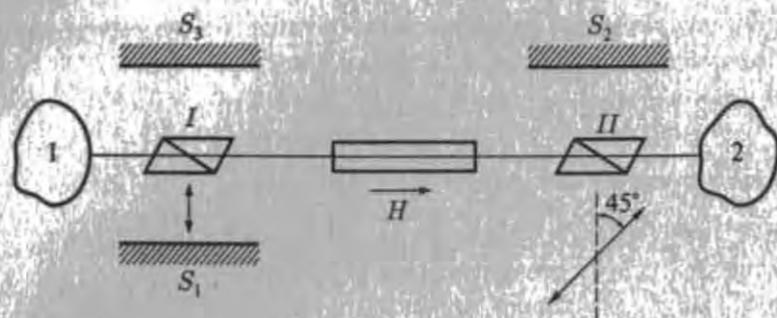


Рис. 2

Между двумя одинаково нагретыми телами помещен световой вентиль (рис. 2). Свет от тела 1 падает на николь I . Половина падающей энергии E , т. е. $\frac{1}{2}E$, проходит через николь I , потом через николь II и поглощается телом 2, а другая половина после

в котором вызывается вращение плоскости поляризации статическим магнитным полем H , направленным по лучу, например от первого николя ко второму (явление Фарадея). В отличие от естественного вращения плоскости поляризации (без магнитного поля, например, раствором сахара) направление поворота плоскости поляризации определяется не направлением луча, а направлением магнитного поля. Поэтому если величина магнитного поля подобрана так, что при распространении света от николя I к николю II плоскость поляризации повернется на 45° и свет пройдет через николь II , то у луча обратного направления, при распространении света от николя II к николю I , плоскость поляризации повернется на 45° в ту же сторону, что и в первом случае, и свет не пройдет через николь I .

Глава 1

полного внутреннего отражения в николе I возвращается зеркалом S_1 к телу 1. Свет же, посланный телом 2, не пройдет через световой вентиль. Половина излученной этим телом энергии E , равная $\frac{1}{2}E$, после полного внутреннего отражения в николе II , отразившись от зеркала S_2 , вернется к телу 2. Другая половина энергии, пройдя николь II , пройдет вращающую среду, испытав при этом поворот плоскости поляризации на 45° , не пройдет через николь I , а, испытав в нем полное внутреннее отражение, будет отражена обратно зеркалом S_3 и после полного внутреннего отражения в николе I вернется к телу 2. Таким образом, тело 1 получит энергию $\frac{1}{2}E$, а тело 2 — энергию $\frac{3}{2}E$ и будет нагреваться в противоречии со вторым началом термодинамики. Вин считал, что компенсация нагревания тела 2 будет получаться за счет каких-то неизвестных процессов, связанных с нагреванием вещества, в котором происходит магнитное вращение плоскости поляризации. Однако Рэлей указал на элементарную ошибку в рассуждении Вина.

Ошибка состоит в следующем. Свет от второго тела, возвращающийся к нему обратно после отражения от николя I , испытывает при прохождении вращающего



Дж. Рэлей
(1877–1919)



Л. Томсон
(Кельвин)
(1824–1907)

- Объяснение Рэлея парадокса Вина

слоя еще один поворот на 45° и поэтому не пройдет через николь P , а, испытав в нем полное внутреннее отражение, вернется (если поставить еще одно зеркало против S_2) к первому телу. Таким образом, второе начало термодинамики не нарушается и нет надобности искать какие-то неизвестные явления, вызывающие компенсацию. Парадокс В. Вина, следовательно, кажущийся.

Изложенный парадокс Вина обсуждается в томе V Полного собрания трудов академика Л. И. Мандельштама [4, с. 87].



Мандельштам,
1950



Второе начало
термодинамики,
1934

§ 4. B. Томсон и R. Клаузиус о «тепловой смерти» Вселенной

В работе «О проявляющейся в природе общей тенденции к рассеянию механической энергии» [5, с. 180] B. Томсон, исходя из второго начала термодинамики, впервые пришел к следующим выводам:

1. В материальном мире существует в настоящее время тенденция к расточению механической энергии.
2. Восстановление механической энергии в ее прежнем количестве

Глава 1

без рассеяния ее в более чем эквивалентном количестве не может быть осуществлено при помощи каких бы то ни было процессов с неодушевленными предметами и, вероятно, также никогда не осуществляется при помощи организованной материи, как наделенной растительной жизнью, так и подчиненной воле одушевленного вещества.

3. В прошлом, отстоящем на конечный промежуток времени от настоящего момента, Земля находилась и спустя конечный промежуток времени она снова очутится в состоянии, не пригодном для обитания человека; если только в прошлом не были проведены и в будущем не будут предприняты такие меры, которые являются неосуществимыми при наличии законов, регулирующих известные процессы, протекающие ныне в материальном мире.

Отсюда непосредственно следует представление о «тепловой смерти» Вселенной, когда в ней прекратятся все процессы и она придет в состояние термодинамического равновесия с одинаковыми всюду интен-

• Гипотеза
«тепловой
смерти»
Томсона—
Клаузиуса

сивными параметрами, и больше уже не будет причин, способствующих возникновению каких бы то ни было процессов.

Несколько позже к такому же заключению пришел Р. Клаузиус, сформулировав его в виде положения: энтропия Вселенной стремится к максимуму.

Энгельс подверг взгляды Клаузиуса резкой критике, показав, что концепция «тепловой смерти» Вселенной противоречит закону сохранения и превращения энергии, так как этот закон говорит не только о количественной неуничтожимости движения материи, но и о неутрачиваемой способности к качественным превращениям различных форм движения одна в другую.

Передовые физики XIX века также выступали против концепции Клаузиуса.

Большое прогрессивное значение имели в этом отношении работы выдающегося физика-материалиста Л. Больцмана. В противовес концепции «тепловой смерти» Вселенной Больцман выдвинул «флуктуационную гипотезу». Он впервые установил статистическую природу второго начала термодинамики. Состояние термодинамического равновесия, по Больцману, является лишь наиболее часто встречающимся, наиболее вероятным; в равновесной системе всегда самопроизвольно могут возникнуть сколь угодно большие флуктуации.



*Р. Клаузиус
(1822–1888)*

«Флуктуационная гипотеза»
Больцмана

Глава 1

Распространяя эти выводы на Вселенную как целое, Больцман пришел к заключению, что Вселенная находится, вообще говоря, в состоянии термодинамического равновесия, однако в ней неизбежно возникают сколь угодно большие флуктуации. Такой огромной флуктуацией является та часть Вселенной, в которой мы находимся. всякая флуктуация должна исчезнуть, но столь же неизбежно будут возникать флуктуации подобного рода в других местах Вселенной. Таким образом, по Больцману, одни миры погибают, а другие возникают.

Против большинской флуктуационной гипотезы был выдвинут ряд возражений. Одно из них — исчезающее малая вероятность сколько-нибудь больших флуктуаций. Ни концепция «тепловой смерти», ни «флуктуационная гипотеза» не учитывали специфики Вселенной как гравитирующей системы. В то время как для идеального газа наиболее вероятно равномерное распределение частиц в пространстве, в системе гравитирующих частиц однородное распределение не соответствует максимальной энтропии. Образование звезд и галактик из равномерного распределения вещества — не следствие флуктуации, а, согласно релятивистской космологии, естественный процесс, идущий с ростом энтропии [6].



Л. Больцман
(1844–1906)



Бесконечность
и Вселенная, 1969

Таким образом, ошибочность концепции Томсона—Клаузиуса о «тепловой смерти» Вселенной состояла в необоснованном распространении второго начала термодинамики на всю Вселенную, и не потому, что Вселенная, по мнению многих, не является изолированной системой, а потому, что при этом не учитывается роль гравитации в такой системе. Утверждение о неизолированности Вселенной ошибочно. Вселенная в действительности представляет собой единственный пример абсолютно изолированной системы!

Вселен- •
ная — изо-
лированная
система

§ 5. Г. Лоренц о необратимости процесса разложения света на отраженный и преломленный



Лоренц, 1935

Функция •
Вина

В «Лекциях по теоретической физике» [7] Г. Лоренц, исходя из закона В. Вина о спектральной плотности энергии u_ν , излучения, приводит следующее доказательство необратимости процесса разложения луча света на отраженный и преломленный.

Функция Вина $u_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$, как известно из термодинамики, возрастает при увеличении температуры, если частота остается постоянной. Согласно основному урав-

Глава 1

нению термодинамики для спектральных плотностей энергии u_ν и энтропии s_ν имеем

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{1}{T}.$$

Поскольку T не меняет знака, то производная $\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu}$ всегда положительна и с ростом u_ν убывает, изменяясь в пределах от бесконечности до нуля. Отсюда следует, что функция $s_\nu(u_\nu)$ является непрерывно возрастающей и нелинейной функцией своего аргумента. График этой функции подобен кривой, приведенной на рис. 3. При $u_\nu = 0$ энтропия s_ν также равна нулю, поэтому кривая проходит через начало координат, имеет в этой точке вертикальную касательную, обращенную всюду выпуклостью вверх и асимптотически принимает направление, параллельное оси абсцисс.

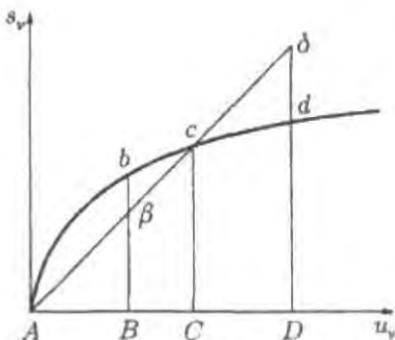


Рис. 3

Утверждение *

Лоренца:
сумма энтропии отраженного и преломленного пучка больше энтропии исходного пучка

На основании изложенного легко установить, что при разложении света на отраженный и преломленный сумма энтропии этих лучей больше, чем энтропия первоначального пучка лучей.

В самом деле, пусть пучок лучей определенной частоты с удельной энергией u_ν при помощи тонкой пластинки разделяется на два пучка — отраженный и преломленный с удельными энергиями $u_{\nu r}$ и $u_{\nu d}$, причем

$$u_\nu = u_{\nu r} + u_{\nu d},$$

так как энергия остается неизменной. Обозначим спектральные плотности энтропии у обоих пучков через $s_{\nu r}$ и $s_{\nu d}$ и докажем, что суммарная энтропия после разделения пучка увеличилась, т. е. что существует неравенство

$$s_\nu < s_{\nu r} + s_{\nu d}.$$

Пусть на рис. 3 $AB = u_{\nu r}$, $AC = u_{\nu d}$ и $AD = u_{\nu r} + u_{\nu d}$, так что $CD = AB$. Далее, пусть $Bb = s_{\nu r}$, $Cc = s_{\nu d}$ и $Dd = s_\nu$. Если бы функция $s_\nu(u_\nu)$ была линейной, то мы имели бы равенство

$$Dd = Cc + Bb.$$

Однако функция $s_\nu(u_\nu)$, как мы указывали, является нелинейной и изображается приведенной кривой, поэтому имеет место неравенство

$$Dd < Cc + Bb,$$

Глава 1

или

$$s_\nu < s_{\nu\tau} + s_{\nu d}. \quad (1)$$

Отсюда Лоренц заключал, что процесс разложения света на два пучка при отражении и преломлении необратим. Он приводил и другое рассуждение, которое, по его мнению, устанавливает тот же результат. Так как при постоянной ν спектральная плотность энергии $u_\nu(\nu, T)$ может уменьшаться только от того, что, по формуле Вина, уменьшается температура пучка лучей, то, следовательно, первоначальный пучок лучей температуры T расщепляется на два пучка более низкой температуры: температура излучения падает от более высокой к более низкой. А это представляет необратимый процесс, так как обратный ему процесс без компенсации был бы невозможен. Однако против этого легко возразить: явление разложения света можно полностью обратить, заставляя отраженный и пропущенный лучи идти в обратном направлении с помощью двух зеркал, установленных перпендикулярно к этим лучам; последние тогда соединяются опять в падающий пучок (идущий теперь в обратном направлении), и процесс оказывается полностью обращенным без какого-либо остающегося изменения в природе. Таким образом, на основании опыта мы должны, наоборот, утверждать, что процесс



Г. Лоренц
(1853–1928)

Возражение •
Лауз о необ-
ратимости
разложения
пучка света



Laue, 1907



М. Лауз
(1879–1960)

отражения и преломления является вполне обратимым.

Как показал М. Лауз [8], ошибочный вывод о необратимости процесса разложения пучка света основывается на неверном предположении, что полную энтропию отраженного и преломленного пучков можно получить, складывая энтропию s_{vt} и s_{vd} . Именно так мы поступали при вычислении полной энтропии системы, состоящей из нескольких частей. Так, например, плотность энтропии в излучения равна сумме ее спектральных плотностей s_ν :

$$s = \int_0^{\infty} s_\nu(\nu, T) d\nu. \quad (2)$$

Однако в рассматриваемом случае необходимо поступать иначе. Дело в том, что, применяя формулу (2), мы считаем отдельные монохроматические пучки некогерентными, т. е. независимыми друг от друга. Отраженный же пучок вполне когерентен, так как оба они происходят от одного и того же пучка.

С точки зрения термодинамики применение к двум отдельным пучкам, происходящим от одного источника, одних правил сложения энтропий и к лучам различного происхождения других правил представляется новым, выходящим за ее рамки положением. Это вполне естественно, посколь-

Глава 1

ку когерентность или некогерентность лучей не являются термодинамическими параметрами.

Поэтому, как только мы обратимся к статистической термодинамике, определяющей энтропию согласно принципу Больцмана через вероятность состояния $S = k \ln W$, результат (1) становится совершенно очевидным. Действительно, только для двух независимых друг от друга событий вероятность их одновременного осуществления равна произведению вероятностей

$$W = W_1 W_2,$$

и, следовательно, только для таких двух явлений

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

и

$$S = S_1 + S_2.$$

Если же события не независимы друг от друга, а связаны определенными зависимостями, то $W \neq W_1 W_2$ и энтропия таких явлений неаддитивна $S \neq S_1 + S_2$, что и имеет место в рассматриваемом случае когерентных пучков. Как вычислять полную энтропию когерентных пучков, когда простое сложение отдельных энтропий недопустимо, изложено в работе [8]. В этой работе показано, что энтропия обоих лучей, возникших из одного луча путем отражения и преломления, точно равна энтропии первоначального луча.

- Определение энтропии через вероятность состояния

- Аддитивность энтропии для независимых явлений



Laue, 1907

§ 6. Р. Клаузиус и Г. Гельмгольц о сведении термодинамики к механике

Идея •
механицизма



Г. Гельмгольц
(1821–1894)

Механицизм •
Гельмгольца

Успехи ньютонаской механики породили в XIX в. представление о возможности объяснения всех явлений природы на основе общих принципов механики (механицизм).

Клаузиус и некоторые другие ученые, устанавливая связь между молекулярным движением и тепловыми явлениями, приходили к ошибочному выводу, что термодинамика сводится к механике, что теплота есть частный случай механического движения, что между тепловым и механическим движением нет качественного различия.

Гельмгольц пытался получить основные уравнения и неравенство термодинамики, исходя из уравнений движения механики в форме Лагранжа. Он показал, что существует класс механических систем (моноциклические системы), для которых можно получить ряд соотношений, совпадающих по форме с термодинамическими соотношениями. Однако теория Гельмгольца передает лишь некоторые черты тепловых явлений, она совершенно не может объяснить такую важнейшую особенность теплового движения, как процесс релаксации, особенность, которая в термодинамике принимается за основное исходное положение.

Глава 1

Для отображения необратимости тепловых процессов Гельмгольц вводит представление о ненаблюдаемых, скрытых механических движениях.

Тот факт, что при получении различных термодинамических соотношений (на-

пример, выражение $p = \frac{2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2}$) приходится определять средние значения, отказываясь, следовательно, от рассмотрения мгновенных состояний системы, указывает на то, что молекулярная теория тепловых процессов является не чисто механической, а статистической.

Сведение термодинамики к механике оказывается невозможным, теплота представляет собой особую форму движения материи. Хотя теплота и связана с молекулярным механическим движением, но этим не исчерпывается ее сущность.

• Сведение термодинамики к механике невозможно

ГЛАВА 2

Ошибки в учебных и научных изданиях по термодинамике

-
- § 1. Основные понятия и исходные положения термодинамики**
 - § 2. Начала термодинамики**
 - § 3. Приложения термодинамики**
-

Черт их знает, что пишут.

Д. И. Менделеев
(Сочинения, т. 25, с. 764)

В настоящей главе обсуждаются ошибки и заблуждения, встречающиеся в современных учебниках, учебных пособиях и научных работах по термодинамике. Это главным образом ошибки в понимании основных положений классической термодинамики, ее законов и методов. Вторая глава, естественно, оказалась значительно «богаче» первой.

Глава 2

§ 1. Основные понятия и исходные положения термодинамики

1. Определение термодинамической системы

В книге [9, с. 10] дается следующее определение термодинамической системы: «Это любой макроскопический материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности».

В действительности же термодинамическая система — это не всякий макроскопический объект, а только тот, который находится в состоянии теплового равновесия. Выделенная макроскопическая часть турбулентно движущейся жидкости не является термодинамической системой.

Понятия «термодинамическая система» и «статистическая система» не равнозначны. В отличие от статистической в термодинамической системе нет флуктуаций.

2. О существовании термодинамических свойств (величин, параметров, функций)

В той же книге [9] на с. 13 читаем: «Термодинамические свойства существуют, если их удается с требуемой точностью измерить». А на с. 41 утверждается, что «первым



Воронин, 1987

- Термодинамическая система

и вторым законами термодинамики устанавливается существование двух функций состояния — энергии и энтропии... Ни энергию, ни энтропию нельзя измерить непосредственно, это вспомогательные физические величины».

Как же, по автору, энергия и энтропия могут существовать, если их нельзя измерить?

Приведенное противоречие снимается, если учесть, что термодинамические свойства существуют независимо от их измерений как с требуемой, так и с более высокой точностью. Значение ни одного термодинамического потенциала нельзя непосредственно измерить, но все они, конечно же, существуют. Мы можем измерить величины, являющиеся некоторыми частными производными (например, давление и теплоемкость газа как функции от температуры и объема). Если из опыта найдены эмпирические формулы для этих производных, то путем квадратур нетрудно найти и сами потенциалы.

3. Что такое идеальный газ в рамках термодинамического рассмотрения?

В одном из вузовских учебников по молекулярной физике написано: «В рамках

Глава 2

термодинамического рассмотрения пока не выяснено, что такое идеальный газ».

Это, конечно, не так. В самом деле, всякая термодинамическая система характеризуется термическим и калорическим уравнениями состояния. В рамках термодинамического рассмотрения идеальный газ — это такая система, такой газ (классический), термическим уравнением состояния которого является уравнение Клапейрона—Менделеева $pV = \nu RT$, а калорическим (уравнением энергии) — выражение для внутренней энергии, зависящей только от температуры. Используя эти уравнения состояния (которые в термодинамике не выводятся, а берутся из опыта или из статистической физики), термодинамика позволяет все выяснить об идеальном газе (вычислить его теплоемкость, энтропию, термодинамические потенциалы, установить вырождение при низких температурах). Вот что такое идеальный газ при его термодинамическом рассмотрении.

- Идеальный газ с точки зрения термодинамики

4. Флуктуации термодинамических величин

В книге [9, с. 20] читаем: «Термодинамические переменные, определяющие состояние системы, представляют собой средние значения функций координат и скоростей составляющих ее частиц вещества.



Воронин, 1987

Движение частиц никогда не прекращается, и в равновесии термодинамические свойства не сохраняются постоянными, а флюктуируют около некоторых средних значений».

Довольно распространенная ошибка о флюктуациях термодинамических величин (см. также, например, учебное пособие [10, с. 120–122], в котором вычисляются флюктуации термодинамических величин). Дело в том, что термодинамические переменные не могут флюктуировать! Ведь это средние значения функций координат и скоростей частиц системы, около каких же средних значений, по мнению авторов [9, 10], они флюктуируют?

В действительности флюктуируют не термодинамические величины, а те самые функции координат и скоростей составляющих вещества частиц (так называемые динамические переменные), средние значения которых представляют собой термодинамические переменные. В равновесном состоянии термодинамические свойства сохраняются постоянными, не флюктуируют! Это позволяет в термодинамике рассматривать различные равновесные процессы.

5. Нулевое начало термодинамики

Одним из исходных положений термодинамики является следующее: «Изолированная макроскопическая система с течени-



Климонтович,
1982

Термодина- •
мические
и динами-
ческие
переменные

Глава 2

ем времени приходит в состояние термодинамического равновесия и выйти из него самопроизвольно не может» [1, с. 17].

В работе Г. Уленбека [11] и в некоторых учебных пособиях по термодинамике и статистической физике приведенное исходное положение ошибочно названо нулевым началом термодинамики. В действительности же нулевым началом называется закон о тепловом равновесии: «Если каждая из двух систем находится в тепловом равновесии с третьей системой, то они находятся также в тепловом равновесии и между собой». Этот закон (подобно первому и второму началам термодинамики, устанавливающим существование соответственно внутренней энергии и энтропии) устанавливает существование температуры как интенсивной величины, характеризующей тепловое равновесие. Р. Фаулер и Э. Гуттенгейм (см. [12, 13]) назвали его нулевым началом термодинамики, поскольку он был предложен после третьего начала, хотя должен занимать в ряду этих основных законов первое место. По нашему мнению, более последовательно излагать этот закон в учении о тепловом движении в качестве второго (наряду с указанным выше — назовем его первым) исходного положения термодинамики о самоненарушенности равновесной системы и формулировать его в эквивалентном приведенному



Уленбек, 1971



Г. Уленбек
(1900–1988)



Хаазе, 1967

- Нулевое начало термодинамики



Зоммерфельд,
1955



Базаров, 1991

виде: «Все равновесные внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры» [1, с. 20].

Заметим, что названное нами первым исходное положение термодинамики иногда в учебниках университетского уровня формулируют так: для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самостоятельно достигает. Ошибочность этой формулировки состоит в том, что, во-первых, каждая термодинамическая система (по определению) уже находится в равновесном состоянии и поэтому чего-либо достигать ей не приходится, и, во-вторых, не при всех фиксированных внешних условиях макроскопическая система достигает равновесного состояния (например, газ между двумя пластинами с разными фиксированными температурами).

**6. Об авторстве книги
«Размышления о движущей силе
огня и о машинах, способных
развивать эту силу»**



Второе начало
термодинамики,
1934

В сборнике работ основателей термодинамики и кинетической теории [5] и во многих учебниках по термодинамике отмечается, что второе начало термодинамики впер-

RÉFLEXIONS
SUR LA
PUISANCE MOTRICE
DU FEU
**
SUR LES MACHINES

PROPRIES À DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

A PARIS,
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,
QUAI DES AUGUSTINS, N°. 55.

1824.

КЛАССИКИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Под общей редакцией А. Д. Архангельского, Н. К. Колыкова,
В. А. Костицына, П. П. Лазарева и Л. А. Тарасевича

КНИГА VII

САДИ КАРНО

РАЗМЫШЛЕНИЯ о ДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ ОГНЯ и О МАШИНАХ, СПОСОБНЫХ РАЗВИВАТЬ ЭТУ СИЛУ

Перевод С. Э. ФРИША

Под редакцией и с приписками
В.Р. БУРСИАНА и Ю.А. КРУТКОВА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
Москва 1923 Петроград

Глава 2

вые было сформулировано французским ученым Сади Карно (S. Carnot), который и называется автором указанной книги, изданной в Париже в 1824 г. Однако в последнее время в некоторых учебных пособиях и других изданиях [14, с. 127; 15, с. 243] в ссылках на эту книгу ее автором называют Никола Карно (N. Carnot).

Фотографии титульного листа французского и русского изданий книги (см. с. 40 и 41) позволяют установить, кто здесь ошибается: полное имя ученого — Сади Никола Леонард.

В библиотеке физического факультета МГУ «Размышления» Сади Карно имеются на французском, немецком (в переводе В. Оствальда) и русском (в переводе С. Э. Фриша) языках.

7. Равновесные, неравновесные, обратимые и необратимые процессы

В термодинамике процессы разделяются на равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые. При определении этих процессов в учебной и научной литературе имеют место разнотечения, неудовлетворительные формулировки. Обсудим их.

Согласно одному из исходных положений термодинамики всякая изолированная



Храмов, 1883



Физическая энциклопедия, 1990



С. Карно
(1796–1832)

макроскопическая система с течением времени приходит в равновесное состояние, когда все макроскопические изменения в ней прекращаются (параметры системы с течением времени не изменяются и отсутствуют макроскопические потоки). При изменении внешних условий состояние системы будет изменяться. Идеализированный процесс из последовательности равновесных состояний (точнее, из состояний, физически бесконечно близких к равновесным) называется равновесным или квазистатическим процессом. Процесс, элементами которого являются неравновесные состояния, называется неравновесным.

При равновесных процессах изменение термодинамических функций системы определяется изменениями не зависящих от времени равновесных параметров. Поэтому время в уравнения термодинамики не входит.

В литературе иногда равновесным называют процесс, при котором система не только проходит через ряд весьма близких равновесных состояний, но и совершает наибольшую работу. Приведенное добавление к определению равновесного процесса (как последовательности равновесных состояний) излишне, поскольку такое свойство равновесного процесса непосредственно следует из второго начала термодинамики.

**Равновесный •
процесс**

**Неравно- •
весный
процесс**

Глава 2

Деление процессов на равновесные и неравновесные, как видим, основывается на исходном положении термодинамики о термодинамически равновесном состоянии и не связано с началами термодинамики. В отличие от этого деление процессов на обратимые и необратимые по Планку обусловлено вторым началом термодинамики.

Действительно, по второму началу невозможен процесс некомпенсированного перехода теплоты в работу, и это приводит к разделению допускаемых первым началом термодинамики процессов в изолированной системе в целом на обратимые и необратимые.

Процесс перехода системы из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 называется обратимым, если ее возвращение в исходное состояние 1 из состояния 2 можно осуществить без каких-либо изменений в окружающих внешних телах. Процесс же перехода системы из состояния 1 в состояние 2 называется необратимым, если обратный переход системы из состояния 2 в состояние 1 нельзя осуществить без изменения в окружающих телах.

Многие авторы книг по термодинамике понятие обратимости процесса выводят из представления о его равновесности (квазистатичности) без связи со вторым началом. Например, в [16, с. 34, 35] термины

• Обратимый процесс

• Необратимый процесс



Леонтьевич, 1983

«квазистатический» и «обратимый» рассматриваются как синонимы: «Квазистатический процесс — всегда процесс обратимый. *Обратимым процессом* называется такой, который может совершиться в обратном направлении так, что система пройдет все те же состояния, что и при прямом процессе, но в обратном порядке. Поскольку в каждой стадии квазистатического процесса состояние системы — равновесное, то состояние полностью определяется внешними параметрами и температурой. Поэтому при квазистатических изменениях внешних параметров и температуры в обратном порядке система в обратном порядке пройдет все те же состояния, что и при прямом процессе. Наоборот, обратимые процессы являются в то же время и квазистатическими».

Хотя всякий квазистатический процесс является обратимым и по определению обратимости по Планку (на основе второго начала), но приведенное из [16] определение обратимости термодинамического процесса, исходя из представления о равновесности, неудовлетворительно, так как не позволяет установить закон возрастания энтропии при неравновесных процессах в адиабатически изолированной системе [1].

Поскольку равновесные (квазистатические) процессы представляют собой непрерывную последовательность равновес-



Базаров, 1991

Глава 2

ных состояний, то ошибочно утверждение о «возможности квазистатического перехода от неравновесного состояния к равновесному» [9, с. 73].



Воронин, 1987

8. К. Карапеодори о необратимости равновесного процесса. Может ли процесс скольжения твердого тела по поверхности другого твердого тела быть квазистатическим?

Рассматриваемые в классической термодинамике равновесные процессы моделируют реальные процессы в их предельном бесконечно медленном случае, когда в любой момент времени внутренние параметры системы, будучи равновесными, однозначно определяются внешними параметрами и температурой. Отсюда следует, что если знаки изменения всех внешних параметров и температуры заменить на противоположные, то система пройдет через те же промежуточные состояния, через которые она проходила в прямом процессе. Это означает, что всякий (изучаемый в классической термодинамике!) квазистатический процесс обратим.

Анализируя основы термодинамики, Карапеодори еще в начале XX века заметил, что из равновесности процесса не следует, вообще говоря, его обратимость: «Вполне



*A. Карапеодори
(1873–1950)*



Каратеодори,
1964



Вестник АН
СССР, 1989

допустимо, притом физически, что в природе есть вещества, которые никогда нельзя считать составной частью какой-либо простой системы. Так было бы, например, если бы внутреннее трение рассматриваемого вещества, которое вообще является функцией скорости деформации, не стремилось к нулю при квазистатических изменениях состояния» [17, с. 202]. То есть так было бы в системах с «памятью», состояние которых, устанавливающееся при неизменных внешних условиях, зависит также от того, как изменялись внешние параметры и температура окружающих тел до их фиксирования. На такие системы, как отмечал Каратеодори, законы классической термодинамики не распространяются.

На основе указанной Каратеодори возможности необратимости квазистатического процесса появились утверждения, что необратимый вследствие сухого трения процесс скольжения твердого тела по поверхности другого твердого тела при бесконечно медленном скольжении будет квазистатическим (равновесным) [18, с. 96]. Однако это неверно.

В [1] отмечается, что неравновесность процессов с трением обусловлена самой природой механического трения. Действительно, трение между двумя соприкасающимися твердыми телами происходит вслед-

Глава 2

ствие того, что поверхности этих тел не абсолютно гладки, а в большей или меньшей степени шероховаты; для того чтобы переместить одно тело относительно другого, необходимо некоторое конечное усилие для преодоления сил, вызванных шероховатостью этих поверхностей. Аналогично в [18, с. 98] указывается, что существование отличного от нуля трения покоя и падающей разрывной характеристики силы сухого трения приводит к тому, что скольжение не может происходить бесконечно медленно и, следовательно, процесс с трением не может быть квазистатическим (равновесным).

§ 2. Начала термодинамики

1. Первое начало термодинамики и закон сохранения и превращения энергии

В некоторых университетских учебных пособиях по термодинамике и статистической физике утверждается, что первое начало термодинамики — это закон сохранения и превращения энергии в самом общем его виде, т. е. закон, учитывающий любые другие формы движения материи.

Однако это неверно.

В самом деле, вплоть до середины XIX века «было почти всеобщим воззрение, что теплота представляет собою особое веще-



Ю. Майер
(1814–1878)



Дж. Джоуль
(1818–1889)

Первое начало термодинамики



Планк, 1938

ство, которое в большем или меньшем количестве находится во всех телах, чем и обуславливается большая или меньшая высота их температуры» [5, с. 28]. В 1842 г. Ю. Майер, а потом путем тщательных опытов в 1842–1850 гг. Дж. Джоуль доказали, что теплота возникает при затрате работы, причем определенная работа при превращении в теплоту образует всякий раз определенное количество теплоты. Это привело к отказу от «материальной» теории теплоты и установило эквивалентность теплоты и работы.

Значение этого открытия состояло в том, что энергия макроскопической системы, как оказалось, может изменяться как при работе системы, так и при сообщении ей количества теплоты. Таким образом, вечный двигатель нельзя осуществить на основе не только механических, но и тепловых процессов. Закон эквивалентности теплоты и работы, приводящий к установлению закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам, один из основателей термодинамики Р. Клаузиус назвал первым началом термодинамики [5, с. 89].

М. Планк также определял первое начало термодинамики как универсальный принцип сохранения энергии в его применении к тепловым процессам [19] (см. также [16, с. 23]).

Глава 2

При энергетическом анализе электромагнитных или атомных явлений мы формулируем не первое начало термодинамики, а закон сохранения и превращения энергии соответственно в электродинамике и в атомной физике.

2. Формулируют ли первое и второе начала термодинамики только для закрытых систем?

В книге [9, с. 41] утверждается: «Первым и вторым законами термодинамики устанавливается существование двух функций состояния — энергии и энтропии. Оба закона формулируют полностью только для закрытых систем, но понятия энергии и энтропии используются более широко, в любых термодинамических системах».

Это утверждение ошибочно. В самом деле, первый закон термодинамики формулируется как закон сохранения и превращения энергии в применении к любым термодинамическим системам, как закрытым, так и открытым. Аналогично по второму закону термодинамики у всякой равновесной термодинамической системы существует однозначная функция состояния — энтропия S , которая определяется уравнением



Воронин, 1987

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

как для закрытых, так и для открытых систем!

Вечные двигатели первого и второго рода нельзя осуществить ни с помощью закрытых, ни с помощью открытых систем (одна из формулировок соответственно первого и второго начал термодинамики).

3. О дифференциальном выражении для количества теплоты

Элементарное количество теплоты δQ , сообщенное системе при бесконечно малом равновесном изменении ее состояния, определяется по первому началу термодинамики пфаффовой формой

Формула • для элементарного количества теплоты

$$\delta Q = dU + \sum_i A_i da_i = \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \right] da_i. \quad (1)$$

В одном университетском курсе молекулярной физики причины, по которым бесконечно малое количество теплоты δQ не является полным дифференциалом, объясняются тем, что количество теплоты характеризуется не только энергией, но также другой величиной, связанной с ним, — энтропией, которая определяется равенством $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Поэтому два энергетически эквивалентных количества теплоты $\delta Q_1 = \delta Q_2$

Глава 2

не эквивалентны по содержащейся в них энтропии: количество теплоты, связанное с большей температурой, несет в себе меньше энтропии, чем связанные с меньшей температурой. Поскольку энтропия является функцией состояния, одно и то же количество теплоты вызывает совершенно различные изменения состояния системы.

Приведенное объяснение явно основано на предположении, что поскольку при сообщении телу количества теплоты δQ его энтропия изменяется, то, следовательно, в передаваемом телу количестве теплоты δQ содержится определенное количество энтропии. В действительности же бессмысленно говорить, что количество теплоты δQ содержит (несет в себе) энтропию; хорошо известно, что энтропия тела может быть изменена и без сообщения ему какого-либо количества теплоты!

Существование (по второму исходному положению термодинамики) у всякой термодинамической системы термических уравнений состояния

$$A_i = A_i(T, a_1, \dots, a_n)$$

приводит к тому, что дифференциальное выражение (1) для количества теплоты δQ не удовлетворяет необходимому и достаточному условию (условию взаимности) полного дифференциала и, следовательно, не является полным дифференциалом.

- Элементарное количество теплоты δQ не является полным дифференциалом

Действительно, для того чтобы дифференциальное выражение (1) для δQ было полным дифференциалом, необходимо и достаточно выполнение условий

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \right]$$

или

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial T} \right)_{a_i} = 0,$$

что противоречит существованию у системы термических уравнений состояния

$$A_i = A_i(T, a_1, \dots, a_n).$$

Таким образом, для установления того, что выражение (1) для δQ не является полным дифференциалом, не требуется использования второго начала и бессмысленного представления о содержании в количестве теплоты δQ энтропии.

4. Об изменении энтропии при равновесном и неравновесном процессах

В учебном пособии по статистической физике [10] доказывается, что, в то время как при квазистатическом адиабатном процессе перехода системы из одного состояния в другое изменение ее энтропии $dS = 0$, при нестатическом адиабатном процессе между теми же состояниями $dS > 0$.



Климонтович
1982

Глава 2

Это доказательство противоречит второму началу термодинамики, поэтому, подобно проектам вечного двигателя, его, вообще говоря, можно не рассматривать в деталях. В самом деле, по второму началу термодинамики энтропия системы является однозначной функцией ее состояния, поэтому изменение энтропии при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от способа перехода — равновесного или неравновесного, если они оба возможны. Но переход системы из одного состояния в другое, совершающийся адиабатно равновесно ($\delta Q = T dS = 0$), нельзя осуществить адиабатно неравновесно ($\delta Q_{\text{нр}} = 0, dS > 0$), так как это противоречит второму началу об однозначности энтропии.

5. Об изменении энтропии в некоторых необратимых процессах

В статье [20] доказывается, будто и при некоторых неравновесных процессах изменение энтропии $dS = \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$ ($\delta Q_{\text{нр}}$ — неравновесно сообщенное системе количество теплоты), так что неравенство $dS > \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$ не всегда справедливо. Приводим доказательство.



Акопян, 1959

Пусть некоторой системе при постоянном объеме сообщается одно и то же количество теплоты, первый раз равновесно, а второй раз неравновесно. Поскольку работа системы в обоих случаях равна нулю, то $dU = \delta Q_{\text{нр}} = \delta Q = T dS$, откуда

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T},$$

и, следовательно, неравенство $dS > \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$ не всегда справедливо.

В этом доказательстве предполагается, что если система равновесно перешла из состояния 1 в состояние 2 без совершения работы ($\delta W = 0$), то она может и неравновесно перейти из состояния 1 в состояние 2, не совершая работы ($\delta W_{\text{нр}} = 0$). Это предположение ошибочно, так как противоречит второму началу термодинамики. В самом деле, согласно этому закону $\delta W > \delta W_{\text{нр}}$. Поэтому если система равновесно перешла из состояния 1 в состояние 2 без совершения работы ($\delta W = 0$), то осуществить ее переход из состояния 1 в состояние 2 неравновесно без совершения работы ($\delta W_{\text{нр}} = 0$) невозможно. При процессах перехода системы равновесно и неравновесно из начального состояния в конечное без совершения работы затрачиваемые при этом соответствующие количества теплоты δQ и $\delta Q_{\text{нр}}$ нельзя

Глава 2

сравнивать, так как конечные состояния при таких переходах будут разные.

6. Вычисление возрастания энтропии при тепловом контакте двух тел разной температуры

При кратковременном тепловом контакте двух тел разной температуры количество теплоты $\delta Q > 0$ перешло от первого тела с температурой T_1 ко второму телу с температурой T_2 . Несмотря на то что такой процесс теплопередачи является неравновесным (необратимым), при вычислении изменения энтропии этой системы тел почти во всех учебниках по термодинамике (см., например, [21–23]) считают, что изменение энтропии первого тела $dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}$, второго тела $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$, а изменение энтропии всей системы

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Как правило, такой подсчет dS_1 , dS_2 и dS никак не обосновывается. Но имеются и обоснования. Так, в [23, с. 105] читаем: «Если бы процесс теплопередачи был обратимым (происходил бы при бесконечно малом перепаде температур), то энтропия тел изменилась бы на $dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}$ и $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$



Самойлович, 1955



Ансельм, 1973



Румер, Рыжкин,
1977

соответственно. Так как, однако, энтропия каждого из тел является функцией его состояния, то ее изменение не может зависеть от того, каким образом тепло δQ отведено от тела — обратимо или необратимо, а зависит лишь от этого количества тепла. Поэтому и для реального необратимого процесса выражения $dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}$, $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$ остаются верными, а для изменения суммарной энтропии находим

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0.$$

Это обоснование вычисления энтропии при тепловом контакте тел разной температуры ошибочно. В самом деле, при обратимом и необратимом сообщении телу количества теплоты δQ тело переходит в разные состояния, поскольку по второму началу термодинамики при обратимом сообщении телу теплоты δQ от теплоисточника с температурой T изменение энтропии тела равно $dS = \frac{\delta Q}{T}$, а при необратимом — $dS' > \frac{\delta Q}{T}$.

Изменение энтропии при теплообмене

Процесс теплообмена между телами разной температуры является неравновесным и, следовательно, необратимым. Для вычисления происходящего при этом изменения энтропии системы произведем теплообмен равновесно.

Глава 2

Будем считать, что температуры тел из-за кратковременности теплообмена не изменяются. Выберем в качестве рабочего тела для рассматриваемой адиабатически изолированной системы 1 моль идеального газа. Пусть начальный его объем равен V_1 и температура — T_1 (состояние 1). При тепловом контакте газа с первым телом и изотермическом расширении газа до объема V_2 (состояние 2) газ возьмет у тела количество теплоты

$$Q = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$
. Адиабатным расширением газ достигает температуры T_2 и занимает объем V_3 (состояние 3). Приведя газ в контакт со вторым телом, изотермическим сжатием газа до объема V_4 (состояние 4) отдаем второму телу то же количество теплоты
$$Q = RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_1} \right)$$
.

Если теперь газ привести в начальное состояние 1, то изменение его энтропии будет равно нулю, а изменение энтропии системы при этом — ее изменению при неравновесном процессе теплопередачи в результате кратковременного теплового контакта. Поскольку процесс перехода газа из состояния 1 в состояние 4 был равновесным (обратимым), то изменение энтропии всей изолированной системы (обоих тел и газа) при этом процессе равно нулю. Следовательно, изменение энтропии ΔS тел при их тепловом контакте и обмене

теплотой равно изменению энтропии газа при его равновесном переходе из состояния 4 в состояние 1, т. е.

$$\Delta S = S_1 - S_4 = C_V \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + R \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right).$$

Так как согласно полученным формулам для Q

$$\frac{-Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = R \ln \frac{V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot V_4} = R \ln \frac{V_3}{V_2} + R \ln \frac{V_1}{V_4},$$

то

$$R \ln \frac{V_1}{V_4} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} - R \ln \frac{V_3}{V_2},$$

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} + C_V \ln \frac{T_1}{T_2} - R \ln \frac{V_3}{V_2}.$$

Состояния 2 и 3 лежат на одной адиабате, поэтому

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad \ln \frac{V_3}{V_2} = \frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_2},$$

$$C_V \ln \frac{T_1}{T_2} - R \ln \frac{V_3}{V_2} = \left(C_V - \frac{R}{\gamma-1} \right) \ln \frac{T_1}{T_2} = 0,$$

$$\text{так как } C_V - \frac{R}{\gamma-1} = 0.$$

Таким образом, изменение энтропии при кратковременном тепловом контакте двух тел разной температуры, равное сумме изменений энтропии этих тел, составляет

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

$$= -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1)$$

Глава 2

Отсюда, однако, не следует, что $\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$ и $\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$ как это принимается во многих учебниках по термодинамике при выводе формулы (1), поскольку эти равенства справедливы только при равновесном теплообмене.

Формула (1), очевидно, будет иметь тот же вид и при

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} - \alpha,$$
$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} + \alpha,$$

где $\alpha \neq 0$.

Для вычисления изменения энтропии каждого тела при неравновесном теплообмене надо знать их начальные и конечные состояния.

7. О формулировке принципа Карапеодори

В «Физической энциклопедии» [24, с. 360] приводится следующая формулировка принципа Карапеодори: «Вблизи любого состояния термодинамического равновесия и сколь угодно близко к нему существует состояние, в которое нельзя попасть при помощи адиабатического процесса».

Неверность этой формулировки состоит в том, что согласно принципу Карапе-

• Изменение
энтропии
тела
при неравно-
мерном
теплообмене
зависит
от началь-
ного и конеч-
ного
состояния



Физическая
энциклопедия,

1988

одори не только вблизи, но и сколь угодно вдали от любого равновесного состояния термически однородной (и только такой!) системы существуют состояния, в которые нельзя попасть при помощи аднабатического процесса, поскольку при таком процессе система проходит только через состояния с одинаковой энтропией, и поэтому все другие состояния (независимо от их близости или дальности) для нее недостижимы [16].



Леонович, 1983

*8. О доказательствах
недостижимости абсолютного нуля
температуры, исходя из второго
начала термодинамики*

В ряде учебников приводятся доказательства недостижимости 0 К, исходя из второго начала термодинамики. Вот некоторые из них.

1. КПД цикла Карно равен

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$



Кикоин А.,
Кикоин И., 1976

При $T_2 = 0$ $\eta = 1$, т. е. вся теплота, взятая в цикле у теплоотдатчика, превращается в работу. Поскольку это противоречит второму началу, то 0 К недостижим [25]. Таким образом, получается, что принцип недостижимости 0 К является следствием второго начала термодинамики.

Глава 2

2. Представим себе цикл Карно, у которого теплоприемник имеет температуру $T_2 = 0$ К. Для такой обратимой тепловой машины полное изменение энтропии в цикле было бы равно изменению ее на участке изотермического расширения при температуре T_1 :

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1},$$

так как участок изотермического сжатия при $T_2 = 0$ К представляет собой по третьему началу изоэнтропу $S = 0$, а остальные два процесса изоэнтропические. Но, с другой стороны, по второму началу

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Возникшее противоречие ($Q_1 \neq 0$) доказывает недостижимость нулевой изотермы $T_2 = 0$ К [23].

Оба этих доказательства недостижимости 0 К являются ошибочными, так как исходят из противоречащего второму началу термодинамики предположения об осуществлении цикла Карно с температурой теплоприемника, равной 0 К, поскольку, как утверждается, КПД такого цикла был бы равен единице. Однако невозможность по второму началу цикла Карно с температурой $T_2 = 0$ К выражается не в том, что 0 К недостижим (этот вопрос не решается вторым



Румер, Рыжкин,
1977

началом), а в том, что такой цикл вырождается в совокупность двух совпадающих соответственно изотерм и адиабат, так что его КПД равен не единице, а нулю! Таким образом, второму началу не противоречит достижение 0 К, но цикл Карно с температурой теплоприемника $T_2 = 0$ К невозможен.

Заметим, что и в наши дни в отдельных учебных пособиях по термодинамике и статистической физике университетского уровня встречаются утверждения, что предположение о достижимости нулевой изотермы $T = 0$ К отпадает ввиду несовместимости с третьим и вторым началами термодинамики. В действительности же второе начало к недостижимости абсолютного нуля температуры никакого отношения не имеет.

**Недости-
жимость
абсолютного
нуля не свя-
зано со вто-
рым началом
термоди-
намики**

9. О доказательстве совпадения нулевой изотермы с адиабатой, исходя из первого и второго начал термодинамики

Совпадение нулевой изотермы с нулевой адиабатой следует из третьего начала термодинамики. Этот результат нельзя доказать на основе первого и второго начал. Однако в некоторых работах это доказывается. Вот одно из таких доказательств [26, с. 2396]: «Изобразим в S, T -координатах изотерму AB (рис. 4) и устремим ее к оси энтропии.



Глава 2

Тогда $\delta Q \rightarrow 0$. Следовательно, мы, ничего не зная о третьем начале, получим, что $\delta Q \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ К.

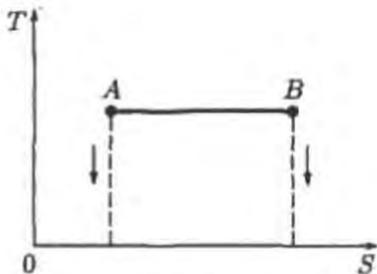


Рис. 4

Ошибка этого доказательства состоит в том, что, принимая совпадение изотермы AB с осью энтропии, автор [27] допускает возможность цикла Карно с $T_2 = 0$ К. А это противоречит второму началу (теплота Q_1 , взятая у нагревателя, в таком цикле полностью превращалась бы в работу).

Приведем еще одно подобное доказательство. На основании первого и второго начал термодинамики



Леонова, 1968

$$\delta Q = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (1)$$

Отсюда получаем, что изотермические процессы ($dT = 0$) при $T = 0$ К всегда происходят без теплообмена ($\delta Q = 0$), и, следовательно, из первого и второго начал

термодинамики однозначно следует совпадение нулевой изотермы с адиабатой.

Ошибка здесь состоит в следующем.

Из (1) находим, что при изотермическом процессе

$$\delta Q = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

Действительно, если уравнение состояния системы таково, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow \text{const}$ при $T \rightarrow 0$ К (как, например, в случае идеального газа), то $\delta Q = 0$ при $T = 0$ К, если же система такова, что для нее

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow \frac{\text{const}}{T}$$

при $T \rightarrow 0$ К (что будет иметь место, например, в случае системы с уравнением состояния $pV = a \ln bT$), то $\delta Q \neq 0$ при $T = 0$.

Вывод о совпадении изотермического процесса при $T = 0$ К с адиабатным можно сделать только на основании третьего начала, согласно которому $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$ при $T = 0$ К для всех тел. Отсюда следует, что ни идеальный газ, ни вещество с уравнением состояния $pV = a \ln bT$ по третьему началу при $T \rightarrow 0$ К существовать не могут, хотя по первому и второму началам они возможны при любой температуре.

Совпадение нулевых изотермы и адиабаты следует из третьего начала

Глава 2

10. О построении термодинамики
на основе первого начала

В одной из книг по термодинамике [27] предпринята попытка «математического изложения новой системы термодинамики», в основе которой «лежит идея о полной тождественности форм представления всех равновесных взаимодействий независимо от их рода». Это означает, что если система взаимодействует с окружающей средой через воздействия разного рода и каждому воздействию отвечают своя координата x_i и своя сила X_i ($i = 1, 2, \dots, n$) и если в результате взаимодействия системы со средой произошло изменение координаты x_i на dx_i , вследствие чего была совершена элементарная работа

$$\delta W_i = X_i dx_i, \quad (1)$$

то эта работа (взятая с обратным знаком) принимается за меру любого воздействия среды на систему. В случае теплового воздействия мерой его будет количество теплоты δQ , которое согласно (1) равно

$$\delta Q = T dS, \quad (2)$$

где тепловой силой является температура T , а тепловой координатой — энтропия S .

Изменение внутренней энергии dU системы при ее взаимодействии со средой равно сумме количеств всех воздействий:

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (3)$$



Леонова, 1968

что представляет собой уравнение первого начала термодинамики в его обычной форме. Следовательно, существование функции состояния (координаты) энтропии S , устанавливаемое уравнением (2) у всякой равновесной системы, согласно указанной книге непосредственно следует из тождественности форм представления всех равновесных взаимодействий независимо от их рода без использования второго начала для равновесных процессов (уравнение (2)). Основываясь на уравнении (2), справедливом только для равновесных процессов, в книге доказывается также, что неравновесный теплообмен в изолированной системе всегда сопровождается ростом энтропии. При этом считается, что такой результат получен без привлечения второго начала термодинамики для неравновесных процессов и является частным случаем общей тенденции неравновесных взаимодействий в изолированных системах.

Таким образом, оказывается, что при исследовании термодинамических свойств систем второе начало не нужно в полном объеме и основным законом термодинамики является только первое начало (3). Такое построение термодинамики ошибочно.

Идея о тождественности форм представления количественных мер всех равновесных взаимодействий независимо от их рода,

Глава 2

несмотря на ее правильность, не вскрывает объективно существующего глубокого качественного отличия теплоты от работы, которое имеет принципиальное значение (характеризуя специфику теплового движения) и устанавливает второе начало термодинамики. В самом деле, в то время как количество теплового воздействия Q никаким способом нельзя превратить в механическую работу без других изменений (компенсаций), количества других воздействий могут превращаться в работу без подобных ограничений. Это приводит к тому, что если количество теплового воздействия Q превращается в механическую работу при обязательном посредстве рабочего тела, то количество любого другого воздействия может превратиться в работу и без рабочего тела. Второе начало и выражает особенности теплового движения. Как же можно поэтому строить термодинамику без явного учета этой особенности, т. с. без второго начала термодинамики? Согласно этому закону КПД теплового двигателя даже в идеальных условиях не может быть равен 1, в то время как в этих условиях КПД, например, двигателя, превращающего электрическое воздействие в механическую работу (электродвигатель), равен 1. Кроме того, рассматриваемая система построения термодинамики в действительности

- Отличие теплоты от работы

- КПД теплового двигателя не может быть равен 1



Леонова, 1968

сти ни в коей мере не позволяет установить возрастание энтропии изолированной системы, в которой протекает неравновесный теплообмен. В книге [27] этот результат получен не на основе положения о тождественности представления всех равновесных взаимодействий, а фактически при использовании второго начала термодинамики, что видно из приведенного ниже доказательства.

Пусть имеются два тела с температурами T_1 и T_2 . Допустим, что $T_1 > T_2$. При элементарном акте теплообмена тело 1 отдает, а тело 2 получает количество теплоты δQ . В результате произойдет изменение энтропии тел: $dS_1 < 0$, $dS_2 > 0$. Количество теплоты δQ , которым обменялись тела, можно вычислить через параметры этих тел: $-\delta Q = T_1 dS_1$ и $\delta Q = T_2 dS_2$, откуда $T_1 dS_1 = -T_2 dS_2$ или $T_1 |dS_1| = T_2 dS_2$ и $dS_2 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right) |dS_1|$. Так как, по условию, $T_1 > T_2$, то $\frac{T_1}{T_2} > 1$ и

$$dS_2 > |dS_1|. \quad (4)$$

Изменение энтропии dS системы равно сумме изменений энтропий тел: $dS = dS_1 + dS_2$. Учитывая (4), получаем

$$dS > 0. \quad (5)$$

Глава 2

т. е. энтропия изолированной системы, в которой протекает неравновесный теплообмен, всегда возрастает.

Этот вывод получен при допущении, что теплота сама собой переходит от горячего тела к холодному (одна из формулировок второго начала). При обратном предположении для dS получилось бы неравенство со знаком, обратным (5).

В некоторых учебниках по теплотехнике для студентов высших технических заведений (например, в [28]) энтропия определяется не исходя из второго начала термодинамики, а просто как «параметр системы, который изменяется только от количества переданной теплоты» [28, с. 68]. Такое определение энтропии противоречит второму началу, согласно которому энтропия системы изменяется и без сообщения ей какого-либо количества теплоты.

11. Могут ли в роли термодинамических потенциалов выступать не только энергетические характеристики?

Термодинамическими потенциалами¹⁾ называются такие однозначные функции со-



Теплотехника,

1986

¹⁾ Понятие термодинамического потенциала системы было введено в конце XIX века французским физиком-теоретиком П. Дюгеном. См. его прекрасную

- Термодинамические потенциалы

стояния, частные производные которых определяют все другие характеризующие систему величины и убыль которых при соответствующих условиях равна работе системы. Из этого определения следует, что в роли термодинамических потенциалов могут выступать только энергетические характеристики. Поэтому ошибочно разделять термодинамические потенциалы на энергетические и незнергетические.

Исходным для введения термодинамических потенциалов является основное уравнение термодинамики, которое для закрытой системы имеет вид

$$T dS = dU + \sum_i A_i da_i. \quad (1)$$

а для открытой системы — соответственно [1]

$$T dS = dU + \sum_i A_i da_i - \sum_k \mu_k dN_k. \quad (2)$$

В случае простой закрытой системы, на которую действуют только силы давления, из (1) получаем

$$T dS = dU + p dV. \quad (3)$$

У такой системы существуют лишь два термодинамических потенциала — внутренняя энергия $U(S, V)$ как функция переменных S и V и свободная энергия $F(T, V) = U - TS$

книгу «Физическая теория. Ее цель и строение» (СПб.: Образование, 1910).

**Основное •
уравнение
термоди-
намики**



Базаров, 1991

**Внутренняя •
энергия
Свободная •
энергия**

Глава 2

как функция T и V , дифференциал которой $dF = -S dT - p dV$.

Знание любой из этих функций позволяет простым дифференцированием определить все свойства системы (поэтому они являются характеристическими функциями), и, кроме того, их убыль равна при соответствующих условиях работе системы:

$$-dU_S = p dV_S \quad \text{и} \quad -dF = p dV_T.$$

Таким образом, внутренняя энергия $U(S, V)$ является адиабатическим термодинамическим потенциалом простой системы, а свободная энергия $F(T, V)$ — ее изотермическим термодинамическим потенциалом. Из уравнения (3) находим также

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV,$$

$$dV = \frac{T}{p} dS - \frac{1}{p} dU,$$

откуда видно, что при независимых U и V энтропия $S(U, V)$ позволяет дифференцированием по этим переменным определить все термодинамические свойства системы, и поэтому энтропия $S(U, V)$ является, как и $U(V, S)$ и $F(T, V)$, характеристической функцией, но в отличие от $U(V, S)$ и $F(T, V)$ не термодинамическим потенциалом. То же самое можно сказать и про объем $V(S, U)$ при независимых переменных S и U .

Энергия Гиббса Энталпия • Два других термодинамических потенциала — энергия Гиббса $G(T, p) = U - TS + pV$ и энталпия $H(S, p) = U + pV$ — вводятся прежде всего при анализе закрытой системы, на которую действуют еще и немеханические силы и в которой поэтому возможны процессы при постоянных p и T , а также при рассмотрении так называемой расширенной открытой системы²⁾. В первом случае



Физический энциклопедический словарь,
1883

$$dG = -S \, dT + V \, dp - \delta W_{\text{нм}},$$

$$dH = T \, dS + V \, dp - \delta W_{\text{нм}},$$

а в случае расширенной системы

$$dG = -S \, dT + V \, dp, \quad dH = T \, dS + V \, dp,$$

где $\delta W_{\text{нм}}$ — работа системы помимо работы сил давления и Vdp — работа расширенной системы [1].

В случае открытой системы уравнение (2) позволяет ввести кроме тех же четырех термодинамических потенциалов

$$U(S, V, N), \quad F(T, V, N),$$

$$G(T, p, N), \quad H(S, p, N)$$

Большой термодинамический потенциал • еще один так называемый большой термодинамический потенциал при независимых

²⁾ Содержащееся в [29, с. 580] утверждение, что термодинамический потенциал $G(T, p)$ вводится только для открытых систем, ошибочно.

переменных T, V, μ :

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, N) - G(T, p, N),$$

дифференциал которого равен

$$d\Omega = -S \, dT - p \, dV - \sum_k N_k \, d\mu_k.$$

Отметим, что в отличие от термодинамических потенциалов характеристических функций при заданных независимых переменных может быть не одна, а несколько. Так, при независимых переменных T и V кроме свободной энергии $F(T, V)$ Массье пользовался характеристической функцией

$$\varphi(T, V) = S - \frac{U}{T},$$

а Планк при независимых переменных p и T помимо энергии Гиббса $G(T, p)$ использовал характеристическую функцию

$$\Phi(T, p) = S - \frac{U + pV}{T}.$$

Обе характеристические функции $\varphi(T, V)$ и $\Phi(T, p)$ (как энтропия и объем) неэнергетические, не являются термодинамическими потенциалами, но связаны соответственно со свободной энергией и энергией Гиббса:

$$\varphi(T, V) = -\frac{F(T, V)}{T}$$

и

$$\Phi(T, p) = -\frac{G(T, p)}{T}.$$

**Связь между •
термодина-
мическим
потенциалом
и характери-
стическими
функциями**

Таким образом, термодинамические потенциалы суть характеристические функции, но не все характеристические функции — термодинамические потенциалы.

§ 3. Приложения термодинамики

1. Зависит ли КПД тепловых машин от вида термодинамического цикла и природы рабочего вещества?



Белоконь, 1954

В книге по термодинамике [30, с. 145] доказывается в качестве следствия второго начала термодинамики следующее утверждение, которое автор называет теоремой Карно: «Коэффициент полезного действия обратимых тепловых машин не зависит от вида термодинамического цикла и природы рабочего вещества (рабочего тела) и вполне определяется лишь значениями температур внешних источников — нагревателя (T_1) и холодильника (T_2)».

Приведенное утверждение ошибочно и не является теоремой Карно. По теореме Карно КПД известного цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества и определяется лишь значениями температуры нагревателя T_1 и холодильника T_2 :

**КПД цикла •
Карно**

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Глава 2

Для других циклов КПД тепловых машин зависит от природы рабочего вещества при заданных T_1 и T_2 . Рассмотрим, например, КПД цикла, состоящего из двух изотермических и двух изохорных процессов (рис. 5).

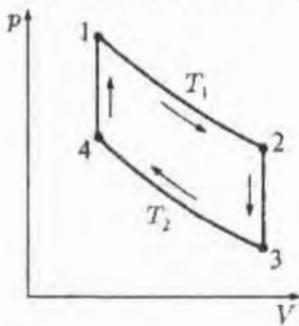


Рис. 5

• КПД тепловых машин зависит, в общем случае, от природы рабочего вещества

По определению, КПД цикла есть отношение работы W , совершаемой рабочим телом за цикл, к количеству теплоты Q_1 , получаемому им за этот цикл. По первому началу $W = Q_1 - Q_2$,

где Q_2 — количество теплоты, отдаваемое рабочим телом за цикл.

В этом цикле рабочее тело получает теплоту при изотермическом процессе 1–2 и при изохорном процессе 4–1, поэтому если в качестве рабочего тела используется идеальный газ, то

$$Q_1 = \nu R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + C_V (T_1 - T_2).$$

Отдает же рабочее тело теплоту при изотермическом процессе 3–4 и изохорном процессе 2–3, поэтому

$$Q_2 = \nu R T_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + C_V (T_1 - T_2).$$

Таким образом, КПД рассматриваемого цикла равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_V(T_1 - T_2)}{\nu R \ln(V_2/V_1)}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Карно}}$$



*P. Стирлинг
(1790–1878)*

и, следовательно, зависит от природы рабочего вещества (зависит от теплоемкости C_V газа) и меньше КПД цикла Карно, так как $T_1 > T_2$ и $V_2 > V_1$.

Заметим, что если в рассматриваемом цикле теплопот $C_V(T_1 - T_2)$ не отдается рабочим телом в изохорном процессе 2–3 холодильнику, а подводится на нагревание тела в изохорном процессе 4–1 (в теплоисточнике, который называется регенератором), как это имеет место в цикле Стирлинга (см. [31, § 9.5]), то тогда



*Камке Л.,
Кремер К., 1980*

$$Q_1 = \nu R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right),$$

$$Q_2 = \nu R T_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

и

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Карно}}.$$

Можно привести также пример цикла в интервале температур $T_1 - T_2$, КПД η которого, как и КПД $\eta_{\text{Карно}}$ цикла Карно в том же

Глава 2

интервале температур, не зависит от природы рабочего вещества и определяется лишь величинами указанных предельных температур T_1 и T_2 , но $\eta < \eta_{\text{Карно}}$. Графиком этого цикла на энтропийной диаграмме является окружность радиуса $R = \frac{T_1 - T_2}{2}$. Его КПД равен

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\oint T ds}{\left(\oint T ds \right)_{ds>0}} = \frac{\pi R^2}{\frac{\pi R^2}{2} + 2R(R+T_2)} = \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{4-\pi}{2\pi}(T_1+T_2)} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Карно}}.\end{aligned}$$

2. Изменение энтропии системы «нагреватель—газ—холодильник» при работе тепловой машины по обратимому циклу

В учебном пособии [32, с. 21] для студентов высших учебных заведений предлагается задача: «Тепловая машина работает по циклу, состоящему из двух изохор и двух изобар. Доказать, что при работе машины энтропия системы „нагреватель — газ — холодильник“ увеличивается. Как при этом изменяется энтропия газа? Теплоемкость нагревателя и холодильника считать безграничной».



Сена, 1986

Приводится и решение задачи:

«Для краткости вычислений примем такую массу, чтобы в соответствующей системе единиц

$$\frac{m}{M} = R = 1.$$

В этом случае температура нагревателя, равная наиболее высокой температуре цикла, которой соответствует точка *c*, составляет

$$T_n = p_2 V_2.$$

Температура холодильника (наиболее холодная точка цикла — точка *a*)

$$T_x = p_1 V_1.$$

Температуры точек *b* и *d* соответственно равны $p_2 V_1$ и $p_1 V_2$. Приращение энтропии нагревателя при процессе *a*-*b*

$$\Delta S_{a-b} = -\frac{C_V V_1 (p_2 - p_1)}{p_2 V_2},$$

при процессе *b*-*c*

$$\Delta S_{b-c} = -\frac{C_p p_2 (V_2 - V_1)}{p_2 V_2}.$$

Приращение энтропии холодильника при процессе *c*-*d*

$$\Delta S_{c-d} = \frac{C_V V_2 (p_2 - p_1)}{p_1 V_1}$$

Глава 2

и при процессе $d-a$

$$\Delta S_{d-a} = \frac{C_p p_1 (V_2 - V_1)}{p_1 V_1}.$$

Складывая все приращения энтропии, после преобразования получим

$$\begin{aligned}\Delta S = C_V (p_2 - p_1) & \left[\frac{V_2}{p_1 V_1} - \frac{V_1}{p_2 V_2} \right] + \\ & + C_p (V_2 - V_1) \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).\end{aligned}$$

Все слагаемые, стоящие в скобках, больше нуля, и, таким образом,

$$\Delta S > 0.$$

Приращение энтропии газа, совершившего круговой процесс и вернувшегося в исходное состояние, равно нулю» [32, с. 116].

Приведенное решение содержит ряд ошибок. Обсудим их.

Рассматриваемый цикл изображен на рис. 6 и, следовательно, является равновесным. Изменение энтропии идеального газа, совершившего круговой процесс, равно

$$\begin{aligned}\Delta S^{(r)} &= \Delta S_{a-b}^{(r)} + \Delta S_{b-c}^{(r)} + \Delta S_{c-d}^{(r)} + \Delta S_{d-a}^{(r)} = \\ &= C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} - C_V \ln \frac{p_2}{p_1} - \\ &- C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.\end{aligned}$$



Сена, 1986

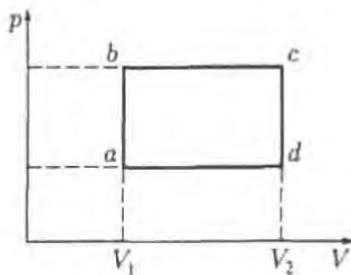


Рис. 6

При равновесном цикле на любом его участке насколько увеличилась (уменьшилась) энтропия газа, настолько же уменьшилась (увеличилась) энтропия окружающих тел, т. е.

$$\Delta S_{a-b} = -\Delta S_{a-b}^{(r)} = -C_V \ln \frac{p_2}{p_1};$$

$$\Delta S_{b-c} = -\Delta S^{(r)} = -C_p \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\Delta S_{c-d} = -\Delta S_{c-d}^{(r)} = C_V \ln \frac{p_2}{p_1};$$

$$\Delta S_{d-a} = -\Delta S_{d-a}^{(r)} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\Delta S = -\Delta S^{(r)} = 0.$$

Таким образом, изменение энтропии окружающих тел, которые обеспечивают проведение рассматриваемого цикла с газом, равно нулю!

Провести такой цикл можно при использовании множества нагревателей и хо-

лодильников. При наличии же только одного нагревателя и одного холодильника осуществить рассматриваемый равновесный цикл невозможно! В таких условиях процесс передачи теплоты нагревателем с температурой $T_c = p_2 V_2$ газу с температурой $T_b = p_1 V_1$ является неравновесным и, следовательно, необратимым. Поэтому ошибочно вычисление приращения энтропии нагревателя при процессе $a-b$ по формуле для равновесного процесса

$$\Delta S_{a-b} = \frac{\Delta Q_{a-b}}{T_c} = -\frac{C_V V_1 (p_2 - p_1)}{p_2 V_2}.$$

Аналогичную ошибку допускают и при вычислении ΔS_{b-c} , ΔS_{c-d} и ΔS_{d-a} , вследствие чего приходят к неверному выводу об увеличении энтропии системы «нагреватель — газ — холодильник» при работе рассматриваемой тепловой машины.

3. Уравнение адиабаты фотонного газа

В «Физической энциклопедии» [24, с. 25–26] читаем: «Для идеального газа адиабата описывается уравнением Пуассона

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

где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме (для одноатомного га-



Физическая
энциклопедия,
1988

за при обычных температурах $\gamma = 1,67$, для двухатомного газа $\gamma = 1,4$ », а для «фотонного газа адиабата описывается уравнением Пуассона, где $\gamma = 4/3$ ».

В действительности же для фотонного газа адиабата описывается не уравнением

$$\text{Пуассона } pV^\gamma = \text{const, где } \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{4}{3},$$

Уравнение адиабаты фотонного газа

а уравнением $pV^{4/3} = \text{const}$, в котором показатель степени $4/3$ не имеет ничего общего с отношением теплоемкостей $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, поскольку для фотонного газа $C_p = \infty$, а $C_V = 4\sigma T^3 V$.

4. Легкость скольжения коньков по льду



O. Рейнольдс
(1842–1912)



Эпштейн. 1948

Известно, что точка плавления льда с повышением давления понижается. Основываясь на этой закономерности, сколькость льда, т. е. легкость скольжения коньков по льду, объясняют следующим образом: под давлением острого конька лед плавится при температуре ниже 0°C , образуя жидкую смазку, которая и обеспечивает легкость катания по льду зимой.

Такое объяснение было дано более 100 лет назад английскими физиками Дж. Тиндалем и О. Рейнольдсом и получило широкое распространение (см. [33, с. 126; 34,

Глава 2

с. 308]), хотя оно совершенно не соответствует действительности.

В самом деле, из уравнений Клапейрона—Клаузиуса для фазовых переходов первого рода следует, что для того, чтобы точка плавления льда опустилась на несколько градусов, необходимо такое высокое давление, которое лед не способен выдержать. Действительно, удельный объем льда при 0°C равен $v' = 1,091 \text{ см}^3/\text{г.}$ а воды — $v'' = 1 \text{ см}^3/\text{г.}$ Темплота перехода $\lambda = 335 \text{ Дж/г.}$ Поэтому

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v'' - v')} = -135 \cdot 10^5 \text{ Па/К,}$$

т. е. для понижения температуры плавления льда на 1 К нужно увеличить давление на $135 \cdot 10^5 \text{ Па.}$ А для того чтобы лед начал плавиться, например, при -10°C , нужно увеличить давление в среднем до 135 МПа (такое давление лед не может выдержать).

Как теперь убедительно доказано экспериментально, сколькость льда обусловлена образованием в плоскости скольжения жидкой смазки при превращении в теплоту работы преодолевающих трение движущих сил.

5. О существовании фазовых переходов второго рода

Известно, что при заданных температуре T и давлении p вещество находит-



Фейнмановские
лекции
по физике, 1969



Дж. Тиндаль
(1820–1893)

- Современное объяснение скользкости льда

**Точка •
фазового
перехода**

ся в том состоянии, в котором его энергия Гиббса G минимальна. Если изобразить на графике зависимость G двух фаз от T (при $p = \text{const}$), то точка T_0 пересечения обеих кривых будет точкой фазового перехода: при прохождении через T_0 вещество изображается точкой на той кривой, которая соответствует меньшим значениям G . На рис. 7 а изображено пересечение кривых G_1 и G_2 при фазовых переходах первого рода. При фазовых переходах второго рода касательные к обеим кривым в точке перехода совпадают (поскольку энтропия выражается производной энергии Гиббса по температуре). При простом касании обеих кривых (рис. 7 б) переход происходит не может, ибо как при $T < T_0$, так и при $T > T_0$ вещество все время находилось бы в одной и той же фазе. Поэтому в точке перехода две кривые, касаясь, пересекаются (рис. 7 в), что приводит к равенству не только первых, но и вторых производных от энергии Гиббса — энтропии и теплоемкости. А это соответствует фазовым переходам не второго, а третьего рода. На этом основании немецкие физики Э. Юсти и М. Лауз пришли к выводу о невозможности фазовых переходов второго рода.

Ошибка приведенных рассуждений и вывода Юсти и Лауз основывается на пред-

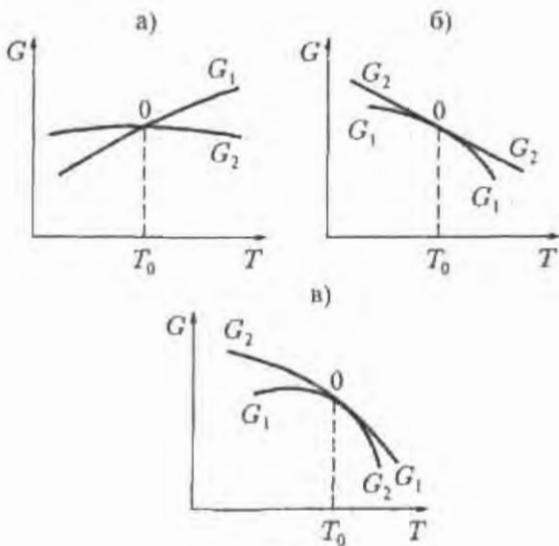


Рис. 7

положении существования перегретых и переохлажденных фаз при фазовых переходах второго рода (подобно тому, как при фазовых переходах первого рода), чего в действительности не наблюдается. Поэтому или правой (от точки перехода) ветви кривой G_1 , или левой ветви на рис. 7 б не существует.

6. Существует ли кривая фазового равновесия в случае фазового перехода второго рода?

В некоторых учебных пособиях университетского уровня по термодинамике и ста-

тистической физике можно прочитать, что в точках фазового перехода второго рода производные от химического потенциала не терпят разрыва, поэтому кривая фазового равновесия $p = p(T)$ определяется не одним, как в случае фазовых переходов первого рода, а тремя условиями:

$$\Delta\mu(T, p) = \mu''(T, p) - \mu'(T, p) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta\mu = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \Delta\mu = 0.$$

В действительности же фазового равновесия и соответствующей кривой фазового равновесия при переходе второго рода не существует! При этом переходе одна фаза целиком превращается во вторую фазу без равновесия с этой фазой.

Отсутствие кривой фазового равновесия при переходе II рода

7. Эффект Джоуля—Томсона

Эффект Джоуля—Томсона

Эффект Джоуля—Томсона, как известно, состоит в изменении температуры реального газа при его необратимом адиабатическом расширении. Вот как оценивается величина эффекта Джоуля—Томсона в вузовском учебном пособии по термодинамике [35, с. 46]:

«Опыты с этим эффектом проводились пропусканием потока газа через плотную пористую пробку. При заметном перепаде давления $\Delta p = p_2 - p_1$, можно было заметить и измерить изменение температуры газа позади пробки. Величину эффекта Джоуля—Томсона можно оценить изменением температуры ΔT с изменением объема ΔV при расширении газа или отношением $\frac{\Delta T}{\Delta V}$. Из уравнения

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

имеем при конечных ΔT и ΔV

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = 0. \quad (2.12)$$

Значение не равной нулю производной $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ можно найти из соотношения

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} - p.$$



Радушкевич, 1971

Тогда из (2.12) находим:

$$\frac{\Delta T}{\Delta V} = \frac{p}{C_V} - \frac{C_p - C_V}{C_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}. \quad (2.13)$$

Из опыта известно, что $C_p > C_V$, а также что для газов коэффициент теплового расширения всегда положителен, т. е. $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$. Следовательно, в последней формуле вычитаемое всегда больше нуля, так же как и $\frac{p}{C_V} > 0$. Итак, знак эффекта зависит от разности

$$\frac{p}{C_V} - \frac{C_p - C_V}{C_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

тогда как $\Delta V > 0$, т. е. ΔT может быть больше или меньше нуля, т. е. при расширении газа может быть его охлаждение, но возможно и нагревание. Однако обычно указанная разность меньше нуля. Для идеального газа, когда $pV = RT$, имеем $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$ и по известному уравнению Р. Майера $C_p - C_V = R$ из уравнения (2.13) следует, что

$$\frac{\Delta T}{\Delta V} = 0,$$

Глава 2

т. е. эффект Джоуля—Томсона исчезает».

Приведенное вычисление по формуле (2.13) величины, характеризующей эффект Джоуля—Томсона реального газа, ошибочно, так как равенство (2.12) верно лишь для идеального газа. Процесс Джоуля—Томсона является изоэнталпическим, а не изоэнергетическим!

Утверждение, что по полученной формуле (2.13) величина ΔT может быть больше или меньше нуля и, следовательно, «при расширении газа может быть его охлаждение, но возможно и нагревание», неверно. Согласно формуле (2.13) газ Ван-дер-Ваальса в процессе Джоуля—Томсона (в противоречии с опытом) всегда охлаждается. В самом деле, известно, что

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

поэтому из (2.13) получаем

$$\frac{\Delta T}{\Delta V} = \frac{1}{C_V} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right],$$

и так как для газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b},$$

- Изоэнタルпический характер процесса Джоуля—Томсона

то

$$\frac{\Delta T}{\Delta V} = - \frac{a}{V C_V} < 0,$$

т. е. при любой температуре $\Delta T < 0$, поскольку $\Delta V > 0$.

Такое изложение эффекта Джоуля—Томсона приведено в учебном пособии по термодинамике, а в одном из вузовских учебных пособий по молекулярной физике «уточняется», что этот эффект был установлен в 1852–1862 гг. Джоулем и Томсоном (однофамильцем В. Томсона (Кельвина)). В действительности же одним из авторов открытого эффекта является именно В. Томсон (Кельвин)!

8. Парадокс Гиббса



Гиббс, 1982



Дж. Гиббс
(1839–1903)

В работе «О равновесии гетерогенных веществ» Дж. Гиббс [36] показал, что возрастание энтропии, вызванное смешением разного рода газов при постоянных температуре и давлении, не зависит от природы этих газов (пока они разные, подчеркивал Гиббс!), в то время как смешение двух масс одного и того же газа не вызывает возрастания энтропии. Таким образом, смешение одинаковых газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения разных газов, и при переходе от смешения разных газов к смешению одинаковых газов энтропия

смешения испытывает скачок

$$\Delta S = 2kN \ln 2, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, N — число атомов каждого из смешиемых газов. В этом скачке энтропии смешения и состоит парадокс Гиббса.

Однако многие авторы вопреки Гиббсу парадоксом называют не этот скачок изменения энтропии, а не существующее в действительности возрастание энтропии при смешении одинаковых газов, которое возникает при вычислениях, если использовать выражение для энтропии $\nu = N/N_A$ молей идеального газа в объеме V в виде

$$S = \nu(C_V \ln T + R \ln V + S_0) \quad (2)$$

и считать S_0 не зависящим от ν (или от $N = \nu N_0$). Действительно, используя (2), получаем, что энтропия до смешения двух порций одного и того же газа по ν молей в объеме V равна

$$S_I = 2\nu(C_V \ln T + R \ln V + S_0),$$

а после смешения, когда весь газ из 2ν молей занимает объем $2V$

$$S_{II} = 2\nu(C_V \ln T + R \ln 2V + S_0).$$

Следовательно, возрастание энтропии при смешении одинаковых газов при постоянных температуре и давлении равно

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2kN \ln 2. \quad (3)$$

- Парадокс Гиббса (скачок энтропии смешения)



Климонтович,
1982



Ансельм, 1973

Выражения (3) и (1) совпадают, и, по-видимому, на этом основании результат (3) ошибочно называют парадоксом Гиббса [10, с. 93]. Но такой «парадокс» Гиббса в действительности является недоразумением, которое устраняется, если для энтропии идеального газа использовать не формулу (2), а правильное выражение

$$S = \nu \left[C_V \ln T + R \ln \left(\frac{V}{N} \right) + S'_0 \right], \quad (4)$$

где S'_0 не зависит от числа частиц N . Парадокс Гиббса (1) остается и при использовании выражения (4) для энтропии идеального газа.

Иногда при обсуждении парадокса Гиббса допускается и другое недоразумение. При использовании правильного выражения (4) для энтропии газа считается, что так как полученная при этом величина энтропии смешения (2) не зависит от различия между газами, то возрастание энтропии должно иметь место и при смешении одинаковых газов, и «это обстоятельство называется парадоксом Гиббса» [22, с. 137]. Такое понимание парадокса Гиббса также неверно, поскольку формулу для энтропии смешения разных газов

$$\Delta S = 2kN \ln 2 \quad (5)$$

нельзя применять к смешению одинаковых газов.

Глава 2

Встречаются и такие изложения парадокса Гиббса, в которых хотя и отмечается, что формула (5) неприменима в случае смешения тождественных газов, но тем не менее, получив по этой формуле возрастание энтропии при смешении тождественных газов, автор утверждает, «что энтропия возросла, а состояние системы не изменилось. В этом и состоит парадокс Гиббса» [37, с. 138].

Само происхождение парадокса Гиббса многие авторы монографий и учебников связывают с недопустимостью предельного перехода от смешения разных газов к смешению одинаковых газов вследствие дискретности различия смешиаемых газов: система из частиц двух сортов (например, из молекул O_2 и N_2) никакими термодинамическими методами не может быть превращена в систему из частиц одного сорта («если, конечно, при этом не прибегать к помощи философского камня», замечает автор одного из учебных пособий по термодинамике и статистической физике). Между тем парадокс Гиббса разъяснил без какого-либо использования философского камня сам Гиббс, указав на принципиальное отличие смеси массы одного и того же газа от смеси масс разных газов: «Когда мы говорим, что при смешивании двух различных газов посредством диффузии, как предполагалось,



Сивухин, 1979

- Разъяснение парадокса Гиббса

энергия всей массы остается постоянной, а энтропия получает некоторое приращение, то подразумевается, что газы можно было бы разделить и возвратить к тем же объемам и температуре, которые были у них вначале, посредством некоторых изменений во внешних телах, например, в результате перехода определенного количества тепла от более теплого тела к более холодному. Но когда мы говорим, что при смешивании двух масс одного и того же газа при подобных обстоятельствах не изменяется ни энергия, ни энтропия, то вовсе не подразумеваем, что смешиваемые газы можно разделить без каких-либо изменений во внешних телах. Напротив, такое разделение газов совершенно невозможно. Мы считаем, что энергия и энтропия газовых масс после смешивания остаются такими же, как и до смешивания, потому что не видим никакой разницы в веществе этих двух масс» [36, с. 168].



Либбс, 1982

Следовательно, сам Гиббс связывал парадокс Гиббса с возможностью или невозможностью разделения смеси на компоненты: можно или нельзя разделить смесь газов на компоненты — этот «скачок» и приводит к отсутствию непрерывного перехода от смешивания различных газов к смешиванию тождественных газов.

В последнее время в нашей стране опубликованы две монографии о парадок-

Глава 2

се Гиббса. В первой из них [38] активно защищается точка зрения о существовании непрерывного перехода между поведением при смешивании тождественных и нетождественных частиц, т. е. фактически снимается вопрос о парадоксе Гиббса. Объяснение существования этого парадокса, обусловленного указанным выше гиббсовским «скачком» (можно разделить или нельзя разделить смешанные газы) или, более конкретно, скачком парциальной плотности газа при переходе его от смешивания со сколь угодно близким газом к смешиванию с тождественным газом, объявляется в [38, 39] «ничего не решающим, поскольку разрывность не устраивается, а переносится с одного понятия на другое» [39, с. 403, 404]. Защищаемая в [38] точка зрения на парадокс Гиббса является, по нашему мнению, ошибочной, поскольку основана на смешении парадокса Гиббса с процессом Гей-Люссака [40]. Вторая монография [41] имеет компилиативный характер, она вносит путаницу в понимание парадокса Гиббса и искажает его содержание [42].

9. Знак термодинамической температуры

В своем курсе «Теоретической физики» Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц [43, § 10] привели любопытное доказательство того,



Гельфер и др.,
1975



Гельфер, 1981



Базаров, 1979



Хайтун, 1986



Базаров,
Николаев, 1987



*E. M. Lifshits
(1915–1985)*



*Ландау, Лифшиц
1976*



*L. D. Landau
(1908–1968)*

что термодинамическая температура T может быть только положительной и что при $T < 0$ К было бы вообще невозможно существование равновесных тел. Приведем это доказательство.

«Разделим тело на большое число малых (но макроскопических) частей, и пусть M_a , E_a , \vec{P}_a обозначают массу, энергию и импульс a -й части. Энтропия S_a каждой части есть функция ее внутренней энергии, т. е. разности между ее полной энергией E_a и кинетической энергией $\frac{\vec{P}_a^2}{2M_a}$ ее макроскопического движения. Поэтому полную энтропию тела можно написать в виде

$$S = \sum_a S_a \left[E_a - \frac{\vec{P}_a^2}{2M_a} \right]. \quad (10.1)$$

Предположим, что тело замкнуто. Тогда наряду с энергией сохраняются полный импульс и полный момент импульса тела:

$$\begin{aligned} \sum_a \vec{P}_a &= \text{const}, \\ \sum_a [\vec{r}_a, \vec{P}_a] &= \text{const}, \end{aligned} \quad (10.2)$$

где \vec{r}_a — радиус-векторы частей тела. В состоянии равновесия полная энтропия S тела

как функция импульсов \vec{P}_a имеет максимум при дополнительных условиях (10.2)» [43, с. 52–53].

Далее по известному методу неопределенных множителей Лагранжа находятся необходимые и достаточные условия максимума энтропии как функции импульсов и делается весьма важное заключение о том, что температура может быть только положительной: $T > 0$ К.

Как видно из изложенного, доказательство положительного знака термодинамической температуры основывается на положении о том, что в состоянии равновесия энтропия замкнутого тела максимальна. Однако это положение следует из второго начала термодинамики при предположении, что $T > 0$ К. Таким образом, строго доказано то, что предположено!

В самом деле, из второго начала для неравновесных процессов в замкнутой системе имеем

$$T dS > 0,$$

откуда при $T > 0$ К получаем $dS > 0$; следовательно, в состоянии равновесия замкнутой системы ее энтропия максимальна. Полагая же $T < 0$ К, получаем, что в состоянии равновесия замкнутой системы ее энтропия минимальна. Законы термодинамики не определяют знака термодинамической температуры и лишь устанавливают то,



Ландау, Лишинц,

1976

что при равновесных процессах T не изменяется. Какой знак следует взять для T — положительный или отрицательный, — это вопрос соглашения.

10. О существовании отрицательных термодинамических температур

В ряде учебных пособий по термодинамике и статистической физике доказывается, что термодинамические температуры не могут отличаться знаком, поэтому если принята положительная температура какого-либо состояния произвольного тела (например, температура тройной точки воды, по определению, равна 273,16 К), то термодинамическая температура не может принимать отрицательных значений. Вот это доказательство [37, с. 103]:

«Допустим, что существует тело, термодинамическая температура T_2 которого отрицательна: $T_2 < 0$. Используем это тело в качестве холодильника в тепловой машине Карно. В качестве нагревателя выберем тело, температура T_1 которого положительна: $T_1 > 0$ К. Пусть в процессе Карно нагреватель отдал количество теплоты $Q_1 > 0$. Тогда холодильник получил количество теплоты $Q_2 = T_2 Q_1 / T_1$. Так как, по предположению, $T_2/T_1 < 0$, то



Сивухин, 1979

$Q_2 < 0$. Это значит, что в действительности теплоприемник не получил, а отдал теплоту $-Q_2 = |Q_2|$. В результате цикла произведена положительная работа

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_1 + |Q_2|.$$

Будем рассматривать теплоотдатчик и теплоприемник как один тепловой резервуар. Единственный результат кругового процесса Карно состоит в том, что такой тепловой резервуар отдал теплоту $Q_1 + |Q_2|$, за счет которой произведена эквивалентная работа $W = Q_1 + |Q_2|$. Но это противоречит второму началу термодинамики, поэтому предположение $T_2 < 0$ К — неправильное: термодинамическая температура не может быть отрицательной».

Чтобы яснее была видна ошибочность этого доказательства, мы разберем вначале задачу Зоммерфельда. Рассмотрим цикл Карно с водой в качестве рабочего тела. Температуры теплоотдатчика и теплоприемника равны соответственно 6 и 2° С; при 6° С вода изотермически расширяется, а при 2° С — изотермически сжимается. Вследствие аномального поведения воды, когда $t < 4^{\circ}\text{C}$,

- Задача Зоммерфельда



A. Зоммерфельд
(1868–1951)

при обеих температурах будет подводиться теплота и полностью превращаться в эквивалентную работу, что находится в противоречии со вторым началом. В чем дело?

Вряд ли кому-нибудь придет мысль, что возникшее противоречие указывает на невозможность равновесного состояния воды при 2°C . Как видно из решения этой задачи (см. [1]), противоречие со вторым началом возникало из-за того, что рассматриваемый цикл Карно невозможен, так как для воды не существует адиабаты, соединяющей изотермы $t_1 = 6^\circ\text{C}$ и $t_2 = 2^\circ\text{C}$.

Аналогичная ситуация обнаруживается и в приведенном выше доказательстве невозможности отрицательной термодинамической температуры. Рассматриваемый в этом доказательстве цикл Карно невозможен, так как не существует равновесного адиабатного перехода между состояниями с отрицательной и положительной температурами (см. [1]).



Базаров, 1991

11. Устойчивы ли состояния с отрицательной термодинамической температурой?

В начале 1940-х гг. в результате изучения парамагнитной релаксации в кристаллах было установлено, что во многих случа-

ях совокупность спиновых моментов можно выделить в отдельную, не обладающую пространственными степенями свободы термодинамическую систему, характеризующуюся температурой, отличной от температуры образца. Особенностью этой спиновой системы является ограниченность спектра, что приводит к возможности нахождения ее в равновесных состояниях как с положительной, так и с отрицательной термодинамической температурой.

Поскольку термодинамика определяет температуру лишь для термодинамически равновесных систем, то это понятие применимо и к указанным равновесным состояниям спиновой системы. Однако во многих книгах по термодинамике и молекулярной физике можно встретить высказывания о том, что состояния с отрицательными температурами — это термодинамически неравновесные и неустойчивые состояния, понятие температуры к ним неприменимо и такие состояния лишь формально могут характеризоваться как состояния с отрицательной температурой [25]. Утверждается также, что «для всех реально существующих систем состояния с отрицательными температурами, строго говоря, являются лишь метастабильными, а не равновесными. В самом деле, состояние системы спинов с магнитными моментами, ориентированными против по-



Кикоин А.,
Кикоин И., 1976

 ля, неустойчиво, так как обладает избытком энергии. За характерное время передачи энергии от спиновых степеней свободы к вращательным и колебательным степеням свободы оно разрушится и перейдет в состояние с положительной температурой, передав избыток энергии другим степеням свободы» [23, с. 321].

Румер, Рывкин,
1977



Базаров, 1991

Термодинамика систем с отрицательными температурами изложена в гл. 7 работы [1]. Из этой главы можно заключить, что все вышеприведенные утверждения о системах с отрицательными температурами ошибочны. Спиновые состояния с отрицательными температурами — это равновесные состояния, и поэтому к ним применимо термодинамическое понятие температуры. Состояния эти устойчивы, но в отличие от обычных систем их устойчивость характеризуется не минимумом внутренней энергии и энергии Гиббса, а максимумом этих функций. Что касается того, что системы с отрицательной температурой остывают при контакте с телами, имеющими положительную температуру, то тело с $t = 10^\circ \text{ С}$ тоже остывает при контакте с термостатом, имеющим температуру $t = 5^\circ \text{ С}$, однако это не означает, что первоначальное состояние тела было неравновесным и неустойчивым. Тёплый воздух в закрытой комнате зимой также остывает через определенное время теплопередачи че-

рез стены, хотя состояние воздуха все время равновесно и устойчиво. Состояния с отрицательной температурой нельзя представлять себе как состояния водного раствора соли в закрытом стакане в первые секунды после его переворачивания вверх дном, когда плотность раствора вверху больше, чем внизу, и система имеет избыток механической энергии, переходящей со временем в энергию теплового движения. При отрицательной температуре в системе могут быть проведены различные обратимые процессы, чего принципиально нельзя было бы сделать при неравновесном состоянии системы.

12. Энтропия, информация и мысленный эксперимент *Сциларда*

Анализируя вопрос о демоне Максвелла, Л. Сцилард [44] рассмотрел следующий мысленный эксперимент. В закрытом горизонтальном цилиндре, находящемся в контакте с термостатом, содержится газ из одной молекулы. В среднюю часть цилиндра вводится поршень. Молекула оказывается в одной из половин. Для определения направления движения поршня под действием ударов молекулы наблюдатель устанавливает (например, с помощью света) местонахождение молекулы. Если она найдена слева от поршня, то поршень будет двигать-

- Мысленный эксперимент Сциларда



Szillard, 1929



Л. Сцилард
(1898–1964)

ся вправо, совершая при достижении основания цилиндра некоторую работу (подъем груза) за счет теплоты Q термостата. Возвращая поршень в первоначальное положение, можно повторить этот процесс произвольное число раз, превращая теплоту в работу и уменьшая энтропию системы. По второму началу термодинамики такое превращение теплоты невозможно без компенсации. Сцилард предположил, что в данном случае компенсацией является информация, получаемая наблюдателем при определении местонахождения молекулы. Эта информация приводит к необходимому увеличению энтропии в системе. Таким образом, впервые устанавливается связь между информацией и энтропией.

Однако мысленный эксперимент Сциларда не может служить основанием для каких-либо выводов. Дело в том, что использование одномолекулярного газа допустимо, пока процессы с ним не вступают в противоречие с газовыми законами. Однако в момент введения поршня в цилиндр газ сожмется до половины своего объема без затраты работы, что противоречит этим законам. Поэтому мысленный эксперимент Сциларда не может использоваться для проверки второго начала термодинамики.

По той же причине эксперимент Сциларда не может служить основанием для

Глава 2

отождествления физической энтропии, используемой в термодинамике, с информационной энтропией, введенной Шенном. В эксперименте Сциларда вообще не требуется никакой предварительной информации о местонахождении молекулы после введения в цилиндр поршня, поскольку само движение поршня указывает на ее местонахождение и превращение теплоты в работу будет происходить независимо от того, где находится молекула.

Термодинамическая энтропия и энтропия информационных процессов — это разные величины, что видно хотя бы из того, что информационная энтропия не является термодинамическим параметром.

В литературе вначале отмечалось отличие этих двух величин, обозначаемых одним словом, но позже многие авторы последовали за Л. Бриллюэном [45], отождествившим термодинамическую и информационную энтропии (одним из оснований для этого являлся мысленный эксперимент Сциларда).



К. Шенон
(1916–2001)

- Различия между термодинамической информационной энтропиями



Бриллюэн, 1960

13. О значении изохорной теплоемкости в критической точке «жидкость—газ»

По современным представлениям, теплоемкость C_V в критической точке «жидкость—газ» равна бесконечности. Термо-



Базаров, 1991

динамика допускает как $C_V^{\text{kp}} = \infty$, так и $C_V^{\text{kp}} = \text{const}$ (см. [1]). Однако недавно в «Журнале физической химии» был опубликован ряд статей, в которых доказывалось, что допущение $C_V^{\text{kp}} = \infty$ приводит к нарушению первого начала термодинамики в критической точке и поэтому принципиально невозможно. Вот это доказательство:

«Известно, что условием удовлетворения первого начала является равенство единице якобиана преобразования

$$D \equiv \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)},$$

поскольку из

$$\oint dU = \oint T dS - \oint p dV = 0$$

получаем

$$\oint T dS = \oint p dV$$

и, следовательно,

$$\frac{\oint p dV}{\oint T dS} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = 1,$$

в соответствии с геометрическим смыслом якобиана как коэффициента изменения элементарных площадок при переходе от p, V -



Л. Бриллюэн
(1889–1969)

Глава 2

к T, S -координатам. Но условие $C_V = \infty$ означает, что касательная к критической изохоре на T, S -плоскости совпадает с касательной к критической изобаре, а это приводит к вырождению якобиана преобразования, так как элементарная площадка в вершине прямого угла, образованного критическими изохорой и изобарой на плоскости p, V , исчезает на плоскости T, S [46, т. 52, с. 2794].

Ошибка здесь содержится в геометрическом доказательстве того, что при допущении $C_V^{\text{кр}} = \infty$ элементарная площадка в вершине угла, образованного критическими изохорой и изобарой на плоскости p, V , исчезает на плоскости T, S , и, следовательно, в противоречии с первым начальным якобианом D вырождается (равен нулю). В действительности же, как следует из приводимого ниже рассмотрения, элементарная площадка $dp dV$ на плоскости p, V около критической точки, имеющая вид прямоугольника, преобразуется на плоскости T, S в вытянутый параллелограмм, у которого при $C_V^{\text{кр}} \rightarrow \infty$ основание увеличивается во столько же раз (стремясь к бесконечности), во сколько раз уменьшается высота (стремясь к нулю, так что касательная к критической изохоре на T, S -плос-



Хайрутдинов,
1978

кости в пределе совпадает с касательной к критической изобаре), а площадь параллелограмма не изменяется, оставаясь равной $dp \cdot dV$.

**Отображение •
термодина-
мических
состояний
в критичес-
кой точке
на плоско-
стях p, V
и T, S**

Рассмотрим кратко особенности отображения термодинамических состояний, близких к критической точке на плоскостях p, V и T, S . По первому началу термодинамики соответствующий якобиан перехода $\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)}$ = 1. Поэтому малый элемент площади на p, V -плоскости (например, прямоугольник $dp \cdot dV$) отображается в равный ему на плоскости T, S (параллелограмм). Вершины прямоугольника (p, V) , $(p, V + dV)$, $(p + dp, V)$, $(p + dp, V + dV)$ соответствуют на плоскости T, S точкам

$$(T, S), \quad \left(T + \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, V)} dV, S + \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, V)} dV \right), \\ \left(T + \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, p)} dp, S + \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, p)} dp \right)$$

и

$$\left(T + \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, p)} dp + \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, V)} dV, \right. \\ \left. S + \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, p)} dp + \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, V)} dV \right).$$

В критической точке $\frac{\partial(p, T)}{\partial(p, V)} = 0$, поэтому одна из сторон параллелограмма па-

Глава 2

раллельна оси S . Если в критической точке $C_V = T \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} = \infty$, то отсюда с учетом свойств якобианов следует, что кривые $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$; на T, S -плоскости параллельны друг другу и оси S , т. е. параллелограмм в этом случае «складывается». Однако при этом по крайней мере одна из его сторон удлиняется (по оси S) таким образом, что его площадь остается равной $dP dV$. Поэтому $D = 1$ в соответствии с первым началом термодинамики. Таким образом, допущение $C_V^{\text{kp}} = \infty$ не противоречит этому закону (см. [1]).

В рамках термодинамики невозможно определить поведение C_V в критической точке. Ее законам не противоречит ни $C_V^{\text{kp}} = \text{const}$, ни $C_V^{\text{kp}} = \infty$. Так, газ Ван-дер-Ваальса имеет конечные значения теплоемкости C_V при подходе к критической точке с обеих сторон ($T < T_{\text{kp}}$ и $T > T_{\text{kp}}$), испытывая в этой точке конечный скачок. Однако это не противоречит законам термодинамики, хотя в настоящее время известно, что теория газа Ван-дер-Ваальса неверно описывает характер сингулярности в критической точке.

* * *

Мы привели здесь наиболее типичные ошибки и заблуждения в учебной и научной литературе по термодинамике. Но встре-



Базаров, 1991



Климонтович,
1982

чаются и просто удивительные утверждения, как, например: «Минимальное число независимых величин, определяющих все остальные параметры, называется числом термодинамических степеней свободы» [10, с. 41]; «При любых термодинамических процессах $C_p > C_V$ » [там же, с. 48]. К подобным «изысканиям» эпиграф к этой главе из сочинений Д. И. Менделеева относится вдвое.

Литература

1. [Базаров, 1991] *Базаров И. П.* Термодинамика. М., 1991.
2. [Афанасьева-Эренфест, 1928] *Афанасьева-Эренфест Т. А.* Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики // Журн. прикл. физики. 1928. Т. V. Вып. 3-4. С. 29.
3. [Нернст, 1929] *Нернст В.* Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.; Л., 1929.
4. [Мандельштам, 1950] *Мандельштам Л. И.* Полное собрание трудов. М., 1950. Т. V.
5. [Второе начало термодинамики, 1934] Второе начало термодинамики. М.; Л., 1934.
6. [Бесконечность и Вселенная, 1969] Бесконечность и Вселенная. М., 1969.
7. [Лоренц, 1935] *Лоренц Г. А.* Лекции по теоретической физике. I. Теория излучения. М.; Л., 1935.
8. [Laue, 1907] *Laue M.* // Ann. d. Phys. 1906. V. 20. P. 365; 1907. V. 23. P. 1.
9. [Воронин, 1987] *Воронин Г. Ф.* Основы термодинамики. М., 1987.

10. [Климонтович, 1982] Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М., 1982.
11. [Уленбек, 1971] Уленбек Г. Фундаментальные проблемы статистической механики // Усп. физ. наук. 1971. Т. 103. Вып. 2. С. 275.
12. [Хаазе, 1967] Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., 1967. С. 12.
13. [Зоммерфельд, 1955] Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М., 1955.
14. [Храмов, 1883] Храмов Ю. А. Физики: Библиографический справочник. М., 1983.
15. [Физическая энциклопедия, 1990] Физическая энциклопедия. М., 1990. Т. 2.
16. [Леонтьевич, 1983] Леонтьевич М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М., 1983.
17. [Каратеодори, 1964] Каратеодори К. Об основах термодинамики // Развитие современной физики. М., 1964. С. 167–222.
18. [Вестник АН СССР, 1989] Вестник Академии наук СССР. 1989. № 1. С. 95–99.
19. [Планк, 1938] Планк М. Принцип сохранения энергии. М.; Л., 1938.
20. [Акопян, 1959] Акопян А. А. О втором начале термодинамики // Изв. АН АрмССР. 1959. Т. 12. № 2. С. 117.
21. [Самойлович, 1955] Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика. М., 1955. С. 102.
22. [Ансельм, 1973] Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики. М., 1973.

23. [Румер, Рывкин, 1977] Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., 1977.
24. [Физическая энциклопедия, 1988] Физическая энциклопедия. М., 1988. Т. 1.
25. [Кикоин А., Кикоин И., 1976] Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. М., 1976.
26. [Масюков, 1971] Масюков В. Н. О третьем начале термодинамики // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45.
27. [Леонова, 1968] Леонова В. Ф. Термодинамика. М., 1968.
28. [Теплотехника, 1986] Теплотехника: Учебник для студентов вузов / А. М. Архаров, С. И. Исаев, И. А. Кожинов и др.; Под ред. В. И. Крутова. М., 1986.
29. [Физический энциклопедический словарь, 1883] Физический энциклопедический словарь. М., 1983.
30. [Белоконь, 1954] Белоконь Н. И. Термодинамика. М.; Л., 1954.
31. [Камке Л., Кремер К., 1980] Камке Л., Кремер К. Физические основы единиц измерения. М., 1980.
32. [Сена, 1986] Сена Л. А. Сборник вопросов и задач по физике. М., 1986.
33. [Эпштейн, 1948] Эпштейн П. С. Курс термодинамики. М.; Л., 1948.
34. [Фейнмановские лекции по физике, 1969] Задачи и упражнения с ответами и решениями. Фейнмановские лекции по физике. М., 1969.
35. [Радушкевич, 1971] Радушкевич Л. В. Курс термодинамики. М., 1971.

36. [Гиббс, 1982] Гиббс Д. В. Термодинамика. Статистическая физика. М., 1982.
37. [Сивухин, 1979] Сивухин Д. В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М., 1979.
38. [Гельфер и др., 1975] Гельфер Я. М., Любощиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М., 1975.
39. [Гельфер, 1981] Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. М., 1981.
40. [Базаров, 1979] Базаров И. П. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М., 1979.
41. [Хайтун, 1986] Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса. М., 1986.
42. [Базаров, Николаев, 1987] Базаров И. П., Николаев П. Н. Парадоксальная история // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2567.
43. [Ландау, Лифшиц, 1976] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976. Ч. I.
44. [Szillard, 1929] Szillard L. Über die Entropievermindung in einen Thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen // Zs. f. Phys. 1929. Т. 53. S. 840.
45. [Бриллюэн, 1960] Бриллюэн Л. Наука и теория информации. М., 1960.
46. [Хайрутдинов, 1978] Хайрутдинов К. А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2749–2796; 1980. Т. 54. С. 1836–1839, 1892–1894.

Издательство УРСС

специализируется на выпуске учебной и научной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской Академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений.



Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Основываясь на широком и плодотворном сотрудничестве с Российским фондом фундаментальных исследований и Российским гуманитарным научным фондом, мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке Издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.

Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

Квасников И. А. Молекулярная физика.

Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах.

Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов.

Гамов Г. Мистер Томпkins в Стране Чудес, или истории о c , G и \hbar .

Гамов Г. Мистер Томпkins исследует атом.

Гейзенберг В. Избранные труды.

Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике.

Эддингтон А. Пространство, время и тяготение.

Валиф Ф. Ж. Логическая структура квантовой механики.

Шевелев А. К. Структура ядер, элементарных частиц, вакуума.

Вигнер Э. Инвариантность и законы сохранения. Этюды о симметрии.

Петрашев М. И., Трифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике.

Галицкий В. М., Карпов Б. М., Коссан В. И. Задачи по квантовой механике. Ч. 1, 2.

Ляховский В. Д., Болохов А. А. Группы симметрии и элементарные частицы.

Розенталь И. Л., Архангельская И. В. Геометрия, динамика, Вселенная.

Галилов Э. М. Феномен жизни. Происхождение и принципы эволюции.

Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике.

Эбелинг В., Энгель А., Файстель Р. Физика процессов эволюции.

Олемской А. И., Каинцельсон А. А. Сингергетика конденсированной среды.

Малинецкий Г. Г. Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент.

Пригожин И. От существующего к возникающему.

Серия «Сингергетика: от прошлого к будущему»

Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б. Современные проблемы нелинейной динамики.

Капица С. П., Курдюков С. П., Малинецкий Г. Г. Сингергетика и прогнозы будущего.

Баранцев Р. Г. Методология современного естествознания.

Баранцев Р. Г. и др. Асимптотология — путь к целостной простоте.

Чернавский Д. С. Сингергетика и информация (динамическая теория информации).

Пригожин И., Стенгерс И. Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени.

Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой.

Пригожин И., Николис Г. Познание сложного. Введение.

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:
тел./факс (095) 135-44-23, 135-42-46

или электронной почтой URSS@URSS.ru

Полный каталог изданий представлен

в Интернет-магазине: <http://URSS.ru>

Издательство УРСС

Научная и учебная
литература

Издательство УРСС

Представляет Вам свои лучшие книги:



Серия «Relata Refero»

- Опарин Е. Г. Физические основы биостатистической энергетики.
Федосин С. Г. Современные проблемы физики. В поисках новых принципов.
Федосин С. Г. Основы синкетики. Философия носителей.
Янчилин В. Л. Квантовая теория гравитации.
Янчилин В. Л. Неопределенность, гравитация, космос.
Низовцев В. В. Время и место физики XX века.
Зверев Г. Я. Физика без механики Ньютона и без теории Эйнштейна.
Стельмахович Е. М. Пространственная (топологическая) структура материи.
Галавкин В. В. Дорогой Декарта, или физика глазами системотехника.
Шульман М. Х. Теория шаровой расширяющейся Вселенной.
Калинин Л. А. Кардинальные ошибки Эйнштейна.

Астрономия и астрофизика

- Сажин М. В. Современная космология в популярном изложении.
Бааде В. Эволюция звезд и галактик.
Ефремов Ю. Н. Вглубь Вселенной. Звезды, галактики и мироздание.
Кинг А. Р. Введение в классическую звездную динамику.
Куликовский П. Г. Справочник любителя астрономии.
Коновалов Э. В., Мороз В. И. Общий курс астрономии.
Хлопов М. Ю. Космомикрофизика.
Хлопов М. Ю. Основы космомикрофизики.
Сурдин В. Г. Астрономические задачи с решениями.
Ипатов С. И. Миграции небесных тел в Солнечной системе.
Чернин А. Д. Звезды и физика.
Левитан Е. П. Дидактика астрономии.
Левитан Е. П. очерки физики Вселенной.
Николаев О. С. Физика и астрономия: Курс практических работ для средней школы.

Философия физики

- Поппер К. Р. Объективное знание. Эволюционный подход.
Карнап Р. Философские основания физики. Введение в философию науки.
Бунге М. Философия физики.
Джеммер М. Понятие массы в классической и современной физике.
Огчинников Н. Ф. Методологические принципы в истории научной мысли.
Майданов А. С. Процесс научного творчества: Философско-методологический анализ.
Сачков Ю. В. Научный метод: вопросы и развитие.
Койре А. Очерки истории философской мысли.
Рейхенбах Г. Философия пространства и времени.
Рейхенбах Г. Направление времени.
Уитроу Дж. Естественная философия времени.
Грионбаум А. Философские проблемы пространства и времени.

Издательство УРСС



Представляет Вам свои лучшие книги:



Квасников И.А.

Термодинамика и статистическая физика

Теория равновесных систем:

Т. 1: Термодинамика; Т. 2: Статистическая физика

В основу учебного пособия, написанного в соответствии с программой по теоретической физике, положен курс лекций, читаемый автором на физическом факультете МГУ. Первый том включает в себя материал по аксиоматике макроскопической термодинамики, общим проблемам теории и основным прикладным вопросам. Второй том включает в себя материал, посвященный основным положениям равновесной гиббсовской статистической механики и прикладным вопросам, теории идеальных систем, классических неидеальных газов и др.

Пособие разделено на две части: основную, отражающую главным образом материал, включаемый в лекционный курс, и дополнительную — задачи по основному материалу и оформленные в виде задач дополнительные вопросы, не выходящие за рамки тематики, установленной программой.

Для студентов физических специальностей вузов, аспирантов, а также специалистов, интересующихся проблемами статистической механики.

Квасников И.А.

Термодинамика и статистическая физика

Т. 3: Теория неравновесных систем

Книга представляет собой учебное пособие по второй части курса «Термодинамика и статистическая физика», читаемого автором с 1963 года на физическом факультете МГУ для студентов 4-го курса дневного отделения. Пособие включает материал, соответствующий 2-й части действующей программы по этому курсу. Этот материал включает в себя теорию флуктуаций, брауновское движение и вопросы теории случайных процессов, термодинамическую теорию необратимых процессов, кинетические уравнения в статистической механике. Второе издание отличается от первого включением ряда дополнительного материала (подробный анализ явления «спиновое эхо», термодинамическое рассмотрение эффекта температурного разделения газа в вихревой трубке и др.).

Материал пособия разделен на две части: основную, отражающую главным образом материал, включаемый в лекционный курс, и дополнительную — задачи и оформленные в виде задач дополнительные вопросы (не выходящие за рамки тематики, установленной программой), которая позволяет изучить некоторые вопросы статистической механики более детально.

Пособие рассчитано на студентов физических специальностей и аспирантов, а также специалистов, интересующихся проблемами неравновесной статистической механики.



Издательство УРСС

Представляет Вам свои лучшие книги:



Мюнстер А.

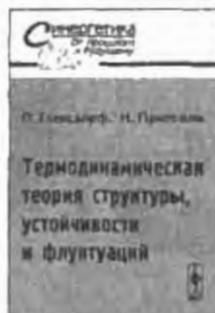
Химическая термодинамика

Автор книги — директор института теоретической физической химии при университете во Франкфурте-на-Майне, обладая многолетним опытом преподавания, сумел сравнительно кратко, четко и доступно изложить основы химической термодинамики. Теоретические рассуждения сопровождаются многочисленными примерами, часто в виде схематических диаграмм, что облегчает понимание предмета и способствует приобретению навыков применения термодинамических знаний.

Книга предназначена в качестве учебника термодинамики для студентов и преподавателей химических вузов. Она представляет несомненный интерес и для специалистов данной области.

Пригожин И., Глендорф П.
Термодинамическая теория структуры,
устойчивости и флуктуаций

Имя И. Пригожина — одного из создателей неравновесной термодинамики — хорошо известно российским читателям по ранее переведенным его работам. Данная книга, написанная в соавторстве с П. Глендорфом, — первая в мировой литературе монография, посвященная вопросам нелинейной термодинамики необратимых процессов. В ееходит изложение основ «классической» неравновесной термодинамики, вариационного метода для нелинейных задач и их приложение к вопросам гидродинамической устойчивости, химическим реакциям и биологии.



Д. И. Трубецков
ВВЕДЕНИЕ В СИНЕРГЕТИКУ
Том 1: Колебания и волны; Том 2: Хаос и структуры

Современная наука о колебаниях и волнах представлена в книге своими эффектами и явлениями, встречающимися в медицине, химии, экологии, гидродинамике, электронике, экономике, социальных и других науках. Цель книги — показать, что такие понятия, как колебания и волны, неустойчивость и нелинейность, хаос и структуры позволяют понять единство современной картины мира. В книге также показано, как колебательно-волевые идеи проникают в разные науки.

Однотипная черта книги — большое количество качественных «картинок» эффектов и явлений. Использовано множество примеров из литературных, прозаических и поэтических произведений, интересных историй о событиях и людях. Математический аппарат книги прост и предполагает знание школьного курса математики. Широко используется анализ размерности.

Издательство УРСС



Представляет Вам свои лучшие книги:

Брайан Грин
ЭЛЕГАНТНАЯ ВСЕЛЕННАЯ

Суперструны, скрытые размерности и поиски окончательной теории

В течение последнего полувека физики продолжали, основываясь на открытиях своих предшественников, добиваться все более полного понимания принципов устройства мироздания. И вот теперь, спустя много лет после того, как Эйнштейн объяснил о своем походе на поиски единой теории, физики считают, что они смогли, наконец, выработать теорию, связывающую все эти прозрения в единое целое — единую теорию, которая в принципе способна объяснить все явления. Эта теория, *теория суперструн*, и является предметом данной книги.

Теория суперструн забрасывает очень широкий невод в пучины мироздания. Это обширная и глубокая теория, охватывающая многие важнейшие концепции, играющие центральную роль в современной физике. Она объединяет законы макромира и микромира, законы, действие которых распространяется в самые дальние дали космического пространства и на мельчайшие частицы материи; поэтому рассказать об этой теории можно по-разному. Автор выбрал подход, который базируется на эволюции наших представлений о пространстве и времени.



Роджер Пенроуз
НОВЫЙ УМ КОРОЛЯ

О компьютерах, мышлении и законах физики

Монография известного физика и математика Роджера Пенроуза посвящена изучению проблемы искусственного интеллекта на основе всестороннего анализа достижений современных наук. Возможно ли моделирование разума? Чтобы найти ответ на этот вопрос, Пенроуз обсуждает шарочайший круг явлений: алгоритмизацию математического мышления, машины Тьюринга, теорию сложности, теорему Геделя, телепортацию материи, парадоксы квантовой физики, энтропию, рождение вселенной, черные дыры, строение мозга и многое другое.

Книга вызовет несомненный интерес как у специалистов, так и у широкого круга читателей.

**Издательство
УРСС**

(095) 135-42-46,
(095) 135-44-23,
URSS@URSS.ru

Наши книги можно приобрести в магазинах:

- «Библио-Глобус» (м. Лубянка, ул. Миусская, 6. Тел. (095) 925-2457)
- «Московский дом книги» (м. Арбатская, ул. Новый Арбат, 8. Тел. (095) 283-8242)
- «Москва» (м. Охотный ряд, ул. Тверская, 6. Тел. (095) 229-7355)
- «Молодая гвардия» (м. Полежаевская, ул. Б. Полякова, 28. Тел. (095) 238-5083, 238-1144)
- «Дом деловой книги» (м. Пролетарская, ул. Марксистская, 9. Тел. (095) 279-5421)
- «Старый Свет» (м. Пушкинская, Тверской б-р, 25. Тел. (095) 202-0600)
- «Гознак» (м. Университет, 1 гум. корпус МГУ, корп. 141. Тел. (095) 939-4713)
- «У Нентавара» (РГГУ) (м. Новослободская, ул. Чапаева, 15. Тел. (095) 573-4301)
- «СПб. дом книги» (Невский пр., 28. Тел. (812) 371-3954)

В книге обсуждаются заблуждения основателей термодинамики (Клаузиуса, Томсона, Планка, Нернста, Вина, Гельмгольца), анализируются характерные ошибки в понимании основных понятий и исходных положений термодинамики, ее начал и методов, встречающиеся в учебной и научной литературе. Рассматриваются неверные выводы в приложениях термодинамики к различным макроскопическим системам.



ИЗДАТЕЛЬСТВО УРСС
НАУЧНОЙ И УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ



E-mail: URSS@URSS.ru
Каталог изданий
в Internet: <http://URSS.ru>
Tel./факс: 7 (095) 135-44-23
Tel./факс: 7 (095) 135-42-46

ИНТЕРНЕТ-МАГАЗИН
OZON.RU



22628900

1830 ID 14570



9 785354 003914 >