

В. А. Орлов Г. Г. Никифоров

ЭЛЕКТИВНЫЙ КУРС



# РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие



БИНОМ

---

**ЭЛЕКТИВНЫЙ КУРС**  
**ЕСТЕСТВОЗНАНИЕ**

**В. А. Орлов Г. Г. Никифоров**

**РАВНОВЕСНАЯ И  
НЕРАВНОВЕСНАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА**

**Учебное пособие**



**Москва**  
**БИНОМ. Лаборатория знаний**  
**2005**

УДК 075.3  
ББК 22.3я721  
О66

Фотографии в книге  
выполнены А. В. Марковым и А. А. Князевым

**Орлов В.А.**

О66 Равновесная и неравновесная термодинамика. Элективный курс: Учебное пособие / В. А. Орлов, Г. Г. Никифоров. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. — 120 с.: ил.

ISBN 5-94774-303-5

Элективный курс разработан для удовлетворения индивидуальных интересов учащихся к изучению физики и ее практических приложений и предназначен для углубленного изучения законов термодинамики.

Путем строгих логических заключений и математических выводов термодинамика устанавливает связь между самыми разнообразными свойствами вещества, позволяет на основании изучения одних, легко измеряемых величин вычислять другие, важные и необходимые, но трудно измеримые или даже недоступные непосредственному измерению. Курс включает решение физических задач и выполнение 13 экспериментальных исследований.

Для учащихся старших классов физико-математического и естественно-научного профилей.

УДК 075.3  
ББК 22.3я721

---

Учебное издание

**Орлов Владимир Алексеевич  
Никифоров Геннадий Гершкович**

**РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Элективный курс

Учебное пособие

Ведущий редактор *В. Обменина*

Художник *Ф. Инфанте*

Художественный редактор *О. Лапко*

Корректор *Н. Ектова*

Компьютерная верстка *Т. Внукова*

Подписано в печать 22.08.05. Формат 60 × 90/16. Усл. печ. л. 7,5.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Печать офсетная.

Тираж 5000 экз. Заказ 3803

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

Адрес для переписки: Москва, 119071, а/я 32

Телефон (095)955-0398, e-mail: Lbz@aha.ru, <http://www.Lbz.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов в полиграфической фирме «Полиграфист».  
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3.

---

ISBN 5-94774-303-5

© Орлов В. А., Никифоров Г. Г., 2005  
© БИНОМ. Лаборатория знаний,  
2005

# ВВЕДЕНИЕ

**Термодинамика — наука о наиболее общих свойствах макроскопических физических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями.**

Свое название наука получила от двух греческих слов: *therme* — тепло и *dynamis* — сила. Вторым словом раньше выражали различные понятия: силу и работу. Термодинамика возникла при изучении оптимальных условий использования теплоты для совершения работы. В термодинамике тепловые явления изучаются на основе анализа возможных превращений энергии в макроскопических системах.

Термодинамика строится на основе фундаментальных принципов (законов, начал), которые являются обобщением многочисленных наблюдений и выполняются независимо от конкретной природы образующих систему тел. Именно поэтому закономерности и соотношения между физическими величинами, к которым приводит термодинамика, имеют универсальный характер.

В термодинамике изучаются как *равновесные*, так и *неравновесные* состояния систем. Равновесное состояние полностью характеризуется небольшим числом *параметров состояния*, к которым относятся температура, давление и объем. Связь между этими параметрами называется *уравнением состояния*. Таким образом, равновесное состояние системы полностью определяется заданием любых двух из перечисленных выше параметров.

В процессе перехода из одного равновесного состояния в другое система проходит непрерывный ряд неравновесных состояний. Но если процесс происходит достаточно медленно, то каждое из непрерывного ряда переходных состояний часто считается равновесным. Такие процессы, называемые *квазистатическими*, являются *обратимыми*, т. е. их можно провести в обратном направлении без каких-либо изменений в окружающей среде. Классическая равновесная термодинамика дает *количественное описание* равновесных (обратимых) процессов.

Описание неравновесных процессов дает *неравновесная термодинамика*, которая указывает лишь возможное направление этих процессов. В то же время неравновесная термодинамика

дает количественное описание неравновесных процессов для состояний, не сильно отличающихся от равновесного состояния. Методы неравновесной термодинамики позволяют получить количественные описания таких неравновесных процессов, как гидродинамика, теплопроводность, диффузия, не рассматривая детали взаимодействия частиц. Неравновесные процессы являются *необратимыми*.

В неравновесной термодинамике рассматриваются *открытые* термодинамические системы, которые могут обмениваться с окружающей средой веществом, энергией и импульсом. К таким системам относятся *химические и биологические* системы.

Термодинамика отличается от других научных дисциплин, изучающих окружающий нас мир. Основанная на простых наблюдениях, на несложных опытах, она развилась в удивительно стройную науку, в основе которой лежит небольшое число законов (начал).

Путем строгих логических заключений, чисто математическими методами термодинамика устанавливает связь между самыми разнообразными свойствами вещества, позволяет на основании изучения одних, легко измеряемых величин вычислять другие, важные и необходимые, но трудно измеримые или даже недоступные непосредственному измерению.

Термодинамика относится к физическим наукам, но все области знания, в которых успешно используются термодинамические методы исследования, перечислить просто невозможно. Каким бы сложным ни было изучаемое явление, к какой бы отрасли познания оно ни относилось: от астрофизики до сложнейших биохимических процессов — всюду и всегда наиболее важным будет превращение одного вида энергии в другой.

# **ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ**

---

**Глава 1**

## **§ 1. Два метода изучения свойств вещества**

Молекулярно-кинетическая теория объясняет свойства вещества, исходя из рассмотрения характера движения и взаимодействия частиц, из которых это вещество состоит. Метод исследования, который используется в молекулярно-кинетической теории, называется *статистическим*. Применение этого метода возможно благодаря огромному числу частиц во всяком макроскопическом теле и хаотичности их движения. Важные понятия статистического метода: средние значения величин и вероятность. Например, в основном уравнении молекулярно-кинетической теории идеальных газов  $p = \frac{1}{3} \pi m \bar{v}^2$  величина  $\bar{v}^2$  — это средний квадрат скорости молекул. Он вычисляется по формуле:

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{N} (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2).$$

Поясним смысл понятия «вероятность», которым мы будем широко пользоваться.

Ввиду грандиозности числа молекул, например, в газе, мы не можем иметь достаточных сведений о движении каждой из них в отдельности, чтобы, пользуясь законами механики, с достоверностью предсказать их «судьбу».

Вместе с тем, можно определить величину  $\frac{\Delta N}{N}$ , показывающую, сколько молекул  $\Delta N$  от их общего числа  $N$  имеет скорости, модули которых находятся в интервале от  $v$  до  $v + \Delta v$ . Теоретически проблему нахождения отношения  $\frac{\Delta N}{N}$  решил в 1860 г.

Дж. К. Максвелл, получив аналитическое выражение для функции, которая называется *функцией распределения моле-*

## 6 Глава 1. Закон сохранения энергии. Первый закон термодинамики

**молекул по скоростям.** График этой функции представлен на рис. 1.

Отношение  $\frac{\Delta N}{N}$  называют *вероятностью события*.

**МАКСВЕЛЛ Джеймс Клерк** (1831–1879) – английский физик. Создал теорию электромагнитного поля в виде системы уравнений, выражающих все основные закономерности электромагнитных явлений. В молекулярной физике установил статистический закон распределения молекул по скоростям, названный его именем.



Закон, открытый Maxwellом, можно назвать законом распределения молекул по скоростям. Экспериментально этот закон был подтвержден в известных вам опытах Штерна.

Статистический подход к исследованию свойств вещества позволяет определить статистический смысл абсолютной температуры  $T$ , связав с ней среднюю кинетическую

энергию поступательного движения молекул:  $\bar{E}_k = \frac{3}{2}kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана.

Значительно раньше статистического метода стал развиваться *термодинамический* метод исследования свойств вещества, при использовании которого нет необходимости рассматривать движение и взаимодействие частиц вещества.

В основе *термодинамического* метода лежит энергетический анализ тепловых процессов.

Рассмотрим пример, который поясняет разницу между статистическим и термодинамическим подходами к объяснению одного и того же явления — нагревания газа при его быстром сжатии.

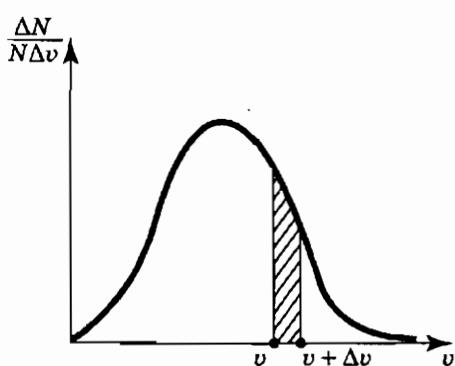


Рис. 1



Рис. 2

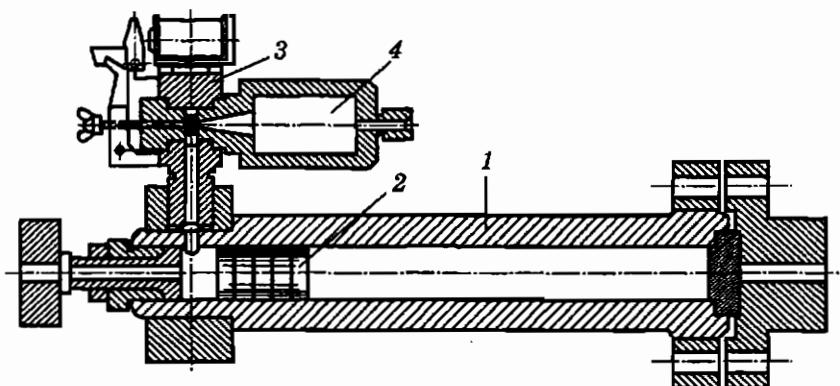


Рис. 3

Ударим резко по поршню, вставленному в толстостенный цилиндр, на дне которого находится сухая ватка (рис. 2). Ватка всыхнет (см. рис. на обложке книги). Этот прибор называется «воздушным огнивом». Машина «воздушное огниво», позволяющая получать высокие давления и температуры, была создана в 1803 г. Принцип действия современного «газового огнива» (рис. 3) такой. В стальной трубке 1 может перемещаться стальной поршень 2. В трубке находится газ под атмосферным давлением. Когда затвор 3 открывается, сжатый воздух выходит из баллона 4 и сообщает ускорение поршню 2. Поршень приобретает скорость в несколько десятков метров в секунду и адиабатно сжимает газ в трубке 1. В зависимости от давления воздуха в баллоне 4, газ в трубке 1 нагревается до  $8\ 000 \dots 10\ 000^{\circ}\text{C}$ , а его давление повышается до  $7 \cdot 10^8 \dots 10^9 \text{ Па}$ .

Рассмотренное явление имеет широкое применение в технике. В дизельных двигателях именно так происходит воспламенение горючей смеси при впрыскивании в цилиндр топлива в момент быстрого сжатия воздуха.

Молекулярно-кинетическая теория объясняет повышение температуры в этом процессе следующим образом. Пусть молекула движется навстречу поршню со скоростью  $\vec{v}_1$  в системе от-

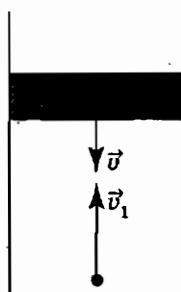


Рис. 4

**ГИББС Джозайя**

**Уиллард** (1839–1903) – американский физик-теоретик. Основоположник статистической механики и химической термодинамики. Разработал методы, с помощью которых сумел решить многие проблемы термодинамики газов, жидкостей и кристаллов, термодинамического равновесия и термодинамики поверхностных явлений.



скорость молекулы равна  $v_1 + 2v$ : все молекулы, сталкивающиеся с движущимся поршнем, отражаются от него со скоростью, большей той, которую они имели до удара. Это приводит к увеличению средней кинетической энергии молекул, а значит, и температуры.

Термодинамическое объяснение нагревания газа в «воздушном огниве» основано на применении закона сохранения энергии: при сжатии газа энергия внешнего источника в процессе совершения работы переходит во внутреннюю энергию газа. Газ нагревается: процесс происходит настолько быстро, что не успевает произойти теплообмен с окружающей средой. Может показаться, что термодинамическое объяснение явления недостаточно полное. Это, однако, не так: именно с его помощью можно определить, например, температуру, до которой нагревается газ.

Открытие закона сохранения энергии в середине XIX в. — одно из трех великих открытий (наряду с открытием клетки и созданием эволюционной теории). Этот закон послужил фундаментом одной из первых научных революций в истории естествознания.

Закон сохранения энергии вам хорошо знаком. Однако с преобразованием энергии связано много вопросов. И один из них лежит на поверхности — если энергия сохраняется, то почему столь-

счета, связанной с цилиндром (рис. 4). Если поршень движется вниз со скоростью  $v'$ , то в системе отсчета, связанной с поршнем, модуль скорости молекулы равен  $v_1 + v$ . Именно с этой скоростью (по отношению к поршню) молекула и отскочит от него. Таким образом, в системе отсчета, связанной с цилиндром, скользящий поршень отталкивает молекулы со скоростью  $v_1 + 2v$ .

**БОЛЬЦМАН Людвиг**

(1844–1927) – австрийский физик-теоретик, один из основоположников статистической физики. В 1828 г. вывел закон распределения газовых молекул по скоростям. Формула равновесного больцмановского распределения легла в основу всей классической статистической физики. На основе статистических методов вывел основное кинетическое уравнение газов. Связал энтропию физической системы с вероятностью ее состояния и, исходя из этого, доказал статистический характер второго закона термодинамики. В 1872 г. сформулировал теорему, которая была положена в основу теории необратимых процессов.

ко усилий тратит человечество на ее получение? Ответ на этот вопрос дает термодинамика.

Физика тепловых явлений долгое время развивалась независимо от молекулярно-кинетических, статистических представлений. Первоначально наука о внутренней энергии и ее превращении в механическую исходила только из данных опыта. Впоследствии Л. Больцман и Дж. Гиббс нашли статистическое обоснование законов термодинамики, их связь с законами движения отдельных частиц вещества. Статистическая физика позволила выяснить и границы применимости термодинамики.

### **Вопросы для самопроверки**

1. На чем основан статистический метод исследования свойств вещества?
2. Позволяет ли статистический метод определить скорость отдельной частицы вещества?
3. Чем термодинамический метод исследования свойств вещества отличается от статистического?
4. Почему газ нагревается при его быстром сжатии?
5. При быстром расширении газ охлаждается. Почему?

## **§ 2. Термодинамика. Нулевое начало температуры**

Объектом изучения классической (равновесной) термодинамики являются система макроскопических тел, находящихся в состоянии термодинамического (термового) равновесия, и относительно медленные процессы изменения этого состояния.

Рассмотрим пример. На рис. 5, а изображена термодинамическая система: толстостенный сосуд 1 с зафиксированным поршнем 2 в калориметре 3. Эта система изолирована и в тепловом, и в механическом отношении. Уберем калориметр (рис. 5, б): система оказалась изолированной только в механическом отношении. Освободим поршень, но поместим цилиндр в калориметр (рис. 5, в): система изолирована лишь в тепловом отношении. Теперь возьмем тонкостенный сосуд с подвижным поршнем или воздушный шарик (рис. 6). Это пример системы, которая не изолирована ни в тепловом, ни в механическом от-

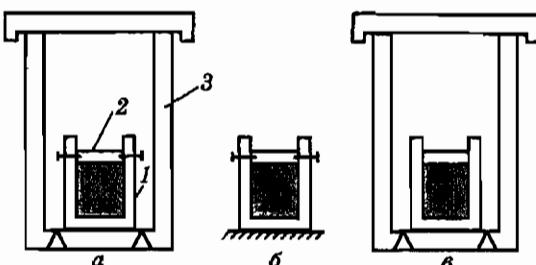


Рис. 5



Рис. 6

ношении, так как шарик обменивается энергией с окружающей средой, его объем изменяется при изменении температуры окружающего воздуха. Таким образом, системы макроскопических тел можно классифицировать следующим образом.

*Система, которая не обменивается энергией с окружающей средой, называется изолированной термодинамической системой.*

*Система называется изолированной в тепловом отношении, если отсутствует теплообмен с окружающей средой.*

*Если система обменивается энергией с окружающей средой только путем теплообмена, она называется изолированной в механическом отношении.*

На примере калориметра выясним основные свойства изолированных термодинамических систем. Вспомним опыт, с помощью которого измерялась удельная теплоемкость вещества.

Мы вынули металлический цилиндр из кипящей воды ( $t_1 = 100^\circ\text{C}$ ) и опустили его в калориметр с холодной водой ( $t_2 = 20^\circ\text{C}$ ). В этот момент времени в нашей замкнутой изолированной термодинамической системе (калориметре) имеются твердое тело и холодная вода (рис. 7).

Начинается процесс теплообмена, через некоторое время  $\tau_p$  (оно называется временем релаксации) в калориметре теплообмен прекратится и установится состояние теплового равновесия. Что для него характерно? Во всех частях этой системы температура одна и та же, объемы твердого тела и воды различны.

Исследуем процесс установления термодинамического равновесия.

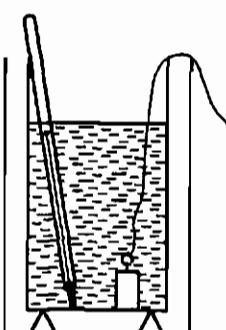


Рис. 7

**Исследование 1. Наблюдение процесса установления термодинамического равновесия и измерение времени релаксации.**

**Оборудование:** калориметр; термометр; небольшой стакан.

**Указания.** Налейте в стакан горячую воду, а между ним и внутренним сосудом калориметра — холодную воду (рис. 8). Измерьте первоначальные температуры холодной ( $t_1$ ) и горячей ( $t_2$ ) воды. Затем в течение некоторого времени наблюдайте за изменением температуры той и другой воды. Заметьте, когда оба термометра покажут одинаковую температуру. Это и будет состояние теплового равновесия и время релаксации. Результаты запишите в табл. 1.

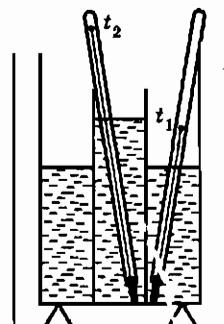


Рис. 8

Таблица 1

Время $\tau$ , мин	0	10	15			$\tau_p =$
Температура холодной воды, °C	$t_1$					$t =$
Температура горячей воды, °C	$t_2$					

Постройте графики зависимости температуры горячей и холодной воды от времени (рис. 9) и определите графически время релаксации.

Обобщение многочисленных наблюдений процессов в изолированных термодинамических системах позволяет сделать следующий вывод.

В любой изолированной термодинамической системе через определенное время  $\tau_p$  (время релаксации) устанавливается состояние термодинамического (теплового) равновесия. Из состояния термодинамического равновесия система самопроизвольно не выходит.

Известно, что механическое состояние тела в дан-

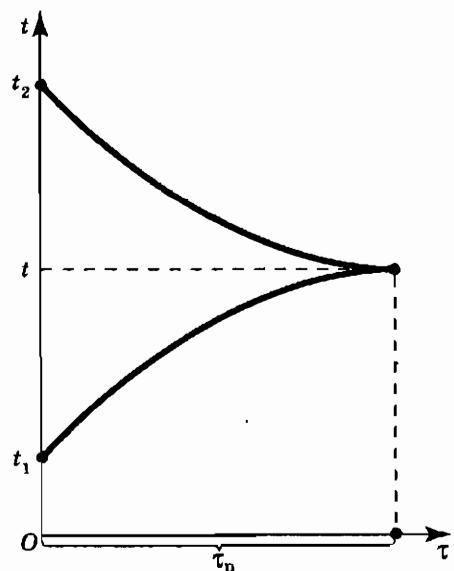


Рис. 9

ный момент определяется начальными условиями и действующими силами, т. е. в механике можно определить и «предысторию», и «будущее» механической системы.

Термодинамические системы отличаются от механических. При достижении состояния термодинамического равновесия система «забывает» свою предысторию, она «помнит» только сохраняющиеся величины, например, массу, энергию.

*Состояние системы называется равновесным, если все макропараметры, характеризующие это состояние (давление, объем, температура), не изменяют свои значения с течением времени.*

Переход термодинамической системы из одного состояния в другое называется *термодинамическим процессом*. Любой такой процесс связан с нарушением термодинамического равновесия системы. Однако часто термодинамические процессы можно рассматривать как последовательность равновесных состояний. Именно такие процессы (их называют *квазистатическими*) рассматриваются в классической термодинамике — термодинамике равновесных процессов.

Равновесный процесс, представляя собой непрерывную цепь равновесных состояний, является *обратимым*. Его можно совершить в обратном направлении и при этом в окружающей среде не произойдет никаких изменений.

Термодинамика равновесных процессов дает полное описание обратимых процессов, а для необратимых процессов лишь указывает направление их протекания.

Представление о термодинамическом равновесии позволяет уточнить термодинамический смысл температуры.

*С точки зрения термодинамики температура — это единственный параметр, одинаковый во всех точках нескольких систем или частей одной и той же системы в состоянии термодинамического равновесия.*

Другие параметры состояния (давление, внутренняя энергия) остаются постоянными, но не обязательно одинаковыми во всех точках системы.

Важность этого положения настолько велика, что по предложению известного английского физика Р. Фаулера (1889–1944) оно было названо *нулевым началом* (законом) термодинамики.

Понятие температуры определено только для равновесных макросистем. Оно не применимо к микросистемам — бессмысленно говорить о температуре нескольких молекул. В простейших неравновесных системах можно использовать понятие тем-

пературы лишь для отдельных компонентов этих систем. Например, при выполнении исследования мы измеряли температуру холодной и горячей воды.

Из термодинамического определения температуры следует, что этот параметр является *функцией состояния системы*, так как не зависит от начального состояния и предыстории системы, а определяется только состоянием системы в данный момент времени.

Это же свойство температуры подтверждается и ее статистическим смыслом, в соответствии с которым она служит мерой средней кинетической энергии  $\bar{E}$  теплового движения частиц вещества:  $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$ .

В термодинамике, таким образом, постулируется существование специального параметра — *температуры*.

Эмпирически установленным фактом является существование абсолютного нуля — температуры, ниже (или равной) которой вещество охладить нельзя.

В дальнейшем вы узнаете, к каким выводам в термодинамике приводит этот достоверно установленный факт.

Состояние тел полностью определяется заданием любых двух из трех величин: температуры  $T$ , объема  $V$  и давления  $p$ . Связь между этими величинами называется *уравнением состояния*. Уравнение состояния для идеального газа записывается в виде:  $pV = \frac{m}{M}RT$  и называется *уравнением Менделеева—Клапейрона*.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Каков физический смысл следующих понятий: термодинамическое равновесие, равновесное состояние, термодинамический процесс, квазистатический процесс?
2. Как определяется понятие температуры в термодинамике и в молекулярно-кинетической теории?
3. Сформулируйте нулевое начало термодинамики.
4. Что называют уравнением состояния? Как записывается это уравнение для идеального газа?

### **Пример решения задачи**

Зависимость объема идеального газа от температуры представлена на диаграмме  $V, T$  (рис. 10). Как менялось давление газа при переходе из состояния  $B$  в состояние  $D$  через точку  $C$  и

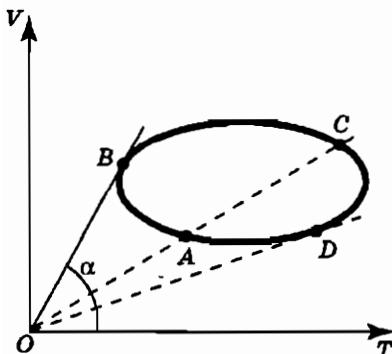


Рис. 10

возвращении в состояние  $B$  через точку  $A$ ? Масса газа в данном процессе постоянна.

*Решение.* Проведем через точку  $B$  изобару  $OB$  (см. рис. 10). Ее уравнение можно получить из уравнения состояния  $\frac{pV}{T} = \frac{m}{M}R$ . Запишем выражение для объема:

$$V = \frac{mR}{Mp}T = K_p T,$$

где  $K_p = \frac{mR}{Mp}$  — коэффициент пропорциональности между  $V$  и  $T$ .

Мы видим, что этот коэффициент обратно пропорционален давлению, при котором происходит процесс изменения объема. Следовательно,  $\operatorname{tg} \alpha$  ( $\alpha$  — угол наклона изобары к оси  $OT$ ) обратно пропорционален давлению. Поэтому в процессе  $BCD$  давление увеличивалось, а в процессе  $DAB$  уменьшалось.

### Упражнение 1

1. Какие физические величины всегда остаются постоянными при длительном контакте различных тел?
2. Два одинаковых тела  $A$  и  $B$ , имеющие разные температуры  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), привели в соприкосновение (рис. 11,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). В каких направлениях происходит самопроизвольный теплообмен?
3. Как изменится средняя кинетическая энергия движения молекул газа при увеличении абсолютной температуры в 2 раза?
4. Как изменится давление идеального газа при увеличении абсолютной температуры в 2 раза? Концентрация молекул газа при этом не изменяется.

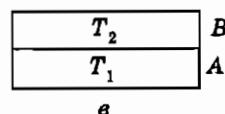
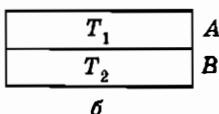
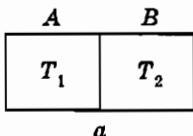


Рис. 11

5. При некотором процессе, проведенном с идеальным газом, между давлением и объемом газа выполнялось соотношение:  $pV^2 = \text{const}$ . Масса газа при этом не изменялась. Как изменится температура этого газа, если увеличить его объем в 2 раза?
6. При некотором процессе, проведенном с идеальным газом, между давлением и объемом газа выполнялось соотношение:  $p^2V = \text{const}$ . Масса газа при этом не изменялась. Как изменится температура этого газа, если увеличить его давление в 2 раза?
7. При некотором процессе, проведенном с идеальным газом, между давлением и объемом газа выполнялось соотношение:  $pV^{1/2} = \text{const}$ . Масса газа при этом не изменялась. Как изменится температура этого газа, если увеличить его объем в 4 раза?
8. При некотором процессе, проведенном с идеальным газом, между давлением и объемом газа выполнялось соотношение:  $p = \alpha V$ . Масса газа при этом не изменялась. Как изменится температура этого газа, если уменьшить его объем в 2 раза?
9. Зависимость давления идеального газа от температуры представлена на диаграмме  $p, T$  (рис. 12). В каком из состояний, соответствующих точкам  $A, B, C$  и  $D$ , объем газа максимальен? Масса газа в данном процессе постоянна.
10. Зависимость объема идеального газа от температуры представлена на диаграмме  $V, T$  (см. рис. 10). В каком из состояний масса газа минимальна? Процесс проводится при постоянном давлении.
11. Зависимость давления идеального газа от температуры представлена на диаграмме  $p, T$  (см. рис. 12). Как изменился объем газа при переходе из состояния  $B$  в состояние  $D$  через точку  $C$  и возвращении в состояние  $B$  через точку  $A$ . Масса газа в данном процессе постоянна.

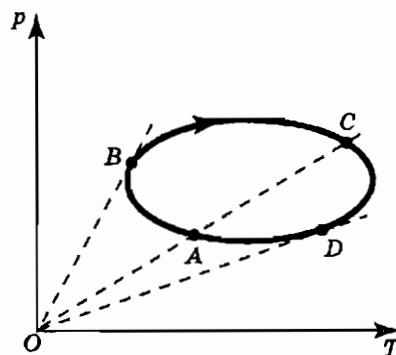


Рис. 12

## § 3. Модели в термодинамике

Любая физическая теория использует модели: *идеальные объекты и идеальные процессы*, которые отражают важные свойства реальных процессов. При изучении механики вы познакомились с такими моделями объектов, как материальная точка, абсолютно твердое тело, и с такими идеальными процессами, как движение тела при отсутствии трения, гармонические колебания и волны. При изучении молекулярно-кинетической теории вы познакомились с моделью идеального газа.

В термодинамике также используются модели. Примерами могут служить полностью изолированные термодинамические системы и квазистатические процессы. Такими процессами являются, в частности, изопроцессы.

Фундаментальная модель в термодинамике — *обратимый термодинамический процесс*. Эта модель должна удовлетворять трем условиям:

- обратимые процессы допускают (в случае необходимости при помощи соответствующих вспомогательных средств) обратную последовательность процессов;
- восстановление исходного состояния не требует затрат энергии;
- обратимый процесс не должен оставлять ни в одном из участвующих тел изменений состояния.

В механике самопроизвольные обратимые процессы могут осуществляться в идеальных предельных случаях. Пример — механические колебания в системах без трения.

Особенность самопроизвольных термодинамических процессов состоит в том, что даже в *идеальном* случае они оказываются необратимыми.

Например, можно себе представить диффузию двух *идеальных* газов. После их перемешивания никогда не удастся вернуть газы в исходное состояние. Или представьте себе два *идеальных* газа, имеющих в начальном состоянии разную температуру, которые находятся в разных частях *замкнутой* термодинамической системы. Пусть эти части разделены *абсолютно* теплопроводной перегородкой. Между этими частями возникнет теплообмен, в результате которого газ, имеющий более низкую температуру, нагреется, а другой газ охладится. Однако самопроизвольно никогда не произойдет *обратного* процесса — охлаждения более холодного газа и нагревания более горячего.

В дальнейшем мы покажем, к каким выводам в термодинамике приводит этот эмпирический факт и как статистический метод его объясняет.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Приведите примеры моделей, используемых в механике, молекулярно-кинетической теории и термодинамике.
2. Каковы свойства идеальных обратимых процессов?
3. Приведите примеры необратимых явлений.
4. В чем состоит принципиальное отличие идеальных механических процессов от идеальных термодинамических?

## **§ 4. Закон сохранения энергии — основа термодинамического метода**

В середине прошлого века произошла первая естественно-научная революция в истории цивилизации. Она была связана с установлением закона сохранения энергии. Этот закон оказался универсальным, применимым не только к механическим процессам, но и к тепловым, и вообще, ко всем физическим процессам.

Сейчас, конечно, никто не сомневается в том, что закон сохранения энергии имеет универсальный характер. Однако более 150 лет назад большинство физиков обобщение закона сохранения энергии, справедливого для механических явлений, на тепловые явления считали метафизическими измышлениями.

Универсальный характер фундаментального закона сохранения энергии проявился даже в том, что к его открытию причастны три знаменитых исследователя совершенно разных областей естествознания: Р. Майер, Дж. Джоуль и Г. Гельмгольц.

Среди них лишь Г. Гельмгольц — профессиональный физик-теоретик в современном понимании этого слова; Р. Майер — в большей мере философ, имеющий медицинское образование. Экспериментатором среди этих ученых был лишь Дж. Джоуль.

Р. Майер свое великое открытие сделал во время годичного плавания в качестве судового врача. Однажды, когда судно находилось на рейде в Багавии, среди матросов и местного населения распространилось острое легочное заболевание. Одним из методов лечения этого заболевания в то время было кровопускание. Пус-

**МАЙЕР Юлиус Роберт** (1814–1878) – немецкий естествоиспытатель, врач. Первым сформулировал закон сохранения энергии – фундаментальный закон природы. Майер также первым высказал предположение, что излучение Солнца приводит к уменьшению его массы.



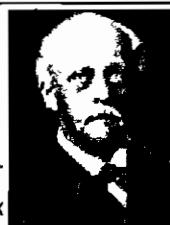
Местных жителей кровь отличалась необыкновенно яркой окраской. Это явление привлекло внимание пытливого врача, и он попытался найти ему объяснение.

Оно было найдено, когда Майер сопоставил количество теплоты, выделяющееся в организме, с механической работой, совершенной им. Соображения, возникшие в этом плавании, привели Майера к написанию в 1845 г. наиболее важного своего труда «Органическое движение в связи с обменом веществ», в котором он сформулировал общие идеи не только о превращении энергии в различные виды, но и о ее количественном сохранении. Майеру удалось определить, пользуясь законом сохранения энергии, удельные теплоемкости различных веществ. В честь Майера одна из теорем в термодинамике, которую мы позже докажем, названа его именем.

До исследований Г. Гельмгольца, Дж. Джоуля и Р. Майера физики XVIII в. и первой половины XIX в. рассматривали теплоту как особое невесомое вещество, содержащееся в телах. Это гипотетическое вещество называлось теплородом. Нагревание тел объяснялось увеличением, а охлаждение — уменьшением количества теплорода. Были введены единицы количества теплорода — калория, килокалория.

Опыты Джоуля показали, что теория теплорода несостоятельна. Сомнения в справедливости этой теории возникли еще и до опытов Джоуля, так как она не могла объяснить простейших явлений нагревания тел при совершении механической работы.

**ГЕЛЬМГОЛЬЦ Герман Людвиг** (1821–1894) – немецкий ученый. Сформулировал и математически обосновал закон сохранения энергии, отмечая его всеобщий характер. Разработал термодинамическую теорию химических процессов, введя понятия свободной и связанной энергии.



кая кровь у местных жителей, долго проживших в условиях жаркого тропического климата, и у матросов, проживших в этих условиях короткое время, Майер обратил внимание на различие в цвете крови. В то время как у матросов она имела нормальный цвет, у местных жителей кровь отличалась необыкновенно яркой окраской.

Это явление привлекло внимание пытливого врача, и он попытался найти ему объяснение.

Оно было найдено, когда Майер сопоставил количество теплоты, выделяющееся в организме, с механической работой, совершенной им. Соображения, возникшие в этом плавании, привели Майера к написанию в 1845 г. наиболее важного своего труда «Органическое движение в связи с обменом веществ», в котором он сформулировал общие идеи не только о превращении энергии в различные виды, но и о ее количественном сохранении. Майеру удалось определить, пользуясь законом сохранения энергии, удельные теплоемкости различных веществ. В честь Майера одна из теорем в термодинамике, которую мы позже докажем, названа его именем.

До исследований Г. Гельмгольца, Дж. Джоуля и Р. Майера физики XVIII в. и первой половины XIX в. рассматривали теплоту как особое невесомое вещество, содержащееся в телах. Это гипотетическое вещество называлось теплородом. Нагревание тел объяснялось увеличением, а охлаждение — уменьшением количества теплорода. Были введены единицы количества теплорода — калория, килокалория.

Опыты Джоуля показали, что теория теплорода несостоятельна. Сомнения в справедливости этой теории возникли еще и до опытов Джоуля, так как она не могла объяснить простейших явлений нагревания тел при совершении механической работы.

Дж. Джоулю удалось провести количественные опыты по измерению удельных теплоемкостей, вычислить опытным путем механический эквивалент теплоты, определявший механическую работу, которую необходимо было совершить, чтобы нагреть вещество

на 1 °С. Установка Джоуля представлена на рис. 13.

В калориметр (см. рис. 13, а), в котором находилась мешалка, наливалась вода, мешалка приводилась во вращение при помощи опускающихся грузов (см. рис. 13, б). Совершенная при этом работа равна  $2mgh$ , где  $m$  — масса груза,  $h$  — высота, на которую грузы опустились. С помощью этого опыта легко определить удельную теплоемкость воды только на основе знания механической работы, без использования понятия теплорода.

Опыты Джоуля смогли дать ответ на вопрос о том, что значит запись:  $c_{\text{воды}} = 1 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ , используемая в теории теплорода. Она означает: для нагревания воды массой 1 кг на 1 °С ей надо сообщить энергию, равную той, которой обладает груз массой 427 кг, находящийся на высоте 1 м.

После опытов Джоуля теплород перестал быть необходимым: все явления, связанные с изменением температуры и теплообменом, объяснялись на основе количественной эквивалентности между изменением внутренней энергии вещества и механической работой.

От теории теплорода остались лишь термины: количество теплоты  $Q$ , удельная теплоемкость  $c$ , удельная теплота парообразования  $r$ , удельная теплота плавления  $\lambda$ .

Во времена, когда теория теплорода считалась справедливой, был разработан калориметрический метод, применяющийся в



**ДЖОУЛЬ Джеймс Прескотт (1818–1889)** — английский физик, один из первооткрывателей закона сохранения энергии. В 1843 г. экспериментально вычислил механический эквивалент теплоты и пришел к закону сохранения энергии.

Совместно с английским физиком У. Томсоном открыли явление охлаждения газа при его адиабатном расширении, используемое для сжигания газов, построил термодинамическую температурную шкалу. Наряду с Э. Х. Ленцем установил закон для определения количества теплоты, выделяемого электрическим током.

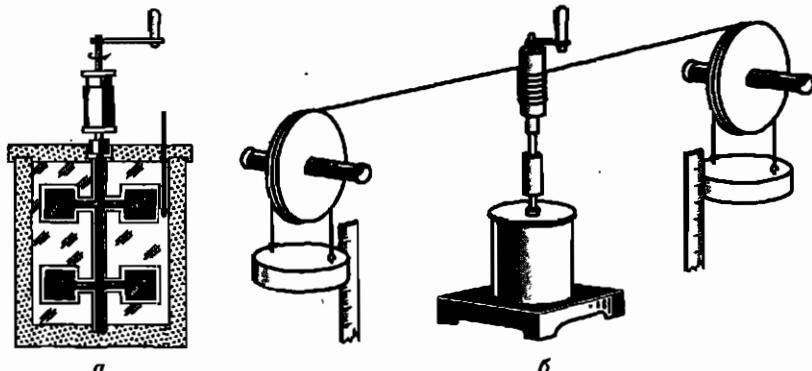


Рис. 13

термодинамике до сих пор. Именно этот метод позволяет сравнивать удельные теплоемкости различных веществ с удельной теплоемкостью воды.

Для прямого измерения удельных теплоемкостей веществ можно применять такие методы, при которых нагревание происходит за счет механической или электрической энергии.

**Исследование 2. Построение графика зависимости температуры воды от времени ее нагревания электрическим нагревателем небольшой мощности. Оценка удельной теплоемкости воды.**

**Оборудование:** измерительный цилиндр с водой; калориметр; термометр; часы; источник тока; электрический нагреватель (спираль).

**Указания.** Если спираль опущена в воду и по ней идет ток (рис. 14), то данная установка, по сути, есть электрическая модель опытов Джоуля. Нагревание воды происходит в процессе совершения работы электрическим полем при дрейфе электронов через кристаллическую решетку проводника. Эта работа равна:  $A = P\tau$ , где  $P$  — мощность источника,  $\tau$  — время нагревания воды.

Точность определения удельной теплоемкости зависит от того, насколько точно условия опыта обеспечивают выполнение равенства

$$P\tau = cm(t_2 - t_1), \quad (1)$$

где  $c$  — удельная теплоемкость воды,  $m$  — ее масса,  $t_1$  и  $t_2$  — соответственно начальная и конечная температуры воды.

Для того, чтобы выяснить эти условия, необходимо исследовать зависимость температуры воды от времени ее нагревания. Если бы мощность нагревателя была достаточно велика, то с его помощью воду можно было бы довести до кипения. Поскольку у нагревателя

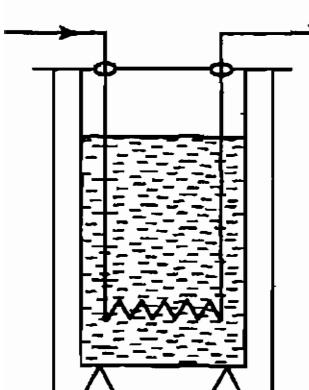


Рис. 14

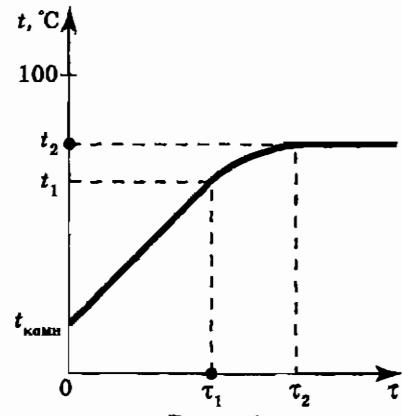


Рис. 15

мощность небольшая, то, вероятнее всего, график исследуемой зависимости будет иметь вид, представленный на рис. 15.

Проведите наблюдение за процессом нагревания воды. Полученные данные запишите в табл. 2.

Таблица 2

Время $t$ , мин	0					
Температура $t$ , °C	$t_{\text{комп}}$					

Постройте график зависимости температуры от времени; объясните его вид; подумайте, какой из интервалов времени можно использовать для оценки теплоемкости:  $[0 - t_1]$ ,  $[t_1 - t_2]$ ,  $t > t_2$ .

Используя формулу (1), оцените удельную теплоемкость воды. Сравните полученное значение с табличным:

$$\varepsilon = \frac{|c_{\text{табл}} - c|}{c_{\text{табл}}}.$$

### Вопросы для самопроверки

- Как формулируется закон сохранения энергии в механике?
- Какова наиболее общая формулировка закона сохранения энергии?
- Что означает запись: удельная теплоемкость  $c = 500 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ ?
- С именами каких ученых связано открытие закона сохранения энергии?
- Опишите опыты Дж. Джоуля.
- Куда «исчезает» энергия нагревателя при проведении исследования 2 после момента времени  $t_2$  (см. рис. 15)?

### Упражнение 2

- В двух сосудах находятся разные жидкости, массы жидкостей одинаковы. Сосуды поставлены на одинаковые горелки. Сравните их удельные теплоемкости по графикам зависимости температуры  $t$  от времени  $\tau$  (рис. 16).
- В одном из опытов Джоуля два груза массой по 50 кг каждый падали с высоты 1 м. Процесс проводился 100 раз. Каково изменение температуры воды, если ее масса 20 кг?

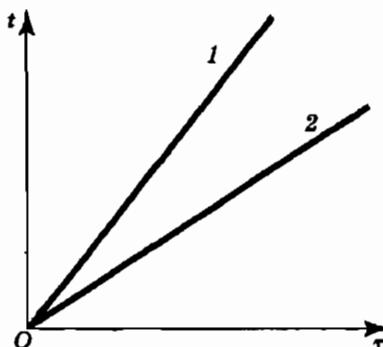


Рис. 16

## § 5. Внутренняя энергия

Термин «внутренняя энергия» ввели У. Томсон и Р. Клаузиус. Под этим понятием подразумевается энергия системы, зависящая от ее внутреннего состояния: кинетическая энергия хаотического (теплового) движения всех макрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и др.) и потенциальная энергия их взаимодействия. Кинетическая энергия движения системы как целого и ее потенциальная энергия во внешних силовых полях в значение внутренней энергии не входят.

Наиболее просто рассчитать внутреннюю энергию одноатомного идеального газа. В молекулярно-кинетической теории идеальным газом называют газ, состоящий из молекул, взаимодействием между которыми можно пренебречь в конкретных условиях решаемой проблемы.

Примером одноатомного идеального газа при атмосферном давлении и комнатной температуре могут служить инертные газы: гелий, неон, аргон и др. Так как взаимодействием между атомами такого газа можно пренебречь, то его внутренняя энергия  $U$  представляет собой только кинетическую энергию хаотического движения молекул. Следовательно, выражение для внутренней энергии можно записать как произведение средней кинетической энергии движения молекулы  $\bar{E}$  на число молекул  $N$ :  $U = \bar{E}N$ .

Учитывая, что  $N = vN_A = \frac{m}{M}N_A$ , где  $m$  — масса газа,  $v$  — число молей,  $M$  — молярная масса,  $N_A$  — постоянная Авогадро, получим:

$$U = \bar{E} \frac{m}{M} N_A.$$

Воспользовавшись определением температуры как меры средней кинетической энергии движения молекул:  $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$

(оно дается в кинетической теории газа), запишем:  $U = \frac{3}{2} \cdot \frac{m}{M} TkN_A$ .

Произведение  $kN_A$  двух фундаментальных постоянных называется *универсальной газовой постоянной* и обозначается буквой  $R$ . Так как  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>, то  $R = 8,31$  Дж/(моль · К).

Используя константу  $R$ , получим выражение для внутренней энергии идеального одноатомного газа:

$$U = \frac{3}{2} \cdot \frac{m}{M} RT.$$

Из этого выражения следует, что внутренняя энергия одноатомного идеального газа прямо пропорциональна его абсолютной температуре и массе и не зависит от объема, занимаемого газом.

Так как температура является функцией состояния системы, то и **внутренняя энергия идеально-го газа также является функцией состояния системы, полностью определяясь ее состоянием в данный момент времени.**

Этим же свойством обладает внутренняя энергия многоатомного идеального газа. Для доказательства обратим внимание на следующее свойство движения молекул одноатомного газа, которое следует из хаотического характера его движения.

Известно, что

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}_k = \frac{1}{3} nm \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2}{N}.$$

Любую из скоростей (рис. 17) можно записать в виде:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Следовательно,

$$p = \frac{1}{3} nm \left( \frac{v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2}{N} + \frac{v_{2x}^2 + v_{2y}^2 + v_{2z}^2}{N} + \dots + \frac{v_{Nx}^2 + v_{Ny}^2 + v_{Nz}^2}{N} \right).$$

Сгруппируем проекции скоростей всех молекул на различные оси:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{3} nm \left( \frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2}{N} + \frac{v_{1y}^2 + v_{2y}^2 + \dots + v_{Ny}^2}{N} + \dots + \right. \\ &\quad \left. + \frac{v_{1z}^2 + v_{2z}^2 + \dots + v_{Nz}^2}{N} \right) = \frac{1}{3} nm (\bar{v}_{kx}^2 + \bar{v}_{ky}^2 + \bar{v}_{kz}^2) = \frac{2}{3} n \bar{E}_{kx} + \frac{2}{3} n \bar{E}_{ky} + \frac{2}{3} n \bar{E}_{kz}. \end{aligned}$$

Итак, ясно, что:

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}_{kx} + \frac{2}{3} n \bar{E}_{ky} + \frac{2}{3} n \bar{E}_{kz} = \frac{2}{3} n (\bar{E}_{kx} + \bar{E}_{ky} + \bar{E}_{kz}).$$

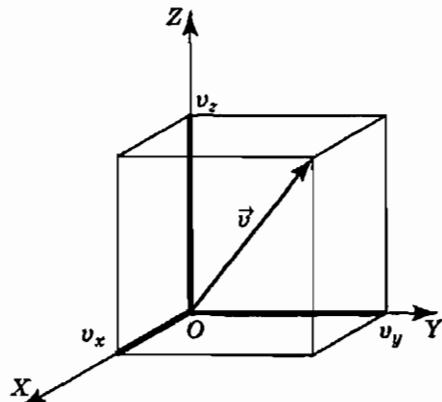


Рис. 17

В скобках этой формулы каждое из слагаемых — это средняя кинетическая энергия поступательного движения, определяемая средним значением квадрата проекции скорости на оси  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$ .

Имеются экспериментальные подтверждения того, что эти слагаемые *одинаковы* и каждое из них равно  $\frac{1}{3}\bar{E}_k : \bar{E}_{kx} = \bar{E}_{ky} = \bar{E}_{kz} = \frac{1}{3}\bar{E}_k$ .

Действительно, предположим, что это равенство не выполняется. Тогда давление в данной точке газа зависело бы от ориентации датчика, с помощью которого это давление измеряется. Значит, не был бы справедлив закон Паскаля.

Таким образом, мы пришли к классическому закону о *равнораспределении энергии по степеням свободы*. Число степеней свободы  $i$  — это число независимых координат, учет которых позволяет определить полную энергию частицы.

У молекул одноатомного идеального газа таких степеней свободы три.

Так как  $\bar{E}_k = \frac{3}{2}kT$ , то на одну степень свободы приходится энергия, равная  $\bar{e} = \frac{1}{2}kT$ .

В зависимости от структуры многоатомной молекулы число степеней свободы  $i$  различно, и тогда

$$\bar{E}_k = \frac{i}{2}kT.$$

Рассмотрим двухатомный газ. Модель молекулы этого газа представляет собой два шарика, соединенных невесомым стержнем, длина которого не меняется (рис. 18). У такой молекулы пять степеней свободы:  $i = 5$ .

Действительно, три степени свободы определяют кинетическую энергию движения центра масс. Еще две степени свободы ответственны за вращение молекулы относительно осей  $OX$  и  $OZ$ . Движение относительно оси  $OY$  не дает вклада в кинетическую энергию.

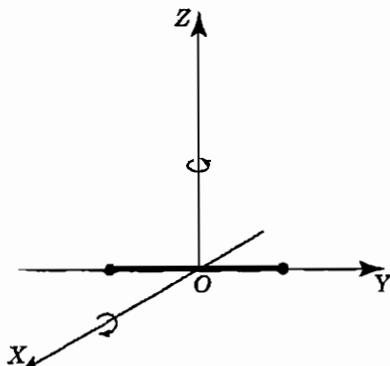


Рис. 18

Итак, средняя кинетическая энергия движения молекул идеального газа  $\bar{E}_k = \frac{i}{2} kT$ . Тогда внутренняя энергия равна

$$U = \bar{E}_k N = \frac{i}{2} k T N_A \frac{m}{M} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT.$$

Мы доказали, что внутренняя энергия любого идеального газа есть функция состояния, определяемая только массой и температурой вещества.

Для реальных газов при высоких давлениях, для жидкостей и твердых тел необходимо учитывать потенциальную энергию взаимодействия частиц вещества.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Как определяется понятие «внутренняя энергия» термодинамической системы?
2. Чему равна внутренняя энергия одноатомного идеального газа? От каких параметров зависит внутренняя энергия идеального газа?
3. Что имеют в виду, когда говорят, что внутренняя энергия есть функция состояния?
4. Воздух в комнате состоит из смеси газов: азота, кислорода, углекислого газа, водяных паров и др. Какие из физических параметров этих газов обязательно одинаковы при тепловом равновесии?

## **§ 6. Способы изменения внутренней энергии**

Рассмотрим процессы, при которых внутренняя энергия вещества изменяется.

Прежде всего, очевидно, что внутренняя энергия тела изменяется при его деформации. В самом деле, при деформации изменяется расстояние между частицами, следовательно, изменяется и энергия взаимодействия между ними вследствие возрастания сил притяжения (при деформации растяжения) или сил отталкивания (при деформации сжатия). Лишь в идеальном газе, где силами взаимодействия между частицами пре-небрегают, внутренняя энергия не зависит от его объема.

Внутренняя энергия изменяется при тепловых процессах. При изменении температуры изменяется кинетическая энергия

движения его частиц. Однако одновременно изменяется и потенциальная энергия их взаимодействия (за исключением случая разреженного газа). Действительно, повышение или понижение температуры сопровождается изменением расстояния между положениями равновесия в узлах кристаллической решетки тела, что мы регистрируем как тепловое расширение тел. Естественно, что при этом изменяется энергия взаимодействия частиц. Переход же из одного агрегатного состояния в другое является результатом изменения молекулярной структуры тела, что вызывает изменение как энергии взаимодействия частиц, так и характера их движения.

Внутренняя энергия тела изменяется также при *химических реакциях*. В самом деле, химические реакции представляют собой процессы перестройки молекул, их распада на более простые части или, наоборот, возникновения более сложных молекул из более простых или из отдельных атомов. При этом существенно изменяются силы взаимодействия между атомами и соответственно энергии их взаимодействия. Кроме того, изменяется характер как движения молекул, так и взаимодействия между ними, ибо молекулы вновь возникшего вещества взаимодействуют между собой иначе, чем молекулы исходных веществ.

При некоторых условиях ядра атомов испытывают превращения, которые называют *ядерными реакциями*. Независимо от механизма процессов, происходящих при этом, все они связаны со значительным изменением энергии взаимодействующих частиц. Следовательно, ядерные реакции сопровождаются изменением внутренней энергии тела, в состав которого входят ядра, испытавшие соответствующие превращения. Однако в связи с тем, что для изменения внутренней энергии, связанной с ядерными реакциями, требуется энергия, в тысячи раз большая, чем энергия, выделяющаяся при нагревании, сжатии, при химических реакциях, в термодинамике этим изменением энергии пренебрегают.

Какими же способами можно изменить внутреннюю энергию тела? В термодинамике мы будем рассматривать два таких способа. Первый из них — это теплообмен. Вам знакомы три вида теплообмена: теплопроводность, конвекция и излучение.

Физическая величина, характеризующая изменение внутренней энергии при теплообмене, называется *количеством теплоты Q*. Другое определение количества теплоты — это энергия, переданная путем теплообмена.

Напомним формулы, которые позволяют рассчитать количество теплоты:

а) при изменении температуры тела:

$$Q = cmt,$$

где  $m$  — масса тела,  $\Delta t$  — изменение его температуры,  $c$  — *удельная теплоемкость вещества*, т. е. величина, равная отношению количества теплоты, идущей на нагревание тела, к его массе и разности температур;

б) при плавлении кристалла (или кристаллизации расплава):

$$Q = \lambda m,$$

где  $\lambda$  — *удельная теплота плавления*;

в) при испарении жидкости (или конденсации пара):

$$Q = rm,$$

где  $r$  — *удельная теплота парообразования*;

г) при химической реакции

$$Q = qm,$$

где  $q$  — *удельное количество теплоты* данной реакции.

Другой способ изменения внутренней энергии — процесс совершения работы.

В процессе деформации тела совершается работа против сил упругости. При этом, как было показано выше, изменяется внутренняя энергия тела. Кроме того, при неупругих деформациях изменяется температура тела, в чем легко убедиться на опыте. Например, если несколько раз быстро согнуть проволоку, то в месте изгиба температура резко повысится.

Работа, совершаясь при деформации, является мерой изменения внутренней энергии.

В § 1 были рассмотрены опыты с воздушным огнivом. При сжатии газа под поршнем, когда внешние силы совершали работу, энергия газа увеличивалась.

Если работу совершает газ, то его внутренняя энергия уменьшается. Это можно показать на простом опыте. Будем накачивать воздух в толстостенную колбу (рис. 19). При достаточно большом давлении пробка вылетает, газ совершает работу. При этом он охлаждается. Это заметно по появлению внутри колбы тумана, кото-

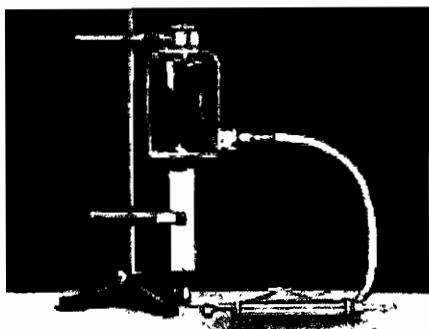


Рис. 19

рый возникает при конденсации паров воды при снижении температуры.

В табл. 3 показано, как изменяется внутренняя энергия вещества в разных процессах.

Таблица 3

Процесс	В чем проявляется изменение внутренней энергии?
Нагревание или охлаждение	Изменяется кинетическая энергия хаотического движения молекул, а в жидкости и твердом теле — также и потенциальная энергия взаимодействия молекул
Плавление или кристаллизация	При разрушении или образовании кристаллической решетки изменяется потенциальная энергия взаимодействия атомов или молекул (без перестройки молекул вследствие химических реакций)
Испарение или конденсация	При разрыве или образовании связей между молекулами изменяется потенциальная энергия их взаимодействия (без перестройки молекул вследствие химических реакций)
Химические реакции	При перестройке молекул происходит превращение потенциальной энергии взаимодействия атомов в кинетическую энергию хаотического движения молекул
Ядерные реакции	При делении или синтезе (объединении) атомных ядер происходит превращение потенциальной энергии взаимодействия частиц, входящих в состав атомного ядра, в кинетическую энергию хаотического движения частиц и энергию излучения

### Исследование 3. Измерение удельной теплоты плавления льда.

**Оборудование:** калориметр; термометр; измерительный цилиндр; сосуд с теплой водой; сосуд с тающим льдом.

**Указания.** Удельную теплоту плавления льда можно определить следующим способом. Если налить в стакан калориметра теплую воду массой  $m_1$  с температурой  $t_1$  и опустить в нее лед массой  $m_2$  при температуре  $t_3 = 0^\circ\text{C}$ , то после плавления всего льда установится температура  $t_2$  воды в калориметре, которая может быть определена из уравнения:

$$\lambda m_2 + c m_2(t_2 - t_3) = c m_1(t_1 - t_2) + c_k m_k(t_4 - t_2),$$

где  $\lambda$  — удельная теплота плавления льда,  $c$  — удельная теплоемкость воды,  $m_k$  — масса калориметра,  $c_k$  — удельная теплоемкость вещества калориметра,  $t_4$  — начальная температура калориметра.

Эксперимент и расчеты можно упростить, если проводить эксперимент таким образом, чтобы начальное  $t_4$  и конечное  $t_2$  значения температуры калориметра были одинаковыми. В этом случае уравнение теплового баланса принимает вид:

$$\lambda m_2 + cm_2(t_2 - t_3) = cm_1(t_1 - t_2).$$

Если учесть, что  $t_3 = 0$  °С, то для удельной теплоты плавления льда получим:

$$\lambda = \frac{cm_1(t_1 - t_2) - cm_2t_2}{m_2}.$$

Приготовьте немного льда. Положите лед в сосуд с водой и подождите некоторое время, чтобы его температура стала равной 0 °С. При этом часть льда должна растаять, оставшийся лед будет плавать в воде.

Налейте в измерительный цилиндр теплую воду объемом 150 см<sup>3</sup>. Температура теплой воды должна превышать комнатную температуру  $t_2$  примерно на 40 °С. Измерьте температуру  $t_1$  теплой воды в измерительном цилиндре. Перелейте теплую воду во внутренний стакан калориметра.

Возьмите небольшой кусок льда, осушите его фильтровальной бумагой и опустите в теплую воду в калориметре. Воду постоянно перемешивайте и следите за показаниями термометра. После полного расплавления первого куска льда положите в воду второй кусок и т. д. Эти операции продолжайте до тех пор, пока температура воды в калориметре не достигнет значения, равного температуре  $t_2$  воздуха в комнате.

Перелейте воду из стакана калориметра в измерительный цилиндр. По увеличению объема  $\Delta V$  воды найдите массу  $m_2$  раставшего льда.

Вычислите удельную теплоту плавления льда  $\lambda_e$ .

Результаты измерений и вычислений занесите в табл. 4.

Сравните экспериментальное значение удельной теплоты плавления  $\lambda_e$  с табличным значением  $\lambda_T$ :  $\varepsilon = \frac{|\lambda_e - \lambda_T|}{\lambda_T}$ . Оцените абсолютную и относительную погрешности измерения удельной теплоты плавления.

Таблица 4

$m_1, \text{ кг}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta V, \text{ м}^3$	$m_2, \text{ кг}$	$\lambda_\text{з}, \text{ Дж}/\text{кг}$	$\varepsilon$

Ответьте на вопросы:

- 1) Почему при выполнении расчетов не учитывалась теплоемкость калориметра?
- 2) В каком случае погрешность измерений будет меньше: при быстром выполнении всех операций или при медленном?

### Вопросы для самопроверки

1. Какие способы изменения внутренней энергии вещества вы знаете?
2. По свинцовой пластине ударили молотком. Почему при этом изменяется внутренняя энергия пластины?
3. Чайник с холодной водой поставили на плиту. Почему при этом изменяется внутренняя энергия воды?
4. Как изменяется внутренняя энергия вещества в процессе кипения (конденсации)?
5. Как изменяется внутренняя энергия вещества в процессе плавления (кристаллизации)?
6. Приведите примеры изменения внутренней энергии вещества при сообщении ему количества теплоты.
7. Приведите примеры изменения внутренней энергии вещества при совершении механической работы.
8. Почему, несмотря на то, что внутренняя энергия вещества при ядерных реакциях велика, ее изменением в термодинамике пренебрегают?

### Пример решения задачи

В сосуд, содержащий 2 л воды и лед при температуре  $t_1 = 0^\circ\text{C}$ , был введен водяной пар массой 0,38 кг при температуре  $t_2 = 100^\circ\text{C}$ , в результате чего весь лед растаял и вода в сосуде нагрелась до температуры  $t_0 = 70^\circ\text{C}$ . Определите массу находившегося в сосуде льда, если плотность воды  $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ , удельная теплота парообразования воды  $r = 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$ , удельная теплота плавления льда  $\lambda = 3,35 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{кг}$ , удельная теплоемкость воды  $c = 4200 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ .

*Решение.* Для составления уравнения теплового баланса процессы удобно изобразить на диаграмме в координатах  $t, t$ , где  $t$  — температура,  $t$  — время.

На диаграмме (рис. 20):  
график  $AB$  характеризует процесс конденсации пара, при котором выделяется количество теплоты

$$Q = rm_{\text{п}};$$

график  $BC$  характеризует процесс остывания воды, полученной из пара, от температуры  $t_2$  до температуры  $t_0$ , при этом выделяется количество теплоты

$$Q_2 = cm_{\text{п}}(t_0 - t_2);$$

график  $EF$  характеризует процесс плавления льда, при этом поглощается количество теплоты

$$Q_3 = \lambda m_{\text{л}};$$

график  $FC$  характеризует процесс нагревания воды, полученной из льда, от температуры  $t_1$  до температуры  $t_0$ , на это расходуется количество теплоты, равное

$$Q_4 = cm_{\text{л}}(t_0 - t_1);$$

график  $EC$  характеризует процесс нагревания воды, находившейся в сосуде, от температуры  $t_1$  до температуры  $t_0$ , на это расходуется количество теплоты, равное

$$Q_5 = cm_{\text{в}}(t_0 - t_1) = cV\rho(t_0 - t_1).$$

Составим уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5.$$

Получим:

$$rm_{\text{п}} + cm_{\text{п}}(t_0 - t_2) = \lambda m_{\text{л}} + cm_{\text{л}}(t_0 - t_1) + cV\rho(t_0 - t_1).$$

В этом уравнении неизвестной величиной является масса льда  $m_{\text{л}}$ .

Получим:

$$m_{\text{л}}[\lambda + c(t_0 - t_1)] = rm_{\text{п}} - cm_{\text{п}}(t_0 - t_2) - cV\rho(t_0 - t_1).$$

Отсюда:

$$m_{\text{л}} = \frac{rm_{\text{п}} - cm_{\text{п}}(t_0 - t_2) - cV\rho(t_0 - t_1)}{\lambda + c(t_0 - t_1)};$$

$$m_{\text{л}} = \frac{0,38 \cdot 2,26 \cdot 10^6 - 4200 \cdot 0,38(-30) - 2 \cdot 4200 \cdot 70}{3,35 \cdot 10^5 + 4200 \cdot 70} = 0,51 \text{ (кг).}$$

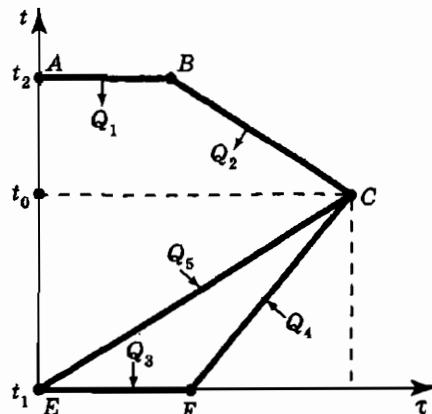


Рис. 20

### Упражнение 3

- Удельная теплоемкость меди равна  $380 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ . Как изменится внутренняя энергия куска меди массой 1 кг при его нагревании на 1 К?
- Два тела из одного и того же вещества нагрели с помощью общего нагревателя. Какое из этих тел нагреется до более высокой температуры, если масса первого тела больше массы второго тела?
- Два тела из одного и того же вещества нагрели с помощью общего нагревателя до одной и той же температуры. Начальная температура тел одинакова. Какое из этих тел нагреется быстрее, если известно, что масса первого тела больше массы второго тела?
- Два тела равной массы нагрели с помощью общего нагревателя до одной и той же температуры. Какое из этих тел нагреется быстрее, если известно, что начальная температура тел одинакова, а удельная теплоемкость вещества первого тела больше удельной теплоемкости вещества второго тела?
- Два тела равной массы нагрели с помощью общего нагревателя. Какое из этих тел нагреется до более высокой температуры, если известно, что удельная теплоемкость вещества первого тела больше удельной теплоемкости вещества второго тела?
- На рис. 21 приведены графики изменения со временем ( $t$ ) температуры ( $t$ ) четырех веществ. В начале охлаждения эти вещества находились в жидком состоянии. Какое из веществ имеет наименьшую (наибольшую) удельную теплоемкость в жидком состоянии?
- В стакане было 100 г воды при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Какой станет температура смеси при доливании в стакан 50 г воды при температуре  $50^\circ\text{C}$ ?
- На нагревание кирпича на  $63^\circ\text{C}$  потребовалось такое же количество теплоты, как и на нагревание воды такой же массы на  $13,2^\circ\text{C}$ . Чему равна удельная теплоемкость кирпича? Удельную теплоемкость воды принять равной  $4200 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ .

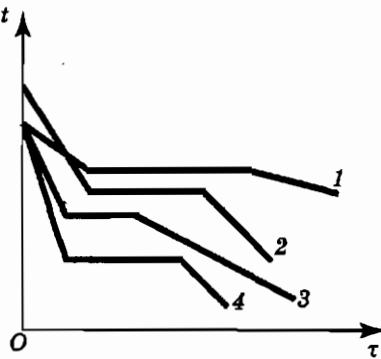


Рис. 21

9. В стакане было 50 г воды при температуре 20 °С. Какой станет температура смеси при доливании в стакан 100 г воды при температуре 50 °С?
10. На нагревание стальной детали на 80 °С потребовалось такое же количество теплоты, как и на нагревание воды такой же массы на 8,8 °С. Чему равна удельная теплоемкость стали? Удельную теплоемкость воды принять равной 4200 Дж/(кг · К).
11. В комнате находится воздух. Объем комнаты 20 м<sup>3</sup>. Давление в комнате равно атмосферному и не изменяется. В комнате включили обогреватель, который за некоторое время отдал количество теплоты, равное 1000 Дж. Чему равно изменение внутренней энергии воздуха, находящегося в комнате, за это время?
12. Для измерения удельной теплоемкости вещества тело массой 400 г, нагретое до температуры 100 °С, опустили в железный стакан калориметра, содержащий 200 г воды. Начальная температура калориметра с водой 23 °С. После установления теплового равновесия температура тела, воды и калориметра стала равной 30 °С. Чему равна удельная теплоемкость вещества исследуемого тела? Масса калориметра 100 г, удельная теплоемкость железа 640 Дж/(кг · К), удельная теплоемкость воды 4180 Дж/(кг · К).
13. Жидкость нагревалась, а затем выкипала так, что ее температура менялась в соответствии с графиком, представленным на рис. 22. Конец графика соответствует моменту, когда жидкость полностью выкипела. Считая мощность тепловых потерь на всех участках кривой одинаковой, найдите отношение удельной теплоты парообразования  $g$  к удельной теплоемкости с жидкости.

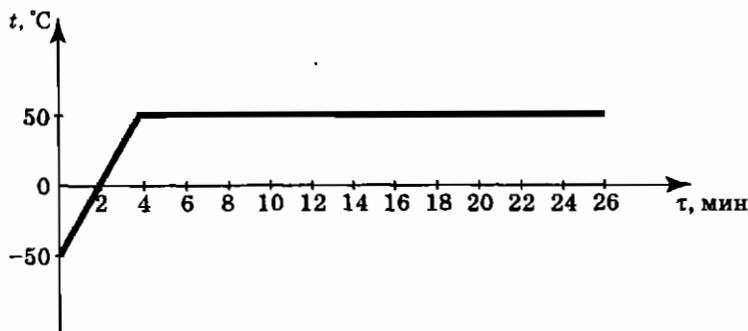


Рис. 22

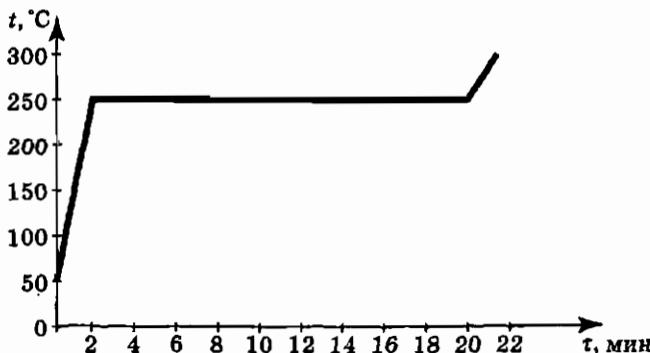


Рис. 23

14. Температура твердого тела менялась в соответствии с графиком, представленным на рис. 23. Считая мощность тепловых потерь на всех участках кривой одинаковой, найдите отношение удельной теплоемкости с вещества твердого тела к его удельной теплоте плавления  $\lambda$ .
15. Для определения удельной теплоемкости вещества  $c_1$  тело массой  $m_1 = 400$  г, нагретое до температуры  $t_1 = 100$  °С, опустили в железный стакан калориметра, содержащий  $m_2 = 200$  г воды. Начальная температура калориметра с водой  $t_2 = 30$  °С. После установления теплового равновесия температура тела, воды и калориметра оказалась равной  $t_3 = 37$  °С. Определите удельную теплоемкость вещества исследуемого тела. Масса калориметра  $m_3 = 100$  г, удельная теплоемкость железа  $c_3 = 640$  Дж/(кг · К), удельная теплоемкость воды  $c_2 = 4180$  Дж/(кг · К).

## § 7. Работа в термодинамике

В термодинамике работу принято выражать через термодинамические параметры: давление  $p$  и объем  $V$ . Проще всего это сделать для изобарного процесса, который происходит при постоянном давлении.

Пусть газ находится в сосуде с подвижным поршнем и при изменении его температуры происходит изобарное увеличение его объема. Модуль силы, действующей со стороны газа на поршень, равен  $F' = pS$ , где  $p$  — давление газа, а  $S$  — площадь сечения поршня. При расширении газа поршень смещается в

направлении силы на малое расстояние  $\Delta l = l_2 - l_1$  (рис. 24). Работа газа равна:

$$A' = F' \Delta l = pS(l_2 - l_1) = p(Sl_2 - Sl_1).$$

Эту работу можно выразить через изменение объема газа. Начальный объем  $V_1 = Sl_1$ , а конечный  $V_2 = Sl_2$ . Поэтому

$$A' = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$$

где  $\Delta V = V_2 - V_1$  — изменение объема газа.

При расширении газ совершает положительную работу ( $A' > 0$ ), так как направления силы  $\vec{F}'$  и перемещения поршня совпадают.

Если газ сжимается, то  $V_2 < V_1$ , поэтому работа  $A' < 0$  (рис. 25).

Работа  $A$ , совершаемая внешней силой  $\vec{F}$  над газом ( $\vec{F} = -\vec{F}'$  согласно третьему закону Ньютона), отличается от работы  $A'$  только знаком:  $A = -A'$ , так как сила  $\vec{F}$ , действующая на газ, направлена против силы  $\vec{F}'$ , а модуль перемещения остается тем же самым. Поэтому работа внешних сил, действующих на газ, равна:

$$A = -A' = -p\Delta V.$$

Знак минус указывает, что при сжатии газа, когда  $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$ , работа внешней силы положительна. Понятно, почему в этом случае  $A > 0$ : при сжатии газа направления силы и перемещения совпадают (см. рис. 25). При расширении газа, наоборот, работа внешних сил отрицательна ( $A < 0$ ), так как  $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ . Теперь направления внешней силы и перемещения противоположны (см. рис. 24).

Работе газа  $A'$  для случая постоянного давления можно дать простое геометрическое истолкование. Графиком изобары, выраждающим зависимость давления от объема, является прямая, параллельная оси объемов (рис. 26).

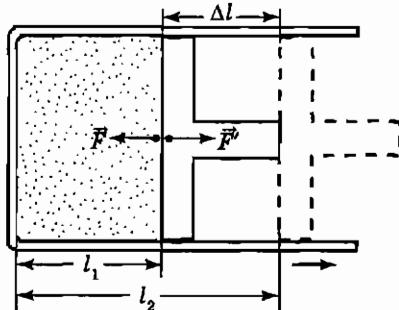


Рис. 24

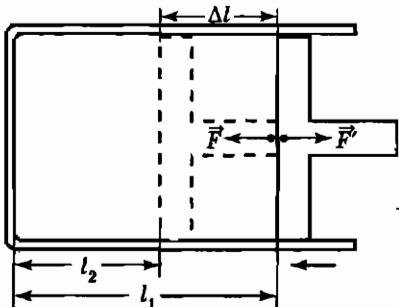


Рис. 25

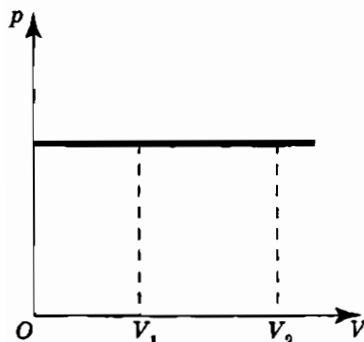


Рис. 26

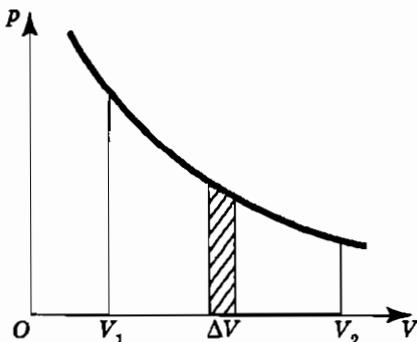


Рис. 27

Площадь прямоугольника, ограниченного графиком, осью объемов и вертикальными отрезками, проведенными из точек, соответствующих объемам  $V_1$  и  $V_2$ , равна работе газа.

При произвольном термодинамическом процессе давление не остается постоянным. Например, при изотермическом процессе оно убывает обратно пропорционально объему (рис. 27). В этом случае для вычисления работы нужно общее изменение объема разделить на малые части (см. рис. 27), вычислить малые (элементарные) работы, а потом все их сложить:

$$A = p_1 \Delta V_1 + p_2 \Delta V_2 + \dots + p_n \Delta V_n.$$

Работа газа по-прежнему численно равна площади фигуры, ограниченной графиком зависимости  $p$  от  $V$ , осью  $V$  и вертикальными отрезками, проведенными из точек, соответствующих начальному и конечному значениям объема.

Расчет работы в этом случае можно провести, оценив площадь под графиком (по клеточкам).

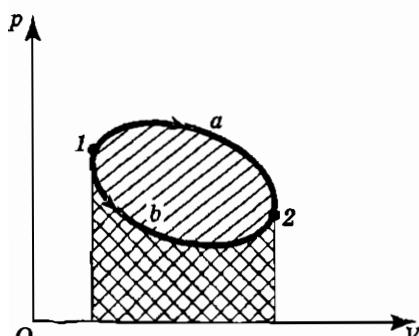


Рис. 28

Анализ понятия работы показывает, что она является **функцией процесса**, в отличие от внутренней энергии, являющейся **функцией состояния**.

Пусть термодинамическая система переведена из состояния  $1$  в состояние  $2$  (рис. 28) в результате двух разных процессов:  $1a2$  и  $1b2$ . Мы видим, что работа зави-

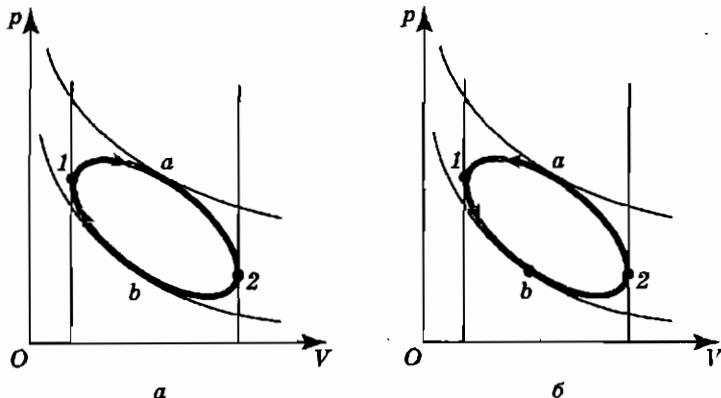


Рис. 29

сит от процесса. Действительно, для процессов, представленных на рис. 28,  $A_{1a2} > A_{1b2}$ . Изменение же внутренней энергии одинаково:  $\Delta U_{1a2} = \Delta U_{1b2}$ .

Отмеченные свойства работы и внутренней энергии необходимо учитывать при анализе *циклических* процессов. При таких процессах термодинамическая система возвращается в исходное состояние.

Возможны два типа циклов. При одном из них расширение происходит при более высокой температуре, при другом — при более низкой. Первый из циклов называется *прямым* (рис. 29, а), второй — *обратным* (рис. 29, б).

Для обоих типов циклов при возвращении в исходное состояние внутренняя энергия принимает прежнее значение, т. е. изменение энергии за цикл равно нулю. Однако работы системы за цикл существенно различны.

Пусть с системой происходит прямой цикл. Найдем работу системы  $A'$  за цикл.

В процессе  $1a2$  работа  $A'_{1a2} > 0$ . В процессе  $2b1$  работа  $A'_{2b1} < 0$ . Работа за цикл положительна:  $A' = (A'_{1a2} + A'_{2b1}) > 0$ , так как  $|A'_{2b1}| < A'_{1a2}$ .

Аналогично легко показать, что в обратном цикле  $A' < 0$ .

**Исследование 4. Построение графика зависимости давления газа от объема в квазистатическом процессе и измерение работы внешней силы.**

**Оборудование:** лабораторный прибор для изучения газовых законов, состоящий из цилиндра с поршнем и манометра (рис. 30); барометр.

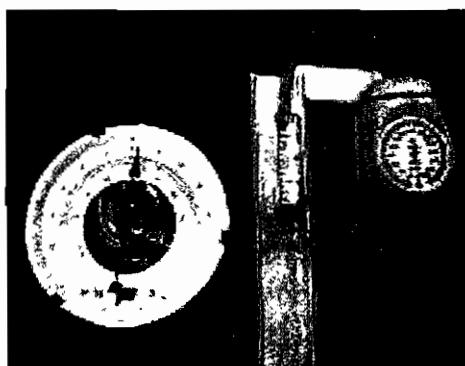


Рис. 30

**Указания.** Мы выяснили, что работа — функция процесса, поэтому прежде чем ее вычислять, необходимо исследовать зависимость давления от объема, построить соответствующий график и только после этого вычислять работу.

Соедините манометр с цилиндром и проведите медленный, квазистатический процесс сжатия газа, фиксируя при этом по-

казания манометра  $p_m$ . Манометр показывает давление, избыточное над атмосферным. Поэтому давление газа равно:  $p = p_{\text{атм}} + p_m$ . Для каждого значения давления измеряйте объем газа в цилиндре. Полученные данные запишите в табл. 5.

Таблица 5

$p_m$ , мм рт. ст.	0				200
$p = p_{\text{атм}} + p_m$ , мм рт. ст.	$p_{\text{атм}}$				
$p$ , Па					
$V$ , мл	150				
$V$ , м <sup>3</sup>					

Постройте на бумаге с миллиметровой сеткой график зависимости давления от объема; рассчитайте работу внешней силы, определив предварительно работу  $A_0$ , равную площади квадрата размером 5 × 5 мм.

### Вопросы для самопроверки

- Чему равна работа газа при изобарном расширении?
- Совершают ли работу внешние силы при изобарном расширении газа? Если она совершается, то как ее найти?
- В чем сущность графического способа нахождения работы в термодинамике?
- Чему равна работа газа при изобарном изменении давления?

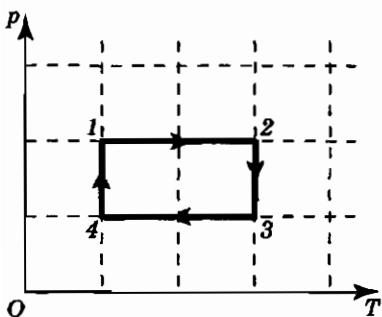


Рис. 31

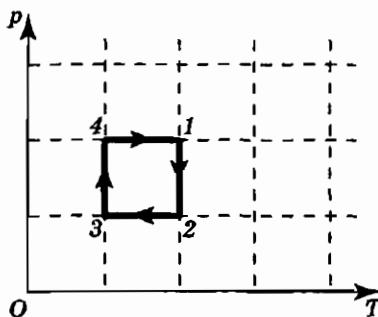


Рис. 32

#### Упражнение 4

- Чему равна работа, совершаемая идеальным газом при изобарном нагревании на  $10\text{ K}$ ? Количество вещества газа равно  $1\text{ моль}$ .
- Гелий массой  $4\text{ г}$  в изобарном процессе совершил работу  $8,3\text{ кДж}$ . Чему равно изменение температуры в этом процессе?
- На рис. 31 показан цикл тепловой машины в координатах  $p, T$ , у которой рабочим телом является идеальный газ. На каком участке цикла работа газа наименьшая по абсолютному значению?
- На рис. 32 показан цикл тепловой машины в координатах  $p, T$ , у которой рабочим телом является идеальный газ. На каком участке цикла работа газа наибольшая по абсолютному значению?

## § 8. Первый закон термодинамики

Закон сохранения энергии — один из самых общих принципов физики и всего естествознания. За все годы после его открытия не было обнаружено ни одного явления природы, в котором наблюдалось бы его нарушение. В свое время Французская академия наук даже приняла решение о том, что никакие «открытия» и технические проекты, в которых нарушаются закон сохранения энергии, академия не рассматривает. Такое решение, в частности, было связано с тем, что в XIX в. было особенно много проектов так называемых вечных двигателей (*perpetuum mobile*).

Проблема для разных разделов физики и естествознания в целом состоит лишь в конкретной формулировке закона сохране-

ния, которая наилучшим образом отражала бы объекты, явления и процессы, изучаемые в данном разделе; в определении границ и условий применимости этой конкретной формулировки.

Например, как вы знаете, в механике закон сохранения энергии формулируется в виде утверждения о том, что сумма кинетической энергии движения тел и потенциальной энергии их взаимодействия сохраняется, если система замкнута и в ней действуют силы, работа которых не зависит от формы траекторий, по которым движутся тела в процессе взаимодействия.

Следовательно, для механики проблема формулировки закона сохранения энергии состояла не в том, чтобы доказывать, что механическая энергия сохраняется, а в том, чтобы выяснить типы сил, при действии которых это происходит.

Аналогично, для термодинамики, изучающей процессы изменения внутренней энергии, проблема состоит в поиске наиболее удобной формы записи закона сохранения. Такая формулировка закона сохранения энергии носит название *первого закона или начала термодинамики*.

Мы установили, что в термодинамике рассматриваются два способа изменения внутренней энергии — процесс теплообмена и процесс совершения работы.

Пусть внутренняя энергия системы изменяется только в процессе теплообмена, работа не совершается, а система получает некоторое количество теплоты  $Q$ . Тогда, в соответствии с законом сохранения энергии изменение внутренней энергии  $\Delta U$  равно полученному количеству теплоты  $Q$ , т. е. первый закон термодинамики в этом случае имеет вид:  $Q = \Delta U$ .

В качестве примера процесса, который с энергетической точки зрения именно так происходит, можно привести *изохорный* процесс.

При изохорном процессе работа равна нулю, так как объем не изменяется. Внутренняя энергия идеального газа увеличится на значение, в точности равное сообщенному количеству теплоты:  $\Delta U = \frac{i m}{2 M} R \Delta T = Q$ .

Изменение температуры газа равно  $\Delta T = \frac{2 M Q}{i m R}$  и в соответствии с законом Шарля давление увеличится (рис. 33).

Если система отдает некоторое количество теплоты  $Q$  без совершения работы, то ее внутренняя энергия уменьшается на значение, равное  $Q$ . Таково, например, изохорное охлаждение (рис. 34).

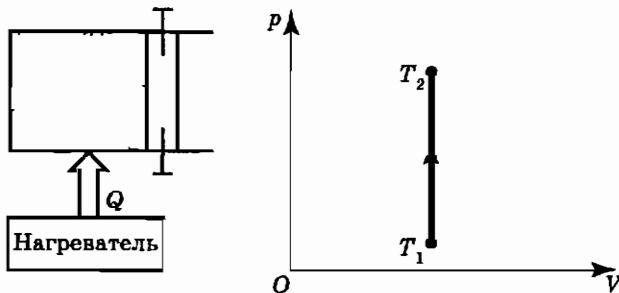


Рис. 33

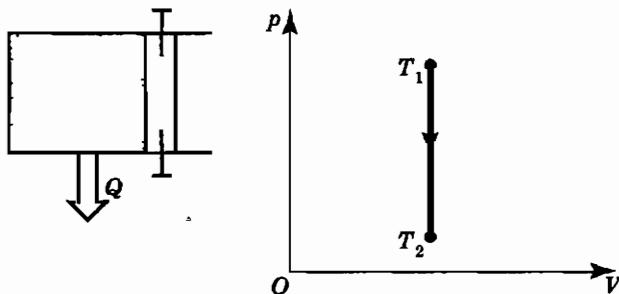


Рис. 34

Пусть внутренняя энергия изменяется только в процессе совершения работы без теплообмена. Если внешние силы совершают работу  $A$ , то в соответствии с законом сохранения энергии энергия тел, совершающих работу, переходит во внутреннюю энергию:  $A = \Delta U$ .

Процесс, происходящий в воздушном огниве (см. § 1), близок к такому процессу. Быстрый характер его протекания и толстые стенки прибора обеспечивают очень небольшой теплообмен. Процесс без теплообмена называется *адиабатным*. Для адиабатного сжатия закон сохранения энергии имеет вид:  $A = \Delta U$ .

Если система совершает работу без теплообмена, то ее внутренняя энергия должна уменьшиться: в соответствии с законом сохранения энергии работа в этом случае может совершаться только за счет внутренней энергии системы.

При быстром расширении газ охлаждается. Именно такое явление мы рассматривали в § 6. Для адиабатного расширения первый закон термодинамики записывается в таком виде:

$$A' = -\Delta U.$$

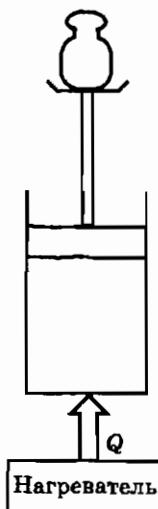


Рис. 35

Теперь представим себе, что внешние силы совершают работу  $A$  и система получает количество теплоты  $Q$  (рис. 35). В соответствии с законом сохранения энергии мы должны записать:

$$\Delta U = A + Q.$$

Это и есть общая формула первого закона термодинамики: *изменение внутренней энергии термодинамической системы равно сумме работы, совершенной внешними силами над системой, и количества теплоты, сообщенной системе.*

Учтем, что работа внешних сил  $A$  сопровождается работой газа  $A'$ , причем,  $A = -A'$ . Тогда

$$\Delta U = -A' + Q.$$

или

$$Q = \Delta U + A'.$$

Это другая форма записи первого закона термодинамики: *количество теплоты, сообщенное системе, равно сумме увеличения внутренней энергии системы и работы, которую совершает система против внешних сил.*

#### Исследование 5. Сравнение изотермического и адиабатного сжатий.

**Оборудование:** прибор для исследования газовых законов.

**Указания.** Проведите изотермический медленный квазистатический процесс так, чтобы давление газа под поршнем изменилось на 200 мм рт. ст. (см. исследование 4). Пользуясь результатами исследования 4, оцените количество теплоты, отданное газом в окружающую среду. Для ответа воспользуйтесь первым законом термодинамики.

Осуществите быстрое сжатие так, чтобы изменение объема оказалось таким же, как и при изотермическом процессе. Сравните изменение давления в адиабатном и изотермическом процессах. Вычислите температуру воздуха в конце быстрого сжатия (используя уравнение Менделеева—Клапейрона).

При постоянной температуре  $\Delta U = 0$ ,  $A + Q = 0$ ,  $Q = -A$ . Внешние силы совершают положительную работу ( $A > 0$ );  $-A < 0$ . Газ отдает в окружающую среду количество теплоты, равное работе внешних сил. Именно поэтому его температура и внутренняя энергия неизменны.

### Вопросы для самопроверки

- Какие преобразования энергии происходят при изохорном нагревании газа?
- Почему при изотермическом сжатии газ не нагревается, хотя внешние силы совершают работу над газом, а при адиабатном сжатии газ нагревается?
- Приведите две формулировки первого закона термодинамики.

### Пример решения задачи

Одноатомный идеальный газ ( $v = 10$  моль) охладили, уменьшив давление в 3 раза. Затем газ нагрели до первоначальной температуры 300 К (рис. 36). Какое количество теплоты сообщили газу на участке 2–3?

*Решение.* В соответствии с первым законом термодинамики

$$Q_{32} = \Delta U_{32} + A'_{32}.$$

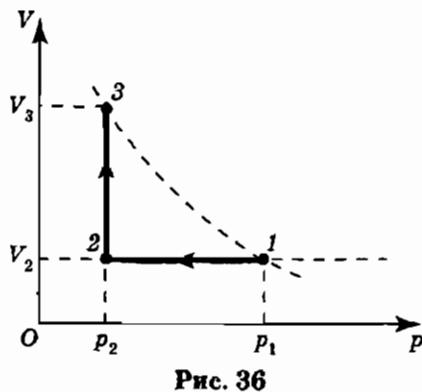


Рис. 36

Найдем изменение внутренней энергии:

$$\Delta U_{32} = \frac{3}{2} v R \Delta T_{32},$$

где  $\Delta T_{32} = 200$  К.

При изобарном процессе работа, совершенная газом, равна:

$$A'_{32} = p_2 \Delta V = p_2 V_3 - p_2 V_2 = \frac{m}{M} R T_3 - \frac{m}{M} R T_2 = \frac{m}{M} R \Delta T_{32} = v R \Delta T_{32}.$$

Следовательно,

$$Q_{32} = \frac{3}{2} v R \Delta T_{32} + v R \Delta T_{32} = \frac{5}{2} v R \Delta T_{32};$$

$$Q_{32} = \frac{5}{2} \cdot 10 \cdot 8,3 \cdot 200 = 41\,500 \text{ (Дж)}.$$

### Упражнение 5

- Запишите первый закон термодинамики для процесса в идеальном газе, при котором остается неизменной:
  - температура (изотермический процесс);
  - давление (изобарный процесс).
- Запишите первый закон термодинамики для адиабатного процесса.

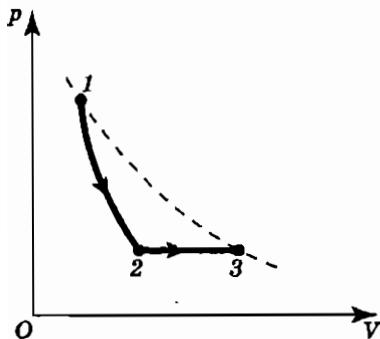


Рис. 37

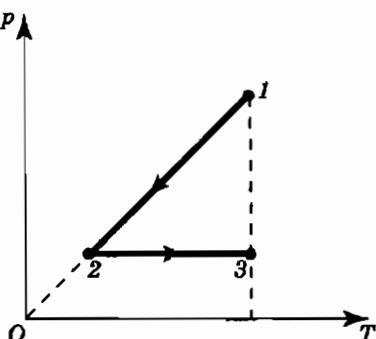


Рис. 38

3. Изменится ли внутренняя энергия идеального газа при изотермическом процессе?
4. Как изменяются температура и давление идеального газа при адиабатном сжатии?
5. Чему равно изменение внутренней энергии газа, если ему передано количество теплоты, равное 300 Дж, а внешние силы совершили над ним работу, равную 500 Дж?
6. Чему равно изменение внутренней энергии газа, если ему передано количество теплоты, равное 500 Дж, а газ, расширяясь, совершил работу, равную 300 Дж?
7. Какое количество теплоты нужно передать одноатомному идеальному газу ( $v = 1$  моль), чтобы изохорно увеличить его давление в 2 раза? Начальная температура газа  $T$ .
8. Нагреваемый при постоянном давлении идеальный одноатомный газ совершил работу 400 Дж. Какое количество теплоты было передано газу?
9. Нагреваемому при постоянном давлении идеальному одноатомному газу было передано количество теплоты, равное 1000 Дж. Какую работу совершил при этом газ?
10. Идеальный одноатомный газ расширяется сначала адиабатно, а затем изобарно (рис. 37). Конечная температура газа равна начальной. При адиабатном расширении газ совершил работу, равную 3 кДж. Какова работа газа за весь процесс 1–2–3?
11. Идеальный одноатомный газ расширяется сначала адиабатно, а затем изобарно (см. рис. 37). Конечная температура газа равна начальной. За весь процесс 1–2–3 газом совершается работа, равная 5 кДж. Какую работу совершает газ при адиабатном расширении?

12. Идеальный одноатомный газ расширяется сначала адиабатично, а затем изобарно (см. рис. 37). Конечная температура газа равна начальной. За весь процесс 1–2–3 газом совершается работа, равная 5 кДж. Какую работу совершает газ при изобарном расширении?
13. Идеальный одноатомный газ ( $v = 1$  моль) сначала охладили, а затем нагрели до первоначальной температуры 300 К, увеличив объем газа в 3 раза (рис. 38). Какое количество теплоты отдал газ на участке 1–2?

## § 9. Применение первого закона термодинамики

Одного опыта, который противоречит научному закону, достаточно, чтобы поставить вопрос о справедливости этого закона. Однако один-единственный опыт не может быть критерием верности фундаментального закона.

Фундаментальный закон, во-первых, должен объяснять всю совокупность фактов, в процессе исследования которых он был открыт; во-вторых, такой закон должен объяснять и такие явления, которые не были использованы в процессе открытия закона, а может быть, и предсказывать новые явления. Важнейший критерий справедливости закона — использование его следствий в технике.

Отметим явления и факты, послужившие основой для открытия первого закона (начала) термодинамики, и следствия этого закона.

Из первого закона термодинамики ( $Q = \Delta U + A'$ ) автоматически следует невозможность создания вечного двигателя, который совершил бы механическую работу без использования энергии (его называют вечным двигателем первого рода).

Действительно, если механическое устройство не использует «свою» внутреннюю энергию ( $\Delta U = 0$ ) и не получает извне количество теплоты ( $Q = 0$ ), то и работа системы  $A' = 0$ .

В связи с этим первый закон можно рассматривать как *принцип запрета perpetuum mobile* (другая формулировка первого закона термодинамики).

Первый закон термодинамики объясняет все явления, для интерпретации которых была создана теория теплорода. Например, математическим законом для этой теории было так назы-

ваемое уравнение теплового баланса. В соответствии с ним алгебраическая сумма  $Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_n = 0$ , где  $Q_n$  — количество теплоты (количество теплорода), которым обмениваются участвующие в теплообмене вещества. Это уравнение является справедливым и подтверждается опытом. Оно автоматически следует из первого закона термодинамики.

Рассмотрим изолированную систему, внутри которой разные тела имеют разные температуры. Тогда  $A' = 0$  и  $Q = 0$ . Внутренняя энергия системы не изменяется:  $\Delta U = 0$ . В соответствии с нулевым началом термодинамики начнется процесс установления теплового равновесия.

Пусть тела 1, 3, 5 ... ( $2n-1$ ) имеют температуру выше температуры  $T$  теплового равновесия, а тела 2, 4, 6 ...  $2n$  имеют температуру, меньшую  $T$ . Тогда изменение внутренней энергии первых тел будет равно  $Q_1 + Q_3 + Q_5 + \dots + Q_{2n-1}$ , где каждое из слагаемых отрицательно.

Изменение внутренней энергии вторых тел будет равно  $Q_2 + Q_4 + Q_6 + \dots + Q_{2n}$ , где каждое из слагаемых положительно.

Так как  $\Delta U = 0$ , то и  $Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_{2n} = 0$ , как и должно быть в соответствии с первым законом термодинамики.

Из первого закона термодинамики следует объяснение того факта, на который в свое время обратил внимание Р. Майер: удельные теплоемкости газов, когда их нагревают при постоянном давлении ( $c_p$ ) больше, чем их удельные теплоемкости, когда газы нагревают при постоянном объеме ( $c_V$ ).

В физике часто используют величину  $C = cM$ , где  $M$  — молярная масса; ее называют **молярной теплоемкостью**.

Используя первый закон термодинамики  $Q = \Delta U + A'$ , получим:

$$C = \frac{\Delta U + A'}{\Delta T}. \quad (1)$$

Молярная теплоемкость идеального газа зависит от вида процесса.

Для изохорного процесса  $A' = 0$ , поэтому из формулы (1) следует, что

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (2)$$

Для изотермического процесса  $\Delta T = 0$  и молярная теплоемкость имеет бесконечно большое значение (сколько бы ни подводили энергии, температура газа не изменяется).

Для адиабатного процесса  $Q = 0$  и молярная теплоемкость равна нулю.

Для изобарного процесса теплоемкость рассчитывается по формуле (1):  $C_p = \frac{\Delta U + A'}{\Delta T}$ .

Установим связь между молярными теплоемкостями  $C_p$  и  $C_V$ .

Для изобарного процесса  $A' = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1 = \frac{m}{M} RT_2 - \frac{m}{M} RT_1 = R\Delta T$ , так как число молей  $v = \frac{m}{M} = 1$ .

Изменение внутренней энергии идеального газа не зависит от процесса, следовательно, при одинаковом изменении температуры  $\Delta U_p = \Delta U_V = C_V \Delta T$ .

Тогда формула (1) примет вид:  $C_p = \frac{C_V \Delta T + R \Delta T}{\Delta T}$ , или

$$C_p = C_V + R.$$

Это соотношение получило название *теоремы Майера*.

Обратимся теперь к примерам, которые показывают эвристическую (предсказательную) роль первого закона термодинамики.

Использование теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы и первого закона термодинамики позволяет определить теплоемкость газов при постоянном объеме.

Мы доказали (см. § 8), что  $\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T$ .

Для изохорного процесса можно записать (считаем, что  $v = 1$  моль):  $\Delta U = Q = C_V \Delta T$ , но  $\Delta U = \frac{i}{2} R \Delta T$ , следовательно  $C_V = \frac{i}{2} R$ .

Применив теорему Майера, получим:  $C_p = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = R \left( \frac{i}{2} + 1 \right)$ .

Первый закон термодинамики позволяет объяснить некоторые тонкие явления, происходящие при плавлении и испарении вещества. Плавление вещества происходит обычно при атмосферном давлении. В процессе плавления вещество всегда изменяет свой объем. Следовательно, в процессе плавления совершается работа. Она равна:  $A = p(V_2 - V_1)$ , где  $p$  — атмосферное давление, при котором происходит плавление;  $V_2$  — объем вещества в жидкоком состоянии,  $V_1$  — объем вещества в твердом состоянии. В большинстве случаев при плавлении объем увеличивается,  $A > 0$ , и, следовательно,  $Q = \Delta U + A$ ;  $Q > \Delta U$ .

У некоторых веществ в процессе плавления объем уменьшается (лед, чугун). Тогда  $A < 0$  и  $Q < \Delta U$ .

**Исследование 6 (домашнее).** Оценка удельной теплоемкости кофе.

**Оборудование:** кофе; весы; гири; кофемолка; термометр; часы.

**Указания.** Определите по техническому паспорту мощность кофемолки.

Размелите в кофемолке некоторое количество зерен кофе, предварительно измерив их массу.

Зафиксируйте время  $t$  работы кофемолки и по окончании ее работы измерьте температуру размолотого кофе.

Оцените изменение температуры кофе  $\Delta t$  в процессе работы кофемолки.

Считая, что КПД кофемолки близок к единице, оцените удельную теплоемкость кофе. Так как  $c m \Delta t = P t$ , то  $c = \frac{P t}{m \Delta t}$ .

### Вопросы для самопроверки

1. Какая физическая величина называется удельной теплоемкостью вещества?
2. Какая физическая величина называется молярной теплоемкостью вещества?
3. Зависит ли молярная теплоемкость газа от вида процесса, совершающегося с ним?
4. Чему равна, с точки зрения кинетической теории газов, молярная теплоемкость одноатомного идеального газа при постоянном объеме? при постоянном давлении?
5. Чему равна, с точки зрения кинетической теории газов, молярная теплоемкость двухатомного идеального газа при постоянном объеме? при постоянном давлении?
6. Почему для любого идеального газа  $C_p > C_V$ ?

### Примеры решения задач

1. Какая часть количества теплоты, затраченного на парообразование, идет на совершение работы? Удельная теплота парообразования воды при  $100^{\circ}\text{C}$  равна  $2,3 \cdot 10^6$  Дж/кг, плотность пара  $0,65 \text{ кг}/\text{м}^3$ , плотность воды при  $100^{\circ}\text{C}$  равна  $960 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

*Решение.* Работа равна

$$A = p\Delta V,$$

где  $p$  — давление пара, равное атмосферному при температуре  $100^\circ\text{C}$ ,  $\Delta V = V_{\text{n}} - V_{\text{в}}$ .

Если масса испарившейся жидкости  $m$ , то

$$V_{\text{n}} = \frac{m}{\rho_{\text{n}}}; \quad V_{\text{в}} = \frac{m}{\rho_{\text{в}}}.$$

Тогда

$$A = p \left( \frac{m}{\rho_{\text{n}}} - \frac{m}{\rho_{\text{в}}} \right) = pm \frac{\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{n}}}{\rho_{\text{в}} \rho_{\text{n}}}.$$

Количество теплоты, сообщенное жидкости, равно

$$Q = rm.$$

Таким образом,

$$\frac{A}{Q} = \frac{p\Delta V}{rm} = \frac{p}{rm} \left( \frac{m}{\rho_{\text{n}}} - \frac{m}{\rho_{\text{в}}} \right) = \frac{p(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{n}})}{r \rho_{\text{в}} \rho_{\text{n}}},$$

$$\frac{A}{Q} = \frac{10^5(960 - 0,65)}{2,3 \cdot 10^6 \cdot 960 \cdot 0,65} = 0,067.$$

Следовательно, на совершение работы идет примерно 7% сообщенного количества теплоты.

2. Одноатомный газ ( $v = 1$  моль) расширяется таким образом, что график зависимости его давления от объема выглядит так, как показано на рис. 39. Чему равна молярная теплоемкость газа в этом процессе?

*Решение.* Молярная теплоемкость  $C = \frac{\Delta U + A'}{\Delta T}$ .

Работа  $A'$  равна площади трапеции  $abdc$  (см. рис. 39):

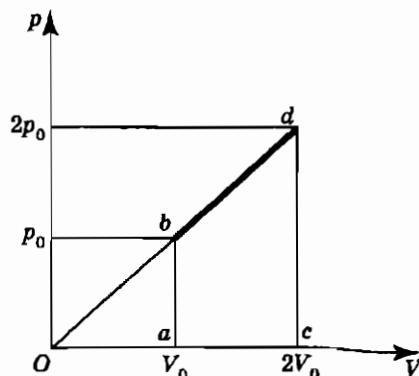


Рис. 39

$$A' = \frac{p_0 + 2p_0}{2} V_0 = \frac{3}{2} p_0 V_0.$$

Воспользовавшись уравнением состояния, заменим  $p_0 V_0$  величиной  $RT_0$ , где  $T_0$  — температура газа в начальном состоянии.

Тогда

$$A' = \frac{3}{2}RT_0.$$

Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = \frac{3}{2}R\Delta T.$$

Для нахождения изменения температуры запишем уравнения для начального и конечного состояний газа:

$$p_0V_0 = RT_0 \text{ и } 2P_0 \cdot 2V_0 = RT.$$

Отсюда следует, что

$$T = 4T_0 \text{ и } \Delta T = 3T_0.$$

Итак,

$$C = \frac{\frac{3}{2}R \cdot 3T_0 + \frac{3}{2}RT_0}{3T_0} = 2R.$$

## Упражнение 6

- Гелий ( $v = 1$  моль) в процессе расширения получает некоторое количество теплоты. Молярная теплоемкость газа в этом процессе равна 15 Дж/(моль · К). Чему равно изменение температуры газа, если им была совершена работа, равная 20 Дж?
- Гелий ( $v = 1$  моль) в процессе расширения получает некоторое количество теплоты. Молярная теплоемкость газа в этом процессе равна 11,45 Дж/(моль · К). Чему равно изменение температуры газа, если им была совершена работа, равная 20 Дж?
- Гелий ( $v = 1$  моль) в процессе расширения получает некоторое количество теплоты. Молярная теплоемкость газа в этом процессе равна 20,75 Дж/(моль · К). Какую работу совершил газ, если известно, что температура газа возросла на 20 К?
- Одноатомный газ ( $v = 1$  моль) расширяется таким образом, что его давление изменяется прямо пропорционально объему:  $p = \alpha V$ . Чему равна молярная теплоемкость газа в этом процессе?
- Одноатомный газ ( $v = 1$  моль) расширяется таким образом, что его давление изменяется прямо пропорционально квадрату объема:  $p = \alpha V^2$ . Чему равна молярная теплоемкость газа в этом процессе?
- Какую часть от затраченного на плавление льда при 0 °С количества теплоты составляет работа, совершенная силой давления, если плавление происходит при давлении  $10^5$  Па? Плотность воды 1000 кг/м<sup>3</sup>, плотность льда — 900 кг/м<sup>3</sup>.

## § 10. Проблема теплоемкости. Классический закон равнораспределения энергии по степеням свободы и границы его применимости

Соотношения для расчета теплоемкости в предыдущем параграфе были получены на основе термодинамического метода. Можно вычислить теплоемкость и на основе статистического метода, опираясь на закон распределения энергии по степеням свободы.

Действительно, в модели одноатомного идеального газа молекулы рассматриваются как материальные точки, имеющие три поступательные степени свободы ( $i = 3$ ).

Так как средняя кинетическая энергия, приходящаяся на один атом, равна  $\bar{\epsilon} = 3 \frac{kT}{2}$ , то на каждую степень свободы приходится энергия, равная  $\frac{kT}{2}$ .

Такая же энергия приходится и на каждую вращательную степень свободы. Следовательно, на каждую двухатомную молекулу ( $i = 5$ ) приходится энергия, равная  $5 \frac{kT}{2}$ .

Для количества вещества, равного одному молью, получаем, что внутренняя энергия равна:

$$U = N_A \bar{\epsilon} = \frac{3N_A kT}{2} = 3 \frac{RT}{2},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Для двухатомных идеальных газов  $U = 5 \frac{RT}{2}$ .

Молярная теплоемкость идеального одноатомного газа при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = 3 \frac{R}{2}. \quad (1)$$

Для двухатомного газа, например, для водорода,

$$C_V = 5 \frac{R}{2}. \quad (2)$$

Эксперименты показали, что для большинства реальных газов в нормальных условиях ( $p = 10^5$  Па,  $T = 273$  К) имеется хорошее согласие с теоретическим прогнозом.

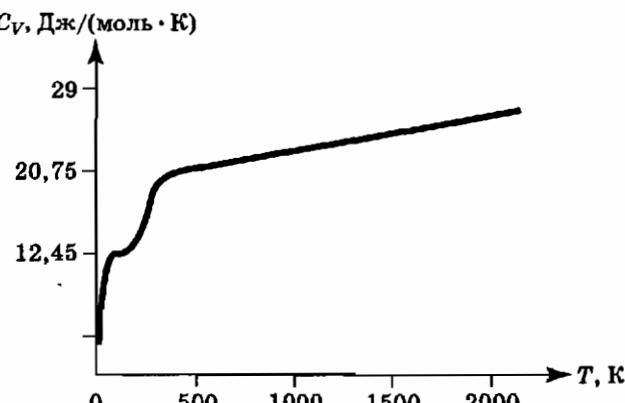


Рис. 40

Вместе с тем выявились и трудности классической физики. Заметим, что это произошло еще в 1848 г. Следовательно, за 80 лет до создания квантовой механики (в частности, квантовой теории теплоемкости) появились проблемы, которые не могли быть решены в рамках классической физики. В чем же суть этих проблем?

Прежде всего, классическая теория не может объяснить зависимость молярной теплоемкости от температуры. Как видно из выражений (1) и (2), теплоемкость газов не должна зависеть от температуры. Однако опыт показал, что молярная теплоемкость  $C_V$  двухатомного газа — водорода существенно зависит от температуры (рис. 40): она растет от  $3\frac{R}{2} \approx 12,45$  Дж/(моль · К) при низких температурах ( $T = 50 \dots 100$  К) почти до  $3R \approx 25$  Дж/(моль · К) (при 2000 К) вместо того, чтобы быть равной  $5\frac{R}{2}$  в соответствии с законом классической физики о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Эти трудности преодолеваются в квантовой теории теплоемкости. Оказывается, что закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы при низких температурах для многоатомных молекул не выполняется. Из курса химии вам известно, что внутренняя энергия атомных систем может изменяться не непрерывно, а дискретно, причем разность энергий равна  $\hbar\nu$ , где  $\nu$  — частота вращения (или колебания) молекулы,  $\hbar$  — постоянная Планка.

При низких температурах ( $kT \ll \hbar\nu$ ) средней энергии теплового движения, имеющей порядок  $kT$ , хватает лишь для воз-

буждения поступательных степеней свободы, но не хватает, чтобы возбудить вращательные, а тем более, колебательные степени свободы (они, как говорят, «вымораживаются»).

При повышении температуры до 300 ... 600 К возбуждаются вращательные степени свободы, а при температурах порядка 2000 К возбуждаются и колебательные степени свободы.

Только в случаях, когда  $kT \gg h\nu$ , атомная система ведет себя как классическая, в которой энергия изменяется непрерывно. Другими словами, чем выше температура, тем лучше оправдывается классический закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Это утверждение согласуется с так называемым принципом соответствия, который гласит: *каждая новая теория должна включать в себя старую как частный, предельный случай*.

В данном случае условием правильности законов классической физики является выполнение условия  $kT \gg h\nu$ .

В заключение рассмотрим вопрос о теплоемкости твердых тел. Так как твердые тела при нагревании расширяются незначительно, то можно пренебречь работой, которая при этом совершается. Поэтому можно считать, что для повышения температуры твердого тела на  $\Delta T$  требуется одно и то же количество теплоты независимо от того, происходит ли нагревание при постоянном объеме или при постоянном давлении. Оно равно изменению внутренней энергии твердого тела:  $Q = \Delta U$ . Тепловое движение частиц твердого тела в основном сводится к колебаниям около положений равновесия. В отличие от газов потенциальная энергия взаимодействия частиц в твердом теле велика.

Если считать, что средние значения кинетической и потенциальной энергии частиц в твердом теле одинаковы, то получим, что энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы, в 2 раза больше энергии, приходящейся на одну поступательную степень свободы, т. е. энергия равна  $kT$ .

Частицы твердого тела обладают тремя колебательными степенями свободы, следовательно, полная энергия колебательного движения одной частицы равна  $3kT$ . Изменение внутренней энергии твердого тела при изменении его температуры на  $\Delta T$  равно:  $\Delta U = 3k\Delta TN$  ( $N$  — число частиц), а удельная теплоемкость равна:  $c = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{\Delta U}{m\Delta T} = \frac{3kN}{m}$ .

Отсюда следует, что молярная теплоемкость твердого тела равна:

$$C = cM = \frac{3kN_A M}{M} = 3R.$$

Этот вывод, сделанный на основе предположения о справедливости для твердых тел закона равномерного распределения энергии по степеням свободы, находится в сравнительно хорошем согласии с опытами, проведенными французскими физиками Дюлонгом и Пти в 1819 г.

### Исследование 7. Экспериментальная проверка закона Дюлонга—Пти.

**Оборудование:** калориметр; железное и алюминиевое калориметрические тела; термометр; измерительный цилиндр с водой; сосуд с горячей водой (один на класс).

**Указания.** Налейте в калориметр воду известной массы из цилиндра с водой. Измерьте начальную температуру воды.

Погрузите железное калориметрическое тело в сосуд с горячей водой, а затем перенесите его в калориметр, предварительно измерив температуру горячей воды. Измерьте температуру воды в калориметре после погружения в нее тела.

Составьте уравнение теплового баланса и рассчитайте удельную теплоемкость железа.

Повторите опыт с алюминиевым калориметрическим телом.

Рассчитайте молярную теплоемкость алюминия и железа, умножив полученные значения удельной теплоемкости на молярные массы алюминия и железа ( $M_{Al} = 2,7 \cdot 10^{-2}$  кг/моль;  $M_{Fe} = 5,9 \cdot 10^{-2}$  кг/моль).

Сравните полученные значения молярных теплоемкостей алюминия и железа и сделайте вывод о выполнимости закона Дюлонга—Пти.

### Вопросы для самопроверки

- Чему равна молярная теплоемкость одноатомного газа при постоянном давлении и при постоянном объеме? двухатомного газа?
- Почему теплоемкость твердых тел примерно одинакова и при постоянном давлении, и при постоянном объеме?
- Чему равна молярная теплоемкость твердых тел? При каком допущении это справедливо?
- Каковы трудности классической теории теплоемкости?
- Каким образом эти трудности снимаются в квантовой теории теплоемкости? В чем состоит основная идея квантовой теории?
- В чем заключается принцип соответствия?
- При каком условии выполняется закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы?

# **ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ**

**Глава 2**

## **§ 11. Особенности внутренней энергии. Свободная энергия**

Первый закон термодинамики, объединив в своей формулировке два способа изменения внутренней энергии, показал возможность использования внутренней энергии для получения механической энергии.

Однако проблемы, связанные с внутренней энергией, не исчерпываются первым законом термодинамики.

Некоторые процессы, хотя они и не противоречат первому закону термодинамики, в природе не происходят. Например, ему не противоречит процесс, в котором самопроизвольно внутренняя энергия менее нагретого тела уменьшалась бы за счет перехода части энергии к более нагретому, а также процесс, обратный диффузии. Однако оба этих процесса не происходят.

Использование внутренней энергии тепловыми двигателями также таит в себе много вопросов. Сравним КПД ( $\eta$ ) тепловых и электрических машин (табл. 6 и табл. 7).

**Таблица 6**

<b>Тепловой двигатель</b>	<b><math>\eta</math>, %</b>
Паровая машина стационарная	$\approx 15$
Турбореактивный двигатель	20–30
Газотурбинная установка (стационарная)	25–29
Двигатель карбюраторный	25–30
Дизель тракторный	28–32
Дизель стационарный	34–44
Паровая турбина большой мощности при начальных параметрах пара:	
$p = 3,5 \text{ МПа}$ и $t = 435^\circ\text{C}$	25
$p = 9 \text{ МПа}$ и $t = 480^\circ\text{C}$	30
$p = 17 \text{ МПа}$ и $t = 550^\circ\text{C}$	36–37
$p = 24 \text{ МПа}$ и $t = 560^\circ\text{C}$	40

Таблица 7

Электрическая машина	$\eta, \%$
Электродвигатель	82–98
Электровоз постоянного тока	$\approx 85$
Электрический чайник с трубчатым герметическим нагревательным элементом	$\approx 86$
Гидроэлектростанция большой мощности	$\approx 89$
Гидрогенератор мощностью 120 кВт	$\approx 90$
Линия электропередачи Волжская ГЭС им. В. И. Ленина — Москва	$\approx 92,3$
Трансформатор большой мощности	$\approx 98$
Гидрогенератор мощностью 500 МВт	98,2
Турбогенератор мощностью 800 МВт	98,8
Турбогенератор мощностью 1200 МВт	98,9

Разница огромная: КПД электрических машин не опускается ниже 85% и поднимается к теоретическому, разрешенному первым началом термодинамики (100%); КПД тепловых двигателей не поднимается выше 40–45%.

Все эти проблемы связаны с качественными особенностями внутренней энергии.

Внутренняя энергия распределена между огромным числом частиц, образующих данную термодинамическую систему. В простейшем случае идеального газа — это кинетическая энергия хаотически движущихся частиц. Для более сложных термодинамических систем к кинетической энергии поступательного движения добавляется кинетическая энергия, связанная с вращением и колебанием частиц, а также потенциальная энергия их взаимодействия. Это обстоятельство — распределение внутренней энергии между огромным числом хаотически движущихся и взаимодействующих частиц — и приводит к тому, что полностью превратить ее в механическую энергию невозможно. Ведь при механической работе макроскопическое тело перемещается как целое. И вероятность того, что частицы вещества передадут всю свою энергию макроскопическому телу, стремится к нулю.

Таким образом, внутренняя энергия может быть представлена в виде суммы двух слагаемых. Одно из них — свободная энергия, другое — связанная:  $U = U_{\text{своб}} + U_{\text{связ}}$ .

Представление о свободной энергии впервые ввел Дж. Гиббс в 1875 г., а начиная с 1882 г. широко использовал Г. Гельмгольц.

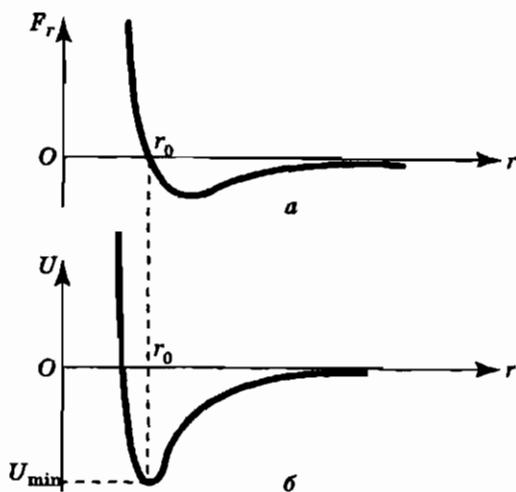


Рис. 41

Поэтому свободная энергия часто называется энергией Гельмольца. Обозначим ее буквой  $\Psi$ . Итак,  $U = \Psi + U_{\text{связ.}}$

Для некоторых термодинамических систем представление о свободной энергии легко можно пояснить на основе молекулярно-кинетических представлений и даже измерить изменение свободной энергии с помощью обычных весов или чувствительного динамометра. К такой термодинамической системе относится жидкость, например вода.

Известно, что силы взаимодействия молекул зависят от расстояния между ними.

На расстояниях, превышающих 2–3 диаметра молекул, сила отталкивания практически равна нулю. Заметна лишь сила притяжения. По мере уменьшения расстояния сила притяжения возрастает и одновременно начинает сказываться сила отталкивания.

На рис. 41, а графически изображена зависимость проекции  $F_r$ , результирующей силы взаимодействия между молекулами на прямую, соединяющую центры молекул, от расстояния между их центрами. На расстоянии  $r_0$ , примерно равном сумме радиусов молекул,  $F_r = 0$ , так как сила притяжения равна по модулю силе отталкивания.

Рассмотренная зависимость силы от расстояния позволяет найти зависимость от расстояния потенциальной энергии  $U$ .

Если принять, что при  $r \rightarrow \infty$  потенциальная энергия равна нулю, то при уменьшении  $r$  потенциальная энергия становится отрицательной (рис. 41, б).

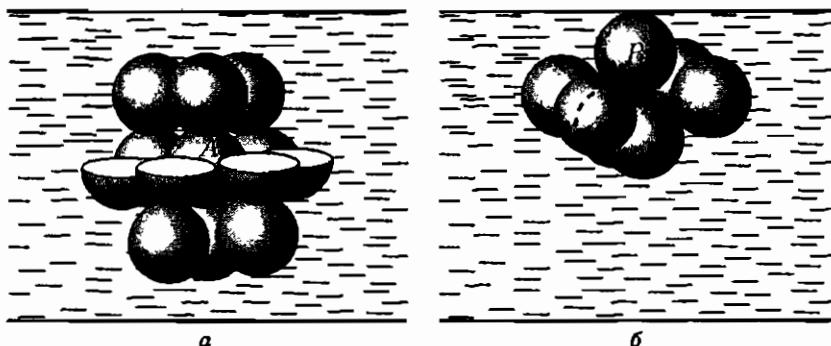


Рис. 42

В точке  $r = r_0$  результирующая сила равна нулю (рис. 41, а),

Поэтому, если молекулы расположены на этом расстоянии, их потенциальная энергия взаимодействия имеет минимальное значение, равное  $U_{\min}$  (рис. 41, б).

При плотной упаковке молекул каждая молекула, находящаяся внутри жидкости, окружена 12 ближайшими соседями (рис. 42, а, молекула А), и ее потенциальная энергия  $U_{ж}$  приближенно равна  $12U_{\min}$ .

Так как силы взаимодействия между молекулами очень быстро убывают с расстоянием между ними, то при подсчете значения  $U_{ж}$  можно практически пренебречь взаимодействием данной молекулы со всеми остальными, удаленными от нее на расстояния большие  $r_0$ , за исключением ближайших двадцати.

Молекулы у поверхности раздела находятся в иных условиях, чем молекулы внутри жидкости. Каждая такая молекула имеет в среднем только 6 ближайших соседей (рис. 42, б, молекула В), а не 12. Следовательно ее потенциальная энергия  $U_{пов}$  примерно равна  $6U_{\min}$  и больше, чем потенциальная энергия той же молекулы внутри жидкости ( $U_{ж} \approx 12U_{\min}$ ), так как  $U_{\min} < 0$ . Поэтому, чтобы извлечь молекулу из глубины жидкости на ее свободную поверхность, внешние силы должны совершить работу

$$A = U_{пов} - U_{ж} \approx 6U_{\min} - 12U_{\min} = -6U_{\min} = 6|U_{\min}|.$$

При обратном переходе молекулы из поверхностного слоя внутрь жидкости, потенциальная энергия будет уменьшаться на то же значение, равное  $6|U_{\min}|$ .

Пусть  $n_0$  — число молекул, заполняющих свободную поверхность жидкости единичной площади, а вся площадь поверхнос-

ти равна  $S$ . Тогда избыточная потенциальная энергия молекул на поверхности по сравнению с такими же молекулами внутри жидкости составляет

$$W = 6|U_{\min}|n_0S = \Psi.$$

Эта энергия и представляет собой в случае жидкости энергию Гельмгольца, т. е. свободную энергию  $\Psi$ . Если площадь свободной поверхности жидкости изменится на  $\Delta S$ , то изменится и свободная энергия  $\Psi$  на величину, равную  $\Delta\Psi = 6|U_{\min}|n_0\Delta S$ .

Величину  $6|U_{\min}|n_0$  обычно обозначают буквой  $\sigma$  и называют поверхностным натяжением. Тогда  $\Delta\Psi = \sigma\Delta S$ .

Единицей поверхностного натяжения является 1 Дж/м<sup>2</sup>.

Как тело в поле тяжести стремится занять наимизшее положение с наименьшей потенциальной энергией (если ему в этом не препятствуют другие силы), так и молекулы, находящиеся на свободной поверхности, стремятся перейти внутрь жидкости. Поскольку число молекул на поверхности жидкости пропорционально площади свободной поверхности, то стремление молекул поверхности втянуться внутрь жидкости равносильно стремлению жидкости к сокращению своей свободной поверхности, при этом свободная энергия жидкости уменьшается.

На простом опыте легко убедиться, что за счет свободной энергии совершается работа по перемещению макроскопических тел.

Возьмем проволочный каркас с подвижной стороной (рис. 43) и опустим его в мыльный раствор. При осторожном извлечении каркаса из раствора в нем останется тончайшая мыльная пленка. Чтобы предотвратить сокращение свободной поверхности пленки, следует приложить к подвижной стороне внешнюю силу  $\vec{F}$ .

С помощью этой же силы мы можем осуществить квазистатическое увеличение площади поверхности, подвинув подвижную сторону каркаса на некоторое расстояние  $\Delta x$  (см. рис. 43). При этом слой жидкости на каркасе растянется и несколько утончится, а площадь его полной поверхности (с обеих сторон каркаса) увеличится на  $\Delta S = 2l\Delta x$ , где  $l$  — длина подвижной стороны.

Устраним внешнюю силу. Пленка начнет сокращаться, а подвижная сто-

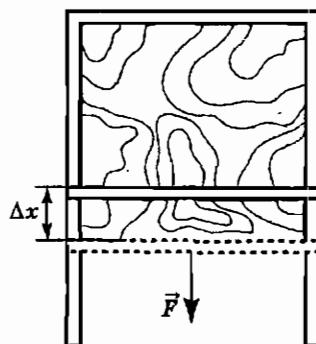


Рис. 43

рона будет перемещаться вверх. Необходимо, чтобы процесс сокращения поверхности пленки происходил не только квазистатически, но и изотермически. Тогда неизменными будут средние расстояния  $r_0$  между молекулами и энергия  $U_{\min}$ . При выполнении этих условий свободная энергия изменится на  $\Delta\Psi$  и термодинамической системой (пленкой) будет совершена работа  $A'$ .

Этот пример иллюстрирует важное термодинамическое соотношение, справедливое при изотермическом изменении площади свободной поверхности жидкости: работа  $A'$ , совершенная термодинамической системой, равна убыли свободной энергии:  $A' = -\Delta\Psi$ .

Вернемся к опыту с мыльной пленкой (см. рис. 43). Внешняя сила  $\vec{F}$ , под действием которой произошло увеличение свободной поверхности пленки, совершила работу  $A = F\Delta x$ , где  $\Delta x$  — расстояние, на которое переместилась подвижная сторона каркаса. За счет этой работы произошло увеличение свободной энергии пленки:  $A = \Delta\Psi$  ( $A = -A'$ , а  $A' = -\Delta\Psi$ ). Следовательно,  $\Delta\Psi = F\Delta x$ .

На измерении силы, под действием которой площадь свободной поверхности жидкости увеличивается на  $\Delta S$ , основан один из методов измерения свободной энергии.

#### Исследование 8. Измерение изменения свободной энергии мыльной пленки.

**Оборудование:** весы лабораторные с набором гирь; пробирка с сухим песком; П-образная скоба из тонкой проволоки; линейка; кювета с водой; раствор жидкого моющего средства.

**Указания.** Соберите экспериментальную установку (рис. 44). После добавления в воду двух-трех капель жидкого моющего средства опустите весы так, чтобы горизонтальная часть перемычки находилась на поверхности воды (см. рис. 44). Осторожно подсыпайте песок на правую чашку весов до тех пор, пока отогнутые части перемычки не оторвутся от поверхности воды, а пленка, получившаяся в П-образной петле, не порвется. Измерьте длину  $\Delta x$  отогнутой части перемычки, а также массу  $m$  песка на чашке весов.

Так как  $\Delta\Psi = F\Delta x$ , где  $F = mg$  ( $m$  — масса песка), то  $\Delta\Psi = mg\Delta x$ .

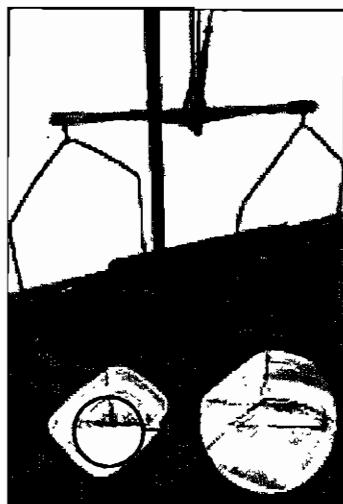


Рис. 44

### Вопросы для самопроверки

1. Какие свойства движения и взаимодействия частиц вещества обуславливают выделение свободной энергии из внутренней энергии?
2. Каковы особенности молекулярного строения жидкостей?
3. Сравните потенциальную энергию молекул внутри жидкости и на ее поверхности.
4. Каково соотношение между работами  $A$ ,  $A'$  и изменением свободной энергии?

## § 12. Преобразование внутренней энергии при изотермическом процессе. Энтропия

Представление о свободной энергии позволяет более детально разобраться в том, что же происходит с внутренней энергией идеального газа при изотермическом процессе.

С помощью первого закона термодинамики можно сделать лишь количественный анализ. Поскольку  $Q = \Delta U + A'$ , а  $\Delta U$  зависит только от  $T$ , то мы делаем следующие количественные заключения: внутренняя энергия не изменяется ( $\Delta U = 0$ ;  $U_1 = U_2$ ), работа  $A'$  системы равна подведенному количеству теплоты  $Q$  ( $A' = Q$ ).

Воспользовавшись введённым Г. Гельмгольцем разделением внутренней энергии на две компоненты, можно записать:  $U = \Psi + U_{\text{связ}}$ .

Изменение внутренней энергии

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1 = (\Psi_2 + U_{\text{связ}2}) - (\Psi_1 + U_{\text{связ}1}) = \\ &= (\Psi_2 - \Psi_1) + (U_{\text{связ}2} - U_{\text{связ}1}) = \Delta\Psi + \Delta U_{\text{связ}} = 0.\end{aligned}$$

Воспользуемся равенством  $\Delta\Psi + \Delta U_{\text{связ}} = 0$  для более внимательного анализа изотермического процесса, происходящего с идеальным газом.

При изотермическом расширении свободная энергия уменьшается ( $\Delta\Psi < 0$ ), газ совершает работу, равную убыли свободной энергии ( $A' = -\Delta\Psi$ ), при этом связанная компонента увеличивается ровно на столько, на сколько уменьшается свободная энергия ( $\Delta U_{\text{связ}} = -\Delta\Psi$ ).

Может показаться, что мы пришли к противоречию с законом сохранения энергии: газ совершил работу за счет свободной энергии, за счет чего же увеличилась связанная компонента внутренней энергии?

Первый закон разрешает это противоречие: увеличение связанный компоненты происходит за счет поглощенного количества теплоты:  $\Delta U_{\text{связ}} = Q$ .

При изотермическом сжатии внешние силы совершают работу  $A$ , свободная энергия возрастает ( $\Delta \Psi > 0$ ), газ отдает количество теплоты  $Q$ , при этом связанная компонента внутренней энергии уменьшается ровно на столько, на сколько увеличилась свободная энергия.

Проведенный анализ показывает, в чем состоит различие между теплообменом и работой как способами изменения внутренней энергии: *теплообмен изменяет связанную компоненту внутренней энергии, совершение работы изменяет свободную энергию*.

Объективным основанием для выделения из внутренней энергии ее связанной компоненты являются хаотическое движение частиц вещества, беспорядочный характер этого движения. От чего же зависит связанная энергия?

Ответить на этот вопрос помогает специальная величина — энтропия ( $S$ ), которая характеризует неупорядоченность, хаотичность системы.

Связанная энергия пропорциональна энтропии:  $U_{\text{связ}} = \alpha S$ . Таким образом,  $\Psi = U - \alpha S$ . Наиболее просто связь между  $\Psi$ ,  $U$  и  $S$  выглядит при изотермическом процессе, для которого  $\alpha = T$ . Поэтому  $\Psi = U - TS$ . Энтропия выражается в джоулях на кельвин (Дж/К).

### *Вопросы для самопроверки*

1. Какие проблемы термодинамики нельзя разрешить с использованием первого закона термодинамики?
2. Какие выводы можно сделать из сравнения КПД тепловых и электрических машин?
3. Запишите уравнение, устанавливающее связь между свободной энергией, внутренней энергией и энтропией. Каков физический смысл этого уравнения?
4. Какие качественные изменения происходят с внутренней энергией при изотермическом процессе?

## § 13. Второй закон термодинамики

Как было отмечено в предыдущих параграфах, первый закон термодинамики «запрещает» создание вечного двигателя первого рода. Однако он допускает создание тепловой машины периодического действия, которая бы превращала в механическую энергию все подводимое к ней количество теплоты. Если бы такой двигатель был создан, то за счет практически неисчерпаемых запасов внутренней энергии, содержащихся в водах океанов и морей, в атмосфере и недрах Земли, можно было бы совершать работу. Однако такой двигатель, который был назван вечным двигателем второго рода, невозможен.

Именно это утверждается вторым законом термодинамики: *в циклически действующей тепловой машине невозможен процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в механическую энергию всего количества теплоты, полученного от источника энергии — нагревателя.* В этом виде этот

закон сформулировал У. Томсон в 1851 г.

Открытию второго закона термодинамики способствовали труды ученых и инженеров (особенного С. Карно) по созданию тепловых двигателей. Оказалось, что в любом двигателе часть количества теплоты, получаемого от нагревателя, обязательно передается холодильнику.

На рис. 45, а показана принципиальная схема работы любого теплового двигателя. Из рисунка видно, что полезная работа  $A'$  может быть совершена только за счет части энергии, выделившейся при сжигании топлива. Даже если пренебречь всеми тепловыми потерями, то  $A' = Q_1 - Q_2$ , где  $Q_1$  — количество теплоты, полученное от нагревателя, а  $Q_2$  — количество теплоты, отданное холодильнику.

Другими словами, для работы теплового двигателя нужны три тела:

- нагреватель — источник энергии (перегретый при высоком давлении пар или газ при высокой температуре, созданной за счет сгорания топлива);

**Уильям ТОМСОН**

(lord Кельвин)  
(1824–1907) — английский физик, один из основоположников термодинамики. В 1848 г. ввел понятие абсолютной температуры и шкалу абсолютной температуры (шкала Кельвина). В 1851 г. открыл (независимо от Р. Клаузиуса) второй закон термодинамики, который сформулирован им в форме невозможности вечного двигателя второго рода.



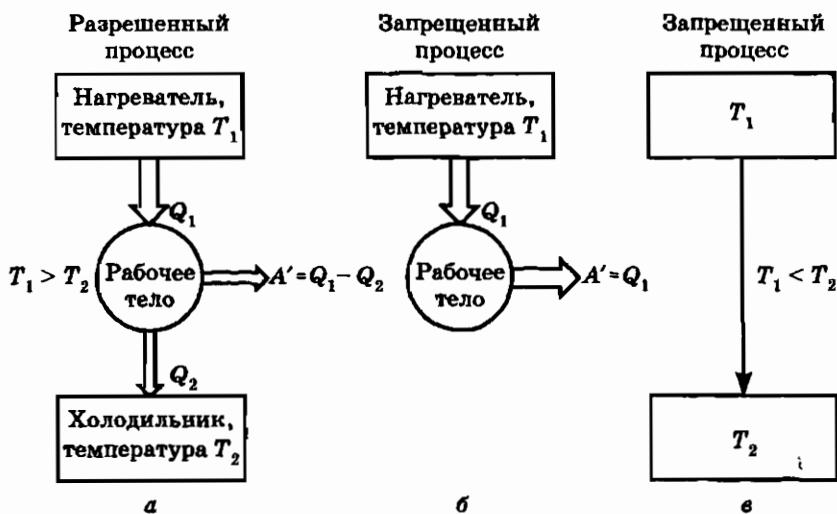


Рис. 45

- рабочее тело (обычно это газ, который совершает работу при расширении);
- холодильник (атмосфера или специальное устройство для охлаждения и конденсации отработанного пара).

Схема процесса, запрещенного вторым законом термодинамики в формулировке Томсона представлена на рис. 45, б.

Второй закон термодинамики непосредственно связан с необратимостью тепловых процессов в природе.

Известно, что *самопроизвольно* происходящие процессы теплообмена между телами всегда протекают таким образом, что горячее тело охлаждается, передавая энергию менее нагретому телу. Процесс теплообмена происходит до тех пор, пока температуры тел не сравняются, в системе при этом устанавливается термодинамическое равновесие.

Обратный процесс *самопроизвольно* никогда не происходит, хотя и не запрещается первым законом термодинамики.

Если бы энергия могла *самопроизвольно* переходить от холодильника к нагревателю, то работа совершалась бы за счет всего количества теплоты, полученного от нагревателя. Следовательно, невозможность совершения работы за счет всего количества теплоты, полученного от нагревателя, связана с необратимостью тепловых процессов. Именно поэтому появилась другая формулировка второго закона термодинамики, данная Р. Клаузиусом.

*Невозможен самопроизвольный процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от холодного тела к горячему.*

Мы подчеркнули слово «единственным», так как передача энергии от холодного тела к горячему возможна, но при этом должна быть совершена работа внешними силами (именно так работают холодильники). Чтобы холодильник перекачивал энергию из морозильной камеры в теплую комнату, надо его включить в сеть, запустив электрический двигатель, приводящий в действие компрессор).

Схема процесса, запрещенного вторым законом термодинамики в формулировке Клаузиуса, представлена на рис. 45, в.

Обе приведенные формулировки второго закона термодинамики эквивалентны. Покажем это.

Допустим, что второй закон в формулировке Томсона не справедлив. Из этого следует, что можно осуществить процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы  $A$  за счет количества теплоты  $Q_1$ , переданного от тела с температурой  $T_1$ :  $A = Q_1$ .

Полученную энергию легко перевести полностью во внутреннюю энергию (например, с помощью трения), если ее передать телу, температура  $T_2$  которого выше, чем температура  $T_1$ . В этом случае мы бы осуществили процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии от тела с температурой  $T_1$  к телу с более высокой температурой  $T_2$ . Но этот процесс запрещает второй закон термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Следовательно, или обе формулировки верны или обе неверны.

Вновь вернемся к изотермическому процессу. В процессе изотермического расширения запас внутренней энергии не изменяется, однако с ней происходят изменения: часть энергии, количественно равная совершенной работе, из свободной переходит в связанную. Можно сказать, что при этом «качество» внутренней энергии «стало хуже», она в меньшей мере может быть использована для совершения работы.

**КЛАУЗИУС Рудольф Юлиус** (1822–1888) – немецкий физик-теоретик, один из создателей термодинамики и молекулярно-кинетической теории газов. Сформулировал принцип эквивалентности теплоты и работы, открыл (независимо от У. Томсона) в 1850 г. второй закон термодинамики.



Ввел в 1865 г. новое понятие – энтропию, показав, что изменение энтропии определяет направление протекания процесса, дал второму закону термодинамики математическую формулировку.

Вспомним, что связанная энергия пропорциональна энтропии:  $U_{\text{связ}} = TS$ .

Так как  $A' = \Delta U_{\text{связ}}$ , а  $\Delta U_{\text{связ}} = T\Delta S$ , то

$$A' = T\Delta S.$$

Совершенная работа оказывается пропорциональной возрастанию энтропии. В изотермическом процессе  $A' = Q$ , поэтому  $Q = T\Delta S$ . Отсюда мы получаем фундаментальное соотношение термодинамики:  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ .

Смысл этого соотношения состоит в следующем: если в изотермическом процессе системе передали количество теплоты  $Q$ , то ее энтропия возросла на  $\Delta S$ .

Увеличение энтропии происходит потому, что часть внутренней энергии из свободной переходит в связанную.

Выражение  $\Delta S = \frac{Q}{T}$  позволяет дать еще одну формулировку второго закона термодинамики.

$$T_1 > T_2$$

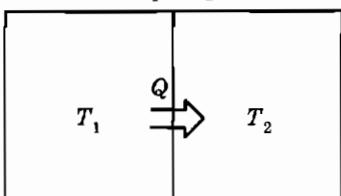


Рис. 46

Во всех реальных термодинамических системах чаще всего встречаются два фактора необратимости: трение и теплообмен. Рассмотрим пример. Приведем в контакт два тела с разными температурами  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 46). Тогда одно тело передаст другому некоторое количество теплоты  $Q$ . Пусть, например, при выполнении лабораторной работы по измерению удельной теплоемкости в калориметр с холодной водой опустили стальное тело, нагретое в кипящей воде. Что можно сказать об изменении энтропии стального тела, если оно отдает воде количество теплоты  $Q$

при температуре  $T_1$ ? Она изменится на  $\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$ . А как изменится

энтропия воды? Она получила от тела то же самое количество теплоты  $Q$ , но при температуре  $T_2 < T_1$  (только в этом случае

происходит теплообмен). Ее энтропия изменилась на  $\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$ .

Общее изменение энтропии равно:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ . Следовательно, в нашей модели замкнутой термодинамической системы (калориметр) энтропия изменилась на  $\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$ . Так как  $T_1 > T_2$ , то  $\Delta S > 0$ .

Таким образом, необратимые процессы всегда сопровождаются увеличением энтропии. Если рассматривать обратимые процессы, то  $\Delta S = 0$ .

Поэтому можно дать третью формулировку второго закона термодинамики: *в замкнутых термодинамических системах энтропия либо увеличивается, либо остается неизменной.*

Обращаем внимание на замкнутость системы как условие применимости второго закона.

Какова роль второго закона в системе законов термодинамики? Ответ на этот вопрос довольно прост, если вернуться к примеру, рассмотренному в этом параграфе.

Что происходит при опускании нагретого тела в холодную воду? Количество теплоты, отданное нагретым телом, равно количеству теплоты, полученному холодной водой, что соответствует закону сохранения энергии — первому закону термодинамики. Энтропия при этом возросла.

Теперь будем рассуждать так: пусть вода передаст свою энергию телу — вода остынет, тело нагреется. Это не противоречит закону сохранения энергии, но никогда не происходит в природе. Почему? Энтропия при таком процессе уменьшилась бы. А это запрещает второй закон термодинамики.

В настоящее время справедливость всех трех формулировок второго закона термодинамики для макросистем подтверждена экспериментально.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Как сформулировал второй закон термодинамики У. Томсон?
2. Как сформулировал второй закон термодинамики Р. Клаузиус?
3. Докажите, что обе формулировки второго закона термодинамики эквивалентны.
4. Сформулируйте второй закон термодинамики, используя понятие энтропии.

### **Пример решения задачи**

Определите увеличение энтропии льда при его плавлении при 0 °С. Масса льда равна 1 кг. Удельная теплота плавления льда  $3,35 \cdot 10^5$  Дж/кг.

*Решение.* Для определения увеличения энтропии льда при его плавлении, применим формулу

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

где  $Q = \lambda m$  — количество теплоты, сообщенное льду при плавлении.

Тогда

$$\Delta S = \frac{\lambda m}{T}; \quad \Delta S = \frac{3,35 \cdot 10^5 \cdot 1}{273} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ (Дж/К)}.$$

### Упражнение 7

1. Рассчитайте увеличение энтропии воды при ее испарении при температуре 100 °С. Масса воды равна 1 кг. Удельная теплота парообразования воды равна  $2,3 \cdot 10^6$  Дж/кг.
2. В соответствии с результатами исследования 3 оцените изменение энтропии льда.

## § 14. Применение второго закона термодинамики для анализа изопроцессов

Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ). В обратимом изотермическом процессе работа совершается только за счет свободной энергии  $\Psi = U - TS$ . Изменение энтропии в изотермическом процессе равно  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ .

Так как работа  $A'$  газа в этом процессе равна сообщенному газу количеству теплоты, то  $\Delta S = \frac{A'}{T}$ .

Часто процессы удобно изображать не только в координатах  $p, V, V, T, p, T$ , но и в координатах  $T, S$  (температура–энтропия). Если в первом случае (рис. 47, а) площадь под графиком, выражаяющим зависимость давления от объема для изотермического процесса равна работе, то в последнем (рис. 47, б) площадь под графиком, выражаяющим зависимость абсолютной температуры от энтропии, будет равна количеству теплоты.

Показателен изотермический процесс плавления кристаллического вещества. Для осуществления этого процесса необходимо сообщить кристаллу количество теплоты  $Q = \lambda m$ . Кристаллическая структура будет разрушена, неупорядоченность системы увеличится, энтропия возрастет на величину  $\Delta S = \frac{\lambda m}{T}$ .

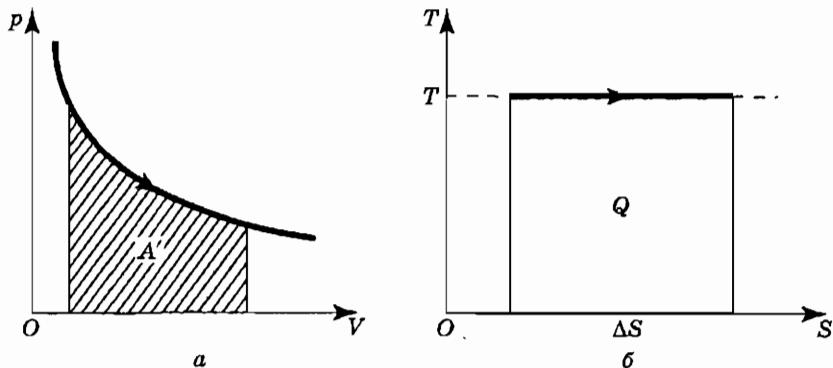


Рис. 47

**Адиабатный процесс ( $S = \text{const}$ ).** При адиабатном процессе система не обменивается энергией с окружающей средой:  $Q = 0$ . Следовательно, изменение энтропии в обратимом адиабатном процессе равно нулю:  $\Delta S = 0$ . Увеличение внутренней энергии равно работе внешних сил:  $\Delta U = A$  — и газ нагревается. При расширении газ совершают работу  $A'$  за счет своей внутренней энергии и охлаждаются.

В координатах  $T, S$  адиабатный процесс изображается линией, перпендикулярной оси энтропии (рис. 48, а).

В координатах  $p, V$  адиабата идет выше изотермы при сжатии и ниже изотермы при расширении (рис. 48, б). Поэтому работа газа  $A'$  при изотермическом расширении больше, чем при адиабатном при одном и том же исходном состоянии. Наоборот, работа внешних сил при адиабатном сжатии больше, чем при изотермическом.

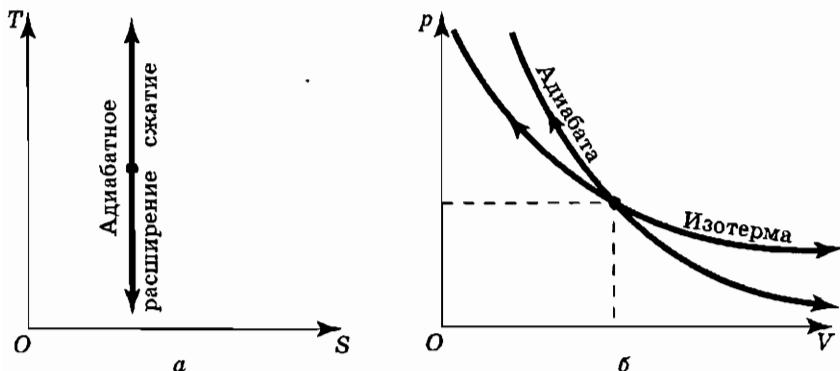


Рис. 48

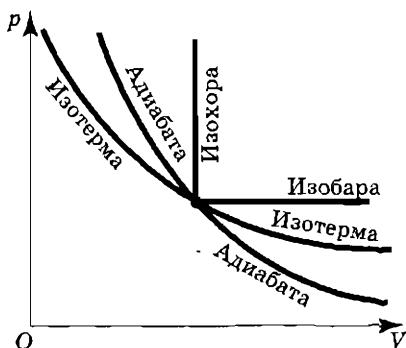


Рис. 49

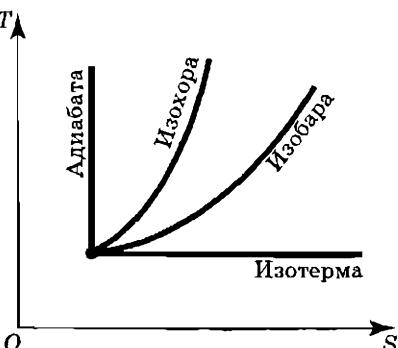


Рис. 50

**Изобарный ( $p = \text{const}$ ) и изохорный ( $V = \text{const}$ ) процессы.** Эти процессы также можно изобразить в координатах  $T, S$ . Предварительно обратим внимание, что в координатах  $p, V$  изобара и изохора расположены между графиками, характеризующими изотермическое расширение и адиабатное сжатие (рис. 49). Так же они расположены в координатах  $T, S$  (рис. 50).

В координатах  $T, S$  можно изображать не только процессы, но и циклы.

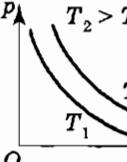
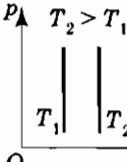
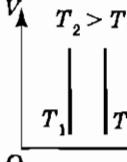
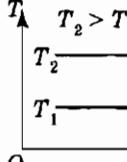
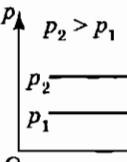
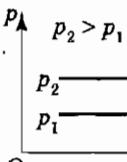
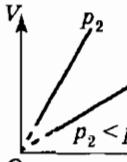
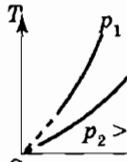
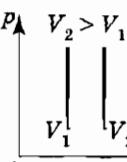
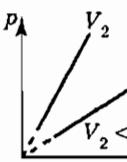
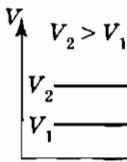
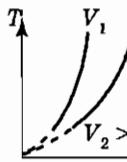
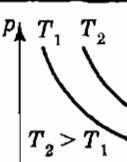
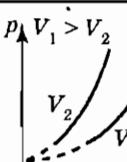
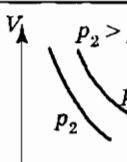
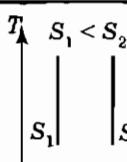
#### Исследование 9. Оценка изменения энтропии при изотермическом сжатии.

**Указания.** Воспользовавшись прибором для изучения газовых законов (см. исследование 4), проведите квазистатическое изотермическое сжатие. Постройте график зависимости давления от объема. Графическим способом рассчитайте работу  $A$  внешних сил. Оцените изменение энтропии  $\Delta S$  в данном процессе.

#### Вопросы для самопроверки

- Чему равно изменение внутренней энергии при изотермическом квазистатическом процессе?
- Чему равно изменение энтропии при изотермическом сжатии? при изотермическом расширении?
- Чему равно изменение энтропии при квазистатическом адиабатном процессе?

Таблица 8

Процесс	Система координат			
	$p, V$	$p, T$	$V, T$	$T, S$
				
				
				
				

- Как взаимно расположены адиабата и изотерма, построенные в координатах  $p, V$  и в координатах  $T, S$ ?
- Как найти количество теплоты при графическом изображении процесса в координатах  $T, S$ ?
- Рассмотрите табл. 8. По виду графиков определите, какой процесс происходит с газом. Запишите название процесса в первой вертикальной колонке, указав, какой параметр не изменяется.

## § 15. Термодинамические машины

Открытие первых двух законов термодинамики связано не только с развитием молекулярно-кинетических представлений и термодинамики как физической теории, но и с технической проблемой — созданием и усовершенствованием тепловых машин.

В XIX в. основой энергетики были паровые машины. Правительства европейских стран даже вкладывали большие средства в теоретические исследования в области повышения эффективности паровых машин.



**КАРНО Никола Сади** (1796–1832) – французский физик и инженер, один из основателей термодинамики. Впервые показал (1824 г.), что тепловые двигатели могут совершать работу лишь в процессе перехода количества теплоты от горячего тела к холодному. Доказал в 1832 г. теорему, согласно которой КПД тепловой машины определяется температурами нагревателя и холодильника, независимо от природы рабочего тела.

получения движения из тепла, надо его изучить независимо от какого-либо механизма, какого-либо определенного агента; надо провести рассуждения, приложимые ко всем мыслимым тепловым машинам». В своем труде С. Карно ввел метод циклов и исследовал цикл, который сейчас называется циклом Карно.

В настоящее время 80% источников энергии — это тепловые машины. В самом общем смысле к тепловым машинам относятся любые машины, в которых происходит преобразование внутренней энергии вещества. В зависимости от целей такого преобразования тепловые машины можно разделить на три группы: тепловые двигатели, холодильные установки и тепловые насосы.

**Тепловой двигатель — это тепловая машина, в которой внутренняя энергия частично преобразуется в механическую.**

В тепловых двигателях используются природные энергетические ресурсы в виде химического или ядерного топлива. Составляя наибольшую группу среди первичных двигателей, они являются основой теплоэнергетики. В сущности, в технике используются либо тепловые двигатели, либо электрические. При этом следует учесть, что 80% электрической энергии также получают либо на тепловых, либо на ядерных (атомных) электростанциях.

Именно в это время (1824 г.) был издан фундаментальный труд С. Карно «Размышления о движущей силе огня», способствовавший открытию второго закона термодинамики. В нем С. Карно поставил задачу теоретического (модельного) анализа чисто технического устройства — паровой машины. Он писал: «Чтобы рассмотреть принцип

*Холодильные установки (холодильные машины, просто холодильники) — это тепловые машины, служащие для отвода внутренней энергии от охлаждаемого тела, температура которого ниже, чем температура окружающей среды.*

Холодильные установки используются для получения температур от  $-10$  до  $-15$  °С. (Область более низких температур относится к криогенной технике.) Первые холодильные установки появились в середине XIX в.

В настоящее время холодильная техника имеет широкое применение в промышленности. Холодильные установки используются в льдогенераторах при получении сухого и обычного льда, при замораживании продуктов; в машиностроении холодильные установки используются для холодной посадки деталей; в строительстве применяется замораживание грунтов, например, при строительстве метрополитенов, тоннелей; огромной мощности холодильные установки необходимы в газовой промышленности, в частности для сжижения газов.

Процессы, аналогичные происходящим в холодильных установках, осуществляются в тепловых насосах.

*Тепловой насос — устройство для передачи внутренней энергии от тела с низкой температурой (чаще всего — атмосфера) к телу с высокой температурой (помещение).*

Холодильная установка «производит» холод, уменьшая температуру холодильной камеры и нагревая воздух помещения; тепловой насос «производит» тепло.

Изучение тепловых машин начнем с тепловых двигателей. Прежде чем рассматривать теоретическую модель двигателя, вспомним наиболее знакомый вам двигатель — четырехтактный карбюраторный двигатель внутреннего сгорания (рис. 51).

Поршень движется от верхней мертвоточки до нижней мертвоточки (от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  — линия  $ab$  на рис. 52); в это время рабочее тело (смесь паров бензина с воздухом) поступает в цилиндр. Этот ход поршня подготовительный, так как он не относится к рабочему ходу непосредственно.

Далее происходит адиабатное сжатие (участок  $bc$  графика на рис. 52). В конце процесса сжатия смесь зажигается от электрической искры. Газ получает количество теплоты  $Q_1$ , температура и давление резко возрастают (участок  $cd$ ). Затем рабочее тело расширяется (адиабата  $de$ ).

После расширения рабочего тела до объема  $V_2$  открывается выхлопной клапан двигателя. Рабочее тело соединяется с холодильником (воздухом) и, отдав ему количество теплоты  $Q_2$ , воз-

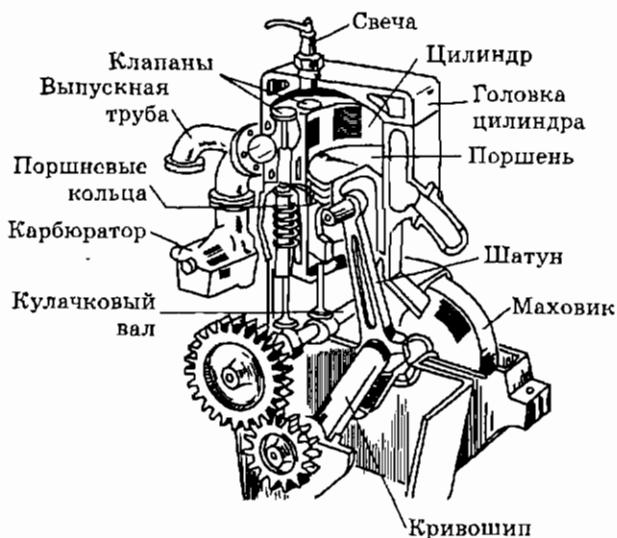


Рис. 51

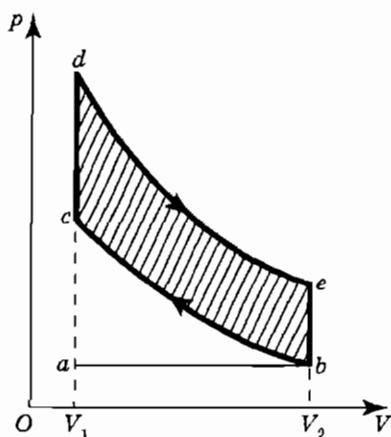


Рис. 52

вращается в исходное состояние, изображенное на графике точкой *b*. Рабочий цикл завершен. Совершена работа  $A'$ , равная площади фигуры *bcede*.

Теперь мы можем полностью отвлечься от конкретных деталей работы двигателя, но, опираясь на проведенный анализ, сделать вывод о необходимых условиях работы циклически действующего теплового двигателя.

Такими условиями являются: наличие тела с температурой  $T_1$  (нагреватель), тела с температурой  $T_2$  (холодильник) и рабочего тела,

которое, отнимая за один цикл от нагревателя количество теплоты  $Q_1$ , передает холодильнику количество теплоты  $Q_2$  и за счет энергии, равной разности  $Q_1 - Q_2$ , совершается работа  $A'$  (см. рис. 45, а).

Таким образом, в соответствии с первым законом термодинамики можно написать:  $Q_1 = Q_2 + A'$ , а КПД двигателя равен:  $\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ .

Обратим внимание на требование *цикличности*, из которого следует необходимость отдачи холодильнику количества теплоты  $Q_2$ . Иначе рабочее тело в исходное состояние не вернется.

Существуют «тепловые двигатели» нециклического типа. К ним можно отнести, например, пневматическое оружие. В идеальном случае КПД такого оружия может быть равен 100%. Например, если процесс преобразования энергии сжатого воздуха в энергию пули изотермический, то КПД равен 100%.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Какие виды тепловых машин вам известны?
2. Назовите три части любой циклической тепловой машины.
3. Почему даже идеальный тепловой циклический двигатель имеет КПД, меньший 100%?

### *Пример решения задачи*

Какое расстояние может проехать автомобиль, если в его баке находится 40 л бензина? Масса автомобиля равна 3530 кг. Сила сопротивления движению составляет 0,050 силы тяжести, действующей на автомобиль. КПД двигателя равен 0,18. Движение считать равномерным. Удельная теплота сгорания бензина  $q = 4,6 \cdot 10^7$  Дж/кг, плотность бензина  $\rho = 700$  кг/м<sup>3</sup>.

*Решение.* Пройденный путь можно найти из формулы для работы, совершенной двигателем автомобиля:

$$s = \frac{A'}{F}.$$

Работу  $A'$  двигатель автомобиля совершает, используя часть ( $Q'$ ) всего количества теплоты  $Q$ , выделенного при сжигании топлива:

$$\eta = \frac{Q'}{Q},$$

откуда

$$Q' = Q\eta.$$

Количество теплоты, выделившееся при сжигании топлива, равно

$$Q = qm, \text{ где } m = \rho V.$$

Тогда

$$A' = Q' = Q\eta = qm\eta = q\rho V\eta.$$

Сила тяги, развиваемая автомобилем при его равномерном движении, равна силе сопротивления движению  $F$ , которая по условию составляет 0,050 от силы тяжести, действующей на автомобиль:

$$F = 0,05mg.$$

Полученные нами выражения для  $A'$  и  $F$  подставим в формулу для  $s$ :

$$s = \frac{q\rho\eta V}{0,050mg}; \quad s = \frac{4,6 \cdot 10^7 \cdot 0,7 \cdot 10^3 \cdot 0,18 \cdot 0,040}{0,050 \cdot 35,3 \cdot 10^3} = 130\ 000 \text{ (м)}.$$

### Упражнение 8

- Тепловая машина представляет собой большой открытый сосуд с водой, в котором поддерживается температура 100 °C, и большой сосуд с водой, в котором плавают куски льда. Масса сконденсированного за 100 циклов пара равна 5 кг. Какова масса льда, превратившегося при этом в воду? Цикл работы тепловой машины, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, длится 10 с. Найдите механическую мощность этой тепловой машины. Удельная теплота плавления льда 330 Дж/кг, удельная теплота парообразования воды 2,3 Дж/кг.
- В сосуде под поршнем находится гелий под давлением  $p_1 = 104$  Па и температуре  $T_1 = 200$  К. Нагревая сосуд, увеличивают объем газа от  $V_1 = 0,002 \text{ м}^3$  до  $V_2 = 0,006 \text{ м}^3$ , сохраняя давление газа неизменным, после этого газ продолжают нагревать при неизменном объеме, пока его давление не возрастет до  $p_2 = 4 \cdot 10^4$  Па. Рассчитайте максимальную температуру газа в первой и второй частях осуществленного процесса и найдите количество теплоты, подведенное к газу.

## § 16. Тепловой двигатель и второй закон термодинамики

Сконструируем теперь идеальный тепловой двигатель. С точки зрения механики, требования к нему просты: в модели не должно быть трения. С точки зрения второго закона термодинамики, ликвидируя трение, мы освобождаемся от необратимого процесса увеличения энтропии, связанного с трением. Кроме того, в работе такой идеальной модели необходимо ликвидировать контакт тел с разной температурой; таким образом, мы ликвидируем другой необратимый процесс, повышающий энт-

ропиою. Ликвидировав все эти необратимые процессы, мы должны осуществить цикл, в результате которого энтропия останется неизменной и КПД будет максимальным. Каков он? Если бы речь шла не о тепловом двигателе, то ответ был бы прост:  $\eta = 1$ .

Посмотрим, что получится в случае идеального теплового двигателя. Пользуясь современной терминологией, опишем цикл, который был предложен С. Карно.

1. В цилиндре под поршнем, который движется в нем без трения, находится рабочее тело — газ. Рабочее тело имеет температуру  $T_1$  и приводится в контакт с нагревателем, температура которого также  $T_1$ . От окружающей среды цилиндр теплоизолирован. Получая от нагревателя количество теплоты  $Q_1$ , газ изотермически расширяется, энтропия его при этом увеличивается на  $\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$  (рис. 53).

2. Цилиндр изолируется от нагревателя, а газ испытывает адиабатное расширение, при котором его температура понижается до  $T_2$ . При этом  $Q' = 0$  и энтропия неизменна:  $\Delta S = 0$  (рис. 54).

3. В предыдущем процессе температура была снижена до  $T_2 < T_1$ . Теперь можно привести рабочее тело в контакт с холодильником, температура которого равна  $T_2$ . Газ в цилиндре отдаст «холодильнику» количество теплоты  $-Q_2$  при изотермическом сжатии. Это количество теплоты должно быть таково, чтобы энтропия уменьшилась на  $\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2}$  (рис. 55), т. е. ровно на столько, на сколько увеличилась она у рабочего тела при его изотермическом расширении ( $\Delta S_1 = |\Delta S_2| = \Delta S$ ).

4. Осталось увеличить температуру рабочего тела при адиабатном сжатии до  $T_1$  без изменения энтропии, и цикл завершен (рис. 56).

Почему выбрано адиабатное понижение температуры? Ответ прост: оно происходит без изменения энтропии.

Изобразив цикл Карно на диаграмме  $T, S$  (рис. 57), легко найти КПД этого идеального двигателя:

$$\eta_{ид} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 \Delta S_1 - T_2 |\Delta S_2|}{T_1 \Delta S_1} = \frac{T_1 \Delta S - T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1.$$

КПД идеального теплового двигателя меньше единицы!

Могло ли быть иначе? Да, если бы существовал только первый закон термодинамики. Тогда можно было бы считать, что  $Q_2 = 0$ , и

$$\eta_{ид} = \frac{Q_1 - 0}{Q_1} = 1.$$

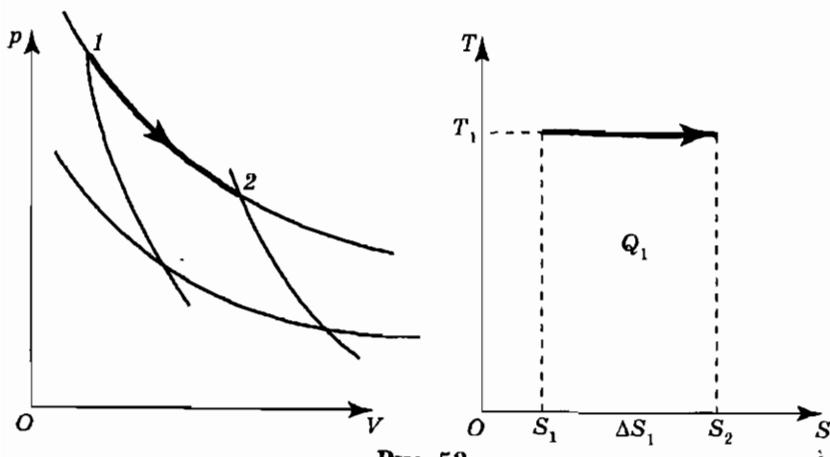


Рис. 53

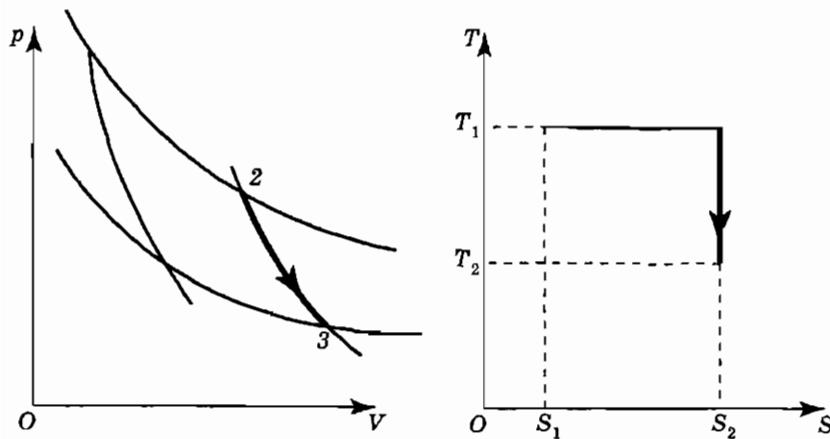
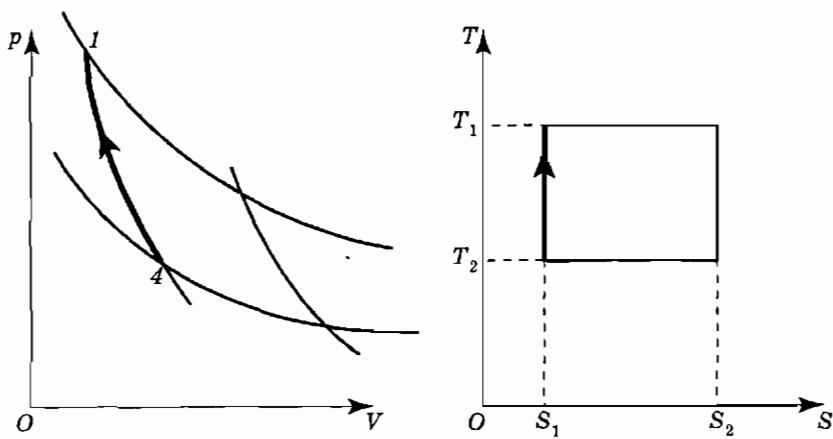
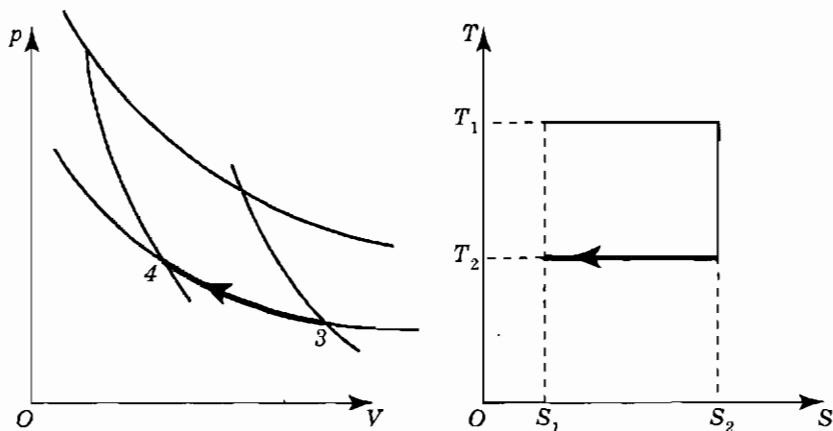


Рис. 54

Сделать  $Q_2 = 0$  нельзя, так как согласно второму закону термодинамики, энтропия рабочего тела в цикле должна оставаться неизменной. Именно поэтому рабочее тело должно отдать «холодильнику» количество теплоты  $Q_2$ , такое, чтобы уменьшение его энтропии было бы равно ее увеличению при изотермическом расширении.

Мы еще раз приходим к формулировке второго закона термодинамики, которую в 1851 г. дал У. Томсон (lord Кельвин): *в циклически действующей тепловой машине невозможен процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в механическую энергию всего количества теп-*



*лоты, полученного от источника энергии — нагревателя.*

Такой двигатель мог бы быть вечным, если в качестве источника энергии использовать практически неисчерпающие запасы внутренней энергии океанов, морей, атмосферы и недр Земли. Однако такой двигатель, названный вечным двигателем второго рода, невозможен.

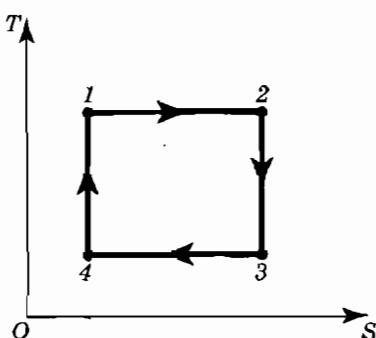


Рис. 57

## **Вопросы для самопроверки**

1. Какова теоретическая модель теплового двигателя?
2. Почему нельзя создать идеальный тепловой двигатель с КПД, равным единице, если использовать в качестве холодильника тело при абсолютном нуле?
3. Как определяется КПД идеального теплового двигателя?
4. Почему у реального двигателя КПД  $\eta_p < \eta_{ид} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ?
5. Противоречит ли создание вечного двигателя второго рода первому закону термодинамики?
6. В чем принципиальное отличие тепловых двигателей от электрических?

## **Пример решения задачи**

Газ, совершающий цикл Карно, за счет полученного от нагревателя количества теплоты, равного 2 кДж, производит работу 300 Дж. Каков КПД этого цикла? Во сколько раз абсолютная температура нагревателя больше абсолютной температуры холодильника?

*Решение.* Коэффициент полезного действия машины равен

$$\eta = \frac{A'}{Q}; \quad \eta = \frac{300}{2000} = 0,15; \quad \eta = 15\%.$$

Отношение абсолютной температуры нагревателя  $T_1$  к абсолютной температуре холодильника  $T_2$  можно найти, используя выражение для КПД машины, работающей по идеальному циклу Карно:

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

Отсюда

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{1 - \eta}; \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{1 - 0,15} = 1,18.$$

## **Упражнение 9**

1. Газ совершает цикл Карно. Абсолютная температура нагревателя в 3 раза больше абсолютной температуры холодильника. Какую часть количества теплоты, получаемого за один цикл от нагревателя, газ отдает холодильнику?

2. Температура нагревателя идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно, равна  $227^{\circ}\text{C}$ , температура холодильника  $127^{\circ}\text{C}$ . Во сколько раз надо увеличить температуру нагревателя, чтобы КПД машины увеличился в 3 раза?
3. Газ, совершающий цикл Карно, 75% от количества теплоты, полученного от нагревателя, отдает холодильнику. Температура холодильника  $273\text{ K}$ . Чему равна температура нагревателя?

## § 17. Холодильная установка

Рассмотрим работу идеальной холодильной установки. Считаем, что в ней осуществляется обратный цикл С. Карно (рис. 58).

Газ изотермически расширяется при температуре  $T_2$  и забирает от менее нагретого тела количество теплоты  $Q_2$  (рис. 59), при этом его энтропия увеличивается на  $\Delta S = \frac{Q_2}{T_2}$ .

Затем газ сжимается адиабатно без изменения энтропии и нагревается до температуры более нагретого тела  $T_1$  (см. рис. 58). При температуре  $T_1$  газ сжимается изотермически и передает более нагретому телу количество теплоты  $Q_1$  (см. рис. 59).

При этом согласно первому закону термодинамики  $Q_1 = Q_2 + A$ , где  $A$  — работа, совершенная двигателем при адиабатном и изотермическом сжатиях. В соответствии со вторым законом термодинамики количество теплоты  $Q_1$ , которое передается более нагретому телу, должно быть таково, чтобы изменение энтропии было равно  $\Delta S$ , т. е.  $Q_1 = T_1 \Delta S$ .

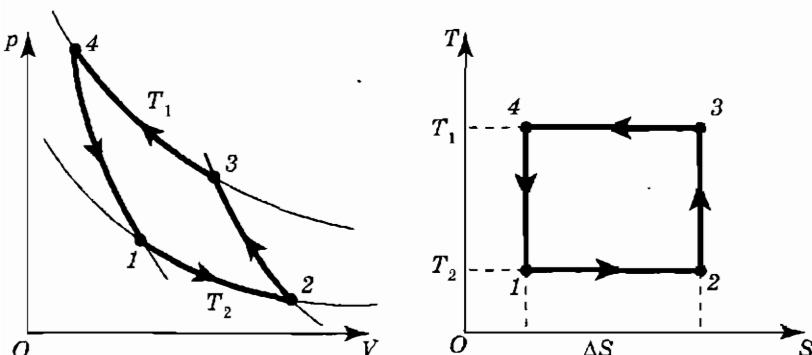


Рис. 58

Затем цикл завершается адиабатным расширением. Таким образом, чтобы забрать от менее нагревого тела количество теплоты  $Q_2$ , необходимо совершить работу  $A$ .

Характеристикой холодильной установки является **холодильный коэффициент**, равный отношению количества теплоты, отнятого от охлаждаемого тела, к работе внешнего двигателя:

$$\epsilon = \frac{Q_2}{A}.$$

$$\text{В идеальной холодильной машине } \epsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S - T_2 \Delta S} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Другая практически важная характеристика холодильной машины — ее хладопроизводительность. **Хладопроизводительностью** называется отношение количества теплоты  $Q_2$ , отнимаемого у охлаждаемых тел, ко времени, в течение которого происходил этот процесс:  $q = \frac{Q_2}{t}$ . В технике хладопроизводительность обычно выражается в джоулях на час.

Познакомимся с работой бытового (компрессионного) холодильника. Компрессионная холодильная машина состоит из компрессора 1, испарителя 2 и конденсатора 3, заполненных хладагентом (рис. 60). В качестве хладагента обычно применяется фреон-12 ( $CF_2Cl_2$ ) — дифтордихлорметан. Он взрывобезопасен, не имеет запаха и обладает низкой температурой кипения ( $-29^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении).

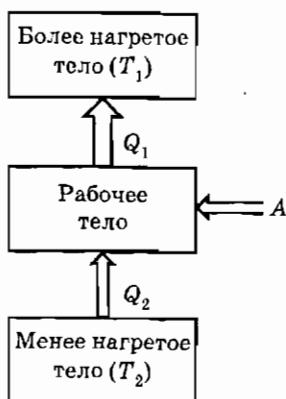


Рис. 59

При работе компрессора, приводимого в действие электродвигателем, происходит отсасывание паров фреона из испарителя 2. Из-за пониженного давления процесс испарения ускоряется. Пары фреона сжимаются компрессором, при этом их температура повышается. В конденсаторе-теплообменнике 3, расположенному на задней стенке холодильника, пары фреона охлаждаются до комнатной температуры, отдавая некоторое количество теплоты окружающей среде, и конденсируются при постоянном давлении  $p_1$ .

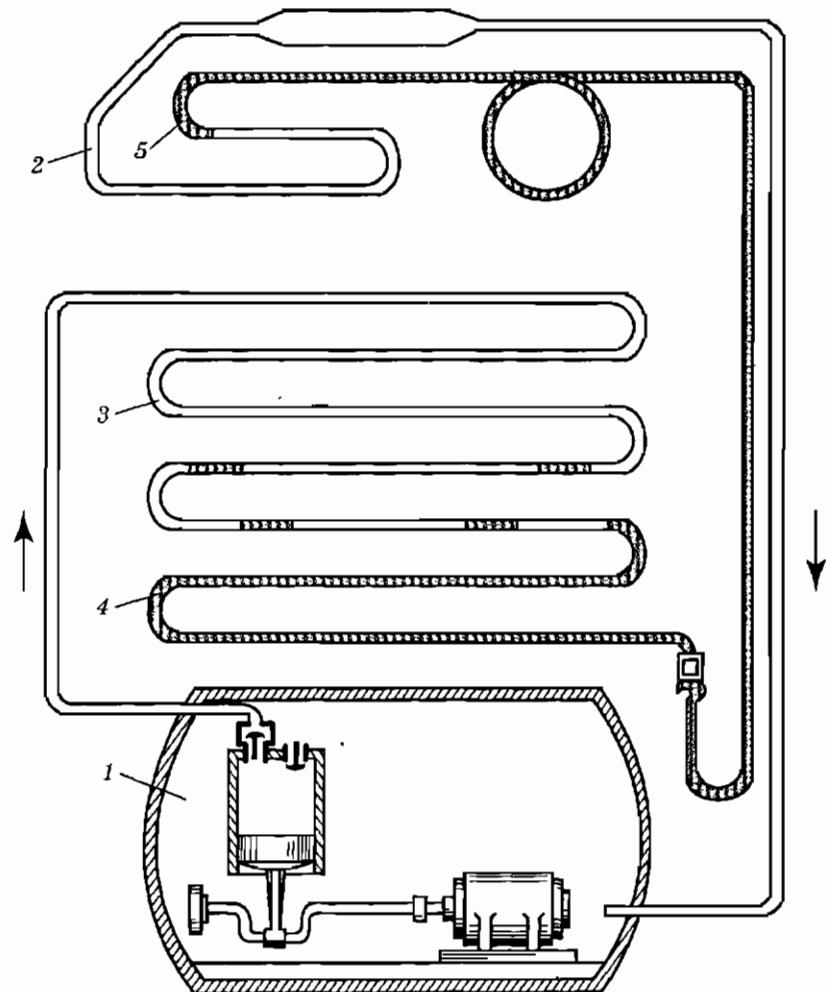


Рис. 60

После прохождения фреона по капиллярным трубкам 4, 5, в испарителе давление снижается от  $p_1$  до  $p_2$ . Жидкий фреон при понижении давления испаряется, его температура и температура стенок испарителя понижаются. Такая циркуляция фреона происходит непрерывно, пока работает компрессор.

В конденсаторе холодильника выделяется количество теплоты  $Q_1 = Q_2 + A$ , где  $A$  — работа, совершенная электродвигателем компрессора,  $Q_2$  — количество теплоты, отнятое у среды, окружающей испаритель.

**Исследование 10 (домашнее). Измерение холодильного коэффициента и хладопроизводительности бытового холодильника.**

**Оборудование:** холодильник компрессионный; полиэтиленовые мешочки; термометр; часы.

**Указания.** Чтобы измерить количество теплоты  $Q_2$ , отнятое у охлаждаемого тела, можно поместить в испаритель холодильника полиэтиленовые мешочки с водой и измерить понижение температуры  $\Delta t$  в испарителе за известный промежуток времени  $t$ :  $Q_2 = c m \Delta t$ .

Работу  $A$ , совершенную электродвигателем, можно найти по его электрической мощности и времени работы.

Поставьте ручку терморегулятора холодильника в положение «выкл.». Налейте в полиэтиленовые мешочки 2–3 кг воды и измерьте ее начальную температуру  $t_1$ . Плотно завяжите мешочки и положите их в испаритель.

Включите холодильник, через 20 мин выключите его и достаньте мешочки с водой из испарителя. Измерьте температуру воды  $t_2$ . Вычислите хладопроизводительность холодильника  $q$ .

По мощности электродвигателя и времени работы определите работу  $A$ , совершенную компрессором холодильника, и вычислите холодильный коэффициент  $\varepsilon$ .

Результаты измерений и расчетов занесите в табл. 9.

Таблица 9

$m$ , кг	$\Delta t$ , °С	$Q_2$ , Дж	$t$ , мин	$N$ , кВт	$A$ , кВт·ч	$A$ , Дж	$q$ , Дж/ч	$\varepsilon$

### Вопросы для самопроверки

- Докажите, что идеальная холодильная установка работает по обратному циклу Карно.
- Как повлияет на работу холодильника замена воздушного охлаждения конденсатора охлаждением проточной водой?
- Можно ли понизить температуру в помещении, открыв дверцу работающего холодильника?
- Как рассчитать холодильный коэффициент?
- Может ли холодильный коэффициент быть больше 1?

## Пример решения задачи

Идеальная холодильная машина, работающая по обратному циклу Карно, отнимает от охлаждаемого тела количество теплоты, равное 2,8 кДж, и передает его более теплому телу. Температура охлаждаемого и теплого тел равны соответственно  $-10^{\circ}\text{C}$  и  $17^{\circ}\text{C}$ . Определите КПД цикла, количество теплоты, переданное теплому телу за один цикл, и холодильный коэффициент машины.

*Решение.* Коэффициент полезного действия цикла

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} ; \quad \eta = \frac{290 - 263}{290} = 0,093 ; \quad \eta = 9,3\%.$$

Так как  $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ , то из равенства

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

можно определить количество теплоты  $Q_1$ , переданное нагревателю за один цикл:

$$Q_1 = \frac{T_1}{T_2} Q_2 ; \quad Q_1 = \frac{290}{263} \cdot 2,8 = 3,1 \text{ (кДж)}.$$

Холодильный коэффициент машины

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A}, \text{ где } A = Q_1 - Q_2, \quad A = 3,1 \text{ кДж} - 2,8 \text{ кДж} = 0,3 \text{ кДж}.$$

$$\varepsilon = \frac{2,8}{0,3} \approx 9,3.$$

## Упражнение 10

1. Тепловую машину,工作的 по циклу Карно с КПД  $\eta = 20\%$ , используют при тех же условиях как холодильную установку. Найдите ее холодильный коэффициент.
2. Холодильник мощностью  $P$  за время  $t$  превратил в лед воду объемом  $V$ , которая первоначально имела температуру  $t$ . Какое количество теплоты выделилось в комнате за это время? Конечная температура льда равна  $t_0 = 0^{\circ}\text{C}$ .
3. Средняя мощность домашнего холодильника 40 Вт. Какое количество теплоты выделится в комнате за сутки, если холодильный коэффициент равен 9?

# **ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

## **Глава 3**

### **§ 18. Статистическая интерпретация второго закона термодинамики**

Статистический метод позволяет объяснить, почему реальные процессы в природе необратимы, почему возрастает энтропия замкнутой системы, в чем состоит статистическая сущность второго закона.

Рассмотрим явления расширения идеального газа в пустоту. Пусть в начальный момент времени все молекулы находятся в левой половине сосуда, закрытой заслонкой (рис. 61, а). Если заслонку убрать, то газ займет весь объем сосуда (рис. 61, б). При этом плотность, давление и температура газа во всех точках сосуда будут одинаковыми (наступит термодинамическое равновесие). Все указанные параметры не будут изменяться, хотя хаотическое движение молекул не прекращается.

Сколько бы времени мы ни наблюдали в дальнейшем за газом, его молекулы *самопроизвольно* не соберутся в одной половине сосуда. Поэтому расширение газа в вакуум является необратимым процессом.

Обратите внимание на важное слово «самопроизвольно». Мы, конечно, можем вернуть газ в левую половину сосуда, сжав его с помощью поршня, но самопроизвольно этот процесс *маловероятен*, особенно, если число молекул велико.

Теперь обратите внимание на слово «маловероятен». Оказывается, все же существует возможность того, что все молекулы окажутся в одной половине сосуда. Для того, чтобы характеризовать поведение частиц в системе,

введем новое понятие — *термодинамическую вероятность*  $W$ . Она равна числу различных способов, которыми может быть реализовано состояние *макроскопической*

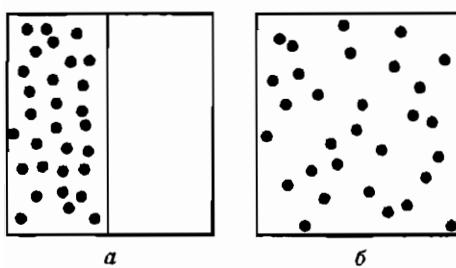


Рис. 61

физической системы (*макросостояние*). Напомним, что в термодинамике состояние физической системы характеризуется определенными значениями плотности, давления, температуры, объема. Перечисленные величины определяют состояние системы в целом, ее макросостояние. Однако при одних и тех же параметрах макросостояния системы частицы системы могут находиться в разных местах ее объема, иметь различные значения энергии и импульса. Каждое такое состояние называют *микросостоянием*.

Дадим более точное определение термодинамической вероятности. *Термодинамическая вероятность  $W$  равна числу микросостояний, реализующих данное макросостояние.* Ясно, что термодинамическая вероятность больше или равна единице:  $W \geq 1$ .

При разработке молекулярно-кинетической теории ученые вынуждены были ввести вероятностные законы. Наиболее значительный вклад внесли Дж. Максвелл и Л. Больцман. В 1872 г. Больцман доказывает свою теорему, связывающую энтропию с вероятностью, и приходит к выводу, что «второе начало термодинамики оказывается вероятностным законом».

Взгляды Больцмана были враждебно встречены всеми физиками. Полное признание его идеи нашли лишь в 1910 г., после создания теории броуновского движения А. Эйнштейном и ее экспериментальной проверки Ж. Перреном (1870–1942).

В математическом виде второй закон термодинамики выражается формулой:  $S = k \ln W$ , где  $S$  — энтропия,  $k$  — постоянная Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К),  $\ln$  — натуральный логарифм (основанием является число  $e$ , равное примерно 2,7),  $W$  — термодинамическая вероятность.

Формула  $S = k \ln W$  высечена на памятнике Больцману на Венском кладбище. Этим подчеркивается ее важность для развития науки XX в. Формулу Больцмана по значимости можно поставить рядом с двумя великими формулами, связанными с именами М. Планка:  $E = h\nu$  и А. Эйнштейна:  $E = mc^2$ .

Мы еще не раз будем возвращаться к формуле Больцмана.

### ЭЙНШТЕЙН Альберт

(1879–1955) – один из основоположников современной физики. Создал специальную (1905 г.) и общую теорию относительности (1916 г.), объяснил законы фотозефекта на основе гипотезы о световых квантках (1905 г.).



В статистической физике развел молекулярно-статистическую теорию броуновского движения (1905 г.) и создал квантовую статистику частиц с целым спином, так называемую статистику Бозе–Эйнштейна (1924 г.).

Термодинамическая вероятность отличается от вероятности состояния термодинамической системы, которая всегда меньше или равна единице.

Микросостояния непрерывно изменяются, сменяя друг друга. Время пребывания в определенном макросостоянии пропорционально числу микросостояний  $W$ , которые реализуют данное состояние. Обозначив полное число микросостояний системы через  $W_0$ , можем записать выражение для расчета вероятности макросостояния:  $\frac{W}{W_0}$ .

Вероятность макросостояния, характеризующая относительную частоту появления данного события, равна отношению числа микросостояний, реализующих макросостояние, к полному числу возможных микросостояний.

Чем больше термодинамическая вероятность  $W$ , тем больше вероятность данного макросостояния и тем большее время система будет находиться в данном состоянии.

Для равновесного состояния системы термодинамическая вероятность имеет максимальное значение. В таком состоянии система может находиться очень долго.

*Переход от маловероятных состояний к состояниям более вероятным определяет эволюцию системы и объясняет необратимость макроскопических процессов, несмотря на то, что законы, определяющие движение отдельных частиц, обратимы.*

Рассмотрим пример, наглядно показывающий, как увеличение числа частиц в системе приводит к необратимости процессов, несмотря на обратимость законов движения частиц.

Пусть мы имеем в сосуде всего две молекулы. Предположим, что в начальный момент обе молекулы находятся в левой части сосуда. Возможно всего 4 способа распределения молекул между половинками сосуда (рис. 62). Из рисунка видно, что существует один способ размещения двух молекул в левой части сосуда ( $W = 1$ ). В этом случае вероятность данного состояния равна:  $\frac{W}{W_0} = \frac{1}{4}$ .

Для трех молекул число возможных способов распределения молекул между половинками сосуда равно 8 (рис. 63). Однако существует только один способ размещения трех молекул в левой части сосуда ( $W = 1$ ), но так как  $W_0 = 8$ , то вероятность данного события равна  $\frac{1}{8}$ .

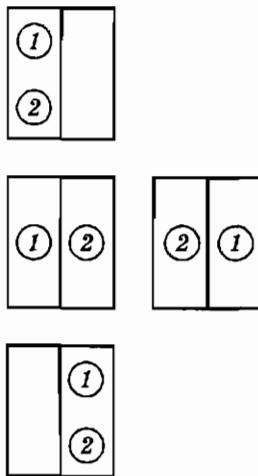


Рис. 62

Для четырех молекул число возможных способов распределения молекул между половинками сосуда равно 16 (рис. 64). И опять существует только один способ размещения четырех молекул в левой части сосуда. В данном случае вероятность этого события равна  $\frac{1}{16}$ .

Так как  $4 = 2^2$ ,  $8 = 2^3$ ,  $16 = 2^4$ , то можно сделать вывод, что для  $n$  молекул вероятность того, что все молекулы окажутся в левой части сосуда, равна:  $\frac{1}{2^n}$ .

В реальном случае в газе число молекул очень велико (в одном моле любого газа содержится  $6 \cdot 10^{23}$  молекул), поэтому вероятность того, что все молекулы окажутся в одной половине сосуда, равна  $\frac{1}{2^{6 \cdot 10^{23}}}$ . Это значение

настолько близко к нулю, что ситуация, когда все молекулы одного моля газа окажутся в левой (или правой) части сосуда, никогда не реализуется.

На практике оказывается, что газ равномерно распределяется по всему сосуду, так как термодинамическая вероятность  $W$  равномерного распределения молекул максимальна.

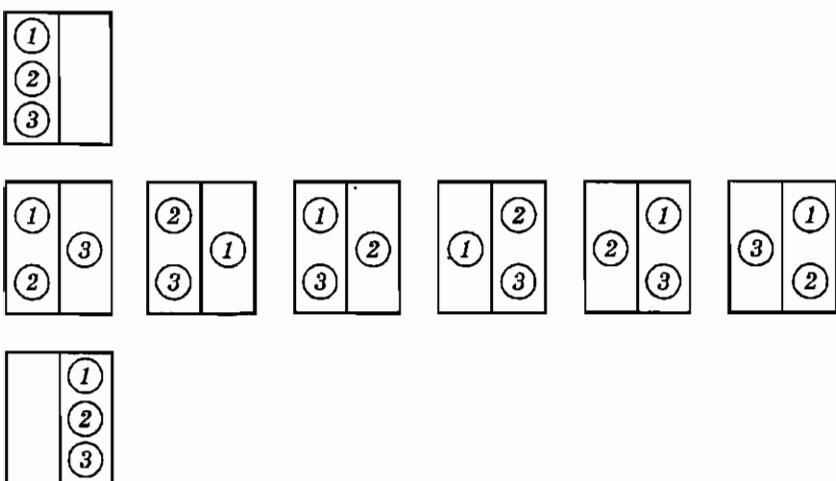


Рис. 63

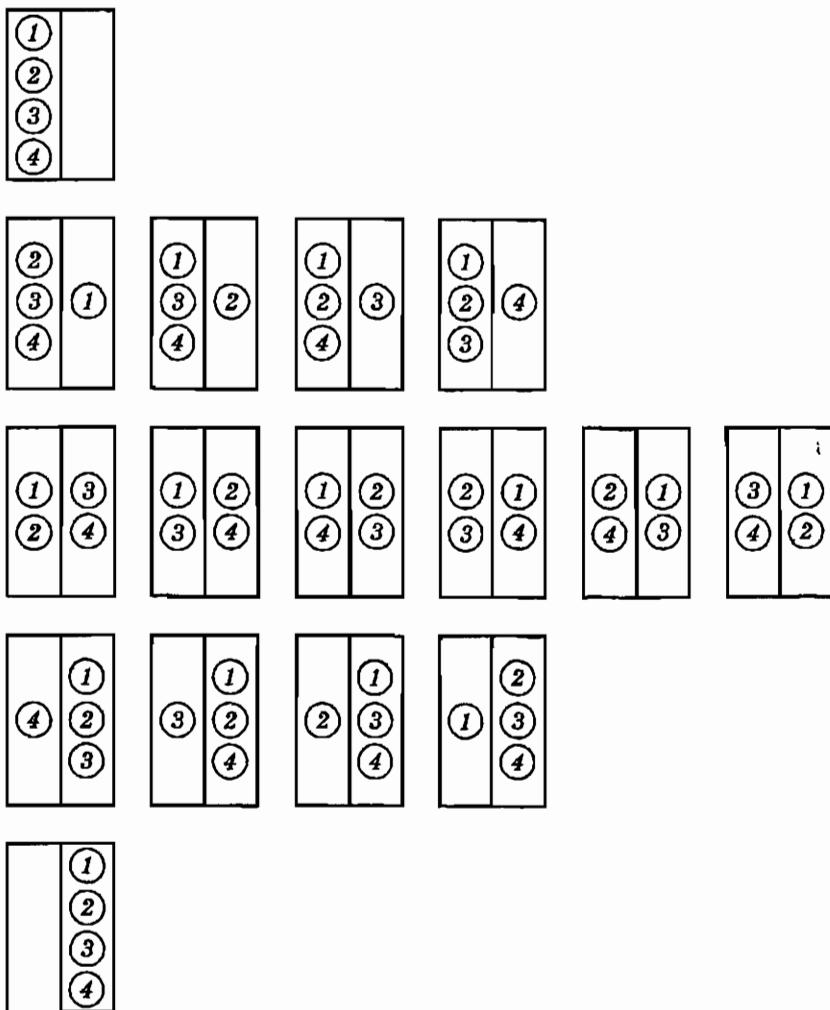


Рис. 64

Первый закон термодинамики не запрещает такого явления, когда вода в чайнике, стоящем на столе, нагревается за счет охлаждения воздуха в комнате. Но этот процесс настолько маловероятен, что никогда не наблюдается.

Понятие «термодинамическая вероятность» помогает нам уяснить смысл второго закона термодинамики. Дело в том, что второй закон термодинамики имеет вероятностный характер. В отличие от закона сохранения энергии, который может быть

применен к отдельным молекулам, атомам, электронам, ионам и другим частицам, второй закон термодинамики применим лишь к системам, состоящим из очень большого числа частиц.

Проанализируем формулу  $S = k \ln W$ , которая в математическом виде выражает суть второго закона термодинамики. Из этой формулы видно, что энтропия  $S$  определяется только термодинамической вероятностью  $W$ . Возрастание энтропии при необратимых процессах есть следствие перехода от менее вероятных состояний к более вероятным. Ясно, что наиболее вероятное состояние — это состояние термодинамического равновесия.

Состояние макросистемы, которое реализуется малым числом микросостояний ( $W$  мало), называется упорядоченным. Состояние, осуществляющее большим числом микросостояний ( $W$  очень велико), называется беспорядком, хаосом. Следовательно, равновесное состояние соответствует хаосу в макросистеме, т. е. наиболее неупорядоченному состоянию — состоянию с максимальной энтропией  $S$ .

Итак, энтропия является мерой неупорядоченности системы, а необратимость процессов можно трактовать как самоизвольный переход системы от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному, образно говоря, «от порядка к хаосу».

Приведем примеры, иллюстрирующие полученный вывод:

- механическое движение упорядочено, а, следовательно, ему соответствует небольшое число микросостояний по сравнению с беспорядочным тепловым движением. Поэтому механическая энергия самопроизвольно превращается во внутреннюю энергию;
- любой вид энергии при ее всевозможных превращениях в конечном счете переходит в энергию теплового движения, связанного с беспорядочным хаотическим движением частиц, так как любой другой вид энергии является мерой более упорядоченных движений. Например, энергия электрического тока связана с более упорядоченным движением заряженных частиц по сравнению с тепловым, хаотическим движением;
- теплообмен самопроизвольно происходит от горячего тела к холодному до установления состояния теплового равновесия, так как этому состоянию соответствует максимальное число микросостояний.

Именно эту сторону понятия энтропии подчеркнул немецкий физик и математик А. Зоммерфельд, назвав энтропию царицей мира, которая предписывает всем процессам направление их

протекания, а энергия выполняет лишь роль бухгалтера (пусть даже главного и великого), приводящего в равновесие дебет и кредит.

Хорошую иллюстрацию «взаимоотношения» энергии и энтропии привел немецкий физик Р. Эмден в небольшой заметке, опубликованной в английском журнале «Nature» в 1938 г. и названной так: «Почему мы топим печь зимой?»

«Неспециалист, — пишет Р. Эмден, — ответит: чтобы сделать комнату теплее; “знаток” термодинамики, возможно, ответит таким образом: чтобы подвести недостающую энергию. В таком случае правым окажется профан, а не “знаток”».

Действительно, изменение внутренней энергии воздуха в комнате  $\Delta U = \Delta \left( \frac{5mRT}{2M} \right) = \frac{5R}{2M} (m_2 T_2 - m_1 T_1)$ , т. е., когда мы топим печь, то не только увеличивается температура воздуха в комнате, но и уменьшается масса воздуха, так как, расширившись от нагревания, часть воздуха выйдет из комнаты.

Используя уравнение Менделеева—Клапейрона для двух состояний воздуха в комнате до и после нагревания, получим:  $pV = \frac{m_1 RT_1}{M}$  и  $pV = \frac{m_2 RT_2}{M}$ .

Из этих выражений следует, что  $m_1 T_1 = m_2 T_2$  а значит  $\Delta U = 0$ , т. е. внутренняя энергия воздуха в комнате не изменится. (Приведенный расчет верен для идеального газа, но воздух в комнате близок к идеальному газу.)

«Почему же мы все-таки топим?» — продолжает Эмден в своей статье. «По той же самой причине, по которой жизнь на Земле была бы невозможной без солнечного излучения. При этом дело заключается не в падающей энергии. Последняя будет снова переизлучена вплоть до пренебрежимо малой доли, подобно тому, как человек не меняет своего веса, несмотря на принятие пищи. Условия нашего существования требуют известной температуры, и, чтобы ее поддерживать, используется не увеличение энергии, а понижение энтропии». Следовательно, отапливая квартиру, мы понижаем энтропию, а она, в свою очередь, самопроизвольно повышается в процессе нашей жизнедеятельности.

#### Исследование 11. Изучение самопроизвольного перехода из упорядоченного состояния к беспорядочному.

**Оборудование:** небольшая бутылка; прозрачная трубка из пластика; набор светлых и темных шариков (по 6 штук каж-



Рис. 65

дого цвета) одинакового размера (диаметр шариков должен быть чуть меньше диаметра трубки); подставка; две пробки (одна пробка приклеена к подставке).

**Указания.** Наденьте трубку на пробку, приклеенную к подставке. Опустите в трубку сначала 6 темных шариков, затем 6 светлых. Закройте трубку второй пробкой (рис. 65). Зафиксируйте это положение шариков в табл. 10.

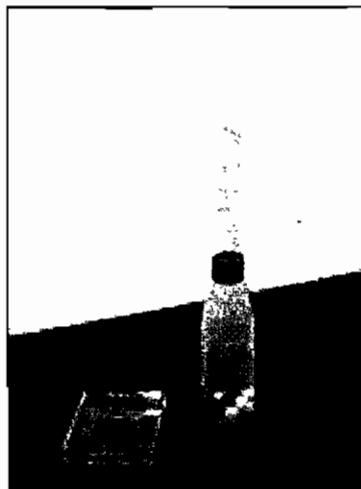
Снимите верхнюю пробку и наденьте на трубку бутылку. Пе-реверните трубку вместе с бу-

тылкой на  $180^\circ$ , чтобы все шарики высыпались в бутылку (рис. 66, а).

Закройте верхний конец трубки пробкой с подставкой и сно-ва переверните трубку с бутылкой (рис. 66, б). Внесите в табли-цу результаты опыта.

Повторите подобные действия 20–30 раз, фиксируя полу-ченные результаты в последующих столбцах таблицы.

Зарисуйте окончательное расположение шариков в трубке. Сделайте выводы по результа-там проведенного исследования.



а



б

Рис. 66

Таблица 10

№ шарика	Последовательность расположения темных и светлых шариков в каждом опыте							
1	T							
2	T							
3	T							
4	T							
5	T							
6	T							
7	C							
8	C							
9	C							
10	C							
11	C							
12	C							

**Исследование 12 (домашнее).** Изучение самопроизвольного перехода из упорядоченного состояния к беспорядочному.

**Оборудование:** коробок со спичками.

**Указания.** Возьмите новый коробок спичек, пересчитайте их, убедитесь, что все спички сложены упорядоченно — серными головками в одну сторону.

Поднимите коробок со спичками на высоту 20–25 см и переверните его так, чтобы все спички высыпались на горизонтальную поверхность стола.

Подсчитайте число спичек, которые изменили свою ориентацию относительно оси  $OX$ , по которой были ориентированы спички до опыта (имеются в виду проекции спичек на эту ось).

Уложите спички в коробок, сохраняя полученное соотношение между спичками, направленными в разные стороны, и снова повторите опыт.

Продолжайте данный эксперимент, записывая результаты опыта в табл. 11

Таблица 11

Число спичек, ориентированных по оси $OX$	50							
Число спичек, ориентированных против оси $OX$	0							

Сделайте выводы по результатам проведенного эксперимента.  
Ответьте на вопросы:

- 1) Какое соотношение между числом спичек, ориентированных в разные стороны, получилось у вас после 5, 10, 15 бросков коробка со спичками?
- 2) Какая существует связь между результатом этого опыта и вторым законом термодинамики?
- 3) Какая существует связь между вероятностным поведением спичек и степенью порядка (или беспорядка) в данном опыте?

### **Вопросы для самопроверки**

1. В чем смысл понятия необратимости? Приведите примеры обратимых и необратимых процессов.
2. В чем смысл понятия «термодинамическая вероятность»? Проиллюстрируйте свой ответ на примерах.
3. Почему все реальные тепловые процессы необратимы?
4. Как можно определить понятия порядка и хаоса?
5. Какой вид движения наиболее «беспорядочен»?
6. Как связано понятие энтропии с хаосом?

## **§ 19. Третий закон термодинамики**

Экспериментальное изучение свойств вещества при сверхнизких температурах, близких к абсолютному нулю ( $-273,16^{\circ}\text{C}$ ), привели к установлению третьего закона термодинамики, который можно сформулировать так: *невозможен процесс, в результате которого тело могло бы быть охлаждено до абсолютного нуля температуры*.

При охлаждении газа до жидкого, а затем и твердого состояния порядок в расположении частиц вещества растет, а, следовательно, энтропия уменьшается. С приближением значения абсолютной температуры  $T$  к нулю можно предположить, что энтропия  $S$  будет также стремиться к нулю.

Важно определить, до какого предела происходит уменьшение энтропии. Дело в том, что энтропия так же, как и энергия, определена с точностью до некоторой постоянной  $S_0$ . Поскольку обычно имеют дело с разностью энтропий (как и с разностью потенциальных энергий), то сама эта неопределенность несущественна. Однако при изучении химических реакций, наряду с такими функциями состояния как температура  $T$ , внутренняя

энергия  $U$ , энтропия  $S$  — важную роль играет свободная энергия  $\Psi = U - TS$ . Поскольку в выражение для свободной энергии входит энтропия  $S$ , а не ее изменение  $\Delta S$ , необходимо определить значение постоянной  $S_0$ .

Эта задача была решена немецким физиком и химиком В. Нернштром (1864–1941), который в 1906 г. сформулировал свою «тепловую» теорему: *при абсолютном нуле температуры энтропия принимает значение  $S_0$ , не зависящее от давления, агрегатного состояния и других характеристик вещества. Эту величину можно положить равной нулю.*

Теорема Нернштрома не следует из первого и второго законов термодинамики, поэтому ее можно рассматривать как новый — третий — закон (начало) термодинамики. В отличие от нулевого, первого и второго законов термодинамики, каждый из которых вводит функцию состояния ( $T, U, S$ ), третий закон не вводит новой функции состояния, однако именно он делает введенные функции состояния численно определенными и практически полезными.

Теоремой Нернштрома был подведен итог классической равновесной термодинамике. Дальнейшее развитие термодинамики связано с созданием теории описания неравновесных процессов.

В заключение остановимся на так называемой «тепловой смерти» Вселенной.

Второй закон термодинамики утверждает, что во всех реальных процессах энтропия возрастает до наступления термодинамического равновесия. Из этого в середине XIX в. ряд ученых сделали вывод об «энтропийном» конце света — «тепловой смерти» Вселенной.

Этот термин означает следующее: со временем все виды энергии самопроизвольно преобразуются в энергию теплового движения. В результате необратимых процессов существующие во Вселенной перепады температур рано или поздно исчезнут, и установится некоторая средняя температура.

При этом, в соответствии с законом сохранения энергии, полная энергия Вселенной, конечно, не изменится. Но исчезнет свободная энергия, за счет которой может совершаться работа, остановятся все машины, прекратится жизнь.

Такие мрачные прогнозы основаны на предположении, что второй закон термодинамики применим к Вселенной, однако Вселенная не является изолированной термодинамической системой конечных размеров, для которой этот закон был установ-

лен. Кроме того, тела Вселенной движутся не хаотично, а каждое — в соответствии с законами динамики.

Для микросистем понятие энтропии, равно как и понятия температуры и давления, становятся бессмысленными.

Подводя итоги, отметим некоторую асимметричность первого и второго законов термодинамики.

Первый закон утверждает сохранение энергии в теплоизолированных системах, второй закон устанавливает тенденцию превращения всех видов энергии в энергию хаотического теплового движения.

Первый закон запрещает создание вечного двигателя первого рода, совершающего работу без затраты энергии, второй закон запрещает создание вечного двигателя второго рода — тепловой машины периодического действия, которая бы превращала в полезную механическую энергию все подводимое к ней количество теплоты.

Однако существует и глубокая взаимосвязь этих законов.

Об этом свидетельствует формула  $\Psi = U - TS$ , в которую входят такие физические величины, как энтропия  $S$ , внутренняя энергия  $U$  и свободная энергия  $\Psi$ .

### **Вопросы для самопроверки**

1. Как изменяется порядок в расположении частиц при приближении температуры к абсолютному нулю?
2. Как изменяется энтропия при приближении температуры к абсолютному нулю?
3. Как формулируется третий закон термодинамики?
4. Как формулируется тепловая теорема Нернста?
5. Почему говорят о «тепловой смерти» Вселенной?
6. Почему «тепловая смерть» не грозит Вселенной?
7. Можно ли говорить об энтропии микросистемы?
8. В чем асимметрия первого и второго законов термодинамики?
9. В чем заключается глубокая взаимосвязь первого и второго законов термодинамики?

## § 20. Самоорганизация открытых систем

Неравновесная термодинамика — общая теория макроскопического описания неравновесных процессов. Классическая (равновесная) термодинамика дает количественное описание равновесных (обратимых) процессов. Для неравновесных процессов она устанавливает лишь неравенства, которые указывают на возможное направление этих процессов.

Основная задача неравновесной термодинамики — качественное изучение неравновесных процессов для состояний, не сильно отличающихся от равновесных.

Главная заслуга неравновесной термодинамики состоит в установлении того факта, что общим свойством открытых систем является их самоорганизация. Именно самоорганизация в открытых системах выступает как противодействие второму закону термодинамики, предсказывающему дезорганизацию и разрушение первоначально заданной структуры в изолированной системе. Это положение послужило отправной точкой для идей, выдвинутых лауреатом Нобелевской премии И. Пригожиным.

Австрийский физик Э. Шредингер (1887–1961) в своей книге «Что такое жизнь с точки зрения физики» отмечает, что живой организм поддерживается непрерывным обменом с окружающей средой — едой, питьем, дыханием и т. д.

Но сам по себе обмен ничего не дает. Атомы кислорода, азота и другие не изменяются в процессе такого обмена. Содержание энергии также не изменяется (замена одного джоуля другим ничего не меняет). Как было отмечено ранее, практически вся полученная энергия переизлучается живым организмом.

Все, что происходит в природе, ведет к увеличению энтропии. Это относится и к живым системам. При достижении максимальной энтропии наступает смерть.

Отсюда Шредингер делает вывод: неравновесное состояние живых систем поддерживается вследствие понижения энтропии за счет окружающей среды. Следовательно, назначение обмена веществ — понижение энтропии.

Повышение энтропии ведет к беспорядку, хаосу; понижение ее, наоборот, ведет к повышению упорядоченности организма.

Существует два механизма понижения энтропии.

1. Создание высшего порядка из порядка низшего уровня. Так, для растений мощным фактором понижения энтропии яв-

ляется солнечный свет, с помощью которого в хлорофилле происходит фотосинтез — повышение упорядоченности деградированных веществ. Это единственный на Земле естественный самопроизвольный процесс, в котором энтропия уменьшается (конечно, за счет затраты «даровой» солнечной энергии).

Механизм поддержания упорядоченности в живых системах пока неясен. Поисками этих закономерностей заняты в настоящее время физики и химики, биологи, биофизики, биохимики и даже биомеханики.

Возможно, скоро для оценки качества пищи потребуются не только ее свойства, вызывающие вкусовые ощущения, но также ее способность понижать энтропию.

**2. Создание порядка из хаоса, самоорганизация процессов.** Изучением процессов самоорганизации в системах любой природы занимается новая научная дисциплина — синергетика.

Синергетика — это направление в науке, в котором изучаются процессы перехода от хаоса к порядку и обратно в открытых нелинейных системах<sup>1</sup> и системах, далеких от теплового равновесия. Синергетика занимается такими открытыми неравновесными системами, как атмосфера Земли, турбулентные явления, процесс горения, явления в полупроводниках и плазме и т. д.

Синергетика имеет много общего с термодинамикой неравновесных процессов, занимающейся самоорганизацией в открытых системах. Только термодинамика ограничивается в основном физико-химическими процессами, а синергетика охватывает значительно более широкий круг дисциплин (начиная от физики, химии и биологии и заканчивая лингвистикой и социологией), используя строгие и не очень строгие аналогии. Учитывая общность законов термодинамики, следует ожидать, что именно аппарат неравновесной термодинамики станет основой синергетики.

Типичным примером неравновесной системы являются потоки газа, в которых его плотность, скорость и температура изменяются от точки к точке.

<sup>1</sup> Нелинейные системы — системы, свойства которых зависят от происходящих в них процессов. Такие системы описываются нелинейными уравнениями. Нелинейными являются механические системы, в которых модуль упругости зависит от деформации, или коэффициент трения между поверхностями тел зависит от относительной скорости этих тел. При этом нарушаются законы трения, закон Гука. В электродинамике нарушается закон Ома (сила тока линейно не зависит от напряжения), в оптике — закон преломления (нарушается линейная зависимость синуса угла преломления от синуса угла падения) и др.

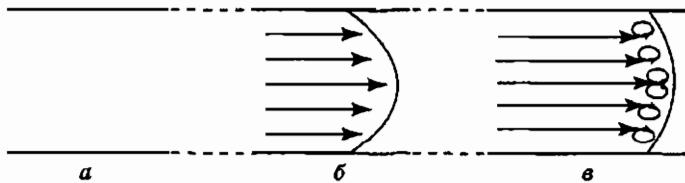


Рис. 67

Существуют факторы, вызывающие перепады температуры, плотности и т. д. — эти факторы приводят к неравновесному состоянию. С другой стороны, эти перепады приводят к переносу массы, импульса и энергии, вследствие чего система приближается к равновесию.

Если возмущающие равновесие факторы менее интенсивны, чем процессы, ведущие к равновесию, то можно говорить о локальном равновесии — равновесии в малом объеме.

Идея о локальном термодинамическом равновесии, впервые высказанная И. Пригожиным, оказалась очень продуктивной, так как позволяла и в неравновесной термодинамике использовать функцию состояния — энтропию.

Приведем несколько примеров самоорганизации открытых систем вдали от равновесия.

**Переход ламинарного течения в турбулентное.** При термодинамическом равновесии скорость течения воды равна нулю (рис. 67, а). При создании перепада давлений равновесие нарушается и вода начинает перемещаться в сторону меньшего давления. До некоторой критической скорости  $v_c$  течение воды будет ламинарным, при котором перемещение частиц воды происходит параллельно направлению течения потока (рис. 67, б). Когда скорость увеличится до некоторого порогового значения, поток воды становится вихревым (рис. 67, в), турбулентным (от лат. слова *turbulentus* — бурный, беспорядочный).

Механизм образования вихревого, турбулентного потока разработал Л. Ландау. В ламинарном потоке вследствие флуктуаций<sup>1</sup> всегда существуют малые возмущения, которые при малых скоростях затухают. Однако при достижении критических значений скоростей они перестают затухать, система теряет устойчивость и переходит в другой режим, который является периодическим. Затем при дальнейшем увеличении скорости этот режим также становится неустойчивым, и возникает новый колебательный режим.

<sup>1</sup> Флуктуации (от лат. слова *fluctuation* — колебания) — случайные отклонения физических величин от их средних значений.

Таким образом, мы видим, что в данном примере из менее устойчивой структуры каждый раз формируется сложная структура потока воды.

**Ячейки Бенара.** Если поставить сосуд с вязкой жидкостью на мощный нагреватель, то образуется перепад температур (рис. 68). Часть жидкости, находящаяся ближе к нагревателю, вследствие теплового расширения будет иметь меньшую плотность, чем выше расположенные слои жидкости. Поэтому такая система оказывается неустойчивой и слои жидкости стремятся поменяться местами. Но из-за вязкости при небольших перепадах температур перемешивание слоев не возникает и энергия передается только путем теплопроводности.

Однако при достижении некоторого критического значения температуры появляется конвекционный поток, обладающий характерной структурой в виде шестиугольных ячеек (рис. 69, а, вид сверху), внутри которых жидкость поднимается вверх, а по краям опускается вниз. (На рис. 69, б изображена отдельная ячейка. В затемненном ядре ячейки жидкость движется вверх.) Этот эффект был впервые обнаружен Бенаром, а шестиугольные ячейки получили название ячеек Бенара.

Принципиально важно отметить следующий факт. Характерные размеры ячейки Бенара имеют порядок  $10^{-1}$  см, в то время как характерный масштаб межмолекулярных сил  $10^{-8}$  см. Другими словами, каждая ячейка Бенара содержит  $10^{21}$  молекул. Это означает, что огромное число молекул может демонстрировать такое согласованное (когерентное) поведение, несмотря на случайное, хаотическое поведение каждой молекулы.

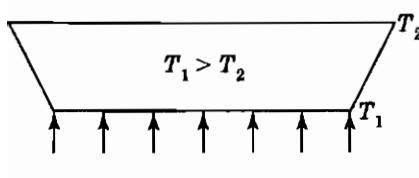


Рис. 68

**ЛАНДАУ Лев Давыдович** (1908–1968) – советский физик-теоретик. Основные разделы физики, в которые Л. Д. Ландау внес заметный вклад: квантовая механика, физика твердого тела, теория фазовых переходов второго рода, теория сверхтекущей жидкости, гидродинамика и физическая кинетика, квантовая теория поля, физика элементарных частиц и физика плазмы.

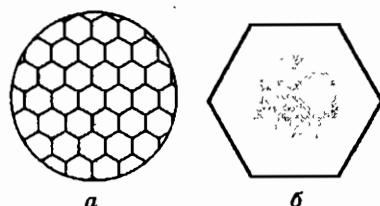


Рис. 69

Важность этого эксперимента заключается и в том, что, несмотря на его идеальную воспроизводимость (при той же критической температуре в данном опыте всегда возникают конвекционные потоки), вещества структурируются в ячейки Бенара с попеременно право- и левовращательным движением. Этот факт предсказуем (детерминирован). Однако предсказать направление вращения в каждой ячейке невозможно — это дело случая!

В этом проявляется «сотрудничество» между случайностью и определенностью.

При изучении оптики в основной школе вы встречались с дуализмом (двойственностью) волновых и квантовых свойств света. Корпускулярно-волновой дуализм характерен и для вещества (более детально с этим мы познакомимся чуть позже). Но такой дуализм наблюдается лишь при квантово-механическом описании только микроскопических явлений.

В данном случае мы видим, что вдали от равновесия при одних и тех же параметрах макроскопической системы возможно несколько различных решений. И только случай определяет, какое из этих решений будет реализовано.

Аналогичный дуализм макроскопических явлений известен со времен Ч. Дарвина в биологии: «мутация — естественный отбор».

Вернемся к рис. 69. Обратим внимание на замечательный факт. По сравнению с начальным состоянием конвекционные ячейки являются более высокоорганизованной структурой, т. е. энтропия понижается! Это можно показать и аналитически<sup>1</sup>.

Ячейки Бенара являются упрощенной моделью самоорганизующейся биосфера, воспроизводя условия, необходимые для существования жизни на Земле. Земля получает энергию от Солнца, перерабатывает ее, что сопровождается ростом энтропии, и выбрасывает энергию в космическое пространство вместе с наработанной энтропией. Именно этот процесс обеспечивает жизнедеятельность на Земле. Э. Шредингер охарактеризовал подобную ситуацию как «добычание упорядоченности из окружающей среды».

Итак, для существования жизни надо понижать энтропию окружающей среды. Безусловно, суммарная энтропия изолиро-

<sup>1</sup>  $\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$ . Поскольку происходит только теплообмен, то  $Q_1 = Q_2$ . Так как  $T_1 > T_2$ , то  $\Delta S < 0$ .

ванной системы будет возрастать (более того, еще быстрее, чем без живых организмов, интенсивно генерирующих энтропию).

Совместимость второго закона термодинамики со способностью к самоорганизации — крупнейшее достижение неравновесной термодинамики, которая, по выражению И. Пригожина, «легализировала жизнь».

Вблизи термодинамического равновесия действует больцмановский принцип хаотизации, вероятность образования кооперативных процессов близка к нулю. Однако вдали от равновесия возможна самоорганизация — формирование структуры более сложной, чем первоначальная. При этом происходит понижение симметрии. Пустота обладает симметрией высшей степени (пространство однородно и изотропно: все точки и направления эквивалентны). Появление какой-либо структуры понижает уровень симметрии. Ячейки Бенара выделяют особые направления. Французский физик П. Кюри сказал по этому поводу так: «Диссимметрия творит явление». Другие крылатые фразы по этому же поводу приписывают И. Пригожину: «Хаос порождает порядок» и «Порядок есть нарушение симметрии».

Приведем еще несколько примеров понижения симметрии в связи с формированием более сложных структур:

- рост твердых тел из расплавов;
- кристаллизация веществ из пересыщенных растворов с образованием дендритов (кристаллов ветвистых, древовидных форм);
- образование снежинок из капель воды;
- образование и распространение дефектов в кристаллах.

Заметим, что во всех рассмотренных примерах масштабы получившихся структур на много порядков превосходят размеры молекул. Именно этим данные процессы отличаются от простых фазовых переходов, например, перехода из жидкой в твердую фазу. Изотропная жидкость превращается при этом в анизотропный кристалл, но эта структура характеризуется определенной микроскопической длиной, равной периоду кристаллической решетки. Кроме того, упорядоченность, обусловленная фазовым переходом, не зависит от времени.

К простым фазовым переходам можно отнести также потерю железом магнитных свойств при повышении температуры выше 1044 °C (точки Кюри), несмотря на то, что железо из анизотропного состояния переходит в изотропное.

Переходные явления, описанные нами в этом параграфе, происходят в макроскопических системах, размеры которых срав-

нимы с характерными размерами рассматриваемых физических, химических или биологических систем. При этом в результате таких переходов могут возникать явления, зависящие от времени. Поэтому следует отличать простые равновесные фазовые переходы от неравновесных фазовых переходов, которые являются предметом нашего рассмотрения.

### Исследование 13. Наблюдение за ростом кристаллов.

**Оборудование:** микроскоп школьный; предметные стекла; насыщенные растворы хлорида натрия, хлорида аммония, гипосульфата; палочки.

**Указания.** Приготовьте насыщенные растворы указанных веществ. Поместите на столик микроскопа предметное стекло и добейтесь яркого и четкого изображения его верхней поверхности. Выньте предметное стекло и нанесите на него с помощью палочки каплю одного из имеющихся насыщенных растворов и распределите каплю по стеклу. Поместите предметное стекло с каплей под объектив так, чтобы в поле зрения был виден край капли (на краю раствор быстрее становится пересыщенным и именно там начинается процесс кристаллизации). Пронаблюдайте процесс зарождения и роста кристаллов, зарисуйте их вид. Пронаблюдайте аналогичные процессы с другими кристаллами. Обратите особое внимание на случай образования дендритов. (Почему они образуются?)

### *Вопросы для самопроверки*

1. Какое свойство является общим для всех открытых систем?
2. Приведите примеры самоорганизации открытых систем из области физики.
3. Что такое ячейка Бенара?
4. Как связан эксперимент с образованием ячеек Бенара с предсказуемостью и в то же время с непредсказуемостью процессов?
5. Каково соотношение между случайностью и определенностью? Подкрепите ваш ответ примерами.
6. Приведите примеры процессов, приводящих к понижению энтропии.
7. Почему ячейки Бенара мы можем считать моделью самоорганизующейся биосферы?
8. Как связан второй закон термодинамики со способностью к самоорганизации открытых систем?

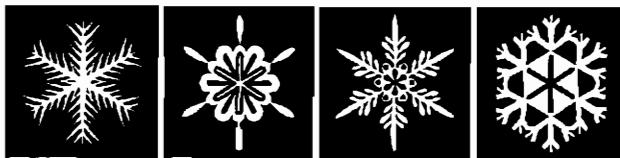


Рис. 70

9. Как связано изменение энтропии с симметрией?
10. Как можно истолковать смысл выражения И. Пригожина: «Порядок есть нарушение симметрии»?
11. Приведите примеры понижения энтропии в связи с формированием более сложных структур.
12. Почему снежинки (рис. 70) могут иметь столько разнообразных форм?
13. Чем отличаются простые фазовые переходы от неравновесных фазовых переходов?
14. Как можно истолковать смысл выражения И. Пригожина: «Хаос порождает порядок»?

## § 21. Периодические процессы в неравновесных системах. Бифуркация и аттракторы

В рассмотренных нами примерах мы отмечали возникновение периодических режимов при потере системой устойчивости, т. е. вдали от положения равновесия. Еще более яркие примеры можно привести из области химии и биологии.

**Химические часы.** Б. П. Белоусов и А. М. Жаботинский обнаружили химическую реакцию, в ходе которой раствор периодически менял свою окраску с голубой на красную, причем изменение окраски можно было наблюдать невооруженным глазом.

Реагенты, участвующие в реакции Белоусова—Жаботинского (БЖ), вполне доступные: сульфат церия, малоновая кислота и бромат калия. Окрашивающее вещество — ферроин — дает красный цвет при избытке ионов  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Ce}^{3+}$ , либо голубой — при избытке ионов  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Ce}^{4+}$ .

Если обеспечить интенсивное поступление и удаление реагентов, то в системе достигается однородное состояние с постоянной концентрацией реагентов во времени. Оно является ана-

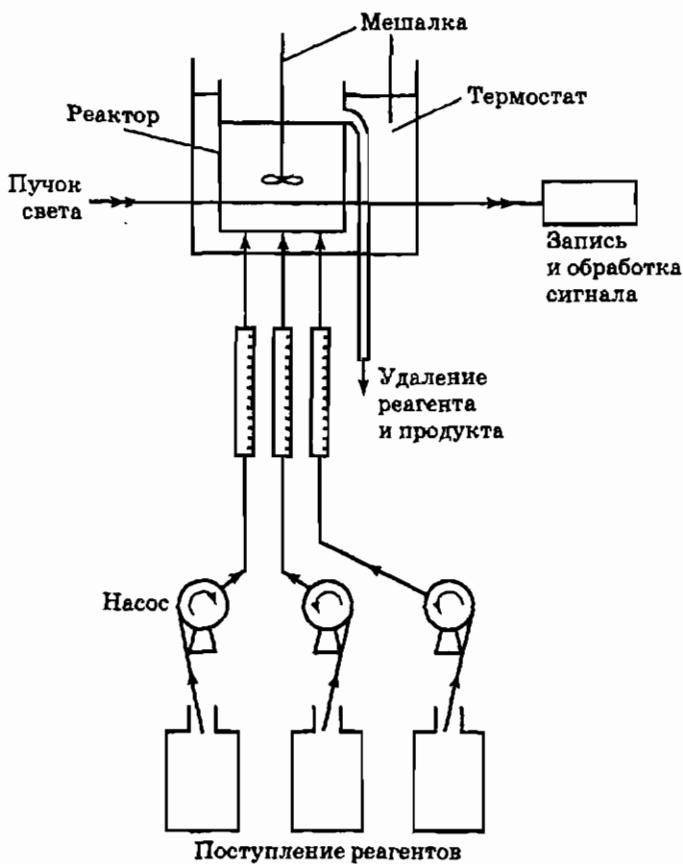


Рис. 71

логом режима теплопроводности в системе Бенара при небольшой разнице температур. На рис. 71 представлена экспериментальная реализация открытой химической системы.

При уменьшении скорости поступления реагентов система окрашивается в голубой цвет, через несколько минут в красный и т. д. Этот процесс продолжается с идеально регулярными периодом и амплитудой. Именно поэтому эти колебания называли «химическими часами».

Отметим принципиальную разницу между механическими свободными колебаниями маятника (консервативная система) и химическими часами (диссипативная система) (рис. 72).

В первом случае (см. рис. 72, а) при внешнем воздействии увеличиваются амплитуда и, незначительно, период колебаний

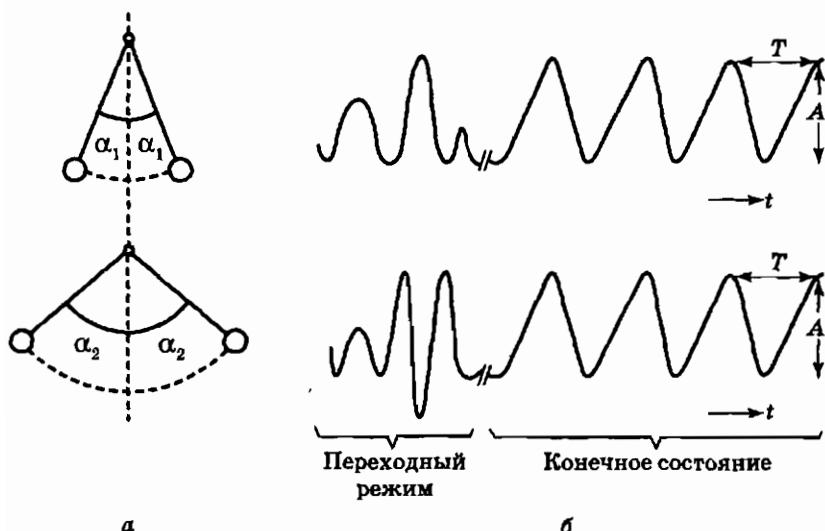


Рис. 72

маятника. Во втором случае (см. рис. 72, б) не изменяются ни период, ни амплитуда колебаний цвета в химических часах.

Эта устойчивость системы, ответственная за воспроизведимость событий, чрезвычайно важна. Всем вам известен такой «маятник», как сердце. Его биения у человека происходят более или менее регулярно: 60–80 ударов в минуту. Нарушение ритма всегда чревато тяжелыми последствиями для здоровья человека.

Такое нарушение, как фибрилляция (неспособность совершать колебания, захватывающие все сердце в целом), часто приводит к смерти. Если бы наше сердце работало, как механический маятник, чутко реагируя на малые внешние воздействия, то ни одно существование, имеющее сердце, не смогло бы даже родиться.

Таким образом, биение сердца относится к тому же классу явлений, что и колебания в реакции Белоусова—Жаботинского. К этому же классу относятся любые ритмические явления в природе (от цикла клеточного деления до изменения яркости переменных звезд — цефеид).

**Модель «хищник—жертва».** Исследования, проводимые на протяжении 90 лет, направленные на подсчет числарысей и зайцев, показали, что существует корреляция между их популяциями (рис. 73).

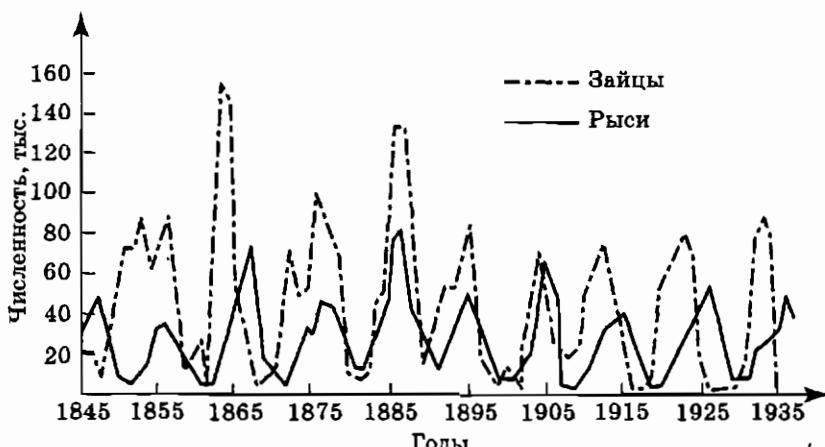


Рис. 73

Увеличение числа зайцев вызывает с некоторой задержкой увеличение числа рысей; в связи с этим популяция зайцев уменьшается — уменьшается и число рысей. Этот процесс повторялся через каждые 10 лет.

**Биологические часы.** Чувство времени у многих биологических объектов (начиная от простейших, заканчивая человеком) хорошо известно. Точность этих часов поражает воображение, она достигает нескольких секунд в сутки!

И. Пригожин, анализируя неравновесные процессы, пришел к выводу, что увеличение энтропии приводит не только к увеличению беспорядка. Флуктуации, образуемые в мире хаоса, в определенных условиях, далеких от равновесных, могут привести к упорядоченной структуре. Эти моменты Пригожин назвал точками бифуркации<sup>1</sup>. Именно в этих точках открывается возможность для возникновения уникальных событий: появление турбулентности, образование ячеек Бенара, возникновение новых механизмов, ответственных за работу химических и биологических часов и др.

На рис. 74 показана механическая модель бифуркации. Шарик движется по впадине (ветвь  $a$ ), которая в некоторой точке  $\lambda_c$  разветвляется и образует две новые впадины (ветви  $b_1$  и  $b_2$ ), разделенные возвышением.

<sup>1</sup> Бифуркация — от лат. слова *bifurcus* — раздвоение, разделение. Точки бифуркации — критические пороговые точки, в которых поведение системы становится неустойчивым и может эволюционировать к нескольким альтернативам. В этом случае мы можем иметь дело только с вероятностями.

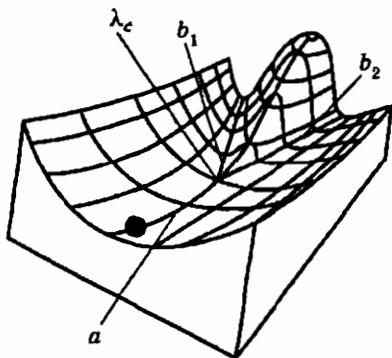


Рис. 74

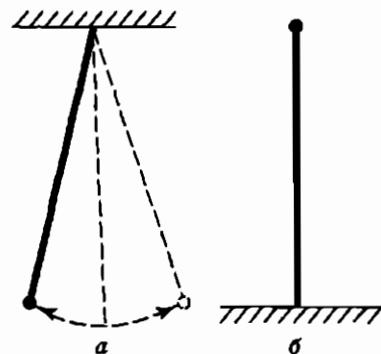


Рис. 75

Для понимания неравновесных процессов И. Пригожин ввел очень важный термин — аттрактор<sup>1</sup>.

Рассмотрим груз, подвешенный на стержне, способном поворачиваться вокруг горизонтальной оси (рис. 75, а). Если отвести груз на небольшой угол от положения равновесия, то после нескольких колебаний он вернется в положение равновесия. Это точечный аттрактор.

Химические и биологические часы являются примерами периодических аттракторов. В настоящее время открыты более сложные аттракторы, названные странными, они соответствуют множеству точек.

Простейшим примером странного аттрактора является тот же стержень с грузом, но поставленный в положение, когда груз оказывается в крайнем верхнем положении (рис. 75, б). Это положение равновесия неустойчивое. Достаточно малой вибрации, чтобы груз упал, но предсказать, куда груз упадет, невозможно, так как направление падения существенно зависит от флуктуаций.

Оказалось, что окружающая нас среда, климат, экология, наша нервная система могут быть поняты и описаны в свете представлений о странных аттракторах, учитывающих как стабильность, так и нестабильность.

<sup>1</sup> Аттрактор — конечное состояние диссипативной системы (системы, в которой энергия рассеивается).

Идеальный маятник (без трения и сопротивления воздуха) не имеет аттрактора, так как колеблется бесконечно долго.

Реальный маятник постепенно останавливается в положении равновесия. Это положение является аттрактором. Аналогично аттрактором является состояние равновесия термодинамической системы.

Идеальный маятник может служить примером структурной неустойчивости: в отсутствие трения аттрактор не существует, но даже самое слабое трение резко изменяет движение маятника и вводится аттрактор.

Мир, окружающий нас, нестабилен, но это не означает, что он не поддается научному изучению. Нужно только понимать, что мы не можем (и никогда не сможем) полностью контролировать сложные процессы (в частности, социальные), что невозможна экстраполяция законов классической физики на общество. Невозможно и предсказание будущего, так как имеющаяся у нас информация по истечении определенного времени теряетя. Экстраполяции возможны, но они ограничены.

Даже самые, казалось бы, незыблемые расчеты движения небесных тел в соответствии с динамическими законами Ньютона в настоящее время поколеблены. Как было доказано В. И. Арнольдом, существуют кометы, поведение которых носит стохастический (случайный) характер и определяется странным атTRACTором. Это означает, что движение таких комет настолько неустойчиво, что предсказать их траекторию невозможно.

Таким образом, разрушается образ «великого Администратора», направляющего движение каждого электрона, атома, физического объекта, биологического организма. В отличие от классической термодинамики, в которой имеется лишь один конечный пункт эволюции — термодинамическое равновесие (точечный атTRACTор), в неравновесной термодинамике возможны разные пути развития (странные атTRACTоры).

### **Вопросы для самопроверки**

1. Приведите из химии примеры возникновения периодических режимов.
2. Почему в химии периодические режимы возникают вдали от положения равновесия?
3. В чем проявляется эффект Белоусова—Жаботинского?
4. В чем заключается принципиальная разница между колебаниями маятника и химическими часами?
5. Приведите из физики, химии, биологии и астрономии примеры процессов и явлений, аналогичных явлению Белоусова—Жаботинского.
6. Что представляет собой модель «хищник — жертва»?
7. Что имеют в виду, говоря о биологических часах? Приведите примеры из собственной жизни, свидетельствующие о проявлении биологических часов.
8. Что такое флуктуация? Какая существует связь между понятиями: флуктуация, порядок и энтропия?
9. Что понимают под точками бифуркации?
10. Что такое атTRACTор? Приведите примеры точечных, периодических и странных атTRACTоров.
11. Каково соотношение между динамическим и вероятностным (стохастическим) описанием явлений природы?

## § 22. Энтропия и информация

Представим себе газ при температуре, приближающейся к абсолютному нулю. Движение молекул практически прекратилось, и можно определить положение каждой из них. Следовательно, мы имеем максимальную информацию о всех частицах газа (ставшего, заметим, твердым телом).

Энтропия при этих условиях согласно третьему закону термодинамики приближается к нулю.

Итак, мы (конечно, нестрого) получили важный вывод: *информация достигает максимума, когда энтропия минимальна*.

При высокой температуре газа положение хаотически движущихся молекул неопределенно — информация о них минимальна, зато энтропия максимальна.

Таким образом, энтропия  $S$  оказывается величиной, изменяющейся противоположно информации. В теории информации вводится специальная величина — информация (обозначается буквой  $I$ ), которая изменяется по аналогичному закону, что и энтропия, но со знаком минус:  $I = -k \ln W = -S$ , где  $W$  — термодинамическая вероятность. Это соотношение ввел американский инженер К. Шеннон в статье «Математическая теория связи», опубликованной в 1948 г.

Заметим, что информацию  $I$ , как и энтропию  $S$ , относят к исследуемой системе, считая ее функцией состояния.

Термодинамика и теория информации связаны еще и тем, что получение, преобразование и передача информации требуют затрат энергии.

В последние годы эти теории настолько разработаны, что уже на основе теории информации (а не наоборот), создана термодинамика необратимых процессов, которая называется неравновесной термодинамикой.

Шенон абстрагировался от смысла передаваемой информации, чтобы научиться ее измерять. С этой целью он ввел единицу информации — бит. Эта единица в равной мере пригодна для исследования всех видов информационных процессов. Благодаря ее введению наука приобрела инструмент для исследования информационно-энтропийных соотношений, справедливых для всех форм информации.

### Вопросы для самопроверки

1. Каково качественное соотношение между энтропией и информацией? Приведите примеры, иллюстрирующие ваш ответ.

2. Каково количественное соотношение между энтропией и информацией? Приведите примеры, иллюстрирующие ваш ответ.
3. Как называется единица информации?

## § 23. Энтропия, кибернетика и генетика

В 1948 г. вышла книга американского математика Н. Винера «Кибернетика». Так Винер назвал новую науку об управлении, связи и передаче информации. Сам термин «кибернетика», который придумал Винер, в переводе с греческого означает «рулевой». Этим Винер как бы подчеркивал связь с энтропией, также указывающей направление процессов.

Кибернетика не связана ни с одной конкретной областью знаний и в то же время применима к любой из них. Этим она тоже похожа на термодинамику.

Управление, как и работа тепловой машины, представляет собой замкнутый процесс (цикл), состоящий из органа управления, объекта управления, каналов прямой и обратной связи. Любую систему (неживую или живую), которая осуществляет сбор, обработку, преобразование и передачу информации для осуществления целенаправленных действий, называют кибернетической машиной.

В начальном состоянии энтропия такой машины максимальна (велика неопределенность). По мере ее действия при поступлении информации неопределенность уменьшается (энтропия понижается), система делается более управляемой.

В самых первых электронно-вычислительных машинах (ЭВМ) использовались программы, основанные только на двухзначной логике. Но скоро ученые поняли, что возможности таких машин ограничены. Они способны с огромной скоростью решать системы уравнений, но при условии, что число неизвестных не должно превышать число уравнений. При появлении «лишнего» неизвестного или если число уравнений слишком велико для данной машины, она заходит в тупик.

Первые шахматные машины проигрывали слабым шахматистам, хотя считали варианты во много раз быстрее их. Дело в том, что шахматисты не считают все варианты, а оценивают позицию в целом, строят гипотезы, часто основываясь на интуиции.

Известному кибернетику Шмидту принадлежат слова: «Элементы электронных машин идиотски логичны». Ученые стали

искать пути приближения принципов мышления электронной техники к творческому, эвристическому мышлению человека.

Расширить творческие возможности ЭВМ позволил «шум» — хаотические сигналы высокой частоты. Шум, обладающий высокой энтропией, приводил к тому, что при необходимости не предусмотренного программой решения задачи машина не останавливалась, а начинала действовать наугад, используя метод Монте-Карло (генератор случайных чисел).

В качестве примера приведем путь решения так называемой задачи «коммивояжера» — отыскания самого короткого пути, чтобы обойти беспорядочно разбросанные на плоскости точки. Машина превращала шумовой сигнал в последовательность случайных чисел, подставляла их в многочисленные уравнения и оценивала полученный результат. При одних числах результат улучшался (путь коммивояжера становился короче), при других результат ухудшался. Запоминая числа, сокращающие путь, и отбрасывая числа, удлиняющие его, ЭВМ «нащупывала» правильное решение.

Пойдя приблизительно таким путем, ученые усовершенствовали ЭВМ до такой степени, что она недавно сумела выиграть матч у чемпиона мира Г. Каспарова. Не будь энтропии у ЭВМ, она смогла бы решать только нетворческие задачи.

В 1842 г. Ч. Дарвин пришел к идею, что важную роль в эволюции играет естественный отбор. Но его теория была встречена с недоверием. В частности, Джленкин считал, что в результате многократного скрещивания при смешении поколений вновь возникший признак должен неизбежно раствориться. Дарвин назвал последний период своей жизни «кошмаром Джленкина» и умер с сомнением в правоте своей теории.

Ошибка Джленкина состояла в переоценке роли энтропии в наследственности. Он полагал, что наследственные признаки должны смешиваться в потомстве подобно молекулам разных жидкостей или газов. Но все оказалось намного сложнее.

Аргументы Джленкина были опровергнуты австрийским естествоиспытателем Менделем еще при жизни Дарвина, но о трудах Менделя Дарвин так и не узнал. Согласно Менделю, наследственные признаки, передаваемые с помощью половых клеток, не растворяются в потомстве, так как существуют дискретные признаки, которые в тех или иных сочетаниях проявляются в потомстве.

Мендель проводил эксперименты, скрецивая разные сорта гороха с зеленым и желтым цветом горошин, и убедился, что

после двухкратного скрещивания цвет горошин не стал желто-зеленым, а остался прежним, но соотношение числа потомков с желтыми и зелеными горошинами оказалось равным  $\frac{1}{3}$ .

Эти эксперименты положили начало новой науки — генетике. Согласно законам генетики существуют два вида признаков: доминантные ( $D$ ) и рецессивные ( $R$ ).

Доминантный признак «подавляет» более слабый рецессивный признак. Следовательно, в опытах Менделя доминантным признаком был зеленый цвет горошин.

Этот сдвоенный признак  $DD$  содержится в двух спаренных хромосомах. В других половых клетках содержатся сдвоенные рецессивные признаки  $RR$ . В результате мейоза (деления хромосом) и скрещивания в потомстве первого поколения будут возникать комбинации:

$$D + R = D, R + D = D.$$

Поэтому после первого скрещивания все горошины имели зеленый цвет. В то же время в сдвоенных хромосомах появляются комбинированные признаки типа  $DR$ . Разделяясь и скрещиваясь друг с другом, во втором поколении они дадут все возможные комбинации, а следовательно, унаследованные от отца и матери признаки у второго поколения проявятся так:

$$D + R = D, R + D = D, D + D = D, R + R = R.$$

Итак, доминирующий признак будет встречаться в 3 раза чаще, чем рецессивный:  $\frac{D}{R} = 3$ .

В этом и состоит знаменитое соотношение признаков, открытое Менделем.

С другой стороны, в теории наследственности важна и роль энтропии, хотя она проявляется не так фатально, как думал Дженкин.

Не будь энтропии в генетическом коде, была бы невозможна эволюция растительных и животных видов. Согласно генетической теории по наследству могут передаваться лишь те новые признаки организма, которые возникли в результате случайной изменчивости генов. В настоящее время, после того как была разработана теория информации и разгадан принцип генетического кода, стало ясно, что мутация — это непредсказуемая энтропийная составляющая, которую заключает в себе ген.

Расшифровав азбуку генетического кода, ученые установили, что он построен по признаку всех письменных текстов, только генетический алфавит включает 4 буквы, роль которых выполняют четыре нуклеотида: аденин — А, гуанин — Г, тимин — Т, цитозин — Ц. Из этих четырех букв можно составить 64 трехбуквенных слова: AAA, AAG, ГТГ, ГТЦ и т. д., соответствующие аминокислотам. Каждое из 64 слов генетического кода — команда для включения одной из 64 аминокислот в процесс синтеза белков, образующих ткани живых организмов.

Если алфавит и письменность придумали люди, то «генетическая письменность» была «придумана» природой за много миллиардов лет до появления человека. Человек лишь открыл способы получения информации и ее обработки.

### ***Вопросы для самопроверки***

1. Что является предметом изучения кибернетики?
2. В чем смысл понятия «управление»?
3. Что общего между кибернетикой и термодинамикой?
4. Почему двузначная логика ЭВМ не всегда приводит к решению задачи?
5. Какова роль энтропии в работе ЭВМ?
6. В чем суть метода Монте-Карло? Проиллюстрируйте действие этого метода в случае решения ЭВМ задачи о «коммивояжере».
7. В чем заключались трудности в обосновании Ч. Дарвином созданной им теории естественного отбора?
8. В чем суть открытия Менделя о передаче по наследству домinantных и рецессивных признаков?
9. Какова роль энтропии в теории наследственности?

Вы познакомились с элементами удивительной науки — термодинамики. Термодинамика — наука, методы которой применяются практически во всех разделах физики, а также в большей части других наук: как естественно-математических, так и гуманитарных.

Физик, мечтающий, например, овладеть неисчерпаемым источником энергии — осуществить термоядерную реакцию, прежде чем начать рассчитывать свою сложнейшую установку, спрашивает у термодинамики, возможен ли задуманный им новый физический процесс в области плазменных превращений, и, только получив утвердительный ответ, предпринимает долгий и трудный поиск. Ученый уверен, что, несмотря на большие трудности, его работа может увенчаться успехом.

Если химик старается найти пути, которые привели бы его к получению нового, несуществующего в природе вещества, обладающего замечательными свойствами, очень нужными людям, то он тоже, прежде всего, обратится за советом к термодинамике: можно ли вообще осуществить задуманную им новую реакцию, с помощью которой он рассчитывает получить такое вещество. Если термодинамика даст отрицательный ответ, химик и пытаться не будет осуществлять эту реакцию. Работа в этом направлении не будет успешной.

Например, термодинамика научила химиков, как использовать неисчерпаемые в воздушном бассейне земного шара запасы азота. Во всех странах мира работают теперь гигантские азотнотуковые химические комбинаты, которые извлекают азот из воздуха и превращают его в удобрения, повышающие урожай полей.

Термодинамика помогла найти решение в проблеме синтеза искусственных алмазов. То, что в природе создавалось в течение миллионов лет в далекие геологические эпохи, теперь создается в сверхпрочных аппаратах под давлением порядка  $10^7$  Па при температуре в  $2000^{\circ}\text{C}$ . Условия реакции, температуру и давление указала ученым термодинамика.

Биологу термодинамика помогает разобраться в бесконечной сложности жизненных процессов, протекающих в живой клетке.

Синоптик, предсказывающий погоду, следящий за движением циклонов, за зарождением ураганов и бурь в океане и в воздухе, использует в своей работе строгие законы термодинамики.

Астрофизик наших дней начинает неплохо разбираться в еще совсем недавно казавшейся совершенно недоступной пониманию загадочности явлений в недрах далеких миров, внутри звезд, отстоящих от нас на сотни и тысячи световых лет. Теперь ученые знают глубины Вселенной даже лучше, чем недра земного шара, которые лежат всего в каких-нибудь десятках километров под нашими ногами. В этом ученым тоже помогла термодинамика.

Инженер, задумавший построить новый двигатель, прежде всего, подсчитает с помощью термодинамики, какова может быть его эффективность и будет ли он более выгодным, чем существующие. От ответа термодинамики будет зависеть его решение — стоит ли над новой машиной работать.

*Законы термодинамики незыблемы и всеобщи, они лежат в основе всех отраслей знания, изучающих все, что существует и развивается в окружающем нас мире.*

# Ответы к упражнениям

## Упражнение 1

1. Только температура.
2. Во всех случаях от тела *A* к телу *B*.
3. Увеличится в 2 раза.
4. Увеличится в 2 раза.
5. Уменьшится в 2 раза.
6. Уменьшится в 2 раза.
7. Увеличится в 2 раза.
8. Уменьшится в 4 раза.
9. В состоянии, соответствующем точке *D*.
10. В состоянии, соответствующем точке *D*.
11. В процессе *BCD* объем увеличивается, а в процессе *DAB* — уменьшается.

## Упражнение 2

1.  $c_1 < c_2$ .
2. 1,2 °С.

## Упражнение 3

7. 30 °С.
8. 880 Дж/(кг · К).
9. 40 °С.
10. 460 Дж/(кг · К).
11. 0 Дж.
12. 225 Дж/(кг · К).
13. 12.
14. 9.
15. 250 Дж/(кг · К).

## Упражнение 4

1. 83,1 Дж.
2. 1000 К.
3. На участке 1–4.
4. На участке 1–2.

## Упражнение 5

5. 800 Дж.
6. 200 Дж.
7.  $\frac{3}{2}RT$ .
8. 1000 Дж.
9. 400 Дж.
10. 5 кДж.
11. 3 кДж.
12. 2 кДж.
13. 2,5 кДж.

## Упражнение 6

1. 8 К.
2.  $\Delta T = -20$  К.
3. 166 Дж.
4.  $2R$ .
5.  $\frac{11}{6}R$ .
6.  $\frac{A}{Q} = 0,00003$ .

## Упражнение 7

1.  $6,1 \cdot 10^3$  Дж/К.

## Упражнение 8

1. 3 кВт.
2.  $T_2 = 600$  К,  $T_3 = 2400$  К,  $Q = 370$  Дж.

## Упражнение 9

2. В 2 раза.
3. 364 К.

## Упражнение 10

1. 4.
2.  $Q = P\tau + cV\rho(t - t_0) + \lambda V\rho$  ( $\rho$  — плотность воды,  $c$  — удельная теплоемкость воды,  $\lambda$  — удельная теплота плавления льда).
3. 35 МДж.

# **Литература**

1. Алексеев Г. Н. Энергия и энтропия. — М.: Знание, 1978.
2. Алексеев Г. Н. Энергоэнтропика — М.: Знание, 1983.
3. Бутиков Е. И., Кондратьев А. С., Уздин В. М. Физика: Строение и свойства вещества. Физматлит. Лаборатория Базовых Знаний, 1986.
4. Громов С. В. Физика: Оптика. Термовые явления. Строение и свойства вещества. Учеб. для 11 кл. общеобразоват. учреждений/ Под ред. Н. В. Шароновой. — М.: Просвещение, 2002.
5. Мякишев Г. Я., Синяков А. З. Физика: Молекулярная физика. Термодинамика. 10 кл. Учеб. для углубленного изучения физики. — М.: Дрофа, 1996.
6. Осипов А. И. Термодинамика вчера, сегодня, завтра// Соросовский образовательный журнал. 1999. — № 4. — Ч.1.
7. Осипов А. И. Термодинамика вчера, сегодня, завтра// Соросовский образовательный журнал. 1999. — № 5. — Ч.2.
8. Пригожин И., Стенгерс И. Время. Хаос, Квант. К решению парадокса времени. — М.: Эдиториал, 2000.
9. Седов Е. А. Одна формула и весь мир. — М.: Знание, 1982.
10. Сивухин Д. В. Общий курс физики: Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1975.
11. Смородинский Я. А. Температура. — М.: Наука, 1987.
12. Физика: Учеб. для 10 кл. шк. и классов с углубл. изуч. физики/ Под ред. А. А. Пинского, О. Ф. Кабардина. — М.: Просвещение, 2004.
13. Чижов Г. А., Ханнанов Н. К. Физика: Учеб. для классов с углубленным изучением физики. — М.: Дрофа, 2003.
14. Энциклопедический словарь юного физика/ Сост. В. А. Чуюнов. — М.: Педагогика, 1991.
15. Энциклопедический словарь юного техника/ Сост. Б. В. Зубков, С. В. Чумаков. — М.: Педагогика, 1988.
16. Энциклопедия для детей. Том 16. Физика (части 1 и 2). — М.: Аванта+, 2000.

# Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Закон сохранения энергии.</b>	
<b>Первый закон термодинамики .....</b>	<b>5</b>
§ 1. Два метода изучения свойств вещества .....	5
§ 2. Тепловое равновесие. Температура.	
Нулевое начало термодинамики .....	9
§ 3. Модели в термодинамике .....	16
§ 4. Закон сохранения энергии — основа	
термодинамического метода .....	17
§ 5. Внутренняя энергия .....	22
§ 6. Способы изменения внутренней энергии .....	25
§ 7. Работа в термодинамике .....	34
§ 8. Первый закон термодинамики .....	39
§ 9. Применение первого закона термодинамики .....	45
§ 10. Проблема теплопроводности. Классический закон	
равнораспределения энергии по степеням свободы	
и границы его применимости .....	51
<b>Глава 2. Энтропия. Второй закон термодинамики .....</b>	<b>55</b>
§ 11. Особенности внутренней энергии. Свободная энергия .....	55
§ 12. Преобразование внутренней энергии	
при изотермическом процессе. Энтропия .....	61
§ 13. Второй закон термодинамики .....	63
§ 14. Применение второго закона термодинамики	
для анализа изопроцессов .....	68
§ 15. Тепловые машины .....	72
§ 16. Тепловой двигатель и второй закон термодинамики .....	76
§ 17. Холодильная установка .....	81
<b>Глава 3. Элементы неравновесной термодинамики .....</b>	<b>86</b>
§ 18. Статистическая интерпретация	
второго закона термодинамики .....	86
§ 19. Третий закон термодинамики .....	95
§ 20. Самоорганизация открытых систем .....	98
§ 21. Периодические процессы в неравновесных системах.	
Бифуркация и аттракторы .....	105
§ 22. Энтропия и информация .....	111
§ 23. Энтропия, кибернетика и генетика .....	112
<b>Заключение .....</b>	<b>116</b>
<b>Ответы к упражнениям .....</b>	<b>118</b>
<b>Литература .....</b>	<b>119</b>



**Термодинамика — наука о наиболее общих свойствах макроскопических физических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями.**

Путем строгих логических заключений, чисто математическими методами термодинамика устанавливает связь между самыми разнообразными свойствами вещества.

Каким бы сложным ни было изучаемое явление, к какой бы отрасли познания оно ни относилось — от астрофизики до сложнейших биохимических процессов — всюду и всегда наиболее важным будет превращение одного вида энергии в другой.

По этому учебнику вы освоите такие темы:

- Закон сохранения энергии. Первый закон термодинамики
- Энтропия. Второй закон термодинамики
- Элементы неравновесной термодинамики

Для учащихся старших классов физико-математического и естественно-научного профилей

ISBN 5-94774-303-5

9 785947 743036