

# ИНФОРМАТИКА

## Курс лекций

### Лекция 3. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Информация (по крайней мере, такие её виды, как термодинамическая, статистическая и техническая) в своей основе базируются на идее энтропии, понятиях порядка и хаоса. Для понимания, что такое энтропия, откуда взялся этот термин и для чего применяется, необходимо углубиться в дебри термодинамики, хотя бы – классической, т.е. равновесной.

В этой лекции мы коротко остановимся на некоторых принципах классической термодинамики. Основное внимание уделим пяти принципам (законам) термодинамики и познакомимся с историей введения в науку термина энтропия.

## 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

*Термодинамика - такая наука, которая устанавливает, какими должны быть законы природы, чтобы вечный двигатель оказался невозможен.*

*А. Эйнштейн*

Термодинамика исторически возникла как эмпирическая наука об основных способах преобразования внутренней энергии тел для совершения механической работы. Однако в процессе своего развития термодинамика проникла во все разделы физики, где возможно ввести понятие «температура» и позволила теоретически предсказать многие явления задолго до появления строгой теории этих явлений.

**Термодинамика** (от греч. Therme - тепло + Dynamis - сила) – раздел физики, изучающий соотношения и превращения теплоты и других форм энергии. В отдельные дисциплины выделились химическая термодинамика, изучающая физико-химические превращения, связанные с выделением или поглощением тепла, а также теплотехника. В теоретической физике наряду с феноменологической термодинамикой, изучающей феноменологию тепловых процессов, выделяют термодинамику статистическую, которая была создана для механического обоснования термодинамики и была одним из первых разделов статистической физики.

**Термодинамика** - раздел прикладной физики и физической химии, в котором исследуется превращение движения в теплоту и наоборот. В термодинамике рассматриваются не только вопросы распространения теплоты, но и физические и химические изменения, связанные с поглощением теплоты веществом, а также, наоборот, выделение теплоты в ходе физических и химических превращений.

**Термодинамика** – наука о тепловых явлениях. В противоположность молекулярно-кинетической теории, которая делает выводы на основе представлений о молекулярном строении вещества, термодинамика исходит из наиболее общих закономерностей тепловых процессов и свойств макроскопических систем. Выводы термодинамики опираются на совокупность опытных фактов и не зависят от наших знаний о внутреннем устройстве вещества, хотя в целом ряде случаев термодинамика использует молекулярно-кинетические модели для иллюстрации своих выводов.

**Химическая термодинамика** – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Термин предложил в 1851 У. Томсон (Кельвин), когда сформулировал второе начало. Р. Клаузиус называл новую науку «механической теорией тепла». В отличие от других разделов физической химии (строение вещества и химическая кинетика), химическую термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества. Такое описание требует значительно меньше исходных данных.

Термодинамические системы состоят из огромного числа частиц, например, одна капля воды содержит  $10^{23}$  молекул. Ясно, что полное описание таких систем связано с большими трудностями. Один из способов преодоления подобных трудностей заключается в использовании такого метода описания, который ориентирован не на индивидуальное описание элементов системы, а выявление тех макроскопических свойств и величин, которые отображают поведение системы в целом. Термодинамический подход представляет одну из форм описания тепловых процессов, при котором они характеризуются макроскопическими величинами, регистрируемыми приборами, которые не влияют на поведение микрочастиц системы. Так, например, давление газа определяется манометром, его температура - термометром, влажность - гигрометром и т.д. Любая термодинамическая система описывается с помощью соответствующих параметров. Поэтому изменение любого параметра приводит к изменению поведения самой системы. Термодинамический метод описания применим не только для тепловых, но и для физических, химических, биологических и других процессов, в которых рассматривается превращение различных форм энергии в теплоту. Поскольку, однако, этот метод абстрагируется от исследования внутреннего строения и структуры систем, то его выводы не отличаются той глубиной и точностью, какие характерны для статистического и молекулярно-кинетического методов исследования.

Классическая термодинамика состоит из разделов:

- Главные законы термодинамики (иногда также называемые началами).
- Уравнения состояния и прочие свойства простых термодинамических систем (идеальный газ, реальный газ, диэлектрики и магнетики и т. д.)
- Равновесные процессы с простыми системами, термодинамические циклы.
- Неравновесные процессы и закон необратимости энтропии.
- Термодинамические фазы и фазовые переходы.

Кроме этого, современная термодинамика включает также следующие направления:

- строгая математическая формулировка термодинамики на основе выпуклого анализа;
- неэкстенсивная термодинамика;
- применение термодинамики к нестандартным системам (например, к чёрным дырам).

Для той физической величины, которую мы теперь называем энергией, долгое время употреблялся термин «живая сила», введенный И.Ньютоном (1643-1727). Но поскольку «живую силу» можно было спутать с обычной силой, последнюю приходилось для ясности называть «мёртвой силой», что нельзя признать удачным. Специальный термин «энергия» был введен в 1807 Т.Юнгом (1773-1829).

**Сила** – векторная физическая величина, являющаяся мерой интенсивности взаимодействия тел. Приложенная к массивному телу сила является причиной изменения его скорости или возникновения в нем деформацией. Сила, как векторная величина, характеризуется модулем и направлением. Второй закон Ньютона гласит, что в инерционных системах отсчёта ускорение движения материальной точки совпадает по направлению с приложенной силой; по модулю прямо пропорционально модулю силы и обратно пропорционально массе материальной точки. Или, что эквивалентно, в инерциальных системах отсчета скорость изменения импульса материальной точки равна приложенной силе. Силы, работа которых не зависит от формы траектории, а определяется начальным и конечным положением тела, называются *потенциальными*. Очевидно, что **работа потенциальных сил на замкнутой траектории равна нулю**. Все силы, работа которых зависит от формы траектории, называются *непотенциальными*. Непотенциальными силами являются силы *трения, сопротивления*. Для системы тел, в которой действуют потенциальные силы взаимодействия, можно ввести понятие потенциальной энергии.

**Энергия** (*Energeia – действие, деятельность*) – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. Энергия не возникает из ничего и не исчезает, она может только переходить из одной формы в другую. Понятие энергия связывает воедино все явления природы.

**Энергия** – скалярная физическая величина, являющаяся единой мерой различных форм движения материи и мерой перехода движения материи из одних форм в другие. Существует довольно много форм энергии, большинство из которых так или иначе используются в энергетике и различных современных технологиях.

**Потенциальная энергия** - некоторая функция, описывающая взаимное расположение тел в системе, изменение которой взятое с обратным знаком, равно работе потенциальных сил, действующих между телами системы  $-\Delta E_p = A$  или же это энергия взаимного действия, взаимного расположения тел относительно друг друга:  $E_p = mgh$ . Свойства потенциальной энергии: это энергия системы тел, между которыми действуют потенциальные силы взаимодействия; потенциальная энергия определяется с точностью до постоянного слагаемого. При этом за нулевой уровень потенциальной энергии можно принять любое состояние системы; формула для расчета потенциальной энергии может быть разной и зависит от характера взаимодействия тел; общим для всех видов потенциальной энергии является ее связь с работой потенциальных сил:  $A = E_{p_{\text{сис}}} = -(E_{p1} - E_{p2})$ .

**Кинетическая энергия** - энергия движения. Работа силы, приложенной к телу при изменении его  $V$ , равна *изменению* кинетической энергии:  $E_k = mv^2/2$ .

**Закон сохранения энергии** - основной закон природы, заключающийся в том, что энергия изолированной (замкнутой) системы сохраняется во времени. Другими словами, энергия не может возникнуть из ничего и не может в никуда исчезнуть, она может только переходить из одной формы в другую. Поскольку закон сохранения энергии относится не к конкретным величинам и явлениям, а отражает общую, применимую везде и всегда, закономерность, то правильнее называть его не *законом*, а *принципом сохранения энергии*. Частный случай - *Закон сохранения механической энергии* – механическая энергия консервативной механической системы сохраняется во времени. Проще говоря, при отсутствии диссипативных сил (например, сил трения) механическая энергия не возникает из ничего и не может никуда исчезнуть. Закон сохранения энергии - это интегральный закон. Это значит, что он складывается из действия дифференциальных законов и является свойством их совокупного действия. Например, иногда говорят, что невозможность создать вечный двигатель обусловлена законом сохранения энергии. Но это не так. На самом деле, в каждом проекте вечного двигателя срабатывает один из дифференциальных законов и именно он делает двигатель неработоспособным. Закон сохранения энергии просто обобщает этот факт.

**Внутренняя энергия тела** (обозначается как  $U$ ) - полная энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии тела во внешнем поле сил. Следовательно, внутренняя энергия складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул, потенциальной энергии взаимодействия между ними и внутримолекулярной энергии. Внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы. Это означает, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, её внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение, независимо от предыстории системы. Следовательно, изменение внутренней энергии при переходе из одного состояния в другое будет всегда равно разности между ее значениями в конечном и начальном состояниях, независимо от пути, по которому совершался переход. Внутреннюю энергию тела нельзя измерить

напрямую. Можно определить только изменение внутренней энергии:  $\Delta U = Q - A$  где  $Q$  - теплота, измеренная в джоулях  $A$  - работа, измеренная в джоулях Для квазистатических процессов выполняется следующее соотношение:  $dU = TdS - pdV + \mu dN$ , где  $T$  - температура, измеренная в кельвинах;  $S$  - энтропия, измеренная в джоулях/кельвин;  $p$  - давление, измеренное в паскалях  $\mu$  - химический потенциал  $N$  - количество частиц в системе.

**Самопроизвольный процесс** - процесс, происходящий без затраты работы. Наоборот, в его результате работа может быть получена.

**Работа** - механический полезный эффект силы, выражающийся в преодолении сопротивления; измеряется произведением из величины силы на длину пути, пройденного материальной точкой по направлению этой силы.

**Механическая работа** - физическая величина, зависящая от векторов силы и перемещения.

**Термодинамическая работа** - количество энергии, переданной или полученной системой путём изменения её внешних параметров.

**Работа** - в термодинамике - способ изменения внутренней энергии тела или системы тел, при котором энергия передается в процессе силового взаимодействия макроскопических тел.

**Работа** - мера упорядоченной передачи энергии от одной системы к другой. (Это может быть работа электрического тока, магнитного поля, электромагнитного (светового и др.) излучения, механического движения и др.) Иная возможность передачи энергии - теплота - мера передачи энергии от одного тела к другому путем неупорядоченных, хаотических столкновений частиц веществ, образующих эти тела, - явление теплопроводности

**Теплота** - один из двух, известных современному естествознанию, способов передачи энергии - мера передачи неупорядоченного движения. Количество переданной энергии называют количеством теплоты. В узком смысле о теплоте можно говорить как об энергии, передаваемой в процессе теплообмена. Теплоту принципиально отличает от работы (второго способа передачи энергии), по крайней мере, два момента: 1) Теплота непосредственно может пойти только на пополнение внутренней энергии. 2) Для циклического превращения теплоты в работу необходимы три тела! Первоначально на теплоту было высказано две точки зрения: 1) теплота - невесомая жидкость - теплород; 2) молекулярно-кинетическая гипотеза теплоты, т.е. теплота связана с хаотическим движением молекул. Ошибочность этих точек зрения в том, что теплота не содержится в теле, а они спорят лишь о том, что именно содержится: жидкость или движение. Теплота - это способ передачи энергии.

**Температура** (от лат. *temperatura* - надлежащее смешение, нормальное состояние) – физическая величина, примерно характеризующая приходящуюся на одну степень свободы среднюю кинетическую энергию частиц макроскопической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. В системе СИ температура измеряется в кельвинах. Но на практике часто применяют градусы Цельсия из-за привязки к важным характеристикам воды - температуре таяния льда (0°C) и температуре кипения (100° С). Это удобно, так как большинство климатических процессов, процессов в живой природе и т.д. связаны с этим диапазоном. Существуют также шкалы Фаренгейта и некоторые другие.

**Температура** с молекулярно-кинетической точки зрения — физическая величина, характеризующая интенсивность хаотического, теплового движения всей совокупности частиц системы и пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения одной частицы.

**Температура** - величина, обратная изменению энтропии (степени беспорядка) системы при добавлении в систему единичного количества теплоты:  $1/T = \Delta S / \Delta Q$ .

**Энтальпия** (от греч. *нагреваю*) (теплосодержание, тепловая функция Гиббса) – потенциал термодинамический, характеризующий состояние макроскопических систем в термодинамическом равновесии при выборе в качестве основных независимых переменных энтропии  $S$  и давления  $P$ . Термин энтальпия ввёл Х.Камерлинг-Оннес. Обозначается  $H(S, P, N, x)$ , где  $N$  – число частиц системы;  $x_i$  – другие макроскопические параметры системы. Энтальпия – аддитивная функция, т.е. энтальпия всей системы равна сумме энтальпий составляющих её частей. Энтальпия связана с внутренней энергией  $U$  системы соотношением  $H + U = PV$ , где  $V$  – объём системы. Полный дифференциал энтальпии (при неизменных  $N$  и  $x_i$ ) имеет вид:  $dH = TdS + VdP$ . Из этой формулы можно определить температуру  $T$ ,

объём  $V$  и теплоёмкость  $C_p$  системы:  $T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$ ,  $V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$ ,  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$ . Равновесному состоянию системы при

постоянных  $S$  и  $P$  соответствует минимальное значение энтальпии.

**Энтропия** (*Поворот внутрь, уход в себя, превращение*) – понятие, введённое в термодинамике для определения меры необратимого рассеяния энергии. В статистической физике энтропия служит мерой вероятности осуществления какого-либо макроскопического состояния, в теории информации – мерой неопределённости какого-либо опыта (испытания), который может иметь различные исходы. Эти трактовки энтропии имеют глубокую внутреннюю связь. Например, на основе представлений об информационной энтропии можно вывести все равновесные статистические распределения (в том числе – распределение Гиббса).

**Термодинамическая система** - совокупность физических тел, которые могут: энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами; а также обмениваться с ними веществом. Термодинамическая система: состоит из большого количества частиц; и подчиняется в своем поведении статистическим закономерностям, проявляющимся на всей совокупности частиц. Для термодинамических систем выполняются законы термодинамики.

**Термодинамические параметры** (параметры состояния) - температура, плотность, давление, объём, удельное электрическое сопротивление и другие физические величины: однозначно определяющие термодинамическое состояние системы; не учитывающие молекулярное строение тел; и описывающие их макроскопическое строение.

**Термодинамический процесс** - всякое изменение, происходящее в термодинамической системе и связанное с изменением хотя бы одного её параметра состояния.

**Термодинамическое равновесие** термодинамической системы - состояние термодинамической системы, в котором: все макроскопические параметры системы с течением времени не меняются; и в системе отсутствуют стационарные потоки теплоты, вещества и др. При этом внутри равновесной системы продолжают происходить микроскопические процессы: изменяются положения молекул и их скорости при столкновениях.

## 2. ИСТОРИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Зарождение термодинамики как науки связано с именем Г.Галилея, который ввёл понятие температуры и сконструировал первый прибор, реагирующий на изменения температуры окружающей среды (1597). К.Ренальдини предложил градуировать термометр по реперным точкам. Г.Д.Фаренгейт, Р.Реомюр (1730) и А.Цельсий (1742) создали температурные шкалы в соответствии с этим принципом. В результате работ Г.В.Рихмана формируется понятие теплоты. Дж. Блэк ввёл понятие скрытой теплоты плавления (1757) и теплоёмкости (1770). И.Вильке (1772) ввёл определение калории как количества тепла, необходимого для нагревания 1 г воды на 10С. С.А.Лавуазье и П.Лаплас в 1780 сконструировали калориметр и впервые экспериментально определили удельные теплоёмкости ряда веществ. В 1824 С.Карно опубликовал работу, посвящённую исследованию принципов работы тепловых двигателей. Б.Клайперон ввёл графическое представление термодинамических процессов и развил метод бесконечно малых циклов (1834). Ю.Р.Майер сформулировал принцип взаимопревращаемости теплового и механического движений и теоретически вычислил термомеханический эквивалент (1842), экспериментально его определил Дж. П.Джоуль (1843). Г.Гельмгольц отметил универсальный характер закона сохранения энергии (1847). Р.Клаузиус и У.Томсон (Кельвин) систематически развили теоретический аппарат термодинамики в основу которого положены первое начало термодинамики и второе начало термодинамики. Развитие второго закона привело Клаузиуса к определению энтропии (1854) и формулировке закона возрастания энтропии (1865). Статистическая интерпретация энтропии была дана Л.Больцманом (1872). Начиная с работ Дж. У. Гиббса (1873), предложившего метод термодинамических потенциалов, развивается теория термодинамического равновесия.

Во второй половине 19 в. проводились исследования термодинамики реальных газов. Особую роль сыграли эксперименты Т.Эндрюса, который впервые обнаружил критическую точку системы жидкость-пар (1861), её существование предсказал Д.И.Менделеев (1860). В конце 19 в. были достигнуты большие успехи в получении низких температур в результате чего были ожижены  $O_2$ ,  $N_2$  и  $H_2$ , а затем и He. Экспериментальные исследования в области низких температур позволили В.Нернсту сформулировать третье начало термодинамики (1906). В 1902 Гиббс опубликовал работу, в которой все основные термодинамические соотношения были получены в рамках статистической физики. Связь между кинетическими свойствами тела и его термодинамическими характеристиками установлена Л. Осангером (1931). В 20 в. интенсивно исследовали энтропию твёрдых тел, а также квантовых жидкостей и жидких кристаллов, в которых имеют место многообразные фазовые переходы Л.Д.Ландау (1935-37) развил общую теорию фазовых переходов, основанную на концепции спонтанного нарушения симметрии.

Самые первые представления о теплоте были связаны с огнем, который в античной натурфилософии рассматривался даже как одна из стихий, участвующих вместе с воздухом, водой и землей в образовании всех тел. Научные взгляды о теплоте появились вместе с развитием экспериментального естествознания и изобретением прибора для измерения температуры тел - термометра. По вопросу о природе самой теплоты существовали две противоположные точки зрения. Сторонники одной из них рассматривали теплоту как особую субстанцию, подобную жидкости, которая может передавать тепло от одного тела к другому. Эту субстанцию называли теплородом, поскольку именно он якобы рождает теплоту в телах.

**Теплород** - по распространённым в XVIII - начале XIX веков воззрениям, невесомая материя, присутствующая в каждом теле и являющаяся причиной тепловых явлений. Теория теплорода была отвергнута в результате данных естествоиспытателей, что послужило опорой для принятия теории молекулярной физики в середине XIX века

В эпоху господства механистического мировоззрения и электричество, и магнетизм тоже рассматривали как особого рода невесомые жидкости, механическими свойствами которых пытались объяснить эти новые явления. Защитники другой точки зрения считали, что теплота является результатом внутреннего движения частиц тела - его корпускул. Однако эта точка зрения не могла объяснить такие очевидные явления, как сохранение тепла при теплообмене, теплоёмкость и некоторые другие. Это было связано с тем, что в то время не была ясна внутренняя структура тел, зависимость их температуры от кинетической энергии движущихся корпускул и другие количественные закономерности, не говоря уже о природе и строении самих корпускул. Поэтому в XVIII в. доминирующее положение заняла более простая и наглядная теория теплорода, которая давала видимое объяснение экспериментально установленному факту сохранения тепла при теплообмене ссылкой на неуничтожимость теплорода. С помощью теплорода удалось установить некоторые количественные связи между тепловыми процессами и ввести в научный оборот ряд понятий, которые до сих пор употребляются в физике. Однако к концу XVIII в. все большее количество фактов убеждало ученых, что никакого теплорода не существует и нагревание тел более убедительно

объясняется не увеличением в них теплорода, а увеличением их внутренней энергии. Примечательно, что попытка объяснения тепловых процессов с помощью понятий и принципов механики также потерпела неудачу.

После того как французский ученый Ж.-Б. Фурье сформулировал математический закон теплопроводности, согласно которому поток тепла пропорционален градиенту температуры, стало ясным, что теория теплоты имеет дело с исследованием качественно новых явлений, несводимых к механическим процессам. В результате этого был нанесен сильный удар по концепции механистического мировоззрения, которая стремилась объяснить все явления природы с помощью понятий и принципов механики. Если классическая динамика описывала законы движения тел под воздействием внешних сил, сознательно отвлекаясь от внутренних изменений, происходящих в системах, то термодинамика вынуждена была исследовать физические процессы при различных преобразованиях тепловой энергии. Однако она не анализирует внутреннего строения термодинамических систем, как это делает статистическая физика, рассматривающая теплоту как беспорядочное движение огромного числа молекул.

Классическая термодинамика возникла из обобщения многочисленных фактов, описывающих явления передачи, распространения и превращения тепла. Самым очевидным является тот факт, что распространение тепла представляет собой необратимый процесс. Хорошо известно, например, что тепло передается от горячего тела к холодному, а не наоборот. Вместе с тем путем точных экспериментов было доказано, что тепловая энергия превращается в механическую энергию в строго определенных количествах. Существование такого механического эквивалента теплоты впервые установил английский ученый Дж. П. Джоуль, который высказал предположение, что соответствующие эквивалентные отношения должны существовать при превращении других форм энергии в теплоту. В первой половине XIX в. были открыты явления превращения энергии химических реакций в электричество, а позднее - электромагнитной энергии в теплоту. При этом оказывалось, что во всех этих превращениях одна форма энергии переходила в другую в строго определенных количествах.

Все многочисленные эмпирические факты передачи и превращения тепловой энергии нашли свое обобщение и теоретическое объяснение в законах классической термодинамики. Первый закон термодинамики, который называют также первым ее началом, утверждает, что во всех тепловых превращениях энергия не возникает из ничего и не исчезает никуда, а остается постоянной. Этот закон термодинамики можно сформулировать проще, как впервые это сделал французский ученый Н. Карно (1796 - 1832): невозможно осуществить процесс, единственным результатом которого было бы превращение тепла в работу при постоянной температуре. Иногда этот закон выражают в еще более простой форме: тепло не может самопроизвольно перетечь от холодного тела к горячему. В дальнейшем немецкий физик Р. Клаузиус (1822-1888) использовал для формулировки второго закона термодинамики понятие энтропии как особой функции состояния системы, по изменению которой можно судить о направлении термодинамических процессов. Энтропия замкнутой термодинамической системы, т.е. системы, которая не обменивается с окружением ни энергией, ни веществом, возрастает и достигает максимума в точке термодинамического равновесия. Сам Клаузиус ввел понятие энтропии для количественной формулировки второго начала термодинамики, которое определяет направление тепловых процессов. Энтропия характеризует степень вырождения, или обесценения, тепловой энергии или меру необратимости самопроизвольного перехода энергии. Впоследствии австрийский физик Л. Больцман (1844-1906) стал рассматривать тепловые процессы с точки зрения молекулярно-кинетической теории как хаотическое движение огромного числа молекул. Поскольку с увеличением температуры системы эта хаотичность возрастает, то Больцман стал истолковывать энтропию как рост беспорядка и дезорганизации системы. Применив статистический метод описания, он стал интерпретировать энтропию в терминах изменения порядка в системе. Если Клаузиус рассматривал энтропию как меру обесценения энергии, то Больцман стал ее интерпретировать как меру дезорганизации системы.

В 1905 Нернст в работе «О вычислении равновесия по термическим данным» ввел в термодинамику постулат, не вытекающий из первого и второго начал – третий закон термодинамики, который гласит: энтропия всякого тела при абсолютном нуле равна нулю. В 1907 Эйнштейн квантово-статистическим методом показал, что теплоемкости всех веществ при 0 К и в непосредственной близости равны нулю. Планк, объясняя некоторые следствия из постулатов Нернста, высказал предположение, названное постулатом Планка: энтропия чистого кристаллического вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю. Основное значение постулатов Нернста и Планка состоит в том, что для одной из функций состояния - энтропии - может быть найдено её абсолютное значение, а не только приращение в каком-либо процессе.

Поскольку и в подходе Клаузиуса и в подходе Больцмана энтропия истолковывается как отрицательная характеристика системы, то французский физик Л. Бриллюэн предложил ввести противоположное энтропии понятие негэнтропии:  $N = -S$ , характеризующее степень упорядоченности, или организации, системы. Об изменении состояния систем классическая термодинамика может судить, по

увеличению их энтропии. Поэтому она и выступает в качестве своеобразной стрелы времени, которая показывает, в каком направлении совершается процесс. Термин стрела времени ввёл в науку английский астрофизик А. Эддингтон для образного представления течения времени.

Основателем нового направления – термодинамики необратимых процессов является американец норвежского происхождения Л. Онсагер. Свою «квазиротодинамическую» теорию необратимых процессов он построил на основе выражения для скорости возникновения энтропии. В результате, в уравнения термодинамики было введено время как физический параметр и создан новый макрофизический метод исследования кинетики взаимосвязанных явлений переноса. Соотношения взаимности Онсагера лежат в основе четвёртого закона термодинамики.

Наиболее строгую и полную аксиоматику термодинамики дал Каратеодори в 1909.

Принцип Каратеодори: вблизи каждого равновесного состояния любой термодинамической системы, существуют другие равновесные состояния, недостижимые из первого адиабатическим путем. Пусть у нас есть два близких состояния системы 1 ( $V_1, p_1, T_1$ ) и 2 ( $V_2, p_2, T_2$ ). Пусть, при этом, переход из 1 в 2 произошел с получением теплоты  $Q > 0$ . Тогда  $Q = U_1 - U_2 + A'$ . Предположим, что мы можем вернуть систему обратно адиабатически:  $0 = U_1 - U_2 + A''$ . Складывая, получим  $Q = A' + A'' > 0$ , т.е. всё полученное тепло переведено в работу, что противоречит термодинамике. Из этого принципа следует, что большинство процессов в термодинамике происходит с теплообменом. Изотермические процессы – единственные обратимые процессы, проходящие с теплообменом (в любом другом процессе температура рабочего тела изменяется и, согласно второму началу термодинамики теплообмен с нагревателем или холодильником не может быть обратимым).

**Константин Каратеодори (1873-1950)** – немецкий математик греческой национальности. В 1909 году предложил аксиоматическое построение основ термодинамики.

Аксиома адиабатической недостижимости (Caratheodory, 1909), лежит в основе математически наиболее строгой и логически последовательной системы построения и обоснования равновесной термодинамики. Суть аксиомы сводится к утверждению того очевидного факта, что обратимый (бесконечно медленный) теплообмен (впрочем, как и другие обратимые процессы) *приводит к таким изменениям состояния, которые не могут быть достигнуты никаким другим также квазистатическим путем*. Это положение можно назвать «аксиомой различимости процессов: существуют независимые процессы, вызывающие особые, феноменологически отличимые и несводимые к другим изменения состояния». Опираясь на него, можно обосновать менее очевидное, но еще более важное положение, согласно которому *число независимых координат, определяющих состояние любой (равновесной или неравновесной) термодинамической системы (т.е. число её степеней свободы), равно числу независимых процессов, протекающих в ней*.

### 3. НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Законы термодинамики, или начала термодинамики – физические законы, описывающие особенности передачи тепла и работы в термодинамических процессах; начиная с концепции стали одними из самых важных во всей физике и других ветвях науки, связанных с термодинамикой; часто связываются с понятиями, далекими от того, что непосредственно заявлено в их формулировке. Первое установленное начало термодинамики, которое в конечном счете стало «Вторым законом», было сформулировано Сади Карно в 1824. К 1860, в результате открытий в работах Рудольфа Клаузиуса и Вильяма Томсона, было уже два установленных «начала» термодинамики, первое начало и второе начало. Спустя годы, эти начала превратились в «законы». В 1873, например, термодинамик Джозаёя Уиллард Гиббс в его «Графических методах в термодинамике жидкостей» ясно заявил о существовании двух абсолютных законов термодинамики: Первого закона и Второго закона. Теперь, открыто в общей сложности пять законов. За последние 80 лет различные авторы иногда предлагали добавить ещё законы, но ни один из них не был широко признан.

Классическая термодинамика базируется на следующих началах (законах):

1. *Нулевой закон*: Если каждая из двух термодинамических систем находится в тепловом равновесии с некоторой третьей, то они находятся в тепловом равновесии друг с другом.  $A \approx B \wedge B \approx C \Rightarrow A \approx C$
2. *Первый закон*: Обобщённый закон сохранения энергии. Для любого термодинамического цикла сумма чистого тепла, доставленного в систему, и чистой работы, совершённой системой, равна нулю или в любом процессе полная энергия вселенной остается той же самой  $dU = \delta Q - \delta W$ .
3. *Второй закон*: Энтропия изолированной системы не в равновесии имеет тенденцию увеличиваться с течением времени, приближаясь к максимальному значению в равновесии.  $\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$
4. *Третий закон*: При стремлении температуры к абсолютному нулю, энтропия системы приближается к постоянному минимуму, т.е. энтропия – «температурный иждивенец» и приводит к формулировке идеи

абсолютного нуля  $T \rightarrow 0$ ,  $S \rightarrow C$ . Теорема Нернста: Энтропия любой системы при абсолютном нуле температуры всегда может быть принята равной нулю

5. Четвёртый закон (взаимные соотношения Онсагера):

$$J_u = L_{uu} \nabla(1/T) - L_{ur} \nabla(m/T);$$

$$J_r = L_{ru} \nabla(1/T) - L_{rr} \nabla(m/T)$$

связывает между собой кинетические свойства тела и его термодинамические характеристики.

Законы 0-3 относятся к равновесной термодинамике (их можно назвать принципом температуры (нулевой закон), принципом энергии (первый закон), принципом энтропии (второй закон) и принципом Нернста (третий закон), 4-ый – к неравновесной. Три закона классической термодинамики описывают взаимосвязь между свойствами систем в состоянии равновесия. В них ничего не говорится о времени или скоростях реакций. Согласно первому началу термодинамики (закону сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам), энергия одного вида может быть превращена в энергию другого вида, но не может появляться или исчезать. Второе начало термодинамики определяет, может ли та или иная химическая реакция происходить спонтанно, и устанавливает энтропию (меру беспорядка) системы. Третье начало термодинамики описывает расчет констант равновесия. Четвёртое начало вводит в термодинамику время, причём соотношения взаимности представляют собой математический эквивалент более общего принципа наименьшей диссипации, который утверждает, что скорость возрастания энтропии в связанных необратимых процессах минимальна.

Рассмотрим некоторые из них подробнее.

### 3.1 Нулевой закон термодинамики

Нулевым (или общим) началом термодинамики называют принцип, согласно которому замкнутая система независимо от начального состояния в конце концов приходит к состоянию термодинамического равновесия и самостоятельно выйти из него не может. При этом, если каждая из двух термодинамических систем находится в тепловом равновесии с некоторой третьей, то они находятся в тепловом равновесии друг с другом. Нулевое начало определяет температуру как меру теплового равновесия и начало её исчисления – абсолютный нуль.

Этот закон сформулировал английский учёный Р.Фаулер (1931) для строгого определения термического равновесия.

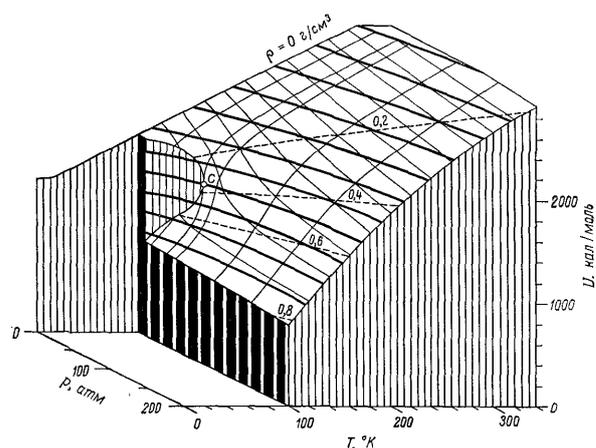
### 3.2 Первый закон термодинамики

Одним из видов энергии является работа, которая совершается, когда тело движется, преодолевая действие некой силы. В 1620 Ф.Бэкон высказал предположение, что теплота есть просто другая форма движения, но лишь в 1789 это установил Б.Томпсон (Румфорд), наблюдая за выделением теплоты при расверливании ствола пушки. Опыты показали, что тепловая и механическая энергия - одно и то же и что, вероятно, можно найти экспериментально механический эквивалент теплоты, т.е. количество работы в механических единицах, эквивалентное данному количеству теплоты в тепловых единицах. Заметив, что температура воды в медицинской колбе повышается, если её несколько минут встряхивать, Ю.Майер в 1842 оценил механический эквивалент теплоты по разности удельных теплоемкостей воздуха при постоянном давлении и постоянном объеме. В 1845 Дж.Джоуль точно измерил количество теплоты, получаемое при преобразовании механической работы в тепловую энергию.

Изложение термодинамики обычно начинают с анализа поведения идеального газа при его нагреве.

При этом рассчитывается работа, совершаемая газом при изменении его температуры,  $T$ , объема,  $V$ , и давления  $P$ . Именно в экспериментах с газами были сформулированы три закона (начала) термодинамики.

**Рис. 1.** Внутренняя энергия воздуха (с учётом формулы Ван-дер-Ваальса для реального газа).



Для В.Лейбница (1646-1716) было уже неоспоримым, что в консервативной системе (подобной гравитационному полю) сумма кинетической и потенциальной энергий остается неизменной, какие бы преобразования одной в другую ни происходили. Пример - маятник, кинетическая энергия которого периодически переходит в потенциальную и обратно, причём это могло бы продолжаться до бесконечности, если бы энергия не рассеивалась из-за трения. Однако имеется трение в подвесе, а также сопротивление воздуха, тоже обусловленное трением. Поэтому маятник в конце концов теряет

энергию. Однако имеется трение в подвесе, а также сопротивление воздуха, тоже обусловленное трением. Поэтому маятник в конце концов теряет

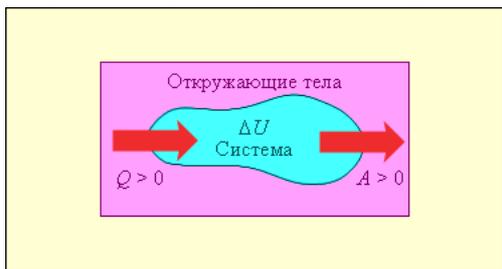
кинетическую энергию своего видимого движения, но опыты Румфорда и других ученых свидетельствовали о том, что энергия лишь превращается в теплоту, и в результате этого повышается температура маятника и окружающей среды. Таким образом, строго периодические колебания маятника превращаются в хаотическое движение его молекул и молекул окружающей среды.

Одним из важнейших понятий термодинамики является внутренняя энергия тела. Все макроскопические тела обладают энергией, заключенной внутри самих тел. С точки зрения молекулярно-кинетической теории **внутренняя энергия** вещества складывается из кинетической энергии всех атомов и молекул и потенциальной энергии их взаимодействия друг с другом. В частности, внутренняя энергия идеального газа равна сумме кинетических энергий всех частиц газа, находящихся в непрерывном и беспорядочном тепловом движении. Внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры и не зависит от объема (закон Джоуля).

Внутренняя энергия тела может изменяться как в результате совершаемой работы, так и вследствие **теплообмена**. При тепловом контакте тел внутренняя энергия одного из них может увеличиваться, а внутренняя энергия другого – уменьшаться. В этом случае говорят о тепловом потоке от одного тела к другому. **Количество теплоты**  $Q$ , полученное телом, - изменение внутренней энергии тела в результате теплообмена. Передача энергии от одного тела другому в форме тепла может происходить только при наличии разности температур между ними. **Тепловой поток всегда направлен от горячего тела к холодному.**

Количество теплоты  $Q$  является энергетической величиной. В СИ количество теплоты измеряется в единицах механической работы – **джоулях** (Дж).

Все изложенное находит общее выражение в **первом начале термодинамики** — **законе сохранения энергии**. Согласно этому закону, во всех преобразованиях энергия не возникает и не исчезает, она остаётся постоянной и лишь меняет форму. На это указал в 1837 К.Мор в статье *О природе теплоты*. Закон сохранения энергии был четко сформулирован в 1847 Г.Гельмгольцем (1821-1894), но и после этого универсальный характер закона не сразу получил признание. В 20 в. его пришлось еще более обобщить, включив в него теоретически установленное А.Эйнштейном соотношение  $E = mc^2$  между массой  $m$  и энергией  $E$  ( $c$  - скорость света), из которого следует, что сумма массы и энергии остается неизменной.



**Рис. 2.** Обмен энергией между термодинамической системой и окружающими телами в результате теплообмена и совершаемой работы

На **Рис. 2** условно изображены энергетические потоки между выделенной термодинамической системой и окружающими телами. Величина  $Q > 0$ , если тепловой поток направлен в сторону термодинамической системы. Величина работы  $A > 0$ , если система совершает положительную работу над окружающими телами.

**Первое начало термодинамики утверждает, что изменение внутренней энергии термодинамической системы (тела) может быть осуществлено двумя путями: путём совершения механической работы и путём теплопередачи.**

Если система обменивается теплом с окружающими телами и совершает работу (положительную или отрицательную), то изменяется состояние системы, т. е. изменяются её макроскопические параметры (температура, давление, объем). Так как **внутренняя энергия**  $U$  однозначно определяется макроскопическими параметрами, характеризующими состояние системы, то отсюда следует, что процессы теплообмена и совершения работы сопровождаются изменением  $\Delta U$  внутренней энергии системы.

Энергия, переданная системе путём теплопередачи, называется **количеством теплоты**  $Q$ . Количество теплоты определяется как разность изменения внутренней энергии системы и механической работы, совершённой над системой:

$$Q = \Delta U - A' \quad (1)$$

где  $Q$  - количество теплоты, переданной системе,  $\Delta U = U_2 - U_1$  - изменение внутренней энергии системы при её переходе из первого состояния во второе,  $A'$  - работа, совершённая над системой. Так как работа, совершённая над системой  $A'$ , равна тепловой энергии, затраченной на совершение работы,  $A$ , взятой с обратным знаком:  $A' = -A$ , то первое начало термодинамики может быть сформулировано следующим образом:

**Теплота  $Q$ , подводимая к системе, идет на изменение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение этой системой работы  $A$  над внешними телами:**

$$Q = \Delta U + A \quad (2)$$

Т.е. тепло, полученное системой, не исчезает, а затрачивается на увеличение внутренней энергии и производство работы

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + A_{12} \quad (3)$$

Эта формула представляет собой запись первого начала термодинамики применительно к случаю перехода термодинамической системы из некоторого первого состояния во второе.

**Замечание.** Поскольку в простой термодинамической системе возможно изменение химической энергии, целесообразно тепло, возникающее в химических реакциях, и химическую работу по переносу вещества выделить из  $\delta Q$  и  $\delta A'$ , охарактеризовав их особым членом  $\delta W$ . Член имеет положительный знак, поскольку тепло химических реакций и работа, приводящая к притоку вещества, увеличивают внутреннюю энергию системы. Тогда получим

$$\delta U = \delta Q - \delta A + \delta W \quad (4)$$

Это уравнение представляет полное аналитическое выражение первого начала термодинамики для простой термодинамической системы, где каждый член  $\delta Q$ ,  $\delta A$  и  $\delta W$  характеризует соответственно тепловые, механические и химические процессы в системе.

Первый закон термодинамики является обобщением закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы. Он может быть сформулирован так: *Изменение  $\Delta U$  внутренней энергии неизолированной термодинамической системы равно разности между количеством теплоты  $Q$ , переданной системе, и работой  $A$ , совершенной системой над внешними телами, т.е.  $U = Q - A$ .* Соотношение, выражающее первый закон термодинамики, часто записывают в другой форме:  $Q = \Delta U + A$ .

Внутренняя энергия тела  $U$  является функцией его состояния, это аддитивная величина, т.е. для любой макроскопической системы она равна сумме внутренних энергий составляющих её подсистем. Соотношение  $dU = dQ + dA$  показывает, что количество теплоты  $Q$  измеряется в энергетических единицах.

**Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение её внутренней энергии и совершение работы над внешними телами.**

В полной форме первый закон (первое начало) термодинамики формулируется так:

*Изменение полной энергии системы в квазистатическом процессе равно количеству теплоты  $Q$ , сообщенного системе, в сумме с изменением энергии, связанной с количеством вещества  $N$  при химическом потенциале  $\mu$ , и работы  $A'$ , совершённой над системой внешними силами и полями, за вычетом работы  $A$ , совершённой самой системой против внешних сил:*

$$\Delta U = Q - A + \mu \Delta N + A'. \quad (5)$$

Для элементарного количества теплоты  $\delta Q$ , элементарной работы  $\delta A$  и малого приращения (полного дифференциала)  $dU$  внутренней энергии первый закон термодинамики имеет вид:

$$dU = \delta Q - \delta A + \mu dN + \delta A'. \quad (6)$$

Разделение работы на две части, одна из которых описывает работу, совершённую над системой, а вторая – работу, совершённую самой системой, подчёркивает, что эти работы могут быть совершены силами разной природы вследствие разных источников сил.

Важно заметить, что  $dU$  и  $dN$  являются полными дифференциалами, а  $\delta A$  и  $\delta Q$  – нет.

Приращение теплоты часто выражают через температуру и приращение энтропии (см. ниже):

$$\delta Q = TdS.$$

**Дифференциал** – главная линейная часть приращения функции. Понятие, тесно связанное с понятием производной по направлению. Обычно дифференциал  $f$  обозначается  $df$ , а его значение в точке  $x$  обозначается  $d_x f$ .

**Полный дифференциал** функции  $f(x, y, z, \dots)$  нескольких независимых переменных — выражение

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial f}{\partial z} \Delta z + \dots,$$

в случае, когда оно отличается от

$$Df = f(x + Dx, y + Dy, z + Dz, \dots) - f(x, y, z, \dots)$$

на величину, бесконечно малую по сравнению с  $\sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2} \dots$

Полным дифференциалом функции многих переменных называется главная линейная относительно приращений аргументов часть малого полного приращения функции. Он равен сумме попарных произведений частных производных на дифференциалы соответствующих переменных.

Рассмотрим несколько случаев:

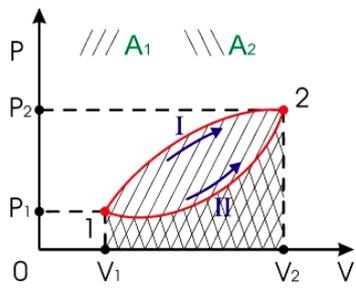
Если  $\delta Q > 0$ , то это означает, что тепло к системе *подводится*.

Если  $\delta Q < 0$ , аналогично - тепло *отводится*.

Если  $\delta Q = 0$ , то систему называют адиабатически изолированной.

Обобщая: в конечном процессе 1→2 элементарные количества теплоты могут быть любого знака. Общее количество теплоты  $Q$  – алгебраическая сумма количеств теплоты, сообщаемых на всех участках этого процесса. В ходе процесса теплота может поступать в систему или уходить из неё разными способами. При отсутствии работы над системой и потоков энергии-вещества, когда  $\delta A' = 0$ ,  $\delta Q = 0$ ,  $dN = 0$ , выполнение системой работы  $\delta A$  приводит к тому, что  $\Delta U$ , и энергия системы  $U$  должна убывать. Из ограниченности

энергии  $U$  как раз и следует невозможность двигателя первого рода, выполняющего бесконечную работу за счёт собственной энергии.



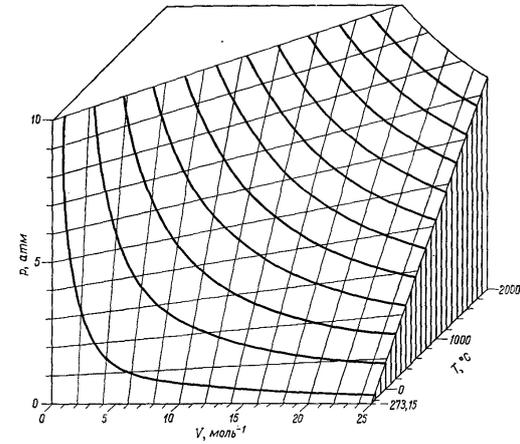
**Рис. 3.** Работа при переходе из одного состояния термодинамической системы в другое

По своему физическому смыслу первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии в термодинамике. Если, согласно закону изменения энергии в механике, работа неконсервативных сил равна приращению механической энергии системы (в частности, имеющая отрицательный знак, работа сил трения равна уменьшению механической энергии системы), то согласно первому началу термодинамики, приращение внутренней энергии термодинамической системы равно сумме работы внешних сил, совершенной над системой, и энергии, переданной системе путём теплопередачи.

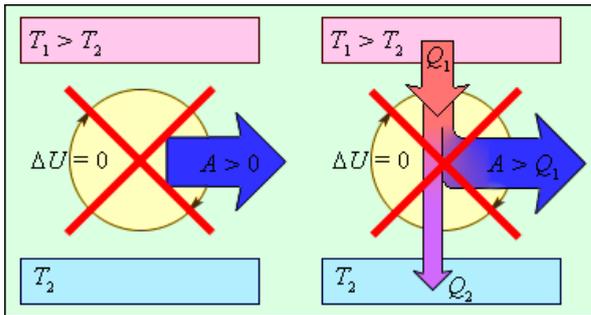
Процессы, нарушающие первый закон термодинамики, никогда не наблюдались. Из закона сохранения энергии следует невозможность существования вечного двигателя первого рода, который мог бы совершать работу без внешнего источника энергии. Поскольку часть энергии внешнего источника расходуется на тепловые потери, постольку невозможно полностью затратить его энергию на получение работы.

**Рис. 4.**  $P$ - $V$  диаграмма для идеального газа.

Процессы, нарушающие первый закон термодинамики, никогда не наблюдались. Из закона сохранения энергии следует невозможность существования вечного двигателя первого рода, который мог бы совершать работу без внешнего источника энергии. Поскольку часть энергии внешнего источника расходуется на тепловые потери, постольку невозможно полностью затратить его энергию на получение работы.



энергию на получение работы.



**Рис. 5.** Циклически работающие тепловые машины, запрещаемые первым законом термодинамики: 1 – вечный двигатель 1 рода, совершающий работу без потребления энергии извне; 2 – тепловая машина с коэффициентом полезного действия  $\eta > 1$ .

$P$ - $V$  – диаграмма, представленная на **Рис. 4** иллюстрирует первый закон термодинамики на примере идеального газа. Здесь важно, что в зависимости от траектории I или II перехода из первого состояния во второе, площадь под кривой  $P(V)$  будет различна, а, следовательно, будет различна механическая работа, совершаемая системой в этих термодинамических процессах. Количество теплоты  $Q_{12}$ , необходимое для перехода из первого состояния во второе, также будет зависеть от вида кривой  $P(V)$  (формы траектории).

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P(V)dV \quad (7)$$

Важно, что закон расширения газов указывает на существование абсолютного нуля. Поскольку при охлаждении от  $0$  до  $-1^\circ\text{C}$  газы сжимаются на  $1/273$ , можно представить себе некий идеальный газ, который не конденсируется, как реальные газы, но с понижением температуры продолжает сжиматься, пока его объем не уменьшится до нуля при  $-273^\circ\text{C}$ . Это было бы абсолютным нулем температуры для тепловой машины, рабочим телом которой является идеальный газ. Проведя гораздо более сложные рассуждения, У.Томсон (Кельвин) (1824—1907) доказал, что это действительно абсолютный нуль температуры, и ввел названную его именем «термодинамическую» шкалу температуры  $T$  (шкалу Кельвина), в соответствии с которой  $T = 273,16 + t^\circ\text{C}$ .

**Абсолютный ноль температуры** - минимальный предел температуры, которую может иметь физическое тело. Абсолютный ноль служит началом отсчёта абсолютной температурной шкалы, например, шкалы Кельвина. По шкале Цельсия абсолютному нулю соответствует температура  $-273,15^\circ\text{C}$ . Считается, что абсолютный ноль на практике недостижим. Его существование и положение на температурной шкале следует из экстраполяции наблюдаемых физических явлений, при этом такая экстраполяция показывает, что при абсолютном нуле энергия теплового движения молекул и атомов вещества должна быть равна нулю, то есть хаотическое движение частиц прекращается, и они образуют упорядоченную структуру, занимая чёткое положение в узлах кристаллической решётки. Однако, на самом деле, даже при абсолютном нуле температуры регулярные движения составляющих вещество частиц останутся. Оставшиеся колебания, например нулевые колебания, обусловлены квантовыми свойствами частиц и физического вакуума, их окружающего. В настоящее время в физических лабораториях удалось получить

температуру, превышающую абсолютный ноль всего на несколько миллионов долей градуса; достичь же его самого, согласно законам термодинамики, невозможно.

Рассмотренные здесь процессы являются квазистатическими. Все промежуточные состояния газа в этом процессе близки к состояниям термодинамического равновесия.

Не всякий процесс, проведенный без теплообмена с окружающими телами, удовлетворяет этому условию. Примером неквазистатического процесса, в котором промежуточные состояния неравновесны, может служить расширение **газа в пустоту**. На **Рис. 5** изображена жесткая адиабатическая оболочка, состоящая из двух сообщающихся сосудов, разделенных вентилям К. В первоначальном состоянии газ заполняет один из сосудов, а в другом сосуде – вакуум. После открытия вентиля газ расширяется, заполняет оба сосуда, и устанавливается новое равновесное состояние. В этом процессе  $Q=0$ , т.к. нет теплообмена с окружающими телами, и  $A=0$ , т.к. оболочка недеформируема. Из первого закона термодинамики следует:  $\Delta U=0$ , то есть внутренняя энергия газа осталась неизменной. Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, температуры газа в начальном и конечном состояниях одинаковы – точки на плоскости  $(p, V)$ , изображающие эти состояния, лежат **на одной изотерме**. Все промежуточные состояния газа неравновесны, и их нельзя изобразить на диаграмме. Расширение газа в пустоту – пример **необратимого процесса**. Его нельзя провести в противоположном направлении.

### 3.3 Газовые законы

Большинство газов при комнатной температуре и давлении порядка одной атмосферы (при нормальных условиях) с достаточно высокой точностью могут быть описаны уравнением состояния, называемым **уравнением Клапейрона-Менделеева**:

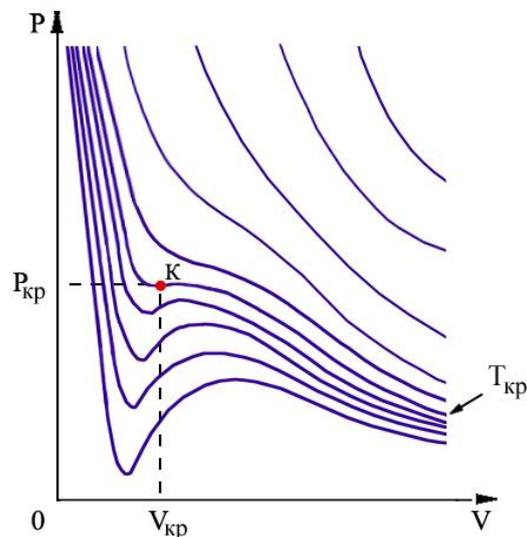
$$PV = \nu RT \quad (8)$$

где:  $P$  - давление газа,  $V$  - занимаемый им объем,  $\nu$  - количество молей газа,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура. В рамках термодинамического подхода газ, уравнение состояния которого, связывающие параметры  $P$ ,  $V$ , и  $T$ , является уравнением Клапейрона-Менделеева, называется **идеальным газом**. При нормальных условиях наиболее близкими по своим свойствам к идеальному газу являются водород и гелий.

Соотношение между параметрами  $P$ ,  $V$ , и  $T$  для разных газов остается одинаковым, если между их массами поддерживается определенное постоянное соотношение. Количество вещества  $\nu$  равно отношению массы  $M$  газа к некоторой постоянной для данного газа величине  $\mu$ :

$$\nu = \frac{M}{\mu} \quad (9)$$

где:  $\mu$  - называется **молярной массой** или массой одного **моля** вещества.



**Рис.6.** Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

В уравнении Клапейрона-Менделеева в качестве коэффициента пропорциональности между величинами  $PV$  и  $T$  стоит произведение количества вещества  $\nu$  на коэффициент  $R$ , который называется **универсальной газовой постоянной**. Эта одинаковая для всех газов величина равна:

$$R = 8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Уравнение Клапейрона-Менделеева обычно записывают в виде:

$$PV = \frac{M}{\mu} RT \quad (10)$$

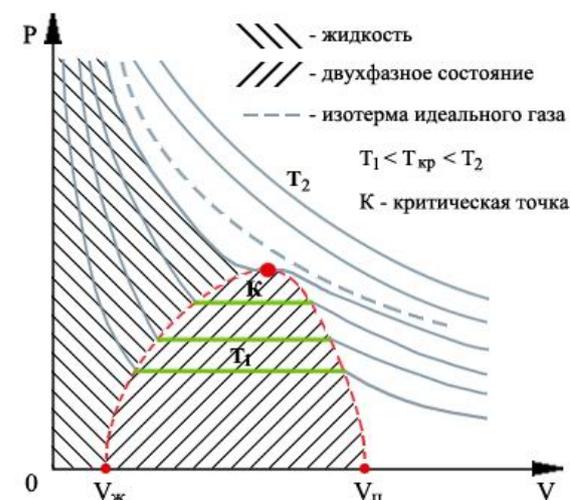
Для одного моля газа:  $PV_{\text{моля}} = RT$   
Для нас важно, что

$$\frac{PV}{T} = \text{Const},$$

т. е. зная два параметра, мы всегда найдём третий.

**Рис.7.** Изотермы реального газа

**Замечание.** Разделив газовую постоянную на число Авогадро, получим новую постоянную – постоянную Больцмана,  $k$ , которая нам понадобится при переходе от энтропии к информации.

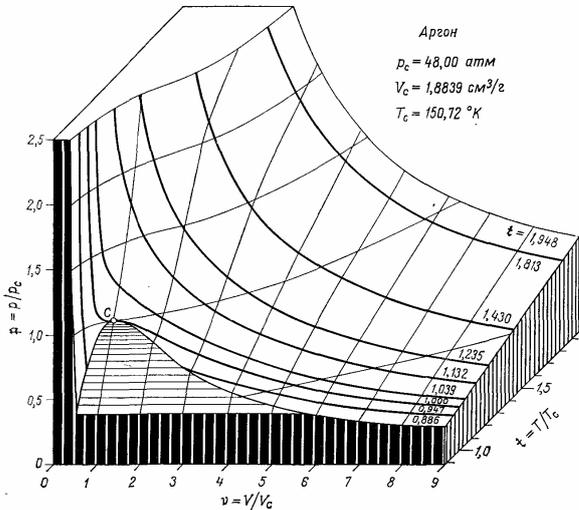


$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

Уравнение Клапейрона-Менделеева достаточно хорошо описывает газ при высоких температурах и низких давлениях, когда он находится в условиях достаточно далёких от условий конденсации. Однако для реального газа это не всегда выполняется и тогда приходится учитывать потенциальную энергию взаимодействия молекул газа между собой. Простейшим уравнением состояния, описывающим неидеальный газ, является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left( P + \frac{a \vartheta^2}{V^2} \right) (V - b \vartheta) = \vartheta RT \quad (11)$$

где:  $P$ ,  $V$  и  $T$  - давление, объём и температура газа,  $\nu$  - количество молей газа,  $a$  и  $b$  - постоянные для данного газа. Для различных газов постоянные  $a$  и  $b$  различны, и их можно определить экспериментально. Значение константы  $R$  такое же, как и для идеального газа. Такой вид уравнения состояния реального газа имеет как экспериментальные, так и молекулярно-кинетические обоснования.



**Рис. 8.** Поверхность, описываемая уравнением состояния для аргона.

Изотермы для реального газа при различных температурах представлены на **Рис. 7**. Видно, что при температурах, ниже критической (начало перехода газ-жидкость), одному и тому же давлению могут соответствовать три значения объёма – революционная ситуация, характерная для теории катастроф.

Первый закон термодинамики не устанавливает направление тепловых процессов. Однако, как показывает опыт, многие тепловые процессы могут протекать только в одном направлении. Такие процессы называются **необратимыми**. Например, при тепловом контакте двух тел с разными температурами тепловой поток всегда направлен от более теплого тела к более холодному. Никогда не наблюдается самопроизвольный процесс передачи тепла от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой. Следовательно, процесс теплообмена при конечной разности температур является необратимым.

**Обратимыми** процессами называют процессы перехода системы из одного равновесного состояния в другое, которые можно провести в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных равновесных состояний. При этом сама система и окружающие тела возвращаются к исходному состоянию.

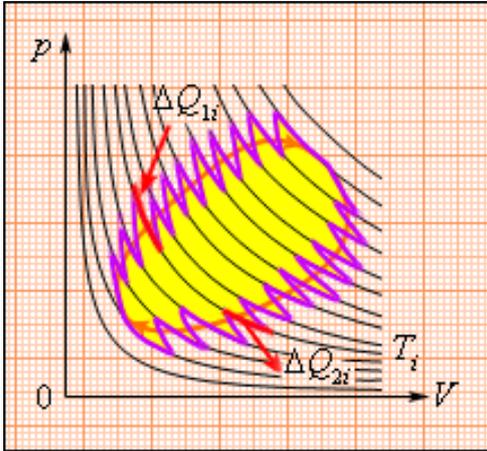
Процессы, в ходе которых система все время остается в состоянии равновесия, называются **квазистатическими**. Все квазистатические процессы обратимы. Все обратимые процессы являются квазистатическими.

Если рабочее тело тепловой машины приводится в контакт с тепловым резервуаром, температура которого в процессе теплообмена остается неизменной, то единственным обратимым процессом будет изотермический квазистатический процесс, протекающий при бесконечно малой разнице температур рабочего тела и резервуара. При наличии двух тепловых резервуаров с разными температурами обратимым путем можно провести процессы на двух изотермических участках. Поскольку адиабатический процесс также можно проводить в обоих направлениях (адиабатическое сжатие и адиабатическое расширение), то круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (**цикл Карно**) является единственным обратимым круговым процессом, при котором рабочее тело приводится в тепловой контакт только с двумя тепловыми резервуарами. Все остальные круговые процессы, проводимые с двумя тепловыми резервуарами, необратимы.

Необратимыми являются процессы превращения механической работы во внутреннюю энергию тела из-за наличия трения, процессы диффузии в газах и жидкостях, процессы перемешивания газа при наличии начальной разности давлений и т. д. Все реальные процессы необратимы, но они могут сколь угодно близко приближаться к обратимым процессам. Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов.

### 3.4 Термодинамические циклы

**Термодинамические циклы** - круговые процессы в термодинамике, то есть такие процессы, в которых начальные и конечные параметры, определяющие состояние рабочего тела (давление, объём, температура, энтропия) совпадают. Термодинамические циклы используются в тепловых машинах для превращения *тепловой энергии* (то есть, внутренней энергии) в механическую работу, а также для охлаждения (при использовании обратного цикла). Тепловая машина состоит из рабочего тела, которое и проходит цикл, нагревателя и холодильника (с помощью которых меняется состояние рабочего тела). *Обратимым* называют цикл, который можно провести как в прямом, так и в обратном направлении в адиабатически изолированной (без теплообмена с окружающей средой) системе.



Суммарная энтропия системы при прохождении такого цикла не меняется. Единственным обратимым циклом для машины, состоящей только из рабочего тела, нагревателя и холодильника, является Цикл Карно. Существуют также циклы Стирлинга и Эриксона, в которых обратимость достигается путём введения дополнительного прибора - регенератора. Обратимые циклы обладают наибольшей эффективностью.

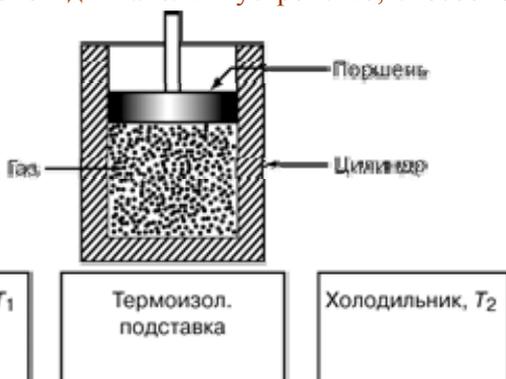
**Рис. 9** Произвольный обратимый цикл как последовательность малых изотермических и адиабатических участков.

Полное преобразование работы в теплоту вполне возможно, но обратный процесс преобразования всей теплоты в эквивалентную ей работу невозможен. К такому выводу в 1824 пришёл путем теоретических рассуждений французский физик Н.Карно (1796-1832). Рассматривая полный цикл обратимых изменений рабочего тела в тепловой машине, в конце которого это тело возвращается в исходное состояние, он показал, что максимальный КПД преобразования теплоты в работу зависит не от природы рабочего тела, а только от максимальной температуры, при которой подводится теплота, и от минимальной температуры, при которой она отводится. Полное преобразование теплоты в работу было бы возможно лишь в том случае, если бы минимальная температура была равна абсолютному нулю, при которой рабочее тело не имело бы никакой тепловой энергии.

К 1824, когда Н.Карно (1796-1832) опубликовал свой трактат *Размышления о движущей силе огня...* было уже известно, что за счёт теплоты можно получать механическую энергию, но ни у кого не было ни малейшего представления о том, каким может быть КПД тепловой машины, и были не совсем ясны термодинамические основы её действия. Прошло десять лет, прежде чем Б.Клапейрон, который первым по достоинству оценил трактат Карно, повторно опубликовал его, снабдив важными дополнениями.

Тепловые машины или тепловые двигатели предназначены для получения полезной работы за счет теплоты, выделяемой вследствие химических реакций (сгорание топлива), ядерных превращений или по другим причинам (например, вследствие нагрева солнечными лучами).

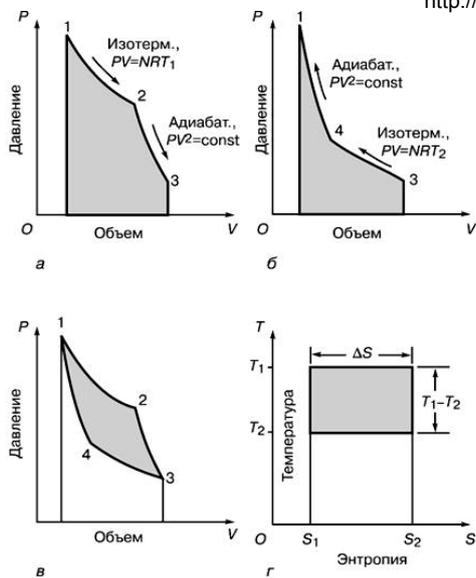
**Тепловой двигатель** - устройство, способное превращать полученное количество теплоты в механическую работу. Механическая работа в тепловых двигателях производится в процессе расширения некоторого вещества, которое называется **рабочим телом**. В качестве рабочего тела обычно используются газообразные вещества (пары бензина, воздух, водяной пар).



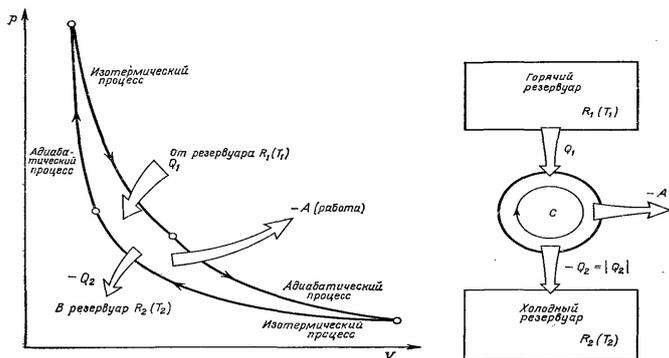
**Рис. 10.** Воображаемая машина, идеально теплоизолированная, с фиксированным количеством рабочего газа и с поршнем, движущимся в рабочем цилиндре без трения. Цикл состоит в переносе машины с нагревателя на теплоизолированную подставку, затем на холодильник и снова на теплоизолированную подставку. При расширении и сжатии газа поршень перемещается.

Рабочее тело получает (или отдает) тепловую энергию в процессе теплообмена с телами, имеющими большой запас внутренней энергии. Эти тела называются **тепловыми резервуарами**. Тепловые двигатели (паровые машины, двигатели внутреннего сгорания и т.д.) работают **циклически**. Процесс теплопередачи и преобразования полученного количества теплоты в работу периодически повторяется. Для этого рабочее тело должно совершать **круговой процесс** или термодинамический цикл, при котором периодически восстанавливается исходное состояние.

На **Рис. 13** приведена условная схема тепловой машины, а **Рис. 14** иллюстрирует её термодинамический цикл. Для функционирования тепловой машины обязательно необходимы следующие составляющие: нагреватель, холодильник и рабочее тело. При этом, если необходимость в наличии нагревателя и рабочего тела обычно не вызывает сомнений, то холодильник как составная часть тепловой машины в её конструкции зачастую отсутствует. В качестве холодильника выступает окружающая среда.



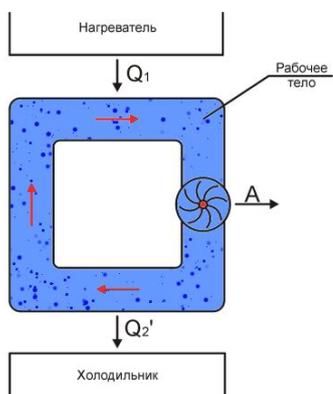
**Рис. 11. Цикл Карно** на диаграмме объём - давление. Площади, выделенные ретушью: *a* - работа, совершаемая газом; *b* - работа, совершаемая над газом; *v* - разность площадей *a* и *b*, равная полезной работе, совершаемой машиной; *г* - диаграмма Моляе, показывающая соотношение между теплотой



**Рис. 12. К выводу 2-го закона термодинамики**

Принцип действия тепловых машин заключается в следующем. Нагреватель передает рабочему телу теплоту  $Q_1$ , вызывая повышение его температуры. Рабочее тело совершает работу  $A$  над каким-либо механическим устройством, например, приводит во вращение турбину, и далее отдаёт холодильнику теплоту  $Q_2'$ , возвращаясь в исходное состояние. Величина  $Q_2 = -Q_2'$  представляет собой количество теплоты, передаваемое холодильником рабочему телу, и имеет отрицательное значение.

Отметим, что наличие холодильника и передача ему части полученной от нагревателя теплоты, является обязательным, так как иначе работа тепловой машины невозможна. Действительно, для получения механической работы необходимо наличие потока, в данном случае потока теплоты. Если же холодильник будет отсутствовать, то рабочее тело неизбежно придет в тепловое равновесие с нагревателем, и поток теплоты прекратится.



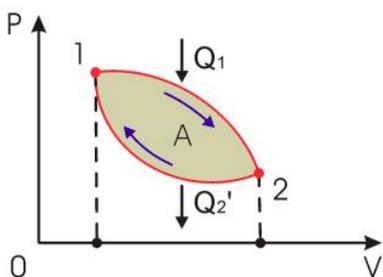
**Рис. 13. Схема тепловой машины**

В соответствии с первым началом термодинамики, при осуществлении кругового процесса, из-за возвращения рабочего тела в исходное состояние, его внутренняя энергия за цикл не изменяется. Поэтому совершенная рабочим телом механическая работа равна разности подведенной и отведенной теплоты:  $A = Q_1 - Q_2'$

*Тепловой коэффициент полезного действия (к.п.д.) цикла любой тепловой машины равен отношению полезной работы  $A$  к количеству теплоты  $Q_1$ , переданной от нагревателя:*

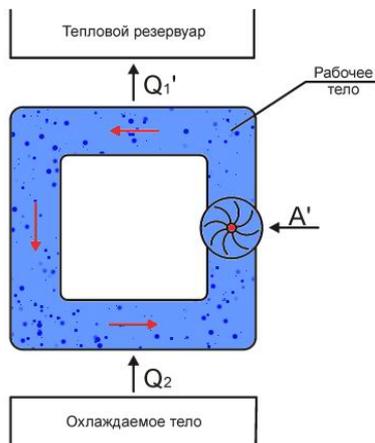
$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} \quad (12)$$

Очевидно, что *к.п.д. любой тепловой машины всегда меньше единицы*, так как часть полученной от нагревателя теплоты должна передаваться холодильнику.



**Рис.14. Термодинамический цикл тепловой машины**

Термодинамический цикл, осуществляемый в обратном направлении, может быть использован для работы *холодильной машины*, схема и термодинамический цикл которой приведены соответственно на **Рис. 15** и **Рис. 16**. Такие машины, в отличие от тепловых двигателей, предназначены не для получения механической работы из теплоты, а позволяют осуществлять охлаждение различных тел за счет совершения работы.



В холодильной машине за счет совершения внешними телами работы  $A'$  над рабочим телом происходит отвод теплоты  $Q_2$  от охлаждаемого тела и передача теплоты  $Q_1'$  тепловому резервуару, в качестве которого обычно выступает окружающая среда.

**Рис. 15.** Схема холодильной машины

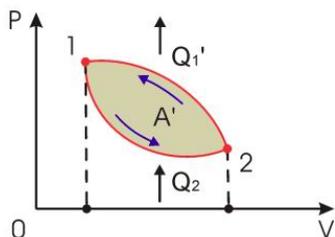
*Коэффициент полезного действия или холодильный коэффициент холодильной машины можно определить как отношение отнятой от охлаждаемого тела теплоты  $Q_2$  к затраченной для этого механической работе  $A'$ :*

$$\eta_{\text{холод.маш}} = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2} \quad (13)$$

Так как в зависимости от конкретной конструкции холодильной машины количество отводимой от охлаждаемого тела теплоты  $Q_2$  может как превышать затраченную работу  $A'$ , так и быть меньше её, то к.п.д. холодильной машины, в отличие от к.п.д. тепловой машины, может быть как больше, так и меньше единицы.

Холодильная машина может быть использована не только для охлаждения различных тел, но и для отопления помещения. Действительно, даже обычный бытовой холодильник, охлаждая помещенные в нем продукты, одновременно нагревает воздух в комнате. Принцип динамического отопления был предложен Томсоном и положен в основу действия современных *тепловых насосов*. Этот принцип заключается в использовании обращенного цикла тепловой машины для перекачки теплоты из окружающей среды в помещение.

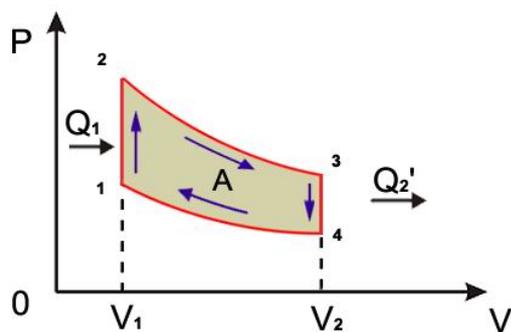
Схема теплового насоса совпадает с приведенной на **Рис. 16** схемой холодильной машины. Основное отличие заключается в том, что теплота  $Q_1'$  подводится к нагреваемому телу, например к воздуху в обогреваемом помещении, а теплота  $Q_2$  забирается из менее нагретой окружающей среды. Термодинамические циклы холодильной машины и теплового насоса совпадают (**Рис. 17**).



**Рис. 16.** Термодинамический цикл холодильной машины

*К.п.д. теплового насоса определяется как отношение полученной нагреваемым телом теплоты  $Q_1'$  к затраченной для этого механической работе  $A'$ :*

$$\eta_{\text{тепл.насоса}} = \frac{Q_1'}{A'} = \frac{Q_1'}{Q_1' - Q_2} \quad (14)$$

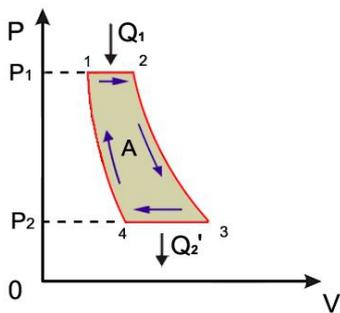


**Рис. 17.** Термодинамический цикл двигателя внутреннего сгорания

Учитывая то, что отводимая от окружающей среды теплота  $Q_2$  всегда отлична от нуля, к.п.д. теплового насоса, в соответствии с его определением, обязательно должен быть больше единицы. К.п.д. теплового насоса является величиной, обратной к.п.д. тепловой машины:

$$\eta_{\text{тепл.насоса}} = \frac{Q_1'}{A'} = \frac{-Q_1}{-A} = \frac{1}{\eta} \quad (15)$$

К.п.д. теплового насоса тем выше, чем больше теплоты  $Q_2$  отводится от окружающей среды. Указанный результат не противоречит законам термодинамики, так как в данном случае для перекачки теплоты от менее нагретой окружающей среды к более нагретому воздуху в помещении используется работа внешних сил. При этом на каких-то участках цикла рабочее тело может совершать положительную работу, так как при тепловом контакте с окружающей средой его температура должна быть ниже температуры среды. Преимущество теплового насоса по сравнению с электронагревателем заключается в том, что на нагрев помещений используется не только преобразованная в теплоту электроэнергия, но и теплота, отобранная от окружающей среды. По этой причине эффективность тепловых насосов может быть гораздо выше обычных электронагревателей, что определяет их потенциальные возможности для широкого использования.



**Рис.18.** Термодинамический цикл прямого воздушного реактивного двигателя

Обратимый цикл Карно состоит из двух изотерм, описывающих процесс теплопередачи от нагревателя к рабочему телу и от рабочего тела к холодильнику, и двух адиабат, описывающих расширение и сжатие рабочего тела в тепловой машине (**Рис. 18**). Температура нагревателя считается равной  $T_1$ , а температура холодильника – соответственно  $T_2$ . При этом температуры нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$  постоянны, что должно обеспечиваться бесконечно большой теплоемкостью используемых тепловых резервуаров.

При первом изотермическом процессе 1-2 происходит передача рабочему телу теплоты  $Q_1$ , причем эта теплота передается бесконечно медленно, при практически нулевой разнице температуры между нагревателем и рабочим телом. Далее рабочее тело подвергается адиабатическому расширению без теплообмена с окружающей средой (процесс 2-3). При последующем изотермическом процессе 3-4 холодильник забирает у рабочего тела теплоту  $Q_2'$ . Процесс 4-1 представляет собой адиабатическое сжатие, переводящее рабочее тело в первоначальное состояние. К.п.д. цикла Карно в случае, если в качестве рабочего тела используется идеальный газ, масса которого равна  $M$ .

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (16)$$

Полученное выражение позволяет определить *коэффициент полезного действия цикла Карно* обратимой тепловой машины, если в ней в качестве рабочего тела используется идеальный газ. Из приведенных формул следует, что к.п.д. такой тепловой машины всегда меньше единицы и полностью определяется температурами нагревателя и холодильника. КПД тепловой машины Карно максимален в том смысле, что никакая тепловая машина с теми же температурами нагревателя и холодильника не может обладать большим КПД. Заметим, что мощность тепловой машины Карно равна нулю, так как передача тепла в отсутствие разности температур идет бесконечно медленно.

### 3.5 Второй закон термодинамики

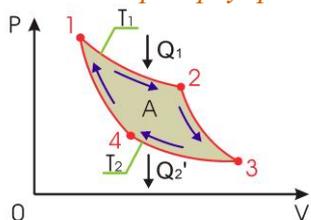
Первый закон термодинамики не может отличить обратимые процессы от необратимых. Он просто требует от термодинамического процесса определенного энергетического баланса и ничего не говорит о том, возможен такой процесс или нет. Направление самопроизвольно протекающих процессов устанавливает второй закон термодинамики. Он может быть сформулирован в виде запрета на определенные виды термодинамических процессов.

Второе начало термодинамики утверждает, что невозможно получить работу за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии. Одновременно оно даёт ограничение на направление протекания термодинамических процессов.

Формулировка Карно: *«Невозможно осуществить процесс, единственным результатом которого было бы превращение тепла в работу при постоянной температуре»*. Например, нельзя произвести работу за счет охлаждения озера, моря или иного резервуара при установившейся постоянной температуре.

Формулировка Клаузиуса: *«Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более тепловому»*.

Формулировка Томсона (лорда Кельвина): *«В природе не возможен круговой процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершаемая за счет отвода теплоты от теплового резервуара»*.



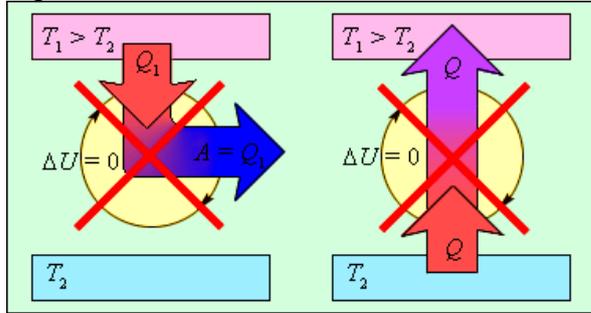
**Рис.18.** Термодинамический цикл Карно

Обе формулировки второго начала термодинамики эквивалентны между собой.

Как в постулате Клаузиуса, так и в постулате Томсона при ограничении возможности протекания процессов отмечается, что запрет распространяется только на процессы, *единственным конечным результатом* которых являлся бы или переход теплоты *«от более холодного тела к более тепловому»*, или *«механическая работа, совершаемая за счет отвод теплоты от теплового резервуара»*. Таким образом, указанные процессы не запрещены в принципе, а только ограничены невозможностью их протекания без каких-либо изменений в окружающей среде и в самой термодинамической системе.

Гипотетическую тепловую машину, в которой мог бы происходить процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в механическую работу всего количества теплоты, полученного от единственного теплового резервуара, называют «вечным двигателем второго рода». В земных условиях такая машина могла бы отбирать тепловую энергию, например, у Мирового океана и полностью превращать ее в работу. Масса воды в Мировом океане составляет примерно  $10^{21}$  кг, и при ее охлаждении на один градус выделилось бы огромное количество энергии ( $\approx 10^{24}$  Дж), эквивалентное полному сжиганию  $10^{17}$  кг угля. Ежегодно вырабатываемая на Земле энергия приблизительно в  $10^4$  раз меньше. Поэтому «вечный двигатель второго рода» был бы для человечества не менее привлекателен, чем «вечный двигатель первого рода», запрещенный первым законом термодинамики.

На **Рис. 19** изображены процессы, запрещаемые вторым законом, но не запрещаемые первым законом термодинамики. Эти процессы соответствуют двум формулировкам второго закона термодинамики.



**Рис. 19.** Процессы, не противоречащие первому закону термодинамики, но запрещаемые вторым законом: 1 – «вечный двигатель второго рода»; 2 – самопроизвольный переход тепла от холодного тела к более теплому («идеальная холодильная машина»).

Если допустить, что тепло может самопроизвольно (то есть без затраты внешней работы) переходить при теплообмене от холодного тела к горячему, то можно прийти к выводу о возможности создания «вечного двигателя второго рода». Действительно, пусть реальная тепловая машина получает от нагревателя количество теплоты  $Q_1$  и отдает холодильнику количество теплоты  $Q_2$ . При этом совершается работа  $A = Q_1 - |Q_2|$ . Если бы количество теплоты  $|Q_2|$  самопроизвольно переходило от холодильника к нагревателю, то конечным результатом работы реальной тепловой машины и «идеальной холодильной машины» было бы превращение в работу количества теплоты  $Q_1 - |Q_2|$ , полученного от нагревателя без какого-либо изменения в холодильнике. Таким образом, комбинация реальной тепловой машины и «идеальной холодильной машины» равноценна «вечному двигателю второго рода». Точно также можно показать, что комбинация «реальной холодильной машины» и «вечного двигателя второго рода» равноценна «идеальной холодильной машине».

Приведенные выше рассуждения позволяют перейти к формулировке *первой* и *второй теорем Карно*. Их можно сформулировать в виде двух следующих утверждений:

*Коэффициент полезного действия любой обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а является функцией только температуры нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ :*

$$\eta_{обр} = 1 - \Phi(T_1 - T_2) \quad (17)$$

4. *Коэффициент полезного действия любой тепловой машины, работающей по необратимому циклу, меньше коэффициента полезного действия машины с обратимым циклом Карно, при условии равенства температур их нагревателей и холодильников:*

$$\eta_{необр} < \eta_{обр} \quad (18)$$

К.п.д. цикла Карно тепловой машины, работающей на идеальном газе:

$$\eta_{обр} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (19)$$

Возможность применения этой для расчета к.п.д. любой обратимой тепловой машины связана с тем, что вид функции  $\Phi(T_1 - T_2)$  для всех рабочих тел, в том числе и для идеального газа одинаков. Совместное применение первой и второй теорем Карно позволяет получить следующее неравенство:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (20)$$

Знак равенства в этой формуле соответствует случаю описания обратимой тепловой машины, а знак меньше - описанию необратимой тепловой машины. Эту формулу можно преобразовать в виду:

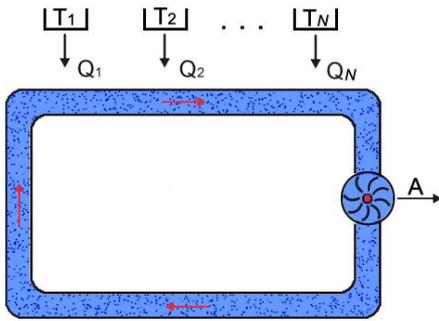
$$\frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1} \quad (21)$$

что в свою очередь дает  $\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2}$  или  $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

Если полученное выражение записать через количество теплоты, подводимой к рабочему телу от нагревателя  $Q_1$  и холодильника  $Q_2 = -Q_2'$ , то оно примет окончательную форму

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (22)$$

Эта формула – частный случай неравенства Клаузиуса.



**Рис. 19.** Схема тепловой машины с большим числом нагревателей и холодильников

Для получения неравенства Клаузиуса в общем случае рассмотрим тепловую машину, рабочее тело которой при совершении кругового термодинамического процесса обменивается теплотой с достаточно большим числом тепловых резервуаров (нагревателей и холодильников), имеющих температуры  $T_1, T_2, \dots, T_N$  (Рис. 19). При этих теплообменах рабочее тело получает от тепловых резервуаров теплоты  $Q_1, Q_2, \dots, Q_N$ . Работа такой тепловой машины будет равна:

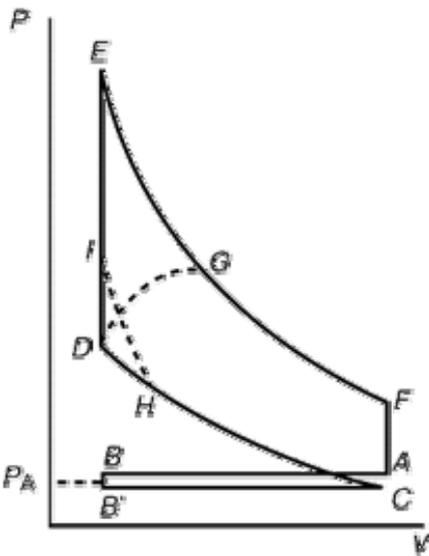
$$A = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_N. \quad (23)$$

При использовании этого выражения необходимо учитывать, что теплоты  $Q_i$  могут иметь отрицательный знак в случае, если в при теплообмене с  $i$ -тым резервуаром теплота отбирается от рабочего тела. Применительно к рассматриваемой тепловой машине неравенство (22) может быть записано в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_N}{T_N} \leq 0 \quad (24)$$

или 
$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (25)$$

Величина  $Q/T$  называется *приведенным количеством теплоты*, которое численно равно количеству теплоты, полученной системой, при абсолютной температуре  $T$ , деленной на эту температуру.



**Рис. 20.** Диаграмма объём-давление четырёхтактного бензинового двигателя

При переходе к бесконечному числу тепловых резервуаров, с которыми рабочее тело тепловой машины обменивается теплотой, суммирование в формуле (25) может быть заменено интегрированием по замкнутому термодинамическому циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (26)$$

Из этой формулы следует, что *сумма приведенных количеств теплоты на замкнутом цикле для любой термодинамической системы не может быть больше нуля.*

Неравенство (26) получено в 1862 году Р. Клаузиусом (1822-1888) и носит его имя.

*Неравенство Клаузиуса (26)* позволяет отличать обратимые и необратимые круговые термодинамические процессы. В случае, если термодинамический цикл состоит только из обратимых процессов, неравенство (26) переходит в *равенство Клаузиуса*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (27)$$

имеющее принципиальное значение для построения равновесной термодинамики.

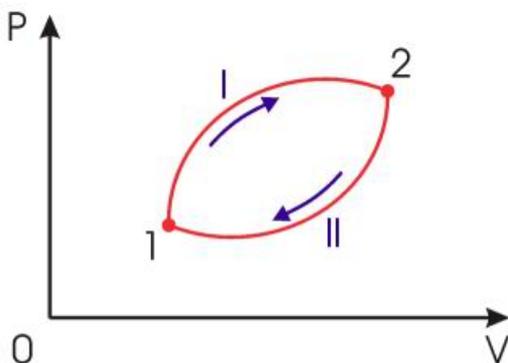
Случай строгого неравенства в формуле соответствует описанию необратимых круговых термодинамических процессов, и это выражение применяется в *неравновесной термодинамике*.

Перейдём теперь к понятию термодинамической энтропии.

Понятие термодинамической энтропии, впервые введенное в 1865 году Клаузиусом, имеет ключевое значение для понимания основных положений термодинамики.

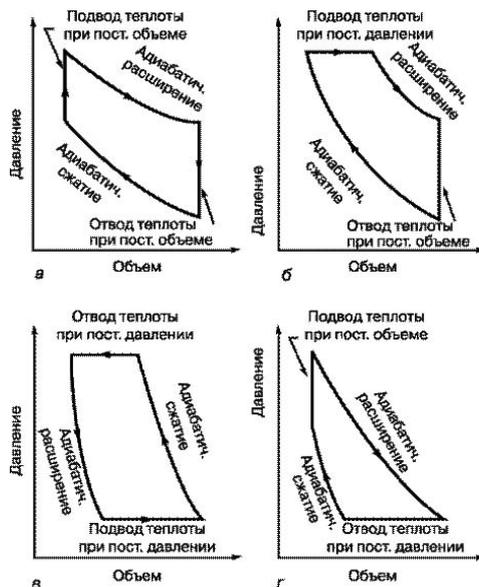
**Рис. 21.** Обратимый круговой термодинамический процесс

Рассмотрим обратимый круговой термодинамический процесс, представленный на Рис. 21. Для этого процесса может быть



записано равенство Клаузиуса в виде 
$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (28)$$

где первый интеграл берется по траектории I, а второй - соответственно по траектории II.



**Рис. 22.** Теоретические циклы четырех тепловых машин. *a* - цикл Отто; *б* - цикл Дизеля; *в* - цикл Джоуля; *г* - цикл Аткинсона

Изменение направления протекания процесса  $2 \rightarrow 1$  на противоположное  $1 \rightarrow 2$ , что можно выполнить

вследствие обратимости процесса II, приводит к замене знака перед вторым интегралом формулы (28). Выполнение этой замены и перенос второго интеграла в выражении (28) в правую часть дают

$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} \quad (29)$$

Из полученного выражения следует, что для обратимых процессов интеграл  $\int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$  не зависит от *обр*

конкретного вида траектории, по которой происходит процесс, а определяется только начальным и конечным равновесными состояниями термодинамической системы. Аналогичная ситуация имеет место в механике при расчёте консервативной силы. Независимость работы консервативной силы от формы траектории движения тела позволила ввести функцию, названную потенциальной энергией, которая зависит только от состояния механической системы и не зависит от того, как в это состояние система была переведена. Из этой аналогии следует, что элементарное приведенное количество теплоты  $\frac{\delta Q}{T}$  должно представлять собой **полный дифференциал** некоторой функции *S*, зависящей только от состояния термодинамической системы, то есть:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (30)$$

Тогда интеграл  $\int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$  *обр* будет равен разности значений функции *S* в равновесных состояниях 1 и 2: *S*<sub>1</sub>-

$$S_2 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} \quad (31)$$

Итак, величина *S* является функцией, зависящей только от равновесного состояния термодинамической системы. Она не зависит от конкретного вида термодинамического процесса, приведшего систему в указанное состояние.

Эта функция была названа Клаузиусом термодинамической энтропией.

Теперь второй закон термодинамики можно сформулировать так: **Существует функция состояния - энтропия  $S$ , которая обладает следующим свойством:  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ , где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак больше - к необратимым.**

Для изолированных систем второй закон утверждает:  $dS > 0$ , т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии термодинамического равновесия она достигает максимума ( $dS = 0, d^2S < 0$ ).

Термодинамическая энтропия, так же как и потенциальная энергия, определяется с точностью до произвольной постоянной. Это связано с тем, что формула (31) не позволяет определить абсолютное значение термодинамической энтропии, а даёт только разность энтропий для двух равновесных состояний, как суммарную приведенную теплоту в обратимом термодинамическом процессе, переводящим систему из одного состояния в другое.

Таким образом, хотя полная энергия изолированной системы остается постоянной, теплота передается от нагретой части системы к более холодной, и, если эти части не изолированы друг от друга, их температура в конце концов становится одинаковой. Данное положение, известное нам из опыта повседневной жизни, иногда называют «нулевым» началом термодинамики. В результате такого выравнивания внутренних температур изолированная система переходит в свое наиболее вероятное состояние, в котором движение предельно хаотично. Такое самопроизвольное стремление к состоянию с наивысшей степенью хаотичности есть, иначе говоря, стремление к максимальной энтропии, которую можно рассматривать как меру «бесполезности» энергии в термодинамической системе. Суть второго начала термодинамики, сформулированного в 1850 Р.Клаузиусом (1822-1888), и состоит в том, что в изолированной системе внутреннее распределение энергии самопроизвольно всегда изменяется так, что энтропия достигает максимального значения ценой уменьшения полезной части энергии. В силу этого невозможен вечный двигатель второго рода (перпетуум-мобиле II).

Клаузиус ввёл понятие энтропии как особой функции состояния системы, по изменению которой можно судить о направлении термодинамических процессов. Энтропия характеризует степень вырождения, или обесценения, тепловой энергии или меру необратимости самопроизвольного перехода энергии. Энтропия замкнутой термодинамической системы, т.е. системы, которая не обменивается с окружением ни энергией, ни веществом, возрастает и достигает максимума в точке термодинамического равновесия. В обратимых процессах, какими являются механические явления, энтропия считается неизменной, потому что механика отвлекается от реальных изменений, происходящих в движущейся системе. Например, планеты, вращаясь по своим орбитам, с такой точки зрения остаются совершенно неизменными. Во всех необратимых процессах она возрастает или, по крайней мере, не убывает.

Термодинамическая энтропия, введенная выше, применима для описания равновесного состояния термодинамической системы. Для нахождения энтропии  $S$  термодинамической системы, находящейся в квазиравновесном состоянии, при котором можно считать, что её отдельные части (подсистемы) находятся в состоянии равновесия, можно воспользоваться свойством аддитивности энтропии:

$$S = \sum_{i=1}^N S_i \quad (32)$$

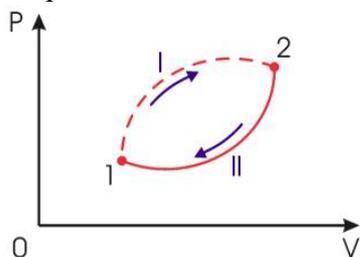
где:  $S_i$  - энтропии подсистем,  $N$ - число подсистем.

Следовательно, термодинамическая энтропия макроскопической системы, состоящей из находящихся в равновесии подсистем, равна сумме энтропий этих подсистем.

Таким образом, помимо внутренней энергии  $U$  любая термодинамическая система характеризуется ещё одной аддитивной функцией состояния – энтропией. Свойство аддитивности энтропии позволяет описывать состояния макроскопической системы, не находящейся в равновесии, путем её разбиения на достаточно большое число подсистем, которые можно считать находящимися в состоянии локального равновесия. Такой подход дает возможность распространить результаты равновесной термодинамики на системы, находящиеся в неравновесном состоянии, но которые можно представить как состоящие из некоторого числа равновесных подсистем.

Перейдём теперь к закону возрастания энтропии.

Применим неравенство Клаузиуса для описания необратимого кругового термодинамического процесса, изображенного на **Рис. 23**.



**Рис.23.** Необратимый круговой термодинамический процесс

Пусть процесс  $1 \rightarrow 2$  будет необратимым, а процесс  $2 \rightarrow 1$  - обратимым. Тогда неравенство Клаузиуса для

этого случая примет вид

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (33)$$

Так как процесс  $2 \rightarrow 1$  является обратимым, то  $\int_{II} \frac{\delta Q}{T} < 0 = S_1 - S_2$

Тогда  $S_2 - S_1 > \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$ . Отсюда возникает неравенство  $S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$ , в котором знак равенства имеет место

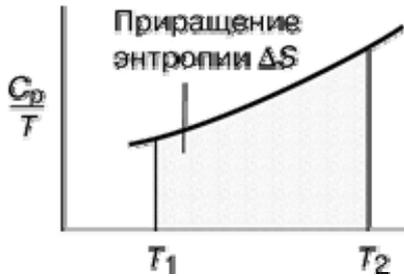
в случае, если процесс  $1 \rightarrow 2$  является обратимым, а знак больше, если процесс  $1 \rightarrow 2$  - необратимый.

Это неравенство можно записать в дифференциальной форме

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (34)$$

Если рассмотреть адиабатически изолированную термодинамическую систему, для которой  $\delta Q=0$ , то  $dS \geq 0$  или в интегральной форме  $S_2 \geq S_1$ .

Полученные неравенства выражают собой закон возрастания энтропии, который можно сформулировать следующим образом:



**Рис. 24.** Приращение энтропии как рост неупорядоченности системы

*В адиабатически изолированной термодинамической системе энтропия не может убывать: она или сохраняется, если в системе происходят только обратимые процессы, или возрастает, если в системе протекает хотя бы один необратимый процесс.*

Это утверждение является ещё одной формулировкой второго начала термодинамики.

Таким образом, изолированная термодинамическая система стремится к максимальному значению энтропии, при котором наступает состояние термодинамического равновесия. Отметим, что если система не является изолированной, то в ней возможно уменьшение энтропии. Примером такой системы может служить, например, обычный холодильник, внутри которого возможно уменьшение энтропии. Но для таких открытых систем это локальное понижение энтропии всегда компенсируется возрастанием энтропии в окружающей среде, которое превосходит локальное её уменьшение.

### 3.6 Термодинамическая температура

В термодинамике даётся определение температуры, не зависящее от каких-либо частных свойств вещества. Введем функцию  $f(T)$ , которая не зависит от свойств вещества. Из термодинамики следует, что если какая-то тепловая машина, поглощая количество теплоты  $Q_1$  при  $T_1$  выделяет тепло  $Q_s$  при температуре в один градус, а другая машина, поглотив тепло  $Q_2$  при  $T_2$ , выделяет то же самое тепло  $Q_s$  при температуре в один градус, то машина, поглощающая  $Q_1$  при  $T_1$  должна при температуре  $T_2$  выделять тепло  $Q_2$ . Конечно, между теплом  $Q$  и температурой  $T$  существует зависимость и тепло  $Q_1$  должно быть пропорционально  $Q_s$ . Таким образом, каждому количеству тепла  $Q_s$ , выделенного при температуре в один градус, соответствует количество тепла, поглощённого машиной при температуре  $T$ , равное  $Q_s$ , умноженному на некоторую возрастающую функцию  $f$  температуры:  $Q = Q_s f(T)$

Поскольку найденная функция возрастает с температурой, то можно считать, что она сама по себе измеряет температуру, начиная со стандартной температуры в один градус. Это означает, что можно найти температуру тела, определив количество тепла, которое поглощается тепловой машиной, работающей в интервале между температурой тела и температурой в один градус. Полученная таким образом температура называется абсолютной термодинамической температурой и не зависит от свойств вещества. Таким образом, для обратимой тепловой машины выполняется равенство:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = S \quad (35)$$

где  $S$  - энтропия:  $dS = \frac{Q}{T}$

Для системы, в которой энтропия  $S$  может быть функцией  $S(E)$  её энергии  $E$ , термодинамическая температура определяется как:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \quad (36)$$

### 3.7 Третий закон термодинамики

Чтобы найти абсолютное значение энтропии, необходимо знать теплоемкость при абсолютном нуле температуры. Измерив теплоемкость многих веществ при температурах, очень близких к абсолютному нулю, В.Нернст (1864-1941) пришёл к выводу, что теплоёмкость всех кристаллических веществ при абсолютном нуле температуры равна нулю. Эта «тепловая теорема Нернста» (1906) теперь называется третьим началом термодинамики. Её значение в том, что она позволяет сравнивать между собой энтропии разных веществ, так как все они равны нулю при абсолютном нуле температуры.

**Третий закон термодинамики:** *При стремлении температуры любой равновесной термодинамической системы к абсолютному нулю её энтропия стремится к некоторой универсальной постоянной величине, значение которой не зависит от каких-либо термодинамических параметров системы и может быть принято равной нулю:  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$*

Этот закон опирается на теорему Нерста - физический принцип, определяющий поведение энтропии при абсолютном нуле температуры. Является одним из постулатов термодинамики.

Третье начало термодинамики может быть сформулировано так: *Приращение энтропии при абсолютном нуле температуры стремится к конечному пределу, не зависящему от того, в каком равновесном состоянии находится система.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, x_2) - S(T, x_1)] = 0 \quad (37)$$

или

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0 \quad (38)$$

где  $x$  - любой термодинамический параметр.

Заметим, что третье начало термодинамики относится только к равновесным состояниям.

Поскольку на основе второго начала термодинамики энтропию можно определить только с точностью до произвольной аддитивной постоянной (то есть, определяется не сама энтропия, а только её изменение):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (39)$$

третье начало термодинамики может быть использовано для точного определения энтропии. При этом энтропию равновесной системы при абсолютном нуле температуры считают равной нулю.

Из утверждения теоремы Нернста о независимости значения энтропии равновесной системы при абсолютном нуле температуры от её термодинамических параметров следует также выражение:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial z} \right)_T = 0, \quad (40)$$

где  $Z$  - любой термодинамический параметр системы, например, объем, давление и т.д. Здесь нижний индекс  $T$  за скобками обозначает дифференцирование при постоянном значении величины  $T$ .

Третье начало термодинамики позволяет находить абсолютное значение энтропии, что нельзя сделать в рамках классической термодинамики (на основе первого и второго начал термодинамики). В классической термодинамике энтропия может быть определена лишь с точностью до произвольной аддитивной постоянной  $S_0$ , что практически не мешает большинству термодинамических исследований, так как реально измеряется разность энтропий ( $S_0$ ) в различных состояниях. Согласно третьему началу термодинамики, при  $T \rightarrow 0$  значение  $\Delta S \rightarrow 0$ .

В 1911 Макс Планк сформулировал третье начало термодинамики, как условие обращения в нуль энтропии всех тел при стремлении температуры к абсолютному нулю:  $S \rightarrow 0$ . Отсюда  $S_0 = 0$ , что даёт возможность определять абсолютные значения энтропии и других термодинамических потенциалов. Формулировка Планка соответствует определению энтропии в статистической физике через термодинамическую вероятность ( $W$ ) состояния системы  $S = k \ln(W)$ . При абсолютном нуле температуры система находится в основном квантово-механическом состоянии, если оно невырождено, для которого  $W=1$  (состояние реализуется единственным микрораспределением). Следовательно, энтропия  $S$  при  $T \rightarrow 0$  равна нулю. В действительности при всех измерениях стремление энтропии к нулю начинает проявляться значительно раньше, чем может стать существенной при  $T=0$  дискретность квантовых уровней макроскопической системы, приводящая к явлениям квантового вырождения.

Теорема Нернста применима только для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и не справедлива для неравновесных систем. В частности, при стремлении температуры аморфного тела, например, стекла, к абсолютному нулю, его энтропия не стремится к некоторому определенному постоянному значению. В зависимости от того, как осуществляется процесс охлаждения, энтропия аморфного тела при стремлении к абсолютному нулю будет различной. Это связано с тем, что для аморфных тел, которые находятся в неравновесном (метастабильном) состоянии, процесс охлаждения может происходить быстрее, чем переход их в равновесное (кристаллическое) состояние.

Из третьего начала термодинамики непосредственно следует недостижимость температуры равной абсолютному нулю, т.е. абсолютного нуля температуры нельзя достигнуть ни в каком конечном процессе, связанном с изменением энтропии, к нему можно лишь асимптотически приближаться. Действительно, для того, чтобы практически осуществить охлаждение термодинамической системы до абсолютного нуля температуры, необходимо чередовать изотермическое сжатие и адиабатическое расширение. При первом процессе происходит отвод теплоты, а при втором - уменьшение температуры системы. Но, если изотермический процесс при  $T \rightarrow 0$  приведёт к отводу некоторого конечного количества теплоты  $Q$ , это вызовет достаточно большое, в пределе бесконечное изменение энтропии. Это противоречит теореме Нернста, так как изменение энтропии в изотермическом процессе при  $T \rightarrow 0$  тоже стремится к нулю. Следовательно, охлаждение термодинамической системы до абсолютного нуля температуры невозможно.

Из третьего начала термодинамики вытекает ряд термодинамических следствий: при  $T \rightarrow 0$  должны стремиться к нулю теплоёмкости при постоянном давлении и при постоянном объёме, коэффициенты теплового расширения и некоторые аналогичные величины. Справедливость третьего начала термодинамики одно время подвергалась сомнению, но позже было выяснено, что все кажущиеся противоречия (ненулевое значение энтропии у ряда веществ при  $T=0$ ) связаны с метастабильными состояниями вещества, которые нельзя считать термодинамически равновесными.

Другим следствием третьего начала термодинамики является невозможность использования уравнения Клапейрона-Менделеева для описания идеального газа при температурах, близких к абсолютному нулю (при  $T \rightarrow 0$  энтропия классического идеального газа стремится к минус бесконечности). Таким образом, третье начало термодинамики указывает на недостаточность классической механики и статистики и является макроскопическим проявлением квантовых свойств реальных систем.

### 3.8 Четвёртый закон термодинамики

Растущее понимание основополагающей роли производительности и скорости реальных процессов как одного из основных показателей их эффективности привело к возникновению в термодинамике XX столетия нового направления, получившего название термодинамики необратимых процессов (ТНП). Оно связано с введением в уравнения термодинамики времени как физического параметра и с созданием на этой основе нового макрофизического метода исследования кинетики взаимосвязанных явлений переноса.

Норвежско-американский химик Ларс Онсагер предложил теорию для описания необратимых реакций, происходящих при неравновесных процессах. Например, когда холодный кусок сахара растворяется в горячем чае, тепло переходит от горячего тела к холодному и в то же время молекулы сахара растворяются в жидкости. С помощью статистической механики, основанной на законах движения, Онсагер показал, что одновременно протекающие реакции влияют друг на друга в соотношениях, известных в настоящее время как соотношения взаимности Онсагера. Он также доказал, что соотношения взаимности представляют собой математический эквивалент более общего принципа наименьшей диссипации, который утверждает, что скорость возрастания энтропии в связанных необратимых процессах минимальна. Его теоретическое описание необратимых процессов, опубликованное в 1931, не было в то время воспринято всерьёз, а его докторская диссертация была признана неприемлемой.

В 1968 Онсагеру за это исследование присуждена Нобелевская премия по химии.

**Гипотеза Онсагера** гласит: временная эволюция данной физической величины в равновесной термодинамической системе происходит в среднем по тому же закону, что и макроскопическое изменение соответствующей переменной. Эта гипотеза и послужила основой для разработки термодинамики неравновесных процессов. Вывод теоремы Онсагера о симметрии кинетических коэффициентов опирается на эту гипотезу и симметрию уравнений движения частиц относительно обращения времени.

Например, если в системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, произошла локализованная в пространстве флуктуация температуры, то в среднем она будет затухать со временем, следуя уравнению теплопроводности. Аналогично флуктуация гидродинамической скорости будет затухать по уравнению Навье-Стокса.

**Теорема Онсагера** (принцип Онсагера) – одна из основных теорем термодинамики неравновесных процессов – устанавливает свойства симметрии кинетических коэффициентов. Кинетические

коэффициенты  $L_{ik}$  определяют как коэффициенты в линейных соотношениях между термодинамическими силами  $X_k$  и потоками  $J_i$ :

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (41)$$

причём скорость изменения энтропии (производство энтропии) равна

$$\sigma = \frac{dS}{dt} = \sum_i J_i X_i \quad (42)$$

Л. Онсагер свою «квазитермодинамическую» теорию необратимых процессов он построил на основе выражения для скорости возникновения энтропии. Известно, что в состоянии равновесия энтропия  $S$  адиабатически изолированной системы максимальна. Если при этом параметры неравновесного состояния  $x_i$  (температура  $T$ , давление  $P$ , концентрации различных веществ  $c_k$  и т.д.) отличаются от своих равновесных значений  $x_{i0}$ , естественно предположить, что разность энтропий текущего  $S$  и равновесного  $S_0$  состояний является некоторой функцией этих отклонений ( $x_i - x_{i0}$ ). В таком случае причину возникновения какого-либо  $i$ -го процесса релаксации (так называемую *термодинамическую силу*  $X_i$ ) и обобщенную скорость этого процесса (названную Л. Онсагером потоком  $J_i$ ) можно было найти из выражения для скорости возникновения энтропии:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial x_i) dx_i/dt = \sum_i X_i J_i, \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (43)$$

где  $X_i \equiv (\partial S / \partial x_i)$ ;  $J_i \equiv dx_i/dt$ .

Следующим шагом Л.Онсагер постулировал, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия любой из таких потоков  $J_i$  линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$  ( $j=1, 2, \dots, n$ ):

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (44)$$

где  $L_{ij}$  - коэффициенты пропорциональности, названные Онсагером (как и сами уравнения (44)) феноменологическими. Недиагональные ( $i \neq j$ ) слагаемые в этом выражении были введены Онсагером для учета разнообразных эффектов, возникающих вследствие «наложения» (взаимодействия) нескольких одновременно протекающих необратимых процессов.

В истории неравновесной термодинамики труды Л.Онсагера сыграли ту же роль, что и работы Р.Клаузиуса - в области термодинамики классической: они соединили воедино разрозненные идеи и факты, изложив их в доступной и понятной математической форме. Это послужило стимулом бурного развития теории необратимых процессов и её приложений к разнообразным процессам: механическим; металлургическим; химическим; биологическим энергетическим и т.д.

Наиболее важным в теории Л.Онсагера явилось установление соотношений взаимности между «недиагональными» феноменологическими коэффициентами  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$ . Используя ряд принципов молекулярной динамики, Л. Онсагер показал, что при надлежащем выборе потоков и сил (когда потоки  $J_i$  линейно независимы, удовлетворяют соотношению (44) и обращаются в нуль с исчезновением сил  $X_j$ ) матрица феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$  симметрична:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (45)$$

Эти условия симметрии были названы *соотношениями взаимности*. Они уменьшают число подлежащих экспериментальному определению феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$  от  $n$  (при чисто эмпирическом описании) до  $n(n+1)/2$  и приводят к установлению неизвестной ранее взаимосвязи между скоростями разнородных необратимых процессов. Для обоснования этих соотношений Л.Онсагеру пришлось привлечь теорию флуктуаций, принцип микроскопической обратимости и дополнительный постулат о линейном характере законов затухания флуктуаций. Все три названных положения выходят за рамки термодинамики, так что Л. Онсагер не случайно назвал свою теорию «квазитермодинамической». Поэтому в феноменологической теории необратимых процессов соотношения взаимности (45) принимают за дополнительный исходный постулат, называя его иногда (по предложению Д. Миллера) «четвертым началом термодинамики».

Теорема Онсагера устанавливает связь между кинетическими коэффициентами при перекрёстных эффектах, описывающих влияние термодинамической силы  $X_k$  на поток  $J_i$  и термодинамической силы  $X_i$  на поток  $J_k$  при  $i \neq k$ , например, связь между коэффициентом термодиффузии и коэффициентом эффекта Дюфура – явления, обратного трмодиффузии.

Теорема Онсагера является следствием микроскопической обратимости уравнений механики, т.е. инвариантности уравнений движения относительно обращения времени (замены  $t \rightarrow -t$ ). Инвариантность относительно обращения времени означает, что при изменении скоростей всех частиц на обратные (и одновременном изменении внешнего магнитного поля и угловой скорости вращения) частицы будут двигаться в обратном направлении по своим прежним траекториям.

Из четвертого закона следует **закон минимума диссипации энергии** Л.Онсагера или принцип экономии энергии: при вероятности развития процесса в некотором множестве направлений реализуется то,

что обеспечивает минимум диссипации энергии. В качестве примеров минимальной траты энергии природных процессов можно привести такие далекие друг от друга естественные образования, как пчелиные соты и полигональные формы рельефа, представляющие собой те же шестигранники, но образующиеся в результате процессов промерзания-протаивания мерзлотных грунтов в тундре.

Закон минимума диссипации энергии является логическим развитием закона максимизации энергии и информации: система всегда стремится к максимальному освоению поступающей к ней энергии и информации, что определяет её устойчивость и конкурентоспособность. Возможно, что принцип минимума диссипации энергии (если допустимо не единственное состояние системы (процесса), а целая совокупность состояний, согласных с законами сохранения и связями, наложенными на систему (процесс), то реализуется то ее состояние, которому отвечает минимальное рассеяние энергии, или, что то же самое, минимальный рост энтропии) играет особую роль в мировом эволюционном процессе.