

ЛЕКЦИЯ 5

6 Основы термодинамики

5.1 Общие понятия термодинамики

Термодинамика – раздел физики, в котором изучаются физические превращения различных видов энергии, теплоты и работы (теория тепловых явлений, в которой не учитывается атомно-молекулярное строение тел).

Совокупность макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами называется *термодинамической системой*. Если взаимодействие с телами не входящими в систему отсутствует, то система называется изолированной. Совокупность физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы, называется *термодинамическими параметрами*. Обычно в качестве параметров состояния выбирают температуру, давление и удельный объем.

Любые изменения, происходящие в термодинамической системе, называют термодинамическим процессом.

Произвольная термодинамическая система обладает полной энергией W , складывающейся из:

а) кинетической энергии W_k механического движения системы как целого;

б) потенциальной энергии системы W_n во внешних силовых полях (гравитационном, электромагнитном);

в) внутренней энергии U . Внутренняя энергия макроскопического тела равна сумме потенциальных энергий взаимодействия частиц, составляющих тело, и кинетических энергий их беспорядочного теплового движения.

$$W = W_k + W_n + U$$

В термодинамике внутренняя энергия U определяется как однозначная функция его макроскопических параметров, например T и V , т.е. в каждом состоянии система обладает вполне определенной внутренней энергией. При переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренних энергий в этих состояниях и не зависит от пути перехода.

5.2 Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы

В этом параграфе мы снова остановимся на некоторых общих вопросах, связанных с применением статистического метода в молекулярной физике. Особое значение имеет закон распределения энергии по степеням свободы.

Число степеней свободы тела называется наименьшее число координат (число *независимых* координат), которые необходимо задать для того, чтобы полностью определить положение тела в пространстве.

Например, материальная точка, свободно движущаяся в пространстве, имеет три степени свободы: координаты x , y и z : Материальная точка, движущаяся на плоскости, имеет две степени свободы: координаты x и y . Абсолютно твердое тело имеет шесть степеней свободы. Его положение в пространстве определяется тремя координатами центра масс, двумя координатами, определяющими положение в пространстве определенной оси, проходящей через центр масс и какую-либо другую фиксированную точку тела, и, наконец, углом поворота тела вокруг этой оси по отношению к некоторому начальному положению. Таким образом, абсолютно твердое тело обладает тремя степенями свободы поступательного движения и тремя степенями свободы вращательного движения.

Если тело не абсолютно твердое и его части могут смещаться друг относительно друга, то необходимо рассматривать дополнительные степени свободы колебательного движения.

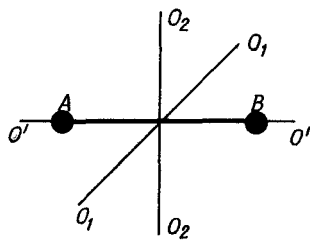


Рисунок 2.8

Молекулу одноатомного газа можно рассматривать как материальную точку, потому что практически вся масса такой частицы сосредоточена в атомном ядре, размеры которого весьма малы.

Такая молекула (точнее, атом) имеет три степени свободы поступательного движения ($i=3$). Ранее мы отмечали, что средняя кинетическая энергия одноатомной молекулы идеального газа определяется по формуле:

$$\langle w_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.31)$$

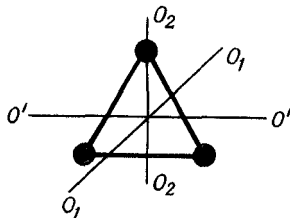


Рисунок 2.9

Так как такая молекула обладает тремя степенями свободы, и все степени свободы равноправны, то на одну степень свободы поступательного движения приходится в среднем энергия $w_1 = \frac{1}{2} kT$

Двух-, трех- и многоатомные молекулы нельзя рассматривать как материальные точки. Молекула двухатомного газа в первом приближении представляет собой два жестко связанных атома A и B , находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Такая молекула напоминает гимнастическую гантель с невесомой ручкой (рис. 2.8). Она, помимо трех степеней свободы поступательного движения, имеет еще две степени свободы вращательного движения вокруг осей O_1-O_1 и O_2-O_2 . Вращение вокруг третьей оси $O' - O'$ не рассматривается, так как момент инерции атомов относительно этой оси очень мал и, следовательно, весьма мала кинетическая энергия молекулы, связанная с этим вращением. Молекулы, состоящие из трех (и более) жестко связанных атомов (рис. 2.9), имеют, подобно абсолютно твердому телу, шесть степеней свободы: три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения.

Модель молекулы в виде жестко связанных атомов является чрезмерно упрощенной. Во многих случаях приходится учитывать возможность

относительных смещений атомов в молекуле, т.е. вводить в рассмотрение колебательные степени свободы. Например, нежесткая двухатомная молекула (см. рис.2.8) имеет одну колебательную степень свободы, а нежесткая трехатомная молекула - три колебательные степени свободы. При колебательном движении молекула имеет и кинетическую, и потенциальную энергии. Если колебания гармонические, то в среднем эти энергии равны друг другу.

Какой же вклад вносят дополнительные степени свободы вращательного движения в среднюю кинетическую энергию молекулы? Ответ на этот вопрос дает важнейший закон статистической физики - *закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул*: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $kT/2$, а на каждую колебательную степень свободы - в среднем энергия, равная kT . Колебательная степень обладает вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия, но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы. Таким образом, средняя энергия поступательного и вращательного движения молекулы:

$$\langle w \rangle_{\text{пост}} = \langle w \rangle_{\text{вращ}} = \frac{i}{2} kT$$

где i - число степеней свободы соответственно поступательного или вращательного движения. Средняя энергия колебательного движения

$$\langle w \rangle_{\text{колеб}} = i_{\text{колеб}} kT.$$

Полная средняя энергия молекулы:

$$\langle w \rangle = \langle w \rangle_{\text{пост}} + \langle w \rangle_{\text{вращ}} + \langle w \rangle_{\text{колеб}}$$

или

$$\langle w \rangle = \frac{i_{\text{пост}}}{2} kT + \frac{i_{\text{вращ}}}{2} kT + i_{\text{колеб}} kT \quad (2.32)$$

Полное число степеней свободы молекулы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}} \quad (1)$$

В реальных газах внутренняя энергия включает в себя также еще и потенциальную энергию молекул, обусловленную межмолекулярными

взаимодействиями между ними. Потенциальная энергия зависит от среднего расстояния между молекулами, т. е. от удельного объема газа и от характера сил межмолекулярного взаимодействия. Поэтому внутреннюю энергию реального газа нельзя найти на основе одного только закона равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул.

Потенциальная энергия взаимодействия молекул идеального газа равна нулю и его внутренняя энергия равна сумме кинетических энергий хаотического (теплого) движения молекул.

Для произвольной массы газа

$$U = N \cdot \langle w_0 \rangle = \nu N_A \frac{i}{2} kT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT \quad (2.34)$$

Так как $pV = \frac{m}{\mu} RT$, то внутреннюю энергию идеального газа можно рассчитать также по формуле:

$$U = \frac{i}{2} pV \quad (2.34a)$$

5.3 Работа и теплота

Обмен энергией между закрытой термодинамической системой и внешними телами может осуществляться двумя качественно различными способами: путем совершения работы и путем теплообмена. Первый способ, как известно из механики, осуществляется при силовом взаимодействии между телами.

Энергия, передаваемая при этом рассматриваемой термодинамической системе внешними телами, называется *работой, совершаемой над системой*.

Энергия, передаваемая системе внешними телами путем теплообмена, называется *теплотой*, получаемой системой от внешней среды.

Работу над системой производят внешние силы. Для совершения работы над макроскопически неподвижной системой нужно, чтобы перемещались взаимодействующие с ней внешние тела, т. е. чтобы изменялись *внешние* параметры состояния системы. В отсутствие внешних силовых полей обмен энергией между неподвижной системой и внешней средой может осуществляться путем совершения работы лишь в процессе изменения объема и формы системы. Например, работу над газом производят силы давления на газ со стороны внешней среды. При этом работа A' , совершаемая внешними телами над системой, численно равна и противоположна по знаку работе A , совершаемой самой системой над внешней средой, т. е. против внешних сил: $A' = -A$.

Теплообмен происходит между телами или частями одного и того же тела, нагретыми до различной температуры. Например, в батарее водяного отопления путем конвективного теплообмена от более горячей воды, протекающей по батарее, энергия передается к менее нагретым стенкам. В

свою очередь, передача теплоты через стенку батареи от более нагретой внутренней поверхности к менее нагретой наружной поверхности происходит путем теплопроводности. Есть и третий вид теплообмена. Он осуществляется без непосредственного соприкосновения тел друг с другом и происходит между удаленными телами без посредства промежуточной среды. Этот вид теплообмена называется теплообменом излучением. Он происходит за счет испускания и поглощения телами электромагнитного излучения. В отличие от внутренней энергии системы, которая является однозначной функцией состояния этой системы, *понятия теплоты и работы имеют смысл только в связи с процессом изменения состояния системы.* Они являются энергетическими характеристиками этого процесса. Как будет дальше показано, для перевода системы из одного и того же исходного состояния в одно и то же конечное состояние 2 необходимо сообщить системе *различную* теплоту и совершить над системой *разную* работу в зависимости от вида процесса 1 - 2, т. е. в зависимости от того, через какие промежуточные состояния проходит система. В отличие от этого изменение внутренней энергии системы не зависит от того, какой процесс происходит, и целиком определяется начальным и конечным состояниями системы. Можно сказать, что в данном состоянии термодинамическая система обладает определенным «запасом» внутренней энергии, но нельзя говорить ни о «запасе работы», ни о «запасе теплоты» в системе.

5.4 Первый закон термодинамики

Существование двух способов передачи энергии термодинамической системе позволяет проанализировать с энергетической точки зрения равновесный процесс перехода системы из какого-либо начального состояния 1 в другое состояние 2. Изменение внутренней энергии системы $\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1$ в таком процессе равно сумме работы A'_{1-2} , совершаемой над системой внешними силами, и теплоты Q_{1-2} , сообщенной системе:

$$\Delta U_{1-2} = A'_{1-2} + Q_{1-2} \quad (2.35)$$

Работа A'_{1-2} численно равна и противоположна по знаку работе A_{1-2} , совершаемой самой системой против внешних сил в том же процессе перехода: $A'_{1-2} = -A_{1-2}$. Поэтому выражение (2.35) можно переписать иначе:

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2} \quad (2.36)$$

Уравнение (2.36) является математической записью первого закона (первого начала) термодинамики: *теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.*

Первый закон термодинамики обычно записывают для изменения состояния системы, вызванного сообщением элементарного количества теплоты δQ , совершением системой элементарной (малой) работы δA и приводящего к малому изменению dU внутренней энергии:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2.37)$$

Выражение (2.37) – математическая запись первое начала термодинамики в дифференциальной форме.

Отличия в записи (δQ , δA и dU) малых величин теплоты и работы и изменения внутренней энергии имеют отнюдь не формальный характер, а выражают глубокие физические различия этих величин. Дело в том, что, как отмечалось ранее, внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния. Отсюда следует, что при совершении системой произвольного процесса, в результате которого она вновь возвращается в исходное состояние, полное изменение внутренней энергии системы равно нулю. Математической записью этого вывода является тождество $\oint dU = 0$, которое является необходимым и достаточным условием для того, чтобы выражение dU представляло собой полный дифференциал. Как будет видно из дальнейшего, ни работа, ни теплота не являются функциями состояния и поэтому δQ и δA не являются полными дифференциалами.

Все физические величины, входящие в первое начало термодинамики (2.37), могут быть как положительными, так и отрицательными. Возможны случаи, когда δQ или δA либо $\delta Q + \delta A$ равны нулю. Например, для адиабатной термодинамической системы $\delta Q = 0$. Если к системе подводится теплота, то $\delta Q > 0$; если от системы отводится теплота, то $\delta Q < 0$. На одних участках процесса перехода системы из состояния 1 в состояние 2 теплота может подводиться, а на других — отводиться от нее. Общее количество теплоты Q_{1-2} , сообщаемое системе в процессе 1-2, равно алгебраической сумме количества теплоты δQ , сообщаемых системе на всех участках процесса 1 – 2.

$$Q_{1-2} = \int_1^2 \delta Q$$

Если система совершает работу над внешними телами, то считается, что $\delta A > 0$. Если же над системой внешние силы совершают работу, то $\delta A < 0$. Работа A_{1-2} , совершаемая системой в конечном процессе 1-2, равна алгебраической сумме работ δA , совершаемых системой на всех участках этого процесса:

$$A_{1-2} = \int_1^2 \delta A.$$

Исторически установление первого начала термодинамики было связано с неудачами создания вечного двигателя первого рода (перпетуум мобиле), в котором машина совершала бы работу не получая извне тепла и не затрачивая при этом никакого вида энергии.

Первый закон термодинамики говорит о невозможности построения такого двигателя. Покажем, что это действительно так. В любой термодинамической машине рабочее тело в результате некоторого процесса возвращается в исходное состояние. В этом случае $\Delta U = 0$. Следовательно, по первому закону термодинамики $Q = A$. Работа, совершенная за цикл, равна подведенной извне теплоте Q . Этот вывод можно сформулировать так:

нельзя построить периодически действующий двигатель, который совершал бы работу без подвода энергии извне или совершал бы работу большую, чем количество сообщенной ему извне энергии (вечный двигатель первого рода невозможен).

5.5 Применение первого закона термодинамики к изопроцессам.

1) *Изобарный процесс* (давление газа постоянно, т.е. $p = \text{const}$) (рис. 2.3). Если при изобарном расширении газа от объема V_1 до объема V_2 поршень в цилиндре перемещается на расстояние dx , (рис. 2.10), то работа, совершаемая газом равна:

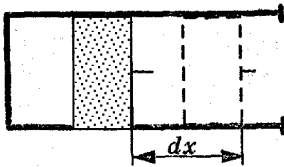


Рисунок 2.10

$$dA = Fdx = pSdx = pdV \quad (2.38)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

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

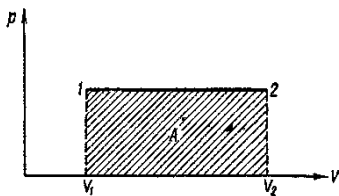


Рисунок 2.11

где p – давление газа, ΔV – изменение его объема.

Так как $PV_1 = \frac{m}{\mu}RT_1$; $PV_2 = \frac{m}{\mu}RT_2$,

$$V_2 - V_1 = \frac{m}{\mu} \frac{R}{p} (T_2 - T_1)$$

и

$$A = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1) \quad ; \quad (2.39)$$

для 1 моля $A = R\Delta T$; т.е. при изобарном расширении 1 моля идеального газа при нагревании его на 1 К $R = A$.

Таким образом, получаем, что *универсальная газовая постоянная R равна работе, которую совершает моль идеального газа при повышении его температуры на один Кельвин при постоянном давлении.*

При изображении изобарного процесса расширения газа в координатных осях p, V площадь фигуры, ограниченной графиком процесса, ординатами V_1 и V_2 , осью абсцисс, пропорциональна работе газа (рис.2.11).

Учитывая выражение (2.38), уравнение первого начала термодинамики (2.37) можно записать следующим образом

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (2.40)$$

2) *Изохорный процесс.* При изохорном процессе постоянным остается объем газа ($V = const$), следовательно, $dV = 0$ и никакой работы при таком процессе совершить нельзя. Однако это не означает, что изохорный процесс не находит практического применения. Он может входить как составная часть в сложный цикл, состоящий из нескольких различных процессов.

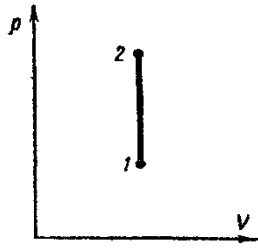


Рисунок 2.12

Процесс $1 \rightarrow 2$, изображенный на рис.2.12, соответствует изохорному нагреванию.

Так как при изохорном процессе $A = p \Delta V = 0$; то из первого начала термодинамики следует, что $Q = \Delta U$. Для 1 моля изменение внутренней энергии

$$\Delta U = (i / 2) R \Delta T. \quad (2.41)$$

Для произвольной массы газа

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{i}{2} R \Delta T \quad (2.42)$$

Произвольный процесс расширения газа от объема V_1 до объема V_2 можно представить как совокупность чередующихся изобарных и изохорных процессов. При изохорных процессах работа равна нулю. Работа при изобарных процессах пропорциональна площади фигуры на диаграмме p, V под соответствующими участками изобары. Следовательно, работа при произвольном расширении газа прямо пропорциональна площади фигуры под соответствующим участком графика процесса на диаграмме p, V .

При сжатии газа направление вектора внешней силы совпадает с направлением перемещения, поэтому работа A' внешних сил положительна, а работа совершенная газом – отрицательна.

5.6 Теплоемкость газов

Теплоемкостью C какого-либо тела называется отношение бесконечно малого количества теплоты dQ , полученного телом, к соответствующему приращению dT его температуры:

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.43)$$

Эта величина измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К). Когда масса тела равна единице, теплоемкость называется удельной. Её обозначают малой буквой c . Она измеряется в джоулях на килограмм-кельвин (Дж/кг·К). Между

теплоемкостью моля вещества и удельной теплоемкостью того же вещества существует соотношение

$$c = \frac{C}{\mu} \quad (2.44)$$

Используя формулы (2.40) и (2.38), можно записать

$$C = \frac{dU + pdV}{dT} \quad (2.45)$$

Особое значение имеют теплоемкости при постоянном объеме C_V и постоянном давлении C_p . Если объем остается постоянным, то $dV = 0$ и согласно первому началу термодинамики (2.40) вся теплота идет на приращение внутренней энергии тела

$$\delta Q = dU \quad (2.46)$$

Из этого равенства вытекает, что теплоемкость моля идеального газа при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{dU_\mu}{dT} \quad (2.47)$$

Отсюда $dU_\mu = C_V dT$, а внутренняя энергия одного моля идеального газа равна

$$U_\mu = C_V T \quad (2.48)$$

Внутренняя энергия произвольной массы газа m определяется по формуле

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T \quad (2.49)$$

Учитывая, что для 1 моля идеального газа $U = \frac{i}{2} RT$, и считая число степеней свободы i неизменным, для молярной теплоемкости при постоянном объеме получаем

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{i}{2} R \quad (2.50)$$

Удельная теплоемкость при постоянном объеме

$$c_V = \frac{C_V}{\mu} = \frac{i R}{2 \mu} \quad (2.51)$$

Для произвольной массы газа справедливо соотношение:

$$dQ = dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT \quad (2.52)$$

Если нагревание газа происходит при постоянном давлении, то газ будет расширяться, совершая над внешними силами положительную работу. Поэтому теплоемкость при постоянном давлении должна быть больше, чем теплоемкость при постоянном объеме.

Если 1 молью газа при изобарном процессе сообщается количество теплоты δQ то введя понятие молярной теплоемкости при постоянном давлении $C_p = \frac{\delta Q}{dT}$, можно записать

$$dQ = C_p dT$$

где C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении.

Т.к. в соответствии с первым началом термодинамики

$$dQ = \delta A + dU = R dT + \frac{i}{2} R dT = (R + \frac{i}{2} R) dT = (R + C_V) dT,$$

то

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = R + C_V \quad (2.53)$$

Это соотношение называется *уравнением Майера*:

Выражение для C_p можно также записать в виде:

$$C_p = R + \frac{i}{2} R = \frac{i+2}{2} R \quad (2.54)$$

Удельную теплоемкость при постоянном давлении c_p определим, разделив выражения (2.50) на μ :

$$c_p = \frac{i+2}{2} \frac{R}{\mu} \quad (2.55)$$

При изобарном сообщении газу массой m количества теплоты ΔQ его внутренняя энергия возрастает на величину $\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$, а количество

теплоты, переданное газу при изобарном процессе, $\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$.

Обозначив отношение теплоемкостей $\frac{C_p}{C_V}$ буквой γ , получим

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{i+2}{i} \quad (2.55)$$

Очевидно, $\gamma > 1$ и зависит только от сорта газа (числа степеней свободы).

Из формул (2.50) и (2.54) следует, что молярные теплоемкости определяются лишь числом степеней свободы и не зависят от температуры. Это утверждение справедливо в довольно широком интервале температур лишь для одноатомных газов только с поступательными степенями свободы.

У двухатомных газов число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости, зависит от температуры.

5.7 Изотермический процесс

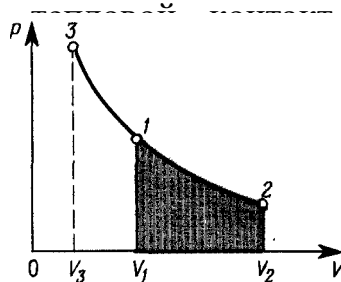
При изотермическом процессе $T = const$, внутренняя энергия идеального газа не изменяется, $\Delta U = 0$ и $\Delta Q = \Delta U$

Работа при изотермическом процессе вычисляется по формуле

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.56)$$

Для того, чтобы температура газа при расширении не уменьшалась, к газу в течение изотермического процесса необходимо подводить количество теплоты, эквивалентное внешней работе расширения, т.е. $A = Q$.

Следовательно, при изотермическом процессе должен быть идеальный контакт между системой и окружающей средой. Т.к. при процессе $\delta Q \neq 0$, а $dT = 0$, то теплоемкость газа при $T = const$ $C_T = \infty$.



чем медленнее протекает процесс, тем с большей точностью изотермическим.

Работа при изотермическом процессе численно равна площади проекции на рис. 2. 13.

Рисунок 2.13. Площади фигур под участками изотермы и изобары можно сравнить. При расширении газа от объема V_1 до объема V_2 при одинаковом начальном значении давления газа сопровождается при изобарном расширении совершением большей работы.

5.8 Адиабатный процесс.

Адиабатным (адиабатическим) процессом называется процесс, происходящий в термодинамической системе при отсутствии теплообмена с окружающими телами, т.е. при $\delta Q = 0$. Условие $Q = 0$ необходимое, но недостаточное условие адиабатного процесса. Этому условию могут соответствовать процессы, при которых на одних участках система получает теплоту, а на других отдает, так что суммарная теплота полученная или отданная системой может оказаться равной нулю. При адиабатных процессах система на любых бесконечно малых участках не получает и не отдает теплоту. Практически адиабатными будут процессы, протекающие достаточно быстро и при идеальной теплоизоляции системы. Так как при адиабатном процессе $\delta Q = 0$, а $dT \neq 0$, то теплоемкость газа при этом процесса

$$C_{ad} = \frac{\delta Q}{dT} = 0.$$

Первое начало термодинамики для адиабатного процесса имеет вид:

$$dU + \delta A = 0$$

Отсюда вытекает, что при этом $\delta A = -dU$ или

$$pdV = -\frac{m}{\mu} C_V dT \quad (2.57)$$

Продифференцировав уравнение $pV = \frac{m}{\mu} RT$, получим:

$$pdV + Vdp = \frac{m}{\mu} R dT$$

(2.58)

Разделим уравнение (2.58) на уравнение (2.57)

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V},$$

учитывая, что $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$, получим,

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}; \quad \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -\int_{V_1}^{V_2} \gamma \frac{dV}{V}; \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

Уравнение адиабатного процесса имеет вид

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma,$$

или

$$pV^\gamma = const \quad (2.59)$$

где γ - показатель адиабаты.

Для перехода к переменным T и V или p и T исключим из последнего уравнения давление или объем с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева. Тогда получим:

$$TV^{\gamma-1} = const; \quad \text{или} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = const$$

К числу адиабатных процессов можно отнести и быстро протекающие процессы, если время, за которое происходит изменение объема газа, значительно меньше времени, необходимого для установления теплового равновесия с окружающими телами.

Работа при адиабатном процессе совершается за счет изменения внутренней энергии выражение для работы при адиабатном процессе:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\gamma - 1} \right] \quad (2.60)$$

При адиабатном расширении газа работа совершается за счет уменьшения его внутренней энергии $dU = -\delta A$ и температура газа понижается; при адиабатном сжатии внутренняя энергия газа увеличивается, и его температура повышается.

Поскольку при адиабатном сжатии температура газа повышается, то давление газа растет быстрее, чем при изотермическом сжатии. Понижение температуры газа при адиабатном расширении приводит к тому, что давление газа убывает быстрее, чем при изотермическом расширении.

5.9 Круговые процессы (циклы)

Если система из состояния 1 переводится в состояние 2, а затем через другие промежуточные состояния возвращается в состояние А, то совершается круговой процесс или цикл. На диаграмме процессов цикл изображается замкнутой кривой (рисунок 2.14).

Круговые процессы лежат в основе всех тепловых установок: двигателей внутреннего сгорания, паровых и газовых турбин, тепловых и холодильных машин и т.п. Поэтому изучение свойств различных круговых процессов является одной из важнейших задач физики. Мы ограничимся установлением лишь некоторых общих закономерностей таких процессов. Рассмотрим произвольный круговой процесс $1a2b$ совершаемый идеальным газом (рис. 2.14).

Его можно разбить на два процесса – расширение из состояния 1 в состояние 2 ($1a2$) и сжатие из состояния 2 в состояние 1 ($2b1$). При расширении газ совершает положительную работу A_1 , которая измеряется площадью V_11a2V_2 . Работа газа при сжатии A_2 отрицательна и определяется площадью V_11b2V_2 . Из чертежа видно, что $A_1 > A_2$. Поэтому в целом за цикл газ совершает положительную работу $A = A_1 - A_2$.

Эта работа измеряется площадью замкнутой кривой $1a2b$.

Различают *прямой цикл*, или цикл тепловой машины (рис 2.14 а), и *обратный цикл*, или цикл холодильной машины (рис. 4.14 б). При прямом цикле рабочее вещество получает от нагревателя теплоту Q_1 и расширяясь совершает положительную работу A_1 . Согласно первому началу термодинамики

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1 \quad (2.61)$$

При сжатии над рабочим веществом совершается работа A_2' (газ совершает работу A_2) и при этом оно отдает холодильнику количество теплоты Q_2 . По первому началу термодинамики

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2 \quad (2.62)$$

Из уравнений (2.61) и (2.62), получим

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2. \quad (2.63)$$

Таким образом, тепловая машина совершила прямой круговой цикл, в результате которого нагреватель отдал теплоту Q_1 , холодильник получил теплоту, Q_2 .

Так как $A_1 - A_2 > 0$, то $Q_1 - Q_2 > 0$ и $Q_1 > Q_2$. Теплота $Q_1 - Q_2$ пошла на выполнение работы $A = A_1 - A_2$. В тепловой машине не вся получаемая извне теплота Q_1 используется для совершения полезной работы. Поэтому тепловая машина характеризуется **коэффициентом полезного действия**. *К.п.д.* (η) - это отношение совершаемой за цикл работы A к получаемой за цикл теплоте Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \text{ или } \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.64)$$

При обратном цикле расширение производится при более низком давлении, чем сжатие. Работа газа при расширении A_1 меньше, чем работа сжатия газа A_2 . Т.к. $A_1 < A_2$, то $A = A_1 - A_2 < 0$ и $Q_1 < Q_2$. Т.е. газ отдает больше теплоты, чем получает при расширении. Машины, работающие по обратному циклу, носят название холодильных машин. Процесс переноса теплоты от холодного тела к более горячему происходит за счет работы внешних сил ($A_2 - A_1$).

5.10 Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. С точки зрения первого начала любой мыслимый процесс, не противоречащий закону сохранения и превращения энергии, может быть реализован в природе. Например, если имеются два тела, температуры которых различны, то первому началу термодинамики не противоречил бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с температурой более высокой. Единственным ограничением, налагаемым первым началом на этот процесс, является требование, чтобы количество теплоты, отданной одним телом, было равно количеству теплоты, полученной вторым. Однако в природе

самопроизвольный переход теплоты от менее горячего тела к более горячему не наблюдается.

О направлении процессов, происходящих в действительности, позволяет судить второе начало термодинамики. Оно совместно с первым началом позволяет также установить множество точных, количественных соотношений между различными макроскопическими параметрами тел в состоянии термодинамического равновесия.

Из формулы для к.п.д. $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ видно, что к.п.д. тепловой

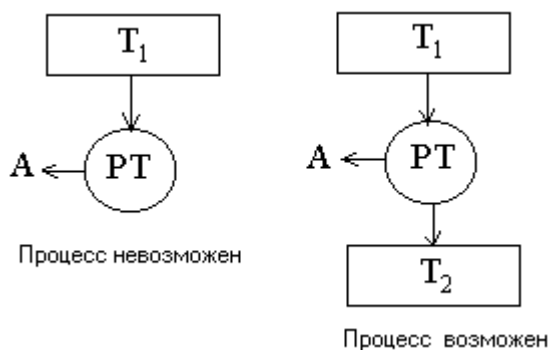


Рисунок 2.15

машины меньше единицы. Наилучшей была бы машина, с к.п.д. равным единице. Такая машина могла бы полностью превращать в работу всю полученную от некоторого тела теплоту, ничего не отдавая холодильнику. Машина с к.п.д. равным единице не противоречит первому началу термодинамики. Но многочисленные опыты показали невозможность создания подобной машины. К такому выводу впервые пришел Сади Карно в 1824 г. Он

считается основоположником второго начала термодинамики. Изучив условия работы тепловых машин, он доказал, что для производства работы тепловой машиной нужно не менее двух источников теплоты с различными температурами. В дальнейшем это детально было изучено Р.Клаузиусом (1850 г.), В.Кельвином (1852 г.) и Планком, которые дали свои формулировки второго начала термодинамики, устанавливающего направления течения и характер процессов, происходящих в природе.

Согласно Клаузиусу: *Теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому.*

Кельвин: *Невозможно построить тепловую машину, которая превращала бы в работу теплоту наиболее холодного из имеющихся в системе тел.*

Такой машиной могла бы быть машина, превращающая в работу теплоту воды в океане. Если путем отнятия теплоты и превращения ее в работу удалось бы понизить температуру всей океанской воды только на $0,1^{\circ}$, то можно было приводить в движение все машины и станки на земном шаре в течение 1500 лет. Такая машина была бы эквивалентна вечному двигателю, поэтому ее называют вечным двигателем второго рода.

Планк: *Невозможен такой периодический процесс, единственным результатом которого было превращение теплоты в работу.*

Двигатель, имеющий к.п.д. 100 %, т.е. полностью превращающий в работу всю полученную извне теплоту, получил название вечного двигателя (перпетуум мобиле) второго рода. Поэтому другая формулировка второго начала термодинамики запрещает вечный двигатель второго рода: *невозможен перпетуум мобиле второго рода, т.е. такой периодически*

действующий двигатель, который получал бы тепло от одного резервуара и превращал бы эту теплоту полностью в работу.

5.11 Цикл Карно

Анализируя работу тепловых двигателей, Карно пришел к выводу, что наиболее выгодным процессом является обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, так как он характеризуется наибольшим коэффициентом полезного действия. Такой цикл получил название цикла Карно. Цикл Карно ограничен двумя изотермами (1 → 2 и 3 → 4) и двумя адиабатами (2 → 3 и 4 → 1) (рис. 2.16). Рассмотрим обратимый Цикл Карно, совершаемый идеальным газом.

При изотермическом процессе (1 → 2) внутренняя энергия идеального газа остается постоянной. Поэтому работа $A_{1,2}$, совершаемая газом за счет полученного от нагревателя количества теплоты Q_1 , равна:

$$A_{1,2} = Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2.65)

где m - масса идеального газа в машине.

Количество теплоты Q_2 , отдаваемое холодильнику, равно работе $A_{3,4}$, затрачиваемой на сжатие газа при переводе его из состояния 3 в состояние 4.

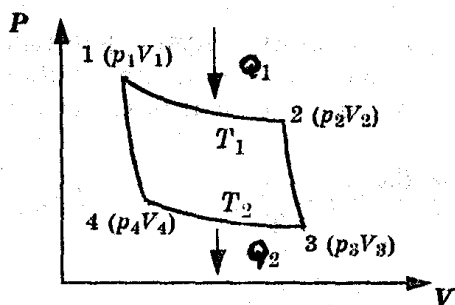


Рисунок 2.16

$$A_{3,4} = Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (2.66)$$

Покажем прежде всего, что такой процесс (из двух изотерм и двух адиабат) осуществим в виде замкнутого цикла.

Для этого напишем уравнение для адиабатного расширения газа от объема V_2 до V_3 , используя уравнение адиабаты

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Напишем аналогичное уравнение для адиабатного сжатия газа от объема

$$V_4 \text{ до объема } V_1: \quad \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1},$$

откуда

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1};$$

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Это условие осуществимо, поэтому цикл Карно может существовать в виде замкнутого процесса.

Подсчитаем к.п.д. идеальной тепловой машины Карно.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (2.67)$$

Подставляя в эту формулу вместо Q_1 и Q_2 их значения, получаем

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Выразив в этой формуле $\frac{V_3}{V_4}$ через $\frac{V_2}{V_1}$ и сократив на $\ln \frac{V_2}{V_1}$, получим

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.68)$$

Таким образом, чем выше температура нагревателя и чем ниже температура холодильника тем выше к.п.д.

Формула (2.28) выражает коэффициент полезного действия идеального обратимого цикла Карно. Изменение объема рабочего тела в этом процессе проводилось обратимым путем, что обеспечивает максимум совершаемой при этом работы. Это значит, что были обеспечены наилучшие условия для использования тепловой энергии. Поэтому более высокий к.п.д., чем представленный формулой (2.68) принципиально получить нельзя. *Любая тепловая машина, работающая при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может иметь к.п.д. больший, чем машина, работающая по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника* (это утверждение называется первой теоремой Карно). Из формулы (2.68) видно, что коэффициент полезного действия

тепловой машины не зависит от свойства рабочего тела и устройства тепловой машины. Следовательно, мы приходим к утверждению, что *коэффициент полезного действия всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (т.е. при одних и тех же температурах нагревателя и холодильника) одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника.* Это утверждение носит название *второй теоремы Карно.*

Любой реальный процесс является необратимым. Необратимый процесс, как известно, графически изобразить нельзя. Но его можно заменить эквивалентным ему обратимым процессом, таким образом, что $A = A_{\text{необр}}$, $Q = Q_{\text{необр}}$. Рассмотрим необратимый цикл Карно, совершаемый рабочим телом, которое обменивается теплотой с двумя телами (нагревателем и холодильником) с температурами T_1 и T_2 . Пусть необратимость обусловлена тем, что теплообмен между рабочим телом и нагревателем, рабочим телом и холодильником, происходит при конечной разности температур. Чтобы получить теплоту от нагревателя температура рабочего тела должна быть ниже температуры нагревателя на ΔT_1 . Чтобы теплота была передана от рабочего тела холодильнику, температура рабочего тела должна быть выше температуры холодильника на ΔT_2 . Тогда для необратимого цикла формула (2.68) примет вид:

$$\eta_{\text{необр}} = \frac{(T_1 - \Delta T_1) - (T_2 + \Delta T_2)}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.69)$$

Таким образом, коэффициент полезного действия необратимого цикла Карно меньше, чем для обратимого цикла:

$$\eta_{\text{необр}} < \eta.$$

Можно показать, что если рассматривать произвольный обратимый процесс (не цикл Карно), а тем более произвольный необратимый процесс то у них коэффициент полезного действия меньше, чем у обратимого цикла Карно.

Таким образом, для любого кругового процесса

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.70)$$

Знак “=” имеет место для обратимого цикла Карно, а “<” для всех других циклов. Формула (2.70) является одним из математических выражений второго начала термодинамики. Из формулы (2.70) следует:

$$Q_2 \geq \frac{T_2}{T_1} Q_1,$$

таким образом рассмотрение цикла Карно позволяет установить количественный критерий для теплоты Q_2 , меньше которого не может быть потеряно (передано холодильнику), чтобы при любом рабочем цикле получить работу A за счет тепла $Q_1 - Q_2$ взятого от нагревателя.

5.12 Энтропия

В первом начале термодинамики фигурирует одна функция состояния - внутренняя энергия. Второе начало термодинамики позволяет рассмотреть другие, важные для практики, однозначные функции состояния – энтропию и свободную энергию.

Существуют различные способы введения понятия энтропии. Один из способов – через понятие *приведенное количество теплоты*. Отношение количества теплоты Q , полученной или отданной системой (телом) при изотермическом процессе к температуре T этого процесса называется *приведенным количеством теплоты*:

$$Q^* = \frac{Q}{T}.$$

При нагревании тела $Q^* > 0$, при охлаждении $Q^* < 0$. Если теплота сообщается телу при произвольных процессах, то этот процесс можно разбить на бесконечно малые участки так, чтобы изменением температуры тела в пределах каждого из них можно было пренебречь. Приведенное количество теплоты, сообщенное телу на бесконечно малом участке процесса, будет равно $\frac{\delta Q}{T}$. Для всего процесса

$$Q_{12}^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Подсчитаем приведенное количество теплоты, сообщаемое рабочему телу в обратимом цикле Карно (см. рис. 2.16):

$$Q^* = \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.71)$$

Первый и третий интегралы относятся к изотермическим процессам, происходящим при температурах T_1 и T_2 соответственно. Второй и четвертый интеграл относятся к адиабатическим процессам, при которых $\delta Q = 0$. Поэтому получим:

$$Q^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad (2.72)$$

Для обратимого цикла Карно $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$, следовательно

$$Q^* = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.73)$$

Таким образом, приведенное количество теплоты, сообщаемое рабочему телу в обратимом цикле Карно равно нулю. Можно показать, что этот результат справедлив для любого обратимого кругового процесса.

$$Q^* = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2.74)$$

Формула (2.74) свидетельствует о том, что этот интеграл выражает изменение некоторой функции состояния тела, названной Клаузиусом энтропией тела и обозначаемой S :

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

$$Q^* = \oint dS = 0 \quad (2.75)$$

Размерность энтропии Дж/К. dS является полным дифференциалом.

Свойства энтропии.

1) Энтропия – функция состояния, как и энергия. В данном состоянии она приобретает одно, вполне определенное значение, не зависящее от того, как система пришла в это состояние. При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 будем иметь:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.76)$$

Следует отметить, что формула (2.76) определяет энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. оставляет начало отсчета энтропии произвольным.

Абсолютное значение энтропии можно определить с помощью третьего начала термодинамики, теоремы Нернста: *При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия любого тела также стремится к нулю.*

Основываясь на теореме Нернста принимают, что $S=0$ при $T=0$.

2) Энтропия системы тел равна сумме энтропий всех тел, входящих в систему.

3) Знак dS определяется знаком δQ . Если $\delta Q > 0$, система получает теплоту и изменение энтропии $dS > 0$, т.е. энтропия возрастает. Если $\delta Q < 0$, то $dS < 0$ и энтропия системы убывает.

4) Энтропия замкнутой системы, совершающей обратимый цикл Карно, не изменяется.

5) Если система совершает необратимый процесс, то её энтропия возрастает. Действительно, для необратимых циклов

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{-Q_2}{Q_1} < \frac{-T_2}{T_1},$$

отсюда $\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}$, тогда $\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$, таким образом $\Delta S > 0$ и энтропия возрастает.

В термодинамике доказывается, что полученные нами выводы можно обобщить на любую замкнутую систему, совершающую произвольный круговой процесс: *Энтропия изолированной системы при любых происходящих в ней процессах не может убывать.*

$$\Delta S \geq 0. \quad (2.77)$$

Для бесконечно малого изменения состояния системы

$$dS \geq 0 \quad (2.78)$$

Выражения (2.77) и (2.78) указывают направление протекания процесса и служат ещё одной математической формулировкой второго начала термодинамики.

Следует отметить, что необязательно, чтобы возрастала энтропия каждого из тел, участвующих в процессе. Увеличивается общая сумма энтропий тел, в которых процесс вызвал изменения.

5.13 Энтропия и вероятность. Статистический смысл второго начала термодинамики

В математике используется понятие математической вероятности события:

под которым, понимается предел отношения числа n появлений ожидаемого событий к числу опытов N при неограниченном возрастании этого числа:

$$w = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N},$$

Очевидно, что математическая вероятность - это дробное число, лишь в предельном случае вполне достоверного события равно единице.

В термодинамике мы встречаемся с не менее важным понятием - термодинамической вероятности. Под термодинамической вероятностью понимают *число микросостояний, или, как говорят, микрораспределений, которыми может осуществляться рассматриваемое макрораспределение.*

Поясним это на примере. Пусть имеется сосуд, разделенный хотя бы мысленно на ряд отсеков. В сосуде находится n частиц, например, молекул, которые могут хаотически перемещаться и, располагаясь тем или иным образом в отсеках сосуда, создавать определенные макрораспределения. Пусть сосуд состоит из трех отсеков (рис. 2.17) и в нем находится шесть частиц.

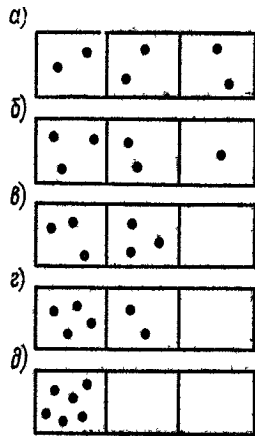


Рисунок 2.17

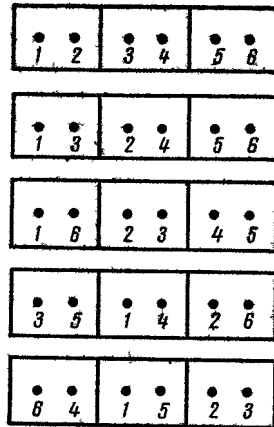


Рисунок 2.18

На рис. 2.17 показаны различные микрораспределения шести частиц по трем состояниям.

Если каждой из шести частиц приписать номер, то любое макрораспределение, например распределение a , может быть осуществлено рядом микрораспределений. Изобразим некоторые возможные сочетания частиц (микрораспределения), дающие макрораспределение a (рис. 2.18). Все изображенные на рис.2.18

микрораспределения дают одно макросостояние a , так как оно определяется лишь числом частиц в каждом отсеке, а не номерами частиц. Последние определяют лишь возможные микросостояния. Подсчитаем число микросостояний, дающих данное макросостояние, т. е. его термодинамическую вероятность. Рассмотрим сначала более простой случай, чем изображенный на рисунках 2.17 и 2.18. Возьмем две частицы, размещаемые в двух отсеках по одной частице. Способов такого размещения может быть только два. Три частицы в двух отсеках (в одном две, в другом — одна) можно разместить шестью способами (рис. 2.19).

Также можно показать, что четыре частицы в двух отсеках можно переставлять 24 способами и т. д. Но $24 = 4!$, $6 = 3!$, $2 = 2!$ В распределении, показанном на рис. 19, микрораспределения a и e , так же как b и d , v и z , одинаковы, так как правый и левый отсеки ничем принципиально не отличаются, поэтому число микрораспределений, изображенных на рис. 2.19, надо сократить вдвое, что даст три распределения.

В теоретической физике доказывается, что число микрораспределений N частиц по n состояниям (например, N частиц в n отсеках), т. е. термодинамическая вероятность, выражается формулой:

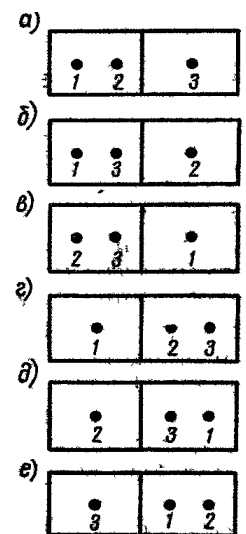


Рисунок 2.19

$$W_T = \frac{N!}{N_1 N_2 \cdots N_n} \quad (2.79)$$

где N_1 - число частиц в первом состоянии (первом отсеке), N_2 - число частиц во втором состоянии и т. д. Применение формулы (2.79) к рассмотренному примеру трех частиц в двух отсеках дает

$$W_T = \frac{3!}{2! \cdot 1!} = 3$$

Четыре частицы в двух отсеках по две частицы можно распределить 6 способами;

$$W_T = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = 6$$

Если эти же четыре частицы размещать по 3 и 1 в отсеке, то

$$W_T = \frac{4!}{3! \cdot 1!} = 4$$

Вычислим термодинамические вероятности микросостояний $a, б, в, г, д$, приведенных на рис. 2.17:

$$W_T = \frac{6!}{2! \cdot 2! \cdot 2!} = 90 \quad (\text{для } a);$$

$$W_T = \frac{6!}{3! \cdot 2! \cdot 1!} = 60 \quad (\text{для } б);$$

$$W_T = \frac{6!}{3! \cdot 3! \cdot 0!} = 20 \quad (\text{для } в);$$

$$W_T = \frac{6!}{6! \cdot 0! \cdot 0!} = 1 \quad (\text{для } д)$$

Таким образом, *наибольшая термодинамическая вероятность у равномерного распределения, оно может осуществляться наибольшим числом способов.*

Процессы, изучаемые термодинамикой, рассматриваются и статистической физикой. Это рассмотрение приводит к другим результатам, чем те, к которым приходит термодинамика. *Процессы, невозможные по второму закону, например, переход теплоты от холодного тела к нагретому, в статистической физике являются не невозможными, а только очень мало вероятными.*

Больцман постулировал, что энтропия пропорциональна логарифму вероятности состояния

$$S = k \ln W, \quad (2.80)$$

где k – постоянная Больцмана, W – термодинамическая вероятность. ($S = S_1 + S_2 + \dots + S_n$)

Отсюда видно, что все процессы протекают в направлении, приводящем к увеличению вероятности состояния.

Второй закон термодинамики является законом статистическим. Возможны процессы в изолированной системе, приводящие не к увеличению, а к уменьшению энтропии не только для явлений микромира, но и для обычных макроскопических явлений; правда, вероятность таких процессов в наших земных условиях ничтожно мала. Случайные отклонения от какого-либо закона называются *флуктуациями*.

Теорема Нернста: При приближении к абсолютному нулю абсолютная энтропия системы также стремится к нулю, независимо от того, какие значения принимают при этом все параметры, характеризующие состояние системы.

5.14 Гипотеза о «тепловой смерти» вселенной.

Второе начало термодинамики не является универсальным законом. С точки зрения кинетической теории увеличение энтропии есть лишь наиболее вероятный, но отнюдь не обязательный путь развития системы. Это статистический закон, отклонение от которого вполне возможно.

Самопроизвольное уменьшение энтропии макроскопической системы не является невозможным, но весьма маловероятно. Чем большую совокупность частиц содержит данная система, тем менее вероятны отклонения от статистических закономерностей. Для систем из небольшого числа частиц процессы, связанные с убыванием энтропии, могут наблюдаться. Наглядным примером процесса, при котором энтропия уменьшается, может служить броуновское движение.

Второе начало термодинамики отражает определенную направленность тепловых процессов. Наблюдения за явлениями природы показывают, что механическая энергия и другие высокоценные виды энергии постепенно превращаются во внутреннюю энергию, и она при этом все более и более утрачивает способность к превращению в другие виды энергии.

Обобщая эту закономерность на всю природу в целом, физики-идеалисты выдвинули гипотезу о неизбежности наступления такого состояния во Вселенной, когда все формы энергии превратятся во внутреннюю (тепловую) энергию, и температуры всех тел сравняются, т.е. наступит "тепловая смерть" Вселенной.

Они неоправданно распространили второе начало термодинамики, установленное для замкнутых земных систем, на всю безграничную Вселенную.

Дальнейшее развитие статистической физики подтвердило, что проблема "тепловой смерти" Вселенной является чисто мнимой.

Итак, второе начало термодинамики можно применять к системам с большим числом степеней свободы и почти изолированным. Судить же о развитии Вселенной с точки зрения второго начала термодинамики нельзя, так как при этом мы выходим за границы его применимости.