

# Лекция 17. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Понятия приведенная теплота, энтропия.
2. Изменение энтропии.
3. Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния.
4. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах.
5. Второе начало термодинамики.
6. Свободная и связанная энергии.
7. Статистический смысл энтропии.
8. Третье начало термодинамики.

# 1. Понятия приведенная теплота, энтропия

Из рассмотренного цикла Карно видно, что равны между собой отношения теплот к температурам, при которых они были получены или отданы. Из равенства следует, что

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|} \quad \text{— в изотермическом процессе (17.1)}$$

Отношение  $\frac{|Q_1|}{|T_1|}$  теплоты  $Q_1$ , в изотермическом процессе, к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется **приведенной теплотой  $Q^*$** .

$$(17.2)$$

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

Для подсчета приведенной теплоты в произвольном процессе необходимо разбить этот процесс на бесконечно малые участки, где  $T$  можно считать константой.

Приведенная теплота на участке -  $d'Q/dT$ . Суммируем приведенную теплоту на всех участках процесса, получим:

$$Q^*_{1-2} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} \quad (17.3)$$

Тогда в обратимом цикле Карно имеем:П

$$Q^*_{\text{Карно}} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_1} + \int_B^C \frac{d'Q}{T} + \int_C^D \frac{d'Q}{T_2} + \int_D^A \frac{d'Q}{T} \quad (17.4)$$

Первое слагаемое отвечает процессу получения от резервуара с температурой  $T_1$  количества теплоты  $Q_1$  (это количество тепла не обязательно совпадает с количеством тепла  $Q_1$ , которое получает за цикл обратимая машина). Второе слагаемое отвечает первому адиабатическому участку цикла. Третье слагаемое отвечает процессу передачи резервуару с температурой  $T_2$  количества тепла  $Q_2$  (это количество тепла не обязательно совпадает с количеством тепла  $Q_2$ , которое отдает за цикл обратимая машина). На адиабатических участках  $d'Q = 0$ , поэтому соответствующие интегралы равны нулю.



$$Q^*_{\text{Карно}} = \frac{1}{T_1} \int_A^B d'Q + \frac{1}{T_2} \int_C^D d'Q = \frac{Q_1}{T_1} + \left( -\frac{Q_2}{T_2} \right) = 0 \quad (17.5)$$

Этот результат справедлив для любого обратимого процесса.

$$\oint \frac{d'Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (17.6)$$

Из равенства нулю интеграла взятого по замкнутому контуру, следует, что подынтегральное выражение  $\frac{dQ}{T}$ , есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.

Таким образом 
$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (17.7)$$

Функция состояния, дифференциал которой  $\frac{dQ}{T}$ , называется – **энтропией**. Энтропия обозначается  $S$  – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре при которой произошла эта отдача. Понятие энтропии было впервые введено Рудольфом Клаузиусом в 1865 г.

Для обратимых процессов изменение энтропии, как мы уже говорили

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0, \text{ т.к. } \oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0 \quad (17.8)$$

это выражение называется **равенством Клаузиуса**.

Рудольф Юниус Эмануэль Клаузиус – произвел много открытий в термодинамике, но так же допустил много ошибок (тепловая смерть Вселенной).

Клаузиус считал Вселенную, как замкнутую систему и применял к ней второе начало термодинамики, он считал, что через некоторое время энтропия вселенной достигнет своего максимума, т.е. все формы движения перейдут в тепловую, посредством перехода теплоты от горячих тел к холодным, таким образом теплота всех тел сравняется, т.е. все процессы во Вселенной прекратятся – наступит тепловая смерть. Ошибочность его выводов в том, что Вселенная незамкнутая система, она безгранична.

## 2. Изменение энтропии в изопроцессах

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T}, \quad (17.9)$$

где подынтегральное выражение и пределы интегрирования надо выразить через величины, характеризующие исследуемый процесс. Последняя формула определяет энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. **начало энтропии произвольно**. Исходя из этого, найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.

Так как

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT, \quad (17.10)$$

а

$$dA = p dV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV, \quad (17.11)$$

то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{R}{V} dV \quad (17.12)$$

или

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (17.13)$$

т.е. изменение энтропии  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$  идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида перехода  $1 \rightarrow 2$ .

Так для изохорического процесса:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (17.14)$$

так как  $V_1 = V_2$ ,

изобарического процесса:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (17.15)$$

так как  $p_1 = p_2$ ,

изотермического процесса:

$$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (17.16)$$

так как  $T_1 = T_2$ ,

адиабатного процесса:  $dQ = 0$ , то  $\Delta S = 0$  (17.17)

Следовательно,  $S = \text{const}$ , адиабатный процесс по

другому называют – **изоэнтропийным процессом.**

### 3. Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния

Рассмотрим три агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное и два перехода к ним.

#### Фазовый переход «твердое тело ↔ жидкость»

Из школьного курса физики вам должны быть известны четыре факта об этом:

**Факт первый:** переход вещества из твердого состояния (фазы) в жидкое называется **плавление**, а обратный – **кристаллизация**.

**Факт второй:** при плавлении система поглощает тепло, а при отвердевании – отдает тепло (кристаллизация).

**Факт третий:** в процессе плавления (кристаллизация) температура системы остается постоянной до тех пор, пока вся система не расплавится (кристаллизуется) эта температура называется – **температурой плавления.**

**Факт четвертый:** закон плавления.

Количество тепла  $\partial Q$ , которое необходимо для плавления вещества массой  $dm$ , пропорционально этой массе:

$$\partial Q = \lambda dm \quad (17.18)$$

Коэффициент пропорциональности  $\lambda$  в этом выражении, есть константа, зависящая только от вещества системы и называется **удельной теплотой плавления.**

Этот закон справедлив и для кристаллизации, правда, с одним отличием:  $\partial Q$  в этом случае – тепло выделяемое системой. Поэтому в обобщенном виде закон можно записать:

$$\partial Q = \lambda dm, \text{ при плавлении} \quad (17.19)$$

$$\partial Q = -\lambda dm, \text{ при кристаллизации} \quad (17.20)$$

Изменение энтропии в процессе этого фазового перехода можно найти просто, если считать процесс равновесным.

Это вполне допустимое приближение, если считать, что разность температур между системой и тем объектом, который поставляет системе тепло не слишком велика, намного меньше температуры плавления.

Тогда можно использовать термодинамический смысл энтропии: мы с вами говорим, что с точки зрения термодинамики **энтропия** – это такая функция составной системы, изменение которой  $dS$  в элементарном равновесном процессе равно отношению порции тепла  $\partial Q$ , которое система получает в этом процессе, к температуре системы  $T$ :

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \quad (17.21)$$

или

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} \quad (17.22)$$

Подставим сюда выражение для  $\partial Q$  получим:

$$\Delta S = \pm \int_1^2 \frac{\lambda dm}{T} \quad (17.23)$$

Так как температура системы в данном фазовом переходе не меняется и равна температуре плавления, то подынтегральное выражение это величина, которая в ходе процесса не меняется, поэтому она от массы  $m$  вещества не зависит. Тогда:

$$\Delta S = \pm \lambda m / T_{\text{пл}} \quad (17.24)$$

Из этой формулы следует, что при плавлении энтропия возрастает, а при кристаллизации уменьшается.

Физический смысл этого результата достаточно ясен: фазовая область молекулы в твердом теле гораздо меньше, чем в жидкости, так как в твердом теле каждой молекуле доступна малая область пространства между соседними узлами кристаллической решетки, а в жидкости — вся область пространства занята этой жидкостью. Поэтому при равной температуре энтропия твердого тела меньше энтропии жидкости. Это означает, что твердое тело представляет собой более упорядоченную, и менее хаотичную систему, чем жидкость.

## Фазовый переход «жидкость ↔ газ»

Этот переход обладает всеми свойствами перехода «твердое тело ↔ жидкость». Существует четыре факта из школьного курса физики.

**Факт первый:** переход вещества из жидкости в газовую фазу называется **испарением**, а обратный переход – **конденсацией**.

**Факт второй:** при испарении система поглощает тепло, при конденсации – теряет.

**Факт третий:** процессы испарения и конденсации протекают в широком диапазоне температур, но фазовым переходом они являются лишь тогда, когда процесс захватывает всю массу вещества.

Это происходит при определенной температуре  $T_k$ , которая называется **температурой кипения**. Для каждого вещества температура кипения своя. В процессе фазового перехода «жидкость–газ» температура остается постоянной и равной температуре кипения до тех пор, пока вся система не перейдет из одной фазы в другую.

**Факт четвертый:** закон испарения. Количество тепла  $\partial Q$ , необходимое для испарения вещества массой  $dm$ , и которое пропорционально этой массе:

$$\partial Q = r dm \quad (17.25)$$

Коэффициент пропорции  $r$  в этом выражении, есть константа, зависящая от вещества системы и называется **удельной теплотой испарения**.

Этот закон справедлив и для конденсации, правда с одним отличием,  $\partial Q$ , в этом случае – тепло выделяемое системой. Поэтому закон испарения можно записать в общем виде:  $\partial Q = \pm r dm$ , где знак «+» относится к испарению, а знак «-» – к конденсации. Применение энтропии в этом процессе можно найти просто, считая процесс равновесным. И опять это вполне допустимое приближение, при условии, что разность температур между системой и «поставщиком» тепла невелика, т.е. намного меньше температуры кипения. Тогда

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int \partial Q / T = \pm \int r dm = \pm rm / T_k \quad (17.26)$$

Из этой формулы следует, что при испарении энтропия возрастает, а при конденсации уменьшается.

Физический смысл этого результата состоит в различии фазовой области молекулы в жидкости и газе. Хотя в жидкости и газе каждой молекуле доступна вся область пространства, занятая системой, но сама эта область для жидкости существенно меньше, чем для газа. В жидкости силы притяжения между молекулами удерживают их на определенном расстоянии друг от друга, поэтому каждая молекула хотя и имеет возможность свободно мигрировать по области пространства занятой жидкостью, но не имеет возможности «оторваться от коллектива» остальных молекул, стоит ей оторваться от одной молекулы, как тут же притягивается другая. Поэтому объем жидкости зависит от её количества и никак не связано с объемом сосуда.

## 4. Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах

Итак, **энтропия** – отношение полученной или отданной системой теплоты в обратимом процессе, к температуре, при которой происходит передача.

$$S = \int \delta Q_{\text{обр}} / T$$

**Энтропия (S)** – величина аддитивная, т.е.  $S = \Sigma S$ , она равна сумме всех тел входящих в систему.  $\Delta S_{\text{газа}} = 0$  так как газ возвращается в исходное состояние.

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1} \quad \Delta S_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2},$$

так как  $\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| = \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$ , то  $\Delta S_{\text{ц.к.}} = \Delta S_{\text{H}} - \Delta S_x = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

т.е.  $\Delta S_{\text{ц.к.}} = 0$  или  $\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0$ ,

т.е.  $S$  – константа. Это выражение называют **равенство Клаузиуса**.

## Необратимый цикл

Мы знаем, что

$$\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}, \text{ т.е. } 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ и } \left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|,$$

Тогда

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{необр}} + \Delta S_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

Таким образом  $\Delta S_{\text{необр}} > 0$  или  $\oint \frac{dQ}{T} > 0$

Это называют – **неравенство Клаузиуса**.

При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает  $dS > 0$ . Таким образом для произвольного процесса

$$dS \geq \frac{\partial Q}{T}$$

где « $\Rightarrow$ » – для обратимого; « $\geq$ » – для необратимого, и для замкнутой системы

$$dS \geq 0$$

это математическая запись второго начала термодинамики.

[Содержание](#)

## **5. Второе начало термодинамики**

Термодинамика, как мы уже поняли, это наука о тепловых процессах, о превращении тепловой энергии. Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая общий закон сохранения и превращения энергии, первое начало не позволяет определить направление протекания процессов. Исторически второе начало термодинамики возникло из анализа работы тепловых двигателей.

Рассмотрим схему теплового двигателя. От термостата с более высокой температурой  $T_1$ , называемого нагревателем за цикл отнимается количество теплоты  $Q_1$ , а термостату с более низкой температурой  $T_2$ , называемому холодильником за цикл передается количество теплоты  $Q_2$  и совершается работа  $A = Q_1 - Q_2$ . Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был  $\eta=1$ , должно быть выполнено условие  $Q_2 = 0$ , т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это невозможно.

М. Карно (1792–1832) доказал, что для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами.

Невозможно создание вечного двигателя Второго рода подтверждается вторым началом термодинамики:

1. Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу (формулировка Кельвина).

2. Невозможен двигатель Второго рода (Томсон-Планк).

3. Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от холодного тела к горячему (Клаузиус).

Математической формулой Второго начала является следующее:  $dS \geq 0$  (знак « $\geq$ » соответствует обратимому процессу).

Энтропия замкнутой системы при любых, происшедших в ней процессах, не может убывать (или увеличиваться или оставаться неизменной).

При обратимом процессе  $\delta^*Q = T^*dS$ .

Клаузиус доказал, что при необратимом процессе  $dS > \delta Q$  – изменение энтропии больше приведенной теплоты, тогда  $\delta Q < TdS$  и  $\delta Q = TdS$  можно объединить в одно выражение  $Q \leq TdS$ . Тогда первое и второе начала термодинамики в объединенной форме будут иметь вид:

$$TdS \geq dU + \delta A$$



## 6. Свободная и связанная энергии

Как мы только что записали, в обратимом процессе:

$$\delta A = -(dU - TdS)$$

Это равенство можно переписать в виде

$$\delta A = -d(U - TS) - SdT,$$

обозначим  $U - TS = F$ , тогда  $\delta A = -(dF + SdT)$

$F$  – разность двух функций состояния, а поэтому и сама является функцией состояния. Ее называли **свободной энергией**.

Если тело совершает обратимый изотермический процесс, то  $dT = 0$ , тогда

$$\delta A = -dF = -\int_1^2 dF = -(F_2 - F_1) = F_1 - F_2,$$

Т.е.  $A_{\text{изот}} = F_1 - F_2$ , следовательно, свободная энергия есть та работа, которую могло бы совершить тело в обратимом изотермическом процессе или, **свободная энергия** – есть максимальная возможная работа, которую может совершить система, обладая каким-то запасом внутренней энергии:  $U = F + TS$ .

Внутренняя энергия системы равна сумме свободной ( $F$ ) и связанной энергии ( $TS$ ). **Связанная энергия** – та часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу – это бесценная часть внутренней энергии. **При одной и той же температуре, связанная энергия тем больше, чем больше энтропия.** Таким образом, **энтропия системы есть мера бесценности ее энергии (т.е. мера той энергии, которая не может быть превращена в работу).**

В термодинамике есть еще понятие – **энергетическая потеря в изолированной системе**

$$П = T_{\min} \Delta S,$$

где  $T_{\min}$  – температура окружающей среды.

При любом необратимом процессе энергия увеличивается, до того пока не прекратятся какие-либо процессы, т.е. пока не станет  $F = 0$ . И это произойдет, при достижении замкнутой системой равновесного состояния, т.е. когда все параметры состояния системы ( $P$ ,  $T$ ) во всех точках системы станут одинаковыми. Вывести систему из этого равновесного состояния можно только затратив энергию из вне.



## 7. Статистический смысл энтропии

Посмотрим на энтропию с другой стороны. **Макросостояние** – это состояние вещества характеризующее его термодинамические параметры. Состояние же системы, характеризуемое состоянием каждой входящей в систему молекулы называют – **микросостояниями**. Так как молекулы движутся хаотически, то имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию. Пусть  $W$  – число микросостояний соответствующее данному макросостоянию (как правило  $W \gg 1$ ).

Термодинамической вероятностью или статистическим весом макросостояния  $W$  — называется число микросостояний, которым она может быть осуществлена (или число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние).

!!! Термодинамическая вероятность  $W$  — максимальна, когда система находится в равновесном состоянии!!! В состоянии равновесия в термодинамике вероятность максимальна и энтропия максимальна. Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь.  $S$  — аддитивная величина  $S = \sum S$ , где  $S$  — энтропия системы;  $\sum S$  — сумма энтропийных тел, входящих в систему.

Вероятность сложного события, есть  $W = W_1 \cdot W_2$ , где  $W_1$  – первое состояние;  $W_2$  – второе состояние.

Поэтому аддитивной величиной является логарифм  $W$ :

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

**термодинамическая вероятность или статистический вес.**

Поэтому Больцман предложил

$$S = k \ln W$$

где  $k$  – коэффициент Больцмана. **С этой точки зрения энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния.**

Например, в ящике черные и белые шары. Они порознь, есть порядок и  $W$  невелика. После встряхивания – шары перемешиваются и  $W$  – увеличивается и энтропия тоже. И сколько бы не встряхивать потом ящик, никогда черные шары не соберутся у одной стенки, а белые у другой, хотя эта вероятность не равна нулю.

Связь между  $S$  и  $W$  позволяет несколько иначе сформулировать второе начало термодинамики: **!!! наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание!!!.**

**Энтропия – вероятностная статистическая величина.** И утверждение о возрастании энтропии потеряло свою категоричность. **Ее увеличение вероятно, но не исключает флуктуации.**

На этих рассуждениях Клаузиус в 1877 году и выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной (о ней сказано ранее).

1. Больцман один из первых опроверг эту гипотезу и показал, что **закон возрастания энтропии – статистический закон**, т.е. возможны отклонения.

2. Физики Зельдович и Новиков, так же опровергли эту теорию, и показали, что Клаузиус не учел, что Вселенная не стационарна и в будущем не перейдет к одному состоянию, так как она эволюционирует, остается не статичной.

**Энтропия системы – максимальна, при достижении системы (замкнутой) равновесного состояния.**



## 8. Третье начало термодинамики

Первое и Второе начало термодинамики не позволяет определить значение энтропии при абсолютном нуле  $T = 0$  °К.

На этой основе в 1906 году Вальтер Фридрих Герман Нернст, знаменитый немецкий физик, химик, проведя многочисленные опыты сформулировал тепловую теорему для конденсированных систем, а затем она была распространена Планком на случай любых систем находящихся в термодинамическом равновесии. Как Первое и Второе начала термодинамики теорема Нернста может рассматриваться, как результат обобщения опытных фактов и ее часто называют **третьим началом термодинамики.**

Обычно его формулируют следующим образом: энтропия любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры может быть равна нулю. Отсюда

следует, что при  $T \rightarrow 0$

$$\int_{T_0}^T \frac{dQ}{T}$$

сходится на нижнем пределе, т.е. имеет конечное значение  $S(0) = \text{const}$  или  $S(0) = 0$ , причем равенство нулю рассматривается как наиболее вероятное. А нулевое значение энтропии (меры беспорядка) соответствует отсутствию теплового движения при абсолютном нуле.

При  $T = 0$ , внутренняя энергия и тепловая функция системы прекращают зависеть от температуры, кроме того используя метод термодинамических функций можно показать, что при  $T = 0$ , от температуры не зависит коэффициент объемного расширения, термический коэффициент давления и другие параметры системы.

Согласно классическим представлениям при абсолютном нуле температуры, возможно непрерывное множество микросостояний системы.

Объяснение теоремы Нернста можно дать, только на основании квантово-механических представлений.

Третье начало термодинамики иногда формулируют следующим способом: при абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии.

Принцип Нернста был развит Планком, предположившим, что при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна. Тогда можно считать, что при абсолютном нуле система имеет одно квантовое состояние.

$S_{T=0} = 0$ ,  $S = k \ln W$ , а если  $W = 1$ , то  $S_{T=0} = k \ln 1 = 0$  значит термодинамическая вероятность  $W$  при  $T = 0$  К должна быть равна 1, что недостижимо.

Следствием Третьего начала является, то что невозможно охладить тело до абсолютного нуля (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры). Иначе, был бы возможен вечный двигатель второго рода.

Квантовая теория Планка приводит к выводу, что при абсолютном нуле, частицы обладают энергией меньшей, чем масса частицы.



## Второе начало термодинамики.

Сформулированное выше первое начало термодинамики определяет соотношение между количеством подводимой к телу теплоты, совершаемой при этом механической работой и изменением внутренней энергии тела. При этом первое начало термодинамики не ограничивает возможность протекания термодинамического процесса в любом направлении. В частности, оно **допускает** как **процесс самопроизвольной передачи теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, так и обратный процесс самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему.** Но из повседневного опыта нам известно, что при соединении двух тел с разными температурами происходит охлаждение горячего и нагрев холодного. Обратный процесс в природе самопроизвольно не наблюдается и для его организации требуется создание специальных холодильных машин, работающих с использованием внешних источников энергии.

Указанное обстоятельство, впервые отмеченное Карно в 1824 году, привело в 1850 - 1851 годах к формулировке второго начала термодинамики, дающего ограничение на направление протекания термодинамических процессов. Первая формулировка второго начала термодинамики была дана в 1850 году Рудольфом Юлиусом Эмануэль Клаузиусом (1822 - 1888) в следующем виде: "Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплomu". Несколько иная формулировка второго начала термодинамики была предложена в 1851 году Томсоном (лордом Кельвином): "В природе не возможен круговой процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершаемая за счет отвода теплоты от теплового резервуара"

Можно показать, что приведенные выше формулировки второго начала термодинамики эквивалентны между собой. Действительно, если предположить, что в нарушение постулата Клаузиуса возможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого теплового резервуара к более нагретому телу, приводящий к нагреву горячего тела и охлаждению резервуара, то, используя это тело в качестве нагревателя, а резервуар в качестве холодильника тепловой машины можно было бы получать механическую работу. При этом указанная работа совершалась бы за счет отвода теплоты от теплового резервуара. Но возможность протекания такого процесса противоречит постулату Томсона.

С другой стороны, если предположить, что может быть реализован нарушающий постулат Томсона круговой процесс, при котором от менее нагретого теплового резервуара отнимается теплота и полностью преобразуется в механическую работу, то эту работу далее, например за счет трения, можно использовать для нагрева более нагретого тела. Тогда становится возможен процесс передачи теплоты от холодного тела к горячему. Но такой процесс запрещен постулатом Клаузиуса. Таким образом, отказ от одного постулата неминуемо влечет невыполнение второго, что указывает на их эквивалентность.

Отметим общую особенность приведенных выше формулировок второго начала термодинамики. 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 теплему"*, 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.

Действительно, можно организовать процесс передачи теплоты от менее нагретого тела к более горячему за счет совершения работы, как это сделано в холодильной машине. Но если в термодинамическую систему включить устройство, совершающее эту работу, то постулат Клаузиуса для расширенной системы выполнится. Можно совершить механическую работу за счет охлаждения газа при его истечении из сопла ракетного двигателя. Однако при включении в термодинамическую систему некоторого дополнительного устройства, переводящего газ в исходное состояние, постулат Томсона для этой расширенной системы будет справедлив.

Из второго начала термодинамики вытекает невозможность создания вечного двигателя второго рода, принцип действия которого основан на полном преобразовании теплоты в работу. Идея такого источника полезной работы или энергии заключается в использовании внутренней энергии, содержащейся в природных телах (воздухе, воде, почве и т.д.), для совершения механической работы. Далее, после совершения полезной работы и перехода ее в теплоту за счет тех или иных диссипативных процессов, внутренняя энергия природных тел восстанавливается, и термодинамический цикл замыкается. Возможность функционирования вечного двигателя второго рода не противоречит закону сохранения энергии (первому началу термодинамики), но запрещается вторым началом термодинамики.

Примером технического устройства, использующего для совершения полезной работы внутреннюю энергию природных тел, может служить гидроэлектростанция. Для получения полезной работы в данном случае используется естественный процесс испарения воды с поверхности Земли и последующей её конденсации в атмосфере. Хотя этот природный процесс кругооборота воды и происходит непрерывно, для его поддержания необходим постоянный приток энергии от Солнца. Поэтому, если в термодинамическую систему кроме гидроэлектростанции и атмосферы Земли включить ещё и Солнце, то для такой расширенной термодинамической системы второе начало термодинамики будет выполняться.