НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ *)

Существует несколько попыток представления второго начала термодинамики – принципа возрастания энтропии — не в форме неравенства. Это, очевидно, нетрудно сделать, если ввести в рассмотрение величину приращения энтропии, происходящего благодаря необратимым процессам, протекающим внутри системы — ΔS_{irr}. В реферируемой статье подробно излагаются способы введения этого понятия в термодинамические уравнения и показывается практическое удобство возникающих новых соотношений.

Рассматривая систему, находящуюся в состоянии теплового и механического обмена и обмена веществом со средой, авторы записывают основные законы термодинамики в форме:

$$\Delta E = \sum_m E_m + \sum_n Q_n - W,$$

$$\Delta S = \sum_m S_m + \sum_n \frac{Q_n}{T_n} + \Delta S_{irr}.$$

Здесь ΔE и ΔS—изменения энергии и энтропии, происходящие в системе за избранный интервал времени; E_m и S_m—энергия и энтропия, принесённые в систему потоком вещества; остальные обозначения обычны.

---

*) R. Tolman a. P. Fine, On the irreversible production of entropy, Rev. Mod. Phys., **20**, 51, 1948.

Применяя эти уравнения к циклическим и стационарным процессам можно, полагая ΔE и ΔS равными нулю, объединить два закона термодинамики в одно уравнение, названное авторами «уравнением эффективности». Оно получено умножением уравнения энтропии на температуру среды T_0 и вычитанием его из уравнения энергии:

$$W = \sum_m (E_m - T_0 S_m) + \sum \frac{T_n - T_0}{T_n} Q_n - T_0 \Delta S_{irr}.$$

Так как ΔS_{irr} — величина энтропии, производимой необратимыми процессами, протекающими внутри системы, есть величина положительная, то уравнение показывает весьма чётко влияние необратимых процессов на «потерю» возможной работы. Из этого уравнения вполне очевидна возможность оценки неэффективности того или иного процесса, являющегося элементом работы некоторой машины. Существенно подчеркнуть, что „потеря" возможной работы $T_0 \Delta S_{irr}$ есть величина аддитивная и складывается из аналогичных произведений для всех необратимых процессов, протекающих в системе. Это позволяет технику оценивать уменьшение или увеличение эффективности работы всей системы, зависящей от некоторой частной причины, не проводя анализа работы всей системы в целом.

Для того чтобы построенное равенство приносило бы пользу в рассмотрении конкретных явлений, необходимо уметь рассчитывать изменение энтропии, происходящее благодаря необратимым процессам. Как известно, определение энтропии, как суммы приведённых теплот, относится к обратимым процессам. С другой стороны, следует помнить, что энтропия есть функция состояния. Следовательно, если начальные и конечные состояния двух процессов, из которых один обратим, а другой нет, совпадают, то изменения энтропии будут одинаковыми. Таким способом можно подсчитывать величину ΔS_{irr}, но этот способ будет ограничен тем обстоятельством, что начальное и конечное состояния системы должны быть равновесными, иначе мы не можем привести систему из первого состояния во второе обратимым путём.

В реферируемой работе производятся подсчёты необратимого изменения энтропии для ряда случаев. Там, где это возможно, авторы приводят формулы скорости необратимого изменения энтропии. Эти подсчёты проведены для деградации энергии при трении и при прохождении электрического тока через сопротивление, для необратимого потока тепла, для случая свободного расширения, для диффузии в растворе, для случая прохождения ударных волн в газах, для химических реакций.

В следующей части этой работы авторы возвращаются к приведённому нами выше уравнению эффективности и показывают, как теперь можно применить это уравнение (зная выражения необратимых изменений энтропии для разных процессов) для расчёта эффективности работы тех или иных систем. Здесь рассматриваются циклические процессы, происходящие в простой тепловой машине и в тепловой машине, в которой рабочая жидкость возвращается к нагревателю, и два стационарных процесса: первый — стационарный поток однородной жидкости через аппарат, снабжённый турбиной, производящей работу, и второй—стационарное поступление в прибор некоторых химических продуктов и стационарный выход других веществ.

На двух примерах вязкого течения и термоэлектрического эффекта авторы показывают новые возможности термодинамики при записи второго начала равенством, а не неравенством В заключение делается несколько замечаний о понятии температуры. Подчёркивается, что это понятие имеет строгий смысл лишь для равновесного состояния.

А. К.