

УДК 536.7

## О ВТОРОМ И ТРЕТЬЕМ НАЧАЛАХ ТЕРМОДИНАМИКИ

Сибгатуллин Э.С.

*Камская государственная инженерно-экономическая академия,  
Набережные Челны*

**Приведен краткий обзор второго и третьего начал (законов) термодинамики и следствий из них, проведен их критический анализ. Предложены новые варианты формулировок этих законов, снимающие возникшие вопросы и замечания.**

Приведен краткий обзор второго и третьего начал (законов) термодинамики и следствий из них, проведен их критический анализ. Предложены новые варианты формулировок этих законов, снимающие возникшие вопросы и замечания.

Второе начало термодинамики для равновесных процессов записывают в виде следующего уравнения (см., например, [1]):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

Здесь  $dS$  – дифференциал энтропии,  $\delta Q$  – количество подведенной ( $\delta Q > 0$ ), или отнятой ( $\delta Q < 0$ ) у системы теплоты,  $T$  – абсолютная температура системы.

Третье начало термодинамики имеет следующую формулировку [1]: по мере приближения температуры к абсолютному нулю энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах пере-

стает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе (при  $T = 0K$ ) принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно принять равной нулю.

Из вышеприведенной формулировки третьего начала термодинамики следует, что термодинамические величины стремятся к нулю при стремлении  $T$  к  $0K$ :

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_a = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_A = 0. \quad (2)$$

Здесь, например,  $A = p$  (давление),  $a = V$  (объем).

Физический смысл энтропии трудно объяснить с помощью наглядных представлений. Понятие энтропии можно раскрыть в следующих трех аспектах [2]:

1. Энтропия является мерой потери работоспособности системы вследствие необратимости реальных процессов.

2. Энтропия является мерой работоспособности, технологической эффективности (ценности) теплоты.

3. Энтропия есть мера беспорядка, деградации и дезорганизованности системы. Если теплота отводится от системы, то энтропия ее уменьшается. Вместе с тем увеличивается упорядоченность системы вследствие уменьшения хаотичности теплового движения молекул и атомов.

В результате всех возможных необратимых изменений система перерождается, или деградирует, и приходит к следующему состоянию:

а) все тела системы приняли одинаковую температуру;

б) все количество полезной работы превращено в теплоту;

в) концентрации и давления в системе выровнялись;

г) произошло предельное измельчение и равномерное перемешивание вещества в системе.

В этом случае повод к дальнейшему изменению системы оказывается устраненным. Энтропия достигает своего максимального значения.

Проведем некоторый анализ основных положений термодинамики, приведенных выше. За исходную позицию примем следующую гипотезу. Изолированную «мертвую» Вселенную можно представить как абсолютно однородную систему с температурой  $0K$ , где не происходят никакие процессы во времени, а вся внутренняя энергия системы перешла в массу абсолютного покоя, согласно формуле  $E = mc^2$ . Энтропия такой системы должна быть бесконечно большой.

Согласно формуле (1), при подведении теплоты к системе ее энтропия растет. Как известно [1], при сообщении теплоты к системе при постоянных внешних параметрах ее температура повышается, а тем-

пература является мерой интенсивности теплового движения материальных частиц системы. Интенсивность движения материальных частиц определяет интенсивность определенных изменений системы. С другой стороны трудно ожидать, что работоспособность теплоты в системе с большей температурой меньше, чем у такой же системы с меньшей температурой.

Утверждают [1], что  $\lim C = 0$  при  $T \rightarrow 0K$  (где  $C$  – теплоемкость системы) на том основании, что у системы с  $0K$  нельзя отнять теплоту. Но к такой системе можно подвести теплоту, чтобы повысить ее температуру. Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы с  $0K$  до  $1K$ , может оказаться весьма большим. Трудности, связанные с запуском сильно остывшего двигателя внутреннего сгорания в условиях сильных морозов, являются некоторым подтверждением вышесказанного.

Согласно третьему началу термодинамики  $\lim S = 0$  при  $T \rightarrow 0K$ . Запишем, исходя из (1):

$$dS \approx \frac{dQ}{T} = \frac{CdT}{T}. \quad (3)$$

Условно считая в (3)  $C = const$ , имеем:

$$S \approx C \int_T^0 \frac{dT}{T} = C(\ln 0 - \ln T).$$

Отсюда видно, что при  $T = 0K$  имеет место  $S = -\infty$ .

Далее, согласно второму началу термодинамики (1), имеем

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (4)$$

при любом конечном значении  $\delta Q$ . В соответствии с (3) и (4)  $S = const$  при  $T \rightarrow \infty$ .

Исходя из проведенного выше анализа, можно предложить следующие варианты рассматриваемых законов:

1. Второе начало термодинамики целесообразно записать в виде

$$dS = -\frac{\delta Q}{T}. \tag{5}$$

Тогда, в частности, при  $\delta Q > 0$  имеем  $dS < 0$ .

Третье начало термодинамики логичнее сформулировать в следующем виде: когда абсолютная температура  $T$  стремится к бесконечности, энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах стремится к некоторой постоянной величине.

Теперь все термодинамические величины стремятся к нулю при  $T \rightarrow \infty$  (аналогично (2)). Теплоемкость  $C$  также стремится к нулю при  $T \rightarrow \infty$ . Тогда  $S$  стремится к нулю при  $T \rightarrow \infty$ . Схематический график зависимости  $S(T)$  приведен на рис. 1. Согласно этому графику система устойчива, когда:

$$S < 0; \quad \frac{\partial S}{\partial T} = 0; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} > 0. \tag{6}$$

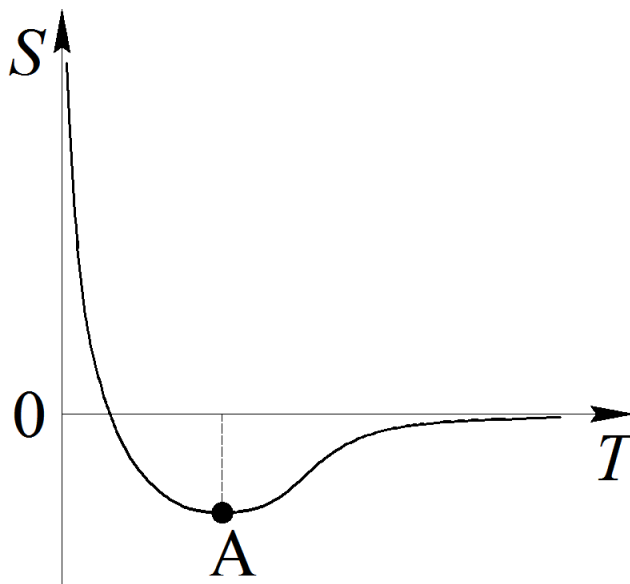


Рис. 1

Условиям (6) удовлетворяет точка А на рис. 1.

Конкретный вид графика, аналогичного приведенному на рис. 1 графику, определяется с учетом конкретной зависимости  $C(T)$ .

Отметим, что при предлагаемом подходе «вырождение» идеального газа не наблюдается. Изменение энтропии идеального газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется по следующей формуле [1]:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{7}$$

Здесь  $C_V$  – теплоемкость газа при постоянном объеме,  $R=8,314 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ .  
 При  $T_2 = 0\text{К}, T_1 \neq 0\text{К}$  согласно (7) имеем  $S_2 - S_1 = -\infty$ . При  $T_2 = T_1 = \infty$  имеем  $V_1 = V_2, S_2 = S_1 = 0$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базаров И. П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
2. Кудинов В. А., Карташов Э. М. Техническая термодинамика. – М.: Высшая школа, 2001. – 261 с.

**ABOUT THE SECOND AND THIRD BEGINNINGS OF THERMODYNAMICS**

Sibgatullin E.S.

*Kama state engineering-economic academy, Naberezhnie Chelny*

The brief review of the second and the third laws of thermodynamics and consequences from them is given, their critical analysis is carried out. New variants of formulations of these laws, removing arisen questions and remarks are offered.