

13

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

§ 13.1. Оборотні і необоротні процеси

Оборотним називається термодинамічний процес, для якого можливий **оборотний перехід** із кінцевого стану в початковий через ті ж проміжні стани, що і в **прямому процесі**, без будь-яких остаточних змін в оточуючому середовищі.

Щоб процес був оборотним, термодинамічна система в кожен момент часу повинна знаходитися в термодинамічній рівновазі (§ 12.1). Тому оборотні процеси повинні протікати дуже повільно. Однак, це не означає, що будь-який повільний процес є оборотним. Наприклад, пластична деформація твердого тіла може проходити дуже повільно і разом з тим цей процес не є оборотним. Рівноважні (а значить оборотні) процеси можна зображати графічно. Це пояснюється тим, що рівноважні процеси описуються відповідним рівнянням стану, тобто для них можна записати функціональну залежність між параметрами P , V , T , а будь-яку функціональну залежність можна зобразити графічно.

На рис. 13.1 зображено графік (PV – діаграму) деякого процесу переходу із стану $P_1 V_1$ в стан $P_2 V_2$. Температура в кожному процесі визначається рівнянням стану. Коли процес протікає в оберненому напрямку, то він проходить по тому ж шляху на PV – діаграмі.

Оборотними процесами є всі механічні рухи, що відбуваються без тертя, або електромагнітні без електричного опору. Прикладом оборотного процесу можуть бути незатухаючі коливання матеріальної точки, підвішеної на абсолютно пружній пружині у вакуумі.

Необоротний процес – це процес, який не можна реалізувати в оберненому напрямку без відповідних змін або в самій системі, або в оточуючих систему тілах. Не рівноважний процес завжди є необоротним. Головною ознакою необоротності процесу є компенсація

за перебіг процесу в оберненому напрямку. Під компенсацією треба розуміти зміну стану робочого тіла або якогось третього тіла, залученого до процесу. Всі реальні процеси – необоротні, оскільки вони супроводжуються тертям і дисипацією енергії.* Необоротним є, наприклад, будь-який механічний процес, в якому виникає тертя, в результаті чого утворюється тепло, будь-яке оптичне, електричне, електромагнітне явище, в якому виділяється тепло. Необоротними процесами є дифузія, випаровування, теплопровідність, розширення і стиснення газів, хімічні процеси, тобто, кожний процес, пов'язаний з виділенням або поглинанням тепла.

* Дисипація енергії – перехід частини енергії впорядкованого процесу в енергію неупорядкованого процесу і, в кінцевому рахунку, в теплоту.

Отже, строгого оборотного процесу в природі немає. Ідеальні оборотні процеси є абстракцією і в чистому вигляді в природі вони не реалізуються. Однак, розгляд оборотних процесів відіграє важливу роль в термодинаміці, оскільки велика кількість процесів у природі і техніці є практично майже оборотні. Крім того, оборотні процеси є економічнішими, і вони призводять до максимального значення коефіцієнта корисної дії (ККД) для теплових машин. Оборотні процеси можна моделювати з високою точністю і мають велике значення для теорії. Вивчаючи ці процеси, можна вказувати шлях підвищення ККД реальних теплових машин.

§ 13.2. Колові процеси (цикли)

Важливе теоретичне значення в термодинаміці має розгляд колових (замкнутих) процесів – циклів. **Циклом** називають термодинамічний процес, при якому всі термодинамічні параметри повертаються до своїх початкових значень, тобто система повертається в початковий стан. Якщо термодинамічний стан визначається двома параметрами (наприклад, тиском P і об'ємом V), коловий процес зображується у вигляді замкнутої кривої (циклу) на площині в координатах P – V (рис. 13.2). Цикл можна пройти як за годинниковою, так і проти годинникової стрілки. Тому в необхідних випадках потрібно вказувати напрямок циклу стрілками.

З практичної точки зору цикли цінні тим, що в результаті здійснення їх реалізується процес перетворення теплоти в роботу, тобто вони є основою роботи теплових машин. Нехай цикл починається із стану 1 (рис. 13.2) і будемо рухатися вздовж ліній циклу за годинниковою стрілкою. Робота при цьому дорівнює

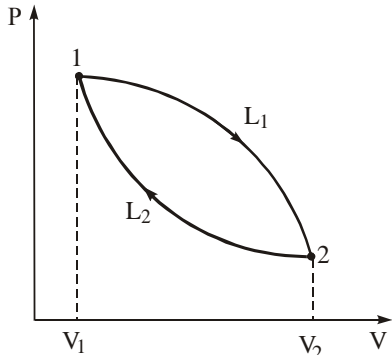


Рис. 13.2

$$A = \int_{(1)}^{(2)} P dV + \int_{(2)}^{(1)} P dV. \quad (13.1)$$

Перший інтеграл в (13.1) дорівнює роботі, яка виконується при процесі переходу системи із стану 1 в стан 2. Ця робота чисельно дорівнює площі між кривою L_1 , віссю V і відрізками $1 V_1$ і $2 V_2$. Другий інтеграл дорівнює роботі, яку необхідно виконати над системою, щоб її повернути у вихідний стан (стан 1) по кривій L_2 . Ця робота має від'ємне значення ($dV < 0$) і за абсолютним значенням дорівнює площі під кривою L_2 , віссю V і відрізками $1 V_1$ і $2 V_2$.

Застосуємо до циклу перший закон термодинаміки ($\delta Q = dU + PdV$), але проінтегруємо його по розглядуваному циклу. Тоді

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint P dV. \quad (13.2)$$

Знак \oint означає, що інтеграл береться по замкнутому контуру (кривій). Оскільки внутрішня енергія системи при поверненні її у вихідний стан (стан 1) не змінюється

$$\oint dU = U_2 - U_1 = 0, \quad (13.3)$$

то рівняння (13.2) набуде такого вигляду:

$$\oint \delta Q = \oint P dV = A. \quad (13.4)$$

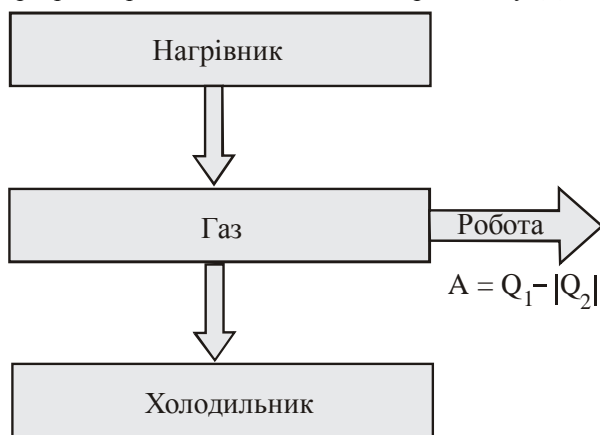
Останній вираз свідчить, що вся робота, виконана за цикл, здійснюється за рахунок кількості теплоти, яка поступила в систему. Ця теплота в одній частині циклу поступає в

систему, а в другій – виходить із неї. При обході циклу за годинниковою стрілкою (по шляху $1 L_1 2 L_2 1$) система сама виконує роботу (робота додатна). Якщо здійснювати цикл проти годинникової стрілки (по шляху $1 L_2 2 L_1 1$), то робота буде тією ж за абсолютним значенням, але від'ємною. В цьому випадку **система сама не виконує роботи, а робота виконується над системою**. Система перетворює роботу в теплоту.

Термодинамічну систему, яка здійснює циклічний процес, обмінюючись енергією з іншими системами, називають **робочим тілом**. Часто робочим тілом є газоподібна речовина.

Повторюючи цикл необмежену кількість раз, можна одержати за рахунок теплоти, яку отримує робоче тіло ззовні, певну роботу. Якщо робоче тіло здійснює додатну роботу, тобто, коли частина підведеної теплоти перетворюється в роботу, а інша передається холодильнику, то цикл називають **прямим**. Процес при цьому здійснюється за годинниковою стрілкою. Прямий цикл є цикл **теплової машини**, в ньому робота розширення є більша за роботу стиску.

Зауважимо, що при циклічному процесі газ спочатку розширюється від об'єму V_1 до об'єму V_2 , а потім знову стискається до об'єму V_1 (рис. 13.2). Цикл буде прямим, якщо при розширенні тиск вищий, ніж при стиску. Для цього необхідно в першому випадку



надати газу певну кількість теплоти, а в другому, передати її зовнішньому середовищу.

Отже, система, яка виконує циклічний процес, що здійснюється за годинниковою стрілкою (рис. 13.2), представляє собою схему роботи будь-якої теплової машини, яка перетворює теплоту в роботу (рис. 13.3). Чим більша кількість теплоти, що поступає від нагрівника, перетворюється в роботу, тим більш ефективна машина. Ефективність машини характеризується коефіцієнтом корисної дії η , який визначається відношенням виконаної машиною роботи A за один

Рис. 13.3

цикл до кількості теплоти Q_1 , отриманої машиною від термостата:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (13.5)$$

Згідно першого закону термодинаміки для першої частини циклу (рис. 13.2)

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1, \quad (13.6)$$

для другої

$$-Q_2 = U_1 - U_2 + A_2. \quad (13.7)$$

Оскільки повна енергія зберігається, то, додаючи останні вирази, маємо:

$$A = A_1 + A_2 = Q_1 - Q_2. \quad (13.8)$$

Тоді

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (13.9)$$

Із (13.9) видно, що коефіцієнт корисної дії теплової машини тим вищий, чим меншою буде теплота Q_2 , тобто та теплота, яка віддається системою зовнішньому середовищу. Однак, досвід показав, що зменшити величину Q_2 до нуля не можливо, тому коефіцієнт корисної дії теплової машини завжди менший за одиницю ($\eta < 1$).

Якщо розглянути обернений цикл – цикл, коли процес здійснюється проти годинникової стрілки (рис. 13.4), то змінюються на протилежні напрямки всіх процесів та знаки кількості

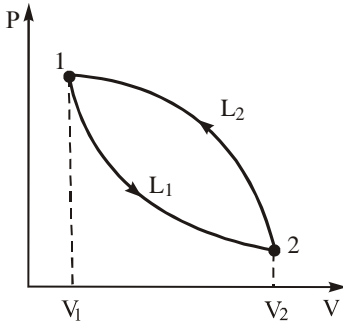


Рис. 13.4

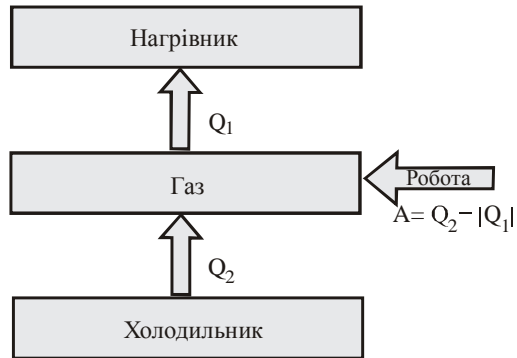


Рис. 13.5

теплоти і роботи. Ми отримаємо схему дії **холодильної машини**, яка споживає роботу, але зате переводить теплоту від менш нагрітого тіла до більш нагрітого ($Q_1 < 0$) (рис. 13.5).

§ 13.3. Цикл Карно

Процес перетворення теплоти в механічну енергію докладно вивчав на початку XIX ст. французький фізик і інженер Саді Карно (1796 – 1832). Він, вивчаючи основи термодинаміки, винайшов (теоретично) ідеалізований тип двигуна, який зараз називають **циклом Карно**. Цикл Карно – це цикл ідеальної теплової машини, в якій відсутні втрати на теплопровідність, теплове випромінювання, тертя тощо. Цикл Карно крім практично теплотехнічного значення має важливе теоретичне значення. Він дозволив пояснити принцип дії теплових двигунів та вніс істотний вклад в обґрунтування і осмислення другого закону термодинаміки.

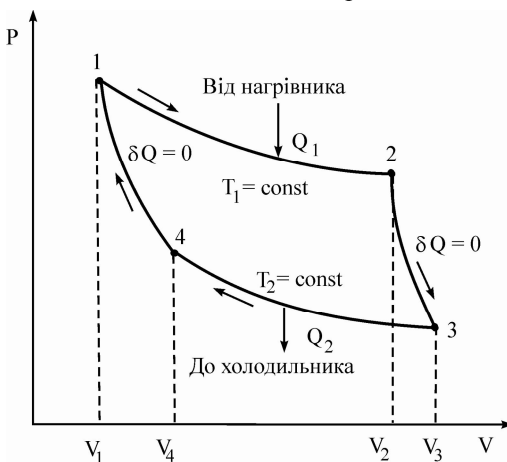


Рис. 13.6

Розглянемо оборотний цикл Карно з ідеальним газом. На рис. 13. 6 наведена PV – діаграма цього циклу. Цикл Карно складається із двох ізотерм при температурах T_1 і T_2 між станами 1 – 2 (ізотермічне розширення) і 3 – 4 (ізотермічний стиск), та двох адиабат ($\delta Q = 0$) між станами 2 – 3 (адиабатне розширення) і 4 – 1 (адиабатний стиск).

При ізотермічному розширенні при температурі T_1 газу передається кількість теплоти Q_1 ($Q_1 > 0$). Далі в процесі адиабатного розширення на шляху 2 – 3 передача теплоти (теплообміну) не відбувається. Температура газу при цьому зменшується до значення T_2 . На наступному третьому етапі циклу відбувається ізотермічний стиск газу на

температурі T_2 . На наступному третьому етапі циклу відбувається ізотермічний стиск газу на

шляху 3 – 4, тут газ перебуває в тепловому контакті з термостатом – холодильником з температурою T_2 ($T_2 < T_1$), якому він віддає кількість теплоти Q_2 ($Q_2 < 0$). Накінець, газ адіабатно стискається на ділянці циклу 4 – 1, повертаючись знову у вихідний стан 1. Температура газу при цьому підвищується.

Коефіцієнт корисної дії циклу Карно, як і будь-якого іншого циклу, задається виразом (13.9):

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (13.10)$$

Однак, неважко показати, що ККД циклу Карно залежить лише від абсолютних температур термостата-нагрівника T_1 і термостата-холодильника T_2 .

Під час ізотермічного розширення (ділянка 1 – 2 на рис. 13.6) газ, у відповідності з (12.5), виконує роботу

$$A_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (13.11)$$

де ν – число молів ідеального газу, який використовується в якості робочого тіла. У відповідності з першим законом термодинаміки при ізотермічному процесі ($T = \text{const}$) теплота повністю переходить в роботу, що виконується газом. Тому

$$Q_1 = A_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (13.12)$$

Аналогічно при ізотермічному стиску (ділянка 3 – 4 на рис. 13.6) кількість теплоти, що віддається газом

$$Q_2 = A_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (13.13)$$

Підставляючи значення Q_1 і Q_2 із (13.12) і (13.13) в (13.10), отримаємо:

$$\eta = 1 - \frac{\nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (13.14)$$

Щоб знайти відношення об'ємів в останній формулі, запишемо рівняння станів для всіх ділянок циклу:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2, \quad (\text{ізотермічне розширення}),$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma, \quad (\text{адіабатне розширення}),$$

$$P_3 V_3 = P_4 V_4, \quad (\text{ізотермічний стиск}),$$

$$P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma, \quad (\text{адіабатний стиск}).$$

Далі перемножимо ці чотири рівняння:

$$P_1 P_2 P_3 P_4 V_1 V_2^\gamma V_3 V_4^\gamma = P_1 P_2 P_3 P_4 V_1^\gamma V_2 V_3^\gamma V_4,$$

звідки знаходимо, що

$$V_2^{\gamma-1} V_4^{\gamma-1} = V_3^{\gamma-1} V_1^{\gamma-1},$$

і, значить,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{або} \quad \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (13.15)$$

Формула (13.14) з врахуванням (13.15) набуде вигляду:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (13.16)$$

Отже, ККД циклу Карно визначається тільки температурами термостата-нагрівника (T_1) і термостата-холодильника. ККД циклу Карно завжди менший від одиниці. Для того, щоб ККД дорівнював одиниці, необхідно, щоб $T_1 \rightarrow \infty$, або $T_2 \rightarrow 0$, що нездійсненно.

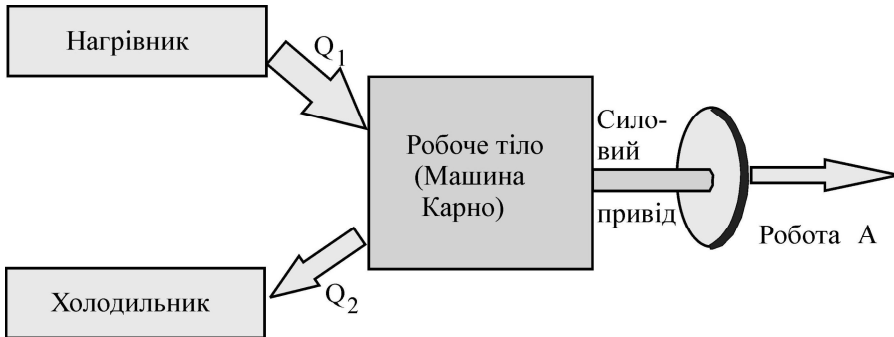


Рис. 13.7

На рис. 13.7 наведено схему дії машини Карно. Кількість теплоти і робота пропорційні ширині стрілок на рисунку.

§ 13.4. Другий закон термодинаміки



Клаузіус Рудольф (1822 – 1888) – німецький фізик-теоретик, один із творців термодинаміки і кінетичної теорії газів. Народився в Кесліні (сьогодні Кошалін, Польща). Закінчив Берлінський університет.

Сформулював (1850 р.) другий принцип (закон) термодинаміки. У 1865 р. запропонував нове важливе поняття – поняття ентропії.

Значний вклад Клаузіус вніс в кінетичну теорію газів. Він ввів поняття ідеального газу, довжини вільного пробігу молекул.

Теоретично обґрунтував закон Джоуля-Ленца, розвивав ідею термоелектрики, розробив теорію поляризації діелектриків.

Перший закон термодинаміки є законом збереження енергії і може описати будь-який процес, в якому бере участь теплота. Однак, він не показує напрямку протікання процесу. Так, згідно першого закону термодинаміки при теплообміні однаково можливий як самовільний перехід теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, так і перехід теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого. Тобто перший закон термодинаміки не заперечує протікання процесу передачі теплоти в будь-якому напрямку. Однак, із повсякденного

досвіду відомо, що другий процес в природі не реальний. Якщо б другий процес був можливий, то тільки за рахунок 1 % теплоти, відібраної від океану, ми отримали б $\sim 10^{24}$ Дж енергії, що на кілька порядків перевищує річне споживання електроенергії в Україні. Згідно другого закону термодинаміки **теплота може передаватися лише в одному напрямку: від більш нагрітого тіла до менш нагрітого**.

Перший закон термодинаміки заперечує побудову вічного двигуна першого роду, машини, яка б працювала сама по собі, тобто ізольовано від оточуючого середовища і передавала енергію назовні. Подібна машина повинна б володіти безмежним внутрішнім джерелом енергії, що суперечить закону збереження енергії. Але перший закон термодинаміки не заперечує можливість побудови такої машини, яка б всю теплову енергію перетворювала в роботу. При цьому по мірі виконання роботи відбувалось би поступове охолодження джерела енергії. Якщо б таку машину вдалося створити, то її б можна використати для отримання механічної енергії від теплової енергії океану, яка складає $\approx 10^{26}$ Дж. Ця кількість енергії значно перевищує споживання енергії людством за всю його історію.* Така машина була б рівнозначна вічному двигуну, який називають **вічним двигуном другого роду**. Другий закон термодинаміки стверджує, що **неможливе пряме перетворення теплоти в роботу** (рис. 13.8). При здійсненні реального процесу перетворення теплоти в роботу в ньому повинні брати участь три тіла: термостат-нагрівник, робоче тіло і термостат-холодильник (рис. 13.9). Це означає, що така машина може перетворювати в

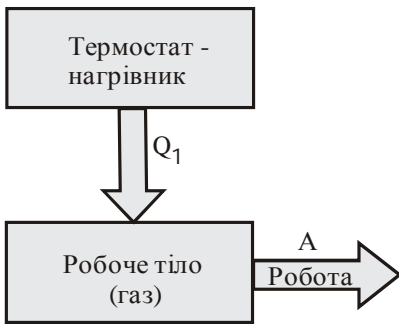


Рис. 13.8

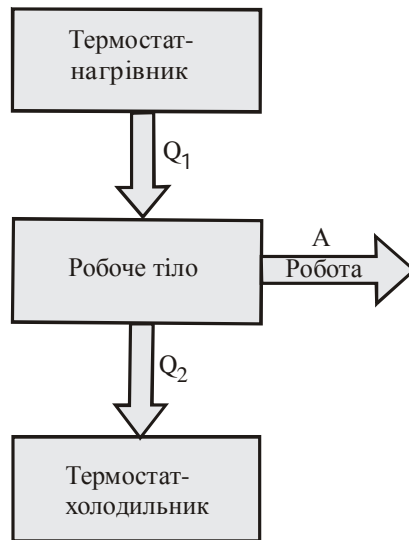


Рис. 13.9

роботу лише частину теплоти ($\Delta Q = Q_1 - Q_2$), яку термостат-нагрівник передає робочому тілу.

Існує кілька формулювань другого закону термодинаміки:

1. Не існує вічного двигуна другого роду (формулювання В. Ф. Оствальда).
2. Неможливий періодичний процес, єдиним результатом якого було б перетворення ві-

* Взагалі то від океану в принципі можна отримати певну кількість теплоти, скориставшись різницею температур води на поверхні і на глибині. Ця різниця температур складає $T_1 - T_2 \sim 10$ К. Теплові машини, які працюють на цій різниці температур мають максимальний ККД порядку 1/30.

дібраної від джерела теплоти в роботу при незмінній температурі (формулювання Кельвіна-Планка).

3. Теплота не може сама по собі переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого (формулювання Р. Клаузіуса).

4. При будь-якому процесі повна ентропія довільної ізольованої системи або збільшується, або залишається сталою.

Суть поняття ентропії буде з'ясовано в наступному параграфі.

Насамкінець, зауважимо, що всі чотири наведені вище формулювання другого закону термодинаміки еквівалентні і вірні.

Приклад 13.1. Теплова електростанція працює при температурі термостата-нагрівника $t_1 = 600^\circ\text{C}$ і температурі термостата-холодильника $t_2 = 20^\circ\text{C}$. Розрахувати коефіцієнт корисної дії теплоелектростанції.

Розв'язок. Згідно формули (13.16)

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{293\text{ K}}{873\text{ K}} = 0,66, \text{ або } \eta = 66\%.$$

Внаслідок тертя між частинами, які обертаються, а також інших втрат, реальний ККД таких станцій, як правило $< 40\%$. Ще менший ККД у атомних електростанцій, як правило $\sim 30\%$.

Отже, більша частина отриманої від палива енергії повертається термостату-холодильнику. В кінцевому рахунку ця енергія розсіюється і призводить до нагрівання оточуючого середовища поблизу електростанцій. Таке нагрівання оточуючого середовища небажане і його називають тепловим забрудненням. Теплове забруднення природних водойм може призвести до небажаних екологічних змін.

§ 13.5. Поняття про ентропію

Відомо, що стан системи багатьох частинок (наприклад, газу) можна описати за допомогою таких параметрів як тиск, об'єм і температура.

Існує і інший спосіб опису стану системи. Уявімо собі, що в силу якихось умов в одній половині посудини (наприклад, зліва) зібрались молекули газу, які володіють великою енергією, а в другій половині (справа) – молекули з малою енергією. Внутрішня енергія системи буде такою ж, як і у випадку, коли б молекули були рівномірно змішані по всьому об'єму. Не існує закону, який забороняв би описаний миттєвий розподіл, хоча імовірність реалізації його дуже мала. Описана ситуація служить прикладом високого **ступеня порядку**. Однак, ми прекрасно знаємо, що молекули газу не можуть знаходитися в такому стані, вони в силу їх хаотичності руху достатньо швидко розподіляються по всій посудині. Це є прикладом високого ступеня **безпорядку**.

В природі будь-яка впорядкована система, якщо вона представлена сама собі, старається самовільно перейти в стан з меншим ступенем впорядкованості, тобто природні процеси протікають в такому напрямку, що призводять до збільшення **безпорядку**.

Кількісною мірою неупорядкованості системи багатьох частинок є **ентропія**. **Впорядкована система має низьку ентропію; хаотична (безладна) система має високу ентропію.**

Ентропія системи формально визначається так:

$$S = k \ln P, \quad (13.17)$$

де k – стала Больцмана, P – імовірність того, що система буде знаходитися в стані безпорядку. У відповідності з визначенням імовірності система буде знаходитися в стані з

більшою імовірністю частіше, ніж в стані з меншою імовірністю. Система, яка спочатку знаходилася в стані з малою імовірністю, буде прагнути до стану з більшою імовірністю. Оскільки S зростає з ростом P , то зміна ентропії

$$\Delta S \geq 0. \quad (13.18)$$

Виходячи із вище сказаного, можна записати, що

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln P_2 - k \ln P_1,$$

або

$$\Delta S = k \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (13.19)$$

Тут $P_2 > P_1$.

Знайдемо зміну ентропії при розширенні газу від об'єму V_1 до об'єму V_2 (рис. 13.10). Відносна імовірність знаходження частинки в об'ємі V_1 , а не в об'ємі V_2 дорівнює

$$\left(\frac{P_1}{P_2} \right)_{\text{одна част}} = \frac{V_1}{V_2}.$$

У випадку N частинок

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N. \quad (13.20)$$

Підставляючи P_1/P_2 із (13.20) в (13.19), отримуємо:

$$\Delta S = Nk \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (13.21)$$

Помножимо і поділимо праву частину (13.21) на T . Тоді

$$\Delta S = \frac{NkT \ln(V_2/V_1)}{T}. \quad (13.22)$$

Враховуючи формулу (12.37), маємо:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (13.23)$$

Відношення Q/T називають **зведеною теплотою**.

Нагадаємо, що кількість теплоти є додатною, якщо теплота підводиться до системи, і є від'ємною, якщо вона відбирається від системи. Враховуючи це, для оборотного циклу Карно можна записати, що

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (13.24)$$

Це означає, що якщо система здійснює оборотний процес, який графічно зображується двома ізотермами та двома адіабатами (рис. 13.6), то алгебраїчна сума (або зміна) ентропії дорівнює нулю. Якщо система поглинає теплоту, то її ентропія зростає (ступінь безпорядку зростає) і, навпаки, коли система віддає теплоту, то її ентропія зменшується (ступінь впорядкованості зростає).

При плавленні речовини ентропія зростає, при кристалізації – зменшується; при випаровуванні – зростає, при конденсації – зменшується.

Для нескінченно малих змін ентропії можна записати:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (13.25)$$

Враховуючи (13.24) та (13.25) для оборотного процесу (рис. 13.11), можна записати, що

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (13.26)$$

Із (13.26) видно, що ентропія при оборотному процесі не залежить від шляху переходу з одного стану в інший. Отже, **ентропія є параметром стану** – її значення залежить лише від стану системи і не залежить від процесу, завдяки якому система прийшла в цей стан.

Якщо в ізолюваній системі відбуваються оборотні процеси, то

$$dS = 0, \quad a \quad S = const, \quad (13.27)$$

тобто, **ентропія ізолюваної системи**, в якій відбуваються оборотні процеси, залишається сталою. Якщо в ізолюваній системі відбуваються необоротні процеси, то

$$dS > 0, \quad (\text{ентропія зростає}). \quad (13.28)$$

Отже, **при необоротному процесі в ізолюваній системі ентропія системи зростає.**

Оскільки всі реальні процеси є необоротними, то можна зробити висновок: **в замкнутих системах всі процеси відбуваються в напрямку зростання ентропії.** При досягненні рівноваги процеси припиняються і ентропія досягає найбільшого з можливих значень. Отже, з термодинамічної точки зору умовою рівноваги в замкнутій системі є максимум ентропії. Все це дає можливість сформулювати другий закон термодинаміки так: **при будь-якому процесі повна ентропія довільної ізолюваної системи або збільшується (при необоротних процесах), або залишається сталою (при оборотних процесах).** Оскільки повністю оборотні процеси є ідеалізованим випадком, то фактично у всіх замкнутих системах відбувається зростання ентропії, в чому виявляється наближення до термодинамічної рівноваги.

Другий закон термодинаміки проявляється і в біологічних системах. Процеси метаболізму, які протікають в клітинах, збільшують порядок в клітині, оскільки в цих процесах із малих молекул формуються більш крупні молекули, як, наприклад, при фотосинтезі. Крім того живий організм за рахунок молекул, які він отримує ззовні, утворює високоорганізовані комбінації клітин і інших великих структур. Фактично живі організми – це рефрижератори ентропії. Вони здатні створювати порядок із хаосу.

§ 13.6. Обмеженість другого закону термодинаміки

Зрозуміло, що будь-який фізичний закон діє лише в певній просторово-часовій області, тобто він має свої межі застосування. Наприклад, закон Ома застосовний до металічних провідників, але не застосовний до напівпровідників, електронних ламп, транзисторів тощо. Важливим є і питання про межі застосування другого закону термодинаміки. Тут йде мова про нижню і верхню межі. Оскільки термодинаміка справедлива для макросистем, то вона не може бути застосована до мікросистем, тобто до систем з лінійними розмірами одного порядку з розмірами молекул. Верхня межа застосування другого за-

кону термодинаміки також пов'язана зі структурою термодинамічної системи. До галактичних та метagalacticних структур другий закон термодинаміки не застосовний, оскільки ці системи не є термодинамічними.

Строге математичне обґрунтування обмеженості дії другого закону термодинаміки зробив російський вчений радянської доби В. І. Плоткін. Він показав, що другий закон термодинаміки стосується систем, які складаються із скінченних множин частинок, і не може бути поширений на системи, які складаються із нескінченної множини частинок. Прикладом останніх є Всесвіт.

Хибне уявлення про Всесвіт, як замкнену систему, і застосування до неї другого закону термодинаміки призвело до появи теорії “теплової смерті Всесвіту”. Суть її в наступному. Як було показано (§ 13.5) в замкнених системах зміна ентропії або дорівнює нулю (в оборотних процесах), або ентропія зростає (в необоротних процесах). Зауважимо, що ентропія є мірою знецінення енергії, звідки Клаузіус зробив такий висновок: якщо ентропія замкнутої системи зростає, то, уявляючи Всесвіт замкнутою системою, можна до нього застосувати нерівність $dS > 0$, а це свідчить про ріст ентропії у Всесвіті. Отже, ентропія Всесвіту прагне до максимуму і, коли вона його досягне, енергія буде повністю знецінена, тобто всі види енергії перейдуть в молекулярно-кінетичну енергію, стануть рівними температури, концентрації тощо, припиняться будь-які біологічні процеси, наступить **“теплова смерть”** Всесвіту.

Теорія “теплової смерті” Клаузіуса не має ніяких фізичних основ. Справа в тому, що згідно сучасних астрономічних даних, світ не замкнутий в просторі і часі і не має а ні початку, а ні кінця. Тому поширювати висновок про можливість зростання ентропії в замкнутій системі на безмежний Всесвіт не правомірно, оскільки висновок про зростання ентропії справедливий для замкнутих систем. Крім того, згідно сучасних уявлень однорідний розподіл речовини з однаковою температурою не є найбільш імовірним і не відповідає максимуму ентропії, якщо врахувати наявність тяжіння. Всесвіт нестаціонарний, він розширюється під дією сил тяжіння, зростає неоднорідність речовини, виникають нові галактики, зірки, планети. Тобто Всесвіт є постійно оновлюваною системою. Отже, зважаючи на нестаціонарний характер Всесвіту, сама постановка питання про “теплову смерть” Всесвіту є некоректною.