



Р. Клаузиус

1822—1888

О втором начале термодинамики и энтропии

Идеи, сформулированные в 20-х годах XIX в. С. Карно относительно общего принципа действия тепловых машин, в середине XIX в. нашли свое развитие в работах ряда ученых, вследствие чего был сформулирован общий принцип, отражающий ход тепловых процессов, — второе начало термодинамики. Было дано несколько формулировок второго начала. Впоследствии выяснилось, что они эквивалентны. Одну из наиболее простых формулировок дал выдающийся немецкий физик Р. Клаузиус. Ему же принадлежит заслуга введения понятия энтропии, которое позволяет дать количественную формулировку второго начала термодинамики.

Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус родился 2 января 1822 г. в г. Кеслине (ныне Кошалин, ПНР) в семье пастора. Начальное образование он получил в частной школе, основанной его отцом, затем учился в гимназии в Штеттине и после ее окончания поступил в Берлинский университет. В юности интересы Клаузиуса были весьма разносторонними, даже в университете параллельно с лекциями по физике и математике он посещал лекции по истории. Однако любовь к естественным наукам взяла верх.

Первые шаги как ученый Клаузиус сделал в Галле, куда он был направлен после окончания Берлинского университета и где в 1847 г. ему была присуждена степень доктора философии. Поначалу исследования Клаузиуса были посвящены проблемам оптики и механическим свойствам упругих тел. Переломным стал 1850 г., когда вышла в свет первая работа Клаузиуса по термодинамике, в которой, в частности, было дано обобщение уравнения, описывающего фазовые переходы пар — жидкость и жидкость — твердое тело (уравнение Клапейрона — Клаузиуса). Эта статья была замечена в научных кругах, и Клаузиуса пригласили на должность преподавателя в Королевскую артиллерийскую техническую школу в Берлине.

Здесь, а затем в Цюрихе где он преподавал в течение ряда лет в Политехникуме, Клаузиус продолжил разработку ос-

нов термодинамики. Определенный итог его исследованиям подвел двухтомник «Сочинения о механической теории тепла» (1864—1867). В нем освещены не только термодинамические исследования Клаузиуса, но и его значительный вклад в развитие кинетической теории газов. В этой области ученому принадлежит заслуга введения статистических методов и понятий (таких, как средняя длина свободного, метод средних величин), вычисления давления газа на стенки сосуда. Позднее (1870) в рамках статистических исследований Клаузиус доказал теорему вириала, которая связывает среднюю кинетическую энергию системы частиц, движущихся в ограниченной области пространства, со средним значением действующих на них сил.

В 1867 г. Клаузиус перешел в Вюрцбургский, а в 1869 г. — в Боннский университет, где он проработал до конца жизни. В Бонне им была разработана теория поляризации диэлектриков, на основе которой независимо от итальянского физика О. Моссо́ти вывел соотношение между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью диэлектрика (формула Клаузиуса — Моссо́ти). Следует отметить, что проблемы электричества интересовали Клаузиуса на протяжении всей жизни. Так, он первым дал теоретическое обоснование закона Джоуля — Ленца. Его увлечения электричеством и термодинамикой слились при разработке теории термоэлектричества (1853).

В конце жизни, в особенности после франко-прусской войны 1870 г., когда Клаузиус получил тяжелое ранение, его научная активность постепенно спадает. Много времени отнимали административные обязанности, связанные с должностью ректора Боннского университета, которую в это время занимал Клаузиус. Однако его авторитет в научных кругах был неизменно очень высок. Он был избран членом нескольких академий, в том числе Петербургской АН. Клаузиус умер 24 августа 1888 г.

Среди обилия конкретных результатов, полученных Клаузиусом в различных областях физики, своей фундаментальностью, конечно, выделяются его работы по термодинамике и среди них — формулировка второго начала термодинамики и введение понятия энтропии (термин предложен Клаузиусом) для характеристики обратимых и необратимых процессов. Энтропия вошла в число основных понятий современной физики.

Механическая теория тепла

Глава I

Первое начало механической теории тепла
или принцип эквивалентности теплоты и работы

§ 1. Исходный пункт теории. В прежнее время было почти всеобщим воззрение, что теплота представляет собой особое вещество, которое в большем или меньшем количестве находится во всех телах, чем и обуславливается большая или меньшая высо-

та их температуры. Предполагалось, что все тела выделяют это вещество, которое затем с огромной скоростью пролетает через пустое пространство и даже через области, заполненные весомой массой, образуя, таким образом, лучистую теплоту. Однако в новейшее время проложил себе путь взгляд на теплоту как некоторый род движения. При этом находящаяся в телах теплота, обуславливающая их температуру, рассматривается как некоторое движение весомых атомов, в котором может принимать участие также и находящийся в телах эфир. Лучистая теплота рассматривается как колебательное движение эфира. (...)

Итак, в нашем изложении мы будем исходить из предположения, что теплота представляет собой движение мельчайших частиц вещества и эфира и что количество теплоты является мерой живой силы этого движения. Мы применим лишь к теплоте закон эквивалентности между живой силой и работой, справедливый для любого движения, и полученное отсюда предложение будем рассматривать как первое начало механической теории тепла. (...)

§ 3. Формулировка первого начала. Установив вышеуказанным способом смысл понятия о положительном значении работы¹, мы можем теперь высказать следующим образом первое начало механической теории тепла (которое выводится из закона эквивалентности между живой силой и работой), именуемое *принципом эквивалентности между теплотой и работой*.

Во всех случаях, когда из теплоты появляется работа, тратится пропорциональное полученной работе количество теплоты, и, наоборот, при затрате той же работы получается то же количество теплоты.

Когда затрачивается теплота и вместо нее появляется работа, то можно сказать, что теплота превратилась в работу, и, наоборот, когда затрачивается работа и вместо нее появляется теплота, можно сказать, что работа превратилась в теплоту. Пользуясь этим способом выражения, можно предыдущему предложению придать следующий вид: *возможно превратить работу в теплоту и, наоборот, теплоту в работу, причем обе эти величины всегда пропорциональны друг другу*.

Это положение подтверждается рядом известных уже ранее явлений, а также многими и разнообразными опытами, произведенными в новейшее время. Поэтому, если даже отвлечься от того обстоятельства, что оно является частным случаем вышеприведенного механического закона², его следует принять как принцип, вытекающий из опыта и наблюдения. (...)

§ 6. Первое основное уравнение. Пусть дано некоторое тело, состояние которого в отношении температуры, объема и т. д. предполагается известным. Если сообщить этому телу бесконечно малое количество теплоты dQ , то спрашивается, какое действие оно произведет и что из него получится.

Это сообщенное телу количество теплоты может частично пойти на то, чтобы увеличить уже имеющуюся в теле теплоту,

частично же, если тело в результате поглощения теплоты испытывает изменение состояния, связанное с преодолением сил, превратится в совершавшуюся при этом работу. Если обозначить заключающуюся в теле теплоту через H , а бесконечно малое приращение этой величины — через dH и для бесконечно малой работы выработать знак dL , то можно составить следующее равенство:

$$dQ = dH + dL. \quad (I)$$

Силы, участвующие в совершении работы, можно разделить на два класса: во-первых, на те, с которыми атомы тела действуют друг на друга и которые поэтому коренятся в природе самого тела, и, во-вторых, на приистекающие от посторонних воздействий, испытываемых телом. В соответствии с этим двумя классами сил я разделил всю совершаемую теплотой работу на внутреннюю и внешнюю работу³. Если мы обозначим эти величины соответственно dJ и dW , то должны будем положить

$$dL = dJ + dW. \quad (I)$$

Тогда

$$dQ = dH + dJ + dW. \quad (II)$$

⟨...⟩

§ 8. Энергия тела. Так как действительно заключающаяся в теле теплота и внутренняя работа играют совершенно одинаковую роль в упомянутом выше весьма важном соотношении и так как вследствие незнания внутренних сил тел нам обычно известна лишь сумма этих двух величин, а не их значения в отдельности, то я уже в своей первой работе⁴, посвященной теплоте и появившейся в 1850 г., охватил обе эти величины одним знаком. То же самое мы сделаем и здесь, положив

$$U = H + J, \quad (I)$$

и уравнение (II) переходит в

$$dQ = dU + dW. \quad (III)$$

Функция U , выведенная мною в учении о теплоте в указанной работе, была затем принята и другими авторами, писавшими о механической теории тепла; но так как то определение, которое я ей дал, а именно, что она обнимает (если исходить из какого-нибудь начального состояния) как приобретенную телом действительно заключенную в нем теплоту, так и затраченную на внутреннюю работу теплоту, несколько длинно, то с разных сторон предлагают ввести более короткие обозначения.

Томсон в своем мемуаре (1851)⁵ назвал эту функцию механической энергией тела в данном состоянии, а Кирхгоф⁶ употреблял название «функция действия». Наконец, Цейнер в своей работе «Основы механической теории тепла», появившейся в 1860 г., назвал помноженную на термический эквивалент работы величину U *внутренней теплотой тела*.

Что касается последнего названия, то мне пришлось заметить уже в 1864 г., что оно мне кажется не вполне отвечающим зна-

чению величины U , так как только часть этой величины представляет действительно заключающуюся в теле теплоту, в то время как остальная ее часть относится к теплоте, которая тратится на внутреннюю работу и, следовательно, не существует больше как теплота. Во втором издании своей книги, появившемся в 1866 г., Цейнер ввел некоторое изменение, назвав на этот раз величину U *внутренней работой тела*. Я должен, однако, сознаться, что могу одобрить это название так же мало, как и первое, ибо оно мне кажется слишком ограниченным, но на этот раз по другим причинам.

Что касается двух других названий, то особенно подходящим мне представляется употребленное Томсоном слово *energy*, ибо величина, о которой здесь идет речь, вполне соответствует величине, обозначаемой этим именем в механике. Я присоединяюсь к этому способу обозначения и буду в дальнейшем называть величину U энергией тела. <...>

§ 5. Новый принцип, относящийся к теплоте. Различные соображения, касающиеся природы и поведения теплоты, привели меня к убеждению, что проявляющееся при теплопроводности и обыкновенном излучении тепла стремление теплоты переходить от более теплых тел к более холодным, выравнивая таким образом существующие разницы температур, связано так тесно с самой ее сущностью, что оно должно иметь силу при всех обстоятельствах. Поэтому я выдвинул в качестве принципа предложение: *теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплоте*.

Появляющиеся здесь слова «сама собой» требуют, чтобы быть вполне понятными, еще объяснения, которое дано мной в различных местах моих работ. Прежде всего они должны выражать, что теплота никогда не может накапливаться с помощью теплопроводности или излучения в более теплом теле за счет более холодного. При этом все то, что в этом отношении было известно об излучении уже раньше, должно быть распространено также и на те случаи, в которых вследствие преломления или отражения направление лучей как-нибудь изменяется и этим достигается известная концентрация последних. Далее, наш принцип должен относиться и к таким процессам, которые составлены из многих разнообразных явлений, как, например, круговой процесс описанного выше рода. С помощью такого процесса теплота, правда, может (как мы это видели при обращении вышеприведенного кругового процесса ⁷⁾) перейти от более холодного тела к более теплоте. Но наш принцип утверждает, что тогда одновременно с этим переходом теплоты от более холодного к более теплоте телу должен происходить и противоположный переход теплоты от более теплого к более холодному телу либо должно

произойти какое-нибудь другое изменение, обладающее той особенностью, что оно не может быть обращено без того, чтобы не вызвать со своей стороны, опосредованно или непосредственно, такой противоположный переход теплоты. Этот одновременно происходящий противоположный переход теплоты или другое изменение, которое имеет следствием такой противоположный переход теплоты, должны рассматриваться как компенсация перехода теплоты от более холодного тела к более теплому. Пользуясь этим понятием, можно слова «сама собой» заменить словами «без компенсации» и высказать вышеприведенный принцип следующим образом: *переход теплоты от более холодного тела к более теплому не может происходить без компенсации.*

Это предложение, выставленное мной в качестве принципа, встретило много возражений, и мне пришлось его неоднократно защищать, причем мне всегда удавалось доказать, что возражения проистекали от того, что явления, в которых усматривался некомпенсированный переход от более холодного тела к более теплому, неправильно понимались.〈...〉

§ 9. Круговые процессы, в которых поглощение теплоты и изменение температуры происходят одновременно. Мы должны, наконец, еще попытаться исследовать аналогичным образом также и такие круговые процессы, которые представляются фигурами, состоящими не только из изотермических и изоэнтропических кривых⁸.

Это можно сделать с помощью следующих соображений. Пусть точка a (рис. 94) обозначает какое-нибудь состояние изменяющегося тела, pq — дуга изотермической кривой, проходящая через a , rs — дуга изоэнтропической кривой, проходящая через a . Если теперь тело претерпевает какое-нибудь изменение, представляемое какой-нибудь другой кривой давления, например bc или de , при котором происходит одновременно поглощение теплоты и изменение температуры, то такое изменение мы можем себе представить замененным большим числом следующих одно за другим изменений, в которых попеременно происходит то изменение температуры без поглощения теплоты, то поглощение теплоты без изменения температуры.

Этот ряд следующих друг за другом изменений представляется ломаной линией, состоящей из кусков изотермических и изоэнтропических кривых, как это изображено на рис. 95. Ломаная линия тем ближе к линии, изменяющей непрерывно свое направление, чем меньше куски, из которых она состоит, и если эти куски бесконечно малы, то она подходит к ней бесконечно близко. И если мы заменим изменение, представляемое линией, направление которой меняется непрерывно, бесконечно большим числом сменяющих друг друга изменений различной природы, которые изображаются ломаной линией, то это может привести лишь к бесконечно малому различию по отношению к поглощенным количествам теплоты и температурам в обоих случаях.

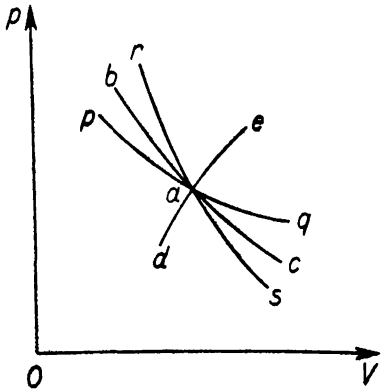


Рис. 94

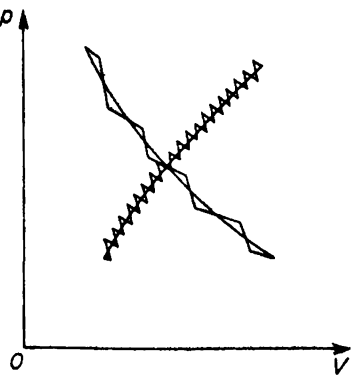


Рис. 95

Пусть теперь подлежит рассмотрению целый круговой процесс, в котором поглощение теплоты происходит одновременно с изменением температуры и который может быть представлен графически кривыми произвольного вида или даже одной только замкнутой и непрерывно меняющей свое направление кривой [рис. 96].

Представим себе, что ограниченная площадь, представляющая внешнюю работу, разбита на бесконечно узкие полосы изоэнтروпическими кривыми, изображенными на рисунке пунктиром. Вообразим, что эти кривые соединены вверху и внизу бесконечно малыми кусками изотермических кривых, пересекающих данную кривую, так что мы получаем вдоль всей данной кривой ломаную линию, которая повсюду к ней бесконечно близка. Круговой процесс, представленный этой ломаной линией, можно, согласно предыдущему, поставить на место кругового процесса, показанного кривой с непрерывно меняющимся направлением, и это не приведет к заметному изменению поглощенных количеств теплоты и температур, при которых происходит поглощение. Далее, описываемый ломаной линией круговой процесс можно опять заменить бесконечно большим числом простых круговых процессов, представленных бесконечно узкими четырехугольниками, из которых каждый состоит из двух рядом лежащих изоэнтропических кривых и двух бесконечно малых кусков изотермических кривых.

Если теперь составить для каждого из этих последних круговых процессов уравнение вида (11)⁹ (оба количества теплоты здесь бесконечно малы, и их можно поэтому представить как дифференциалы от Q) и затем сложить все эти уравнения, то получится уравнение того же вида, что и (14)¹⁰, только место знака суммирования займет знак интеграла, а именно:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \quad (V).$$

Это уравнение, которое я впервые опубликовал в 1854 г.¹¹, дает весьма удобное выражение второго начала механической теории теплоты, поскольку оно относится к обратимым круговым процессам. Смысл его может быть выражен следующим образом.

Если в некотором обратимом круговом процессе мы разделим каждый поглощаемый изменяющимся телом элемент (положительный или отрицательный) количества теплоты на абсолютную температуру, при которой происходит поглощение, и полученное таким образом дифференциальное выражение проинтегрируем для всего кругового процесса, то значение интеграла равно нулю. Если интеграл

$$\int \frac{dQ}{T},$$

относящийся к любым последовательным изменениям тела, равен нулю каждый раз, когда тело вновь возвращается в свое начальное состояние, то стоящее под знаком интеграла выражение $\frac{dQ}{T}$ должно быть полным дифференциалом некоторой величины, зависящей только от данного состояния тела, а не от пути, по которому тело в это состояние пришло. Если мы обозначим эту величину S , то

$$\frac{dQ}{T} = dS,$$

или

$$dQ = TdS. \quad (VI)$$

Это уравнение дает еще одно выражение второго начала механической теории теплоты, очень удобное во многих исследованиях.

§ 7. Температура рассматриваемых количеств теплоты и энтропия. В предыдущем выводе уравнения (VII)¹² температуры, при которых передавались рассматриваемые количества теплоты, соответствовали температурам резервуаров тепла, откуда они получались или куда они передавались. Если, однако, рассмотреть круговой процесс, заключающийся в том, что некоторое тело

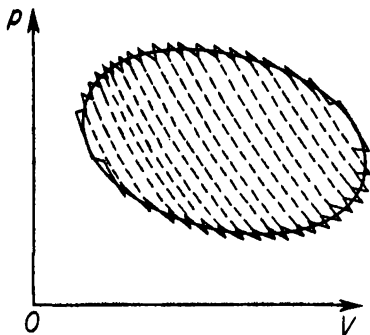


Рис. 96

проходит через ряд изменений состояния и в конце концов вновь возвращается в свое начальное состояние, то это изменяющееся тело (если оно приведено в соприкосновение с резервуаром тепла для осуществления отдачи или поглощения теплоты) должно иметь ту же температуру, что и резервуар тепла. Только в этом случае теплота может так же легко переходить от изменяющегося тела к резервуару тепла, как и в обратном направлении, а для обратимости кругового процесса это непременно требуется. Правда, это условие не выполняется с абсолютной точностью, так как при совершенно одинаковой температуре вообще не может происходить никакой переход теплоты. Во всяком случае можно считать, что это условие выполняется настолько, что в вычислениях можно пренебречь небольшими разностями температур, имеющимися в наличии.

В этом случае безразлично, какой температуре положить равной температуру перехода количества теплоты: температуре ли резервуара тепла или же температуре, которую в данный момент имеет изменяющееся тело, поскольку обе эти температуры совпадают. Но если мы уже выбрали вторую возможность и установили, что при составлении уравнения (VII) нужно каждому элементу dQ относить именно те температуры, которую изменяющееся тело имеет в момент поглощения этого элемента, то резервуарам тепла можно приписать и любые другие темпе-

ратуры, не изменяя при этом выражения $\int \frac{dQ}{T}$. Допустив, что рассматриваемые температуры имеют именно такое значение, можно считать уравнение (VII) справедливым, не заботясь о том, откуда изменяющееся тело получает поглощаемую им теплоту или куда направляется отдаваемая им теплота, лишь бы только процесс был обратимым.

Стоящее под знаком интеграла выражение $\frac{dQ}{T}$, если его понимать в указанном смысле, является дифференциалом некоторой связанной с состоянием тела величины, и притом такой, которая полностью определена, если известно состояние тела в рассматриваемый момент хотя ничего не было известно о пути, по которому тело в это состояние пришло. Только в этом случае интеграл может быть равен нулю всегда независимо от того, через какие изменения прошло тело, возвращаясь к начальному состоянию.

Мне пришлось уже в другом месте¹³, после введения некоторого расширения принципа эквивалентности превращений, предложить называть эту величину энтропией, от греческого слова τροπή — превращение.

Полное объяснение этого названия и доказательство, что оно правильно выражает значение рассматриваемой величины, могут быть даны только позднее, когда будет обсуждено указанное выше расширение принципа эквивалентности превращений.

Если мы обозначим энтропию тела через S , то можем по-
жить

$$\frac{dQ}{\tau} = dS^{14},$$

или

$$dQ = \tau dS. \quad (\text{VIII})$$

Комментарий

Перевод с немецкого отрывков из книги Клаузиуса выполнен В. Н. Фришманом. Отрывки воспроизводятся по изданию: Второе начало термодинамики. Сб. М. — Л., 1934. В оригинале книга Клаузиуса называется «Die mechanische Wärmtheorie».

Перевод выполнен с издания 1887 г.

- ¹ Клаузиус ранее условился считать работу положительной, если она совершена против внешней силы.
- ² Имеется в виду закон сохранения механической энергии, с современной точки зрения не имеющий всеобщего характера.
- ³ Это разделение, предложенное Клаузиусом, не прижилось в физике. Отрывки из § 8 приведены здесь для того, чтобы показать, насколько сложен был процесс выработки основных понятий и терминологии термодинамики.
- ⁴ Эта работа называется «О движущей силе тепла и о законах, которые из нее можно вывести для учения о теплоте».
- ⁵ Работа Томсона называется «О динамической теории теплоты: о количестве механической энергии, содержащейся в жидкости, которая находится в различных состояниях по отношению к температуре и плотности».
- ⁶ Речь идет о работе Кирхгофа «Замечание о давлении водяного пара вблизи точки плавления льда».
- ⁷ Речь идет о дополнении к работе «О применении принципа эквивалентности превращений ко внутренней работе», которое озаглавлено «О некоторых названиях», опубликованном в 1864 г. в первом томе сборника работ Клаузиуса по механической теории теплоты.
- ⁸ В § 1 главы III Клаузиус рассмотрел «круговой процесс особого рода» — цикл Карно.
- ⁹ Уравнение (II), полученное в § 7 этой главы, имеет вид

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

где Q_1 — поглощенное при температуре T_1 , а Q_2 — отданное при температуре T_2 количество теплоты в цикле Карно.

- ¹⁰ Уравнение (14) из § 8 для кругового процесса имеет вид

$$\sum \frac{Q}{T} = 0.$$

- ¹¹ В работе «Об одной видоизмененной форме второго начала механической теории теплоты».
- ¹² Уравнение (VII) из § 6 этой главы, полученное для обратного процесса, имеет вид $\int \frac{dQ}{\tau} = 0$, где τ — некоторая функция температуры, независимая от рода процесса, с помощью которого совершаются превращения.
- ¹³ В работе «О различных удобных для применения формах основных уравнений механической теории теплоты».
- ¹⁴ Уже в следующем § 8 «Температурная функция T » Клаузиус показывает, что $T = T_{\text{const}}$, и отмечает, что, поскольку безразлично, какое значение будет приписано постоянному множителю, его удобно выбрать равным единице, т. е. положить $\tau = T$. После такого соглашения выражение для дифференциала энтропии при обратимом процессе принимает ставший впоследствии традиционным вид $dS = dQ/T$.

Литература

- [1] Собрание сочинений Р. Клаузиуса: Clausius R. Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Bd. 1—3. Braunschweig, 1879—1891.
- [2] Brush S. G. The kind of motion we call heat. Vols. 1—2. N. Y., 1976 (vol. 1, ch. 4, p. 160—182).
- [3] Кошманов В. В. Карно, Клапейрон, Клаузиус. М., 1985.

Голин Г. М., Филонович С. Р.

Классики физической науки (с древнейших времен до начала XX в.): Справ. пособие. — М.: Высш. шк., 1989. — 576 с.: ил. ISBN 5-06-000058-3